



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

OXIDACION SELECTIVA DE ESTERES
DE HANTZSCH POR EL METODO
ELECTROQUIMICO

T E S I S

Que para obtener el Título de:

Q U I M I C O

Presenta:

FLOR MARINA SANCHEZ CURIEL



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.

CONTENIDO

	PAG.
I. GENERALIDADES.	
I.1- Electroquímica Orgánica	1
I.2- Voltametría Cíclica	7
I.3- Bases Experimentales	7
I.4- Síntesis de Hantzsch	10
II. DISCUSION.	
II.1- Esteres de Hantzsch	12
-Tabla No.1 Resultados de la síntesis de ésteres de Hantzsch	15
-Tabla No.2 Desplazamientos químicos de Resonancia Magnética Nuclear	16
-Tabla No.3 Datos espectroscópicos de Infrarojo y espectrometría de masas de los ésteres de Hantzsch	17
II.2- Voltametría Cíclica	12
-Tabla No.4 Potenciales de oxidación para los ésteres de Hantzsch	18
II.3- Oxidación electroquímica	13
-Tabla No.5 Resultados obtenidos de la electro oxidación orgánica	19
-Tabla No.6 Desplazamientos químicos de Resonancia Magnética Nuclear	20

	PAG.
III. PARTE EXPERIMENTAL	21
III.1 Síntesis de ésteres de Hantzsch	22
III.2 Selección del potencial de oxidación para los diferentes ésteres de Hantzsch	22
III.3 Electrooxidación Orgánica	23
IV. CONCLUSIONES	24
V. VOLTAGRAMAS CICLICOS (V.C.)	25
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-1,4-dihidropiridina	26
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-metil-1,4-dihidropiridina	27
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-n-butil-1,4-dihidropiridina	28
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-furfuril-1,4-dihidropiridina	29
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-tiofenil-1,4-dihidropiridina	30
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-cinamil-1,4-dihidropiridina	31
V.C. para 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4- α -naftil-1,4-dihidropiridina	32
VI. ESPECTROSCUPIA (I.R., RMN ¹ H, E.M.)	
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= H	34

-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= CH ₃	37
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= n-butilo	40
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= furfurilo	43
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= tiofenilo	46
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= cinamilo	49
-Espectros del éster de Hantzsch cuando R= α-naftilo	52
-Espectros del producto oxidado cuando R= H	56
-Espectros del producto oxidado cuando R= CH ₃	59
-Espectros del producto oxidado cuando R= α-naftilo	62
 VII. BIBLIOGRAFIA.	 65

I GENERALIDADES

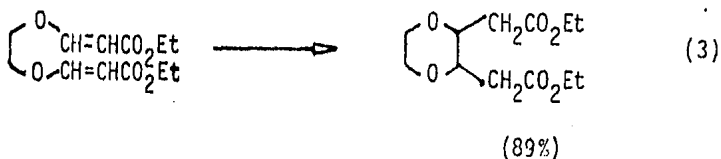
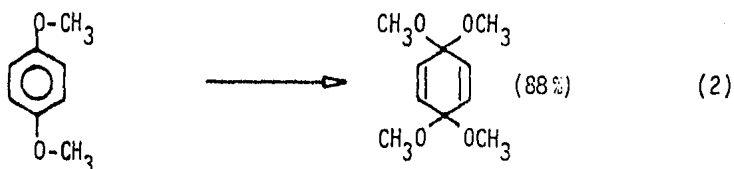
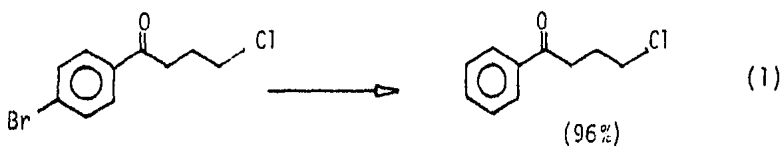
1.1 Electroquímica Orgánica.

Los métodos electroquímicos generalmente son ignorados tanto en las síntesis orgánicas, como en los mejores libros de texto e inclusive en el amplio número de publicaciones que aparecen continuamente en las revistas de divulgación científica.

Esto es lamentable y al mismo tiempo alentador, ya que en realidad una gran variedad de conversiones electroquímicas se pueden realizar haciendo uso de equipos muy sencillos, poco costosos y que tienen la ventaja de producir, incrementar y simplificar el trabajo.

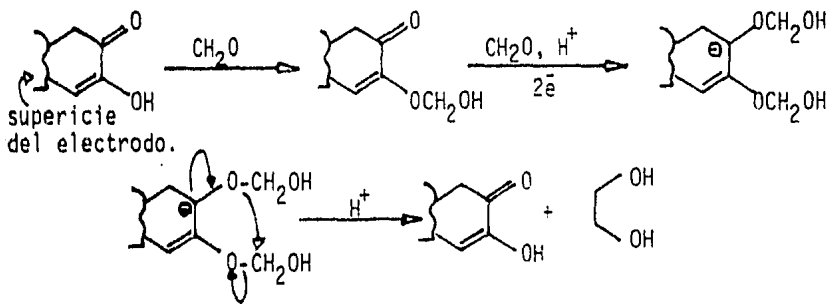
La posibilidad de utilizar el método electroquímico en procesos "Redox" va en aumento; ya que los estudios realizados han resultado con mayor eficiencia que los convencionales agentes oxidantes y/o reductores de tipo orgánico.

Así de esta manera, existen varias transformaciones químicas que se han realizado electroquímicamente:



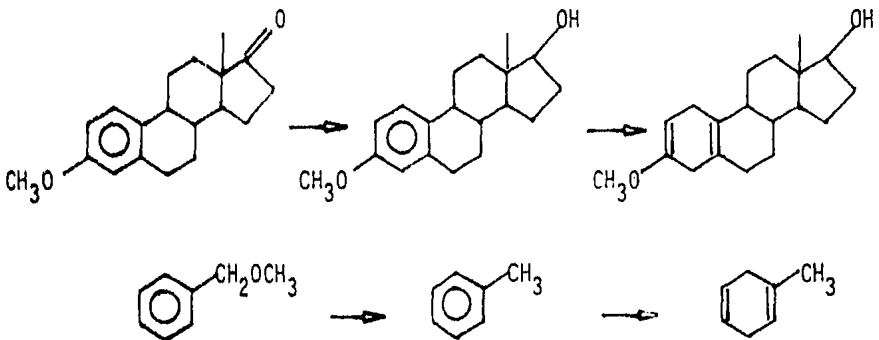
Actualmente se ha venido realizando un gran número de aportaciones y aplicaciones a la electroquímica orgánica, tales como la síntesis de etilén glicol, explosivos, fragancias y aditivos alimenticios e inclusive reducciones de tipo Birch.⁽⁴⁾ (Esquemas 1 y 2).

Oxidación del electrodo de carbono mediante la síntesis de etilén glicol.



Esquema No.1

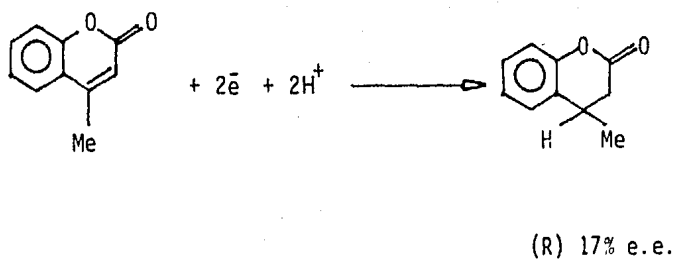
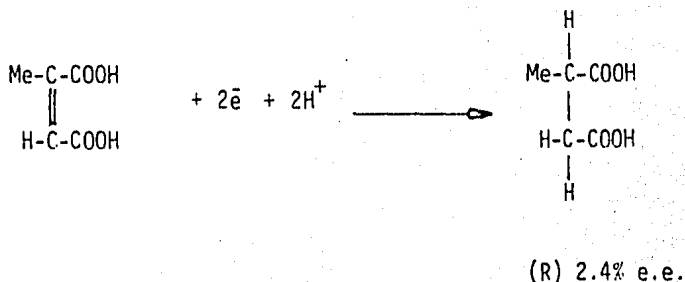
Reducción electroquímica de Birch.



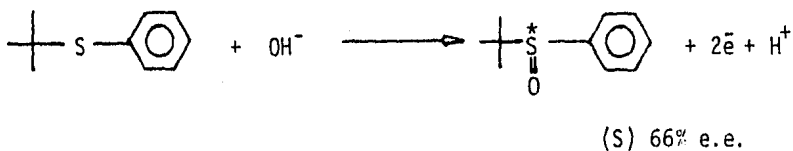
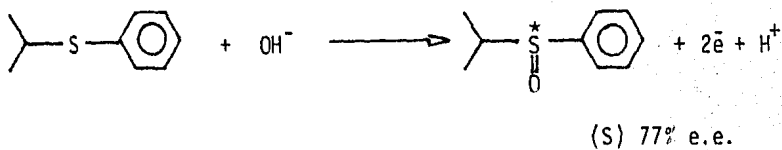
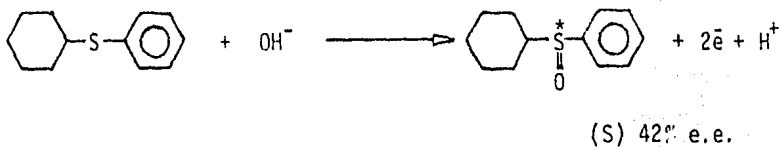
Esquema No.2

Muy recientemente a la par del surgimiento de la inducción asimétrica (síntesis asimétrica), la electroquímica se ha venido utilizando como una herramienta para realizar tal tipo de trabajo; así encontramos una amplia gama de ejemplos en la literatura, tales como:

a) Reducciones asimétricas de olefinas proquirales activadas sobre grafito recubierto de poli-(L-valina)⁽⁵⁾.

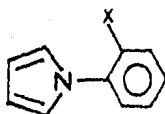


b) Oxidación asimétrica de sulfuros asimétricos para los correspondientes sulfóxidos quirales, sobre electrodos recubiertos de poli-(Aminoácidos)⁽⁶⁻⁸⁾.



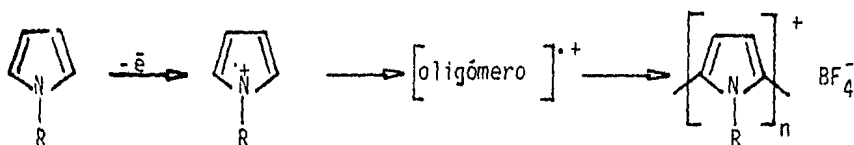
A la vez se han realizado algunos estudios de reacciones electroquímicas sobre electrodos orgánicos tales como:

- a) Conductores poliheterocíclicos de pirroles N-(orto-fenil sustituidos)⁽⁹⁾.

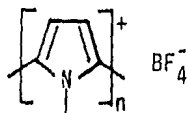


X = OMe, H, Cl, F, NO₂, Br, CF₃

- b) Películas conductoras poliméricas, de poli-N-alkil pirrol^(10 y 11).

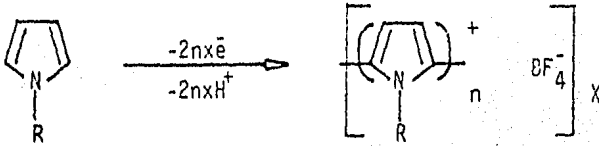


- c) Efecto de los sustituyentes en la transferencia de electrones sobre electrodos recubiertos de N-Ariltirrol⁽¹²⁾.



Z = OMe, H, NO₂

d) Polímeros conductores quirales⁽¹³⁾.



R	V app	Densidad de corriente	Resultados
H	0.7 V	30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Película $\sigma = 114\text{S}/\text{cm}$
	0.62 V	50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Goma elástica, película flexible, no conductora.
	1.1 V	200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Polvo en la solución, no se deposita en el electrodo.
	—	20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Película $\sigma = 10^{-6} \text{S}/\text{cm}$ $\left[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{BF}_4) \right]_{0.64}$

1.2 Voltametría Cíclica.

En la reciente década, se han desarrollado varios métodos dinámicos en electroquímica analítica; debido a esto, la voltametría cíclica está adquiriendo mayor atención. A su vez ha logrado superar en gran escala a la polarografía clásica para tratar algunos problemas puramente analíticos. El método se utiliza ampliamente en procesos de óxido-reducción en química orgánica, en la inorgánica, en fisicoquímica y en otras disciplinas.

Para el desarrollo de éste método se consideran dos proposiciones; la primera se apoya en los fundamentos matemáticos y como consecuencia ha sido posible obtener una interpretación cuantitativa de las variantes del proceso electroquímico en función de su respuesta voltamétrica (14-21). Una segunda consideración que ha dado amplia popularidad al método, consiste en emplear un criterio apropiado de tal manera que sin hacer uso de las matemáticas complicadas, es posible obtener una amplia información sobre las propiedades electroquímicas de las especies involucradas en el estudio.

1.3 Bases Experimentales.

Las experiencias voltamétricas normalmente se realizan utilizando un electrodo de trabajo estacionario en solución ausente de agitación.

Si el potencial de un electrodo que se encuentra sumergido en una solución que contiene una especie oxidable, se hace crecer rápidamente desde valores muy negativos; se observa una variación de la corriente registrada según la curva de la fig. No.1.

Cuando el valor del potencial es bajo, no hay reacción electroquímica apreciable y se registra la corriente residual. Cuando se alcanza un potencial mayor, empieza la oxidación y la corriente crece rápidamente. La concentración de la sustancia consumida en el electrodo disminuye más rápidamente que lo que puede compensar el transporte por difusión.

La intensidad pasa entonces por un máximo y luego disminuye a partir del momento en el cual la difusión empieza a controlar la velocidad del proceso.

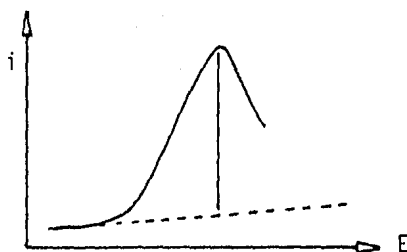


Fig. No.1

Si después del potencial del pico se invierte bruscamente el sentido del barrido, es posible obtener un pico correspondiente a la reacción electroquímica inversa. Si esto ocurre, la sustancia producida en el electrodo en la primera parte de la operación, no ha tenido tiempo de difundirse; se encuentra todavía en la cercanía del electrodo y puede ser reducida a su vez. (Fig.No. 2)

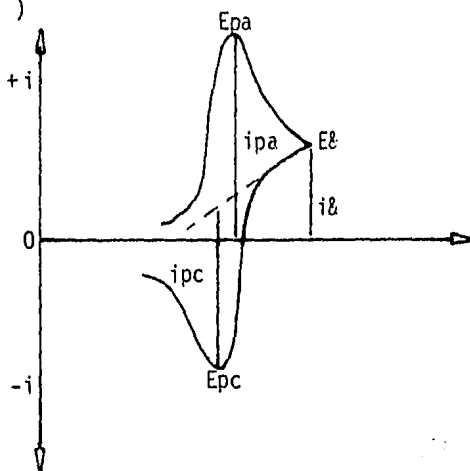


Fig. No.2 V.C. para un proceso reversible. Epa, Epc: potencial del pico anódico y catódico respectivamente. ipa, ipc: corriente del pico anódico y catódico. E&, i&: potencial e intensidad de interrupción.

En la voltametría cíclica el transporte de masa de la especie electroactiva es por difusión. Para evitar la corriente de migración y reafirmar la conductividad, se adiciona a la solución en c.a. de 0.1M un electrolito soporte. Para tal efecto, los metales alcalinos y especialmente las sales de tetra-alquil amonio han resultado ser las más eficientes.

Así, dichas sales tales como el tetrafluoroborato de tetraetilén amonio (TEA)BF₄, el hexafluorofosfato de tetra-n-butil amonio (TBA)PF₆ que se caracterizan por sus altos voltajes de descomposición, se utilizan actualmente como solventes apróticos.

La concentración de la sustancia electroactiva, normalmente se encuentra entre 10⁻³ y 10⁻⁵ M.

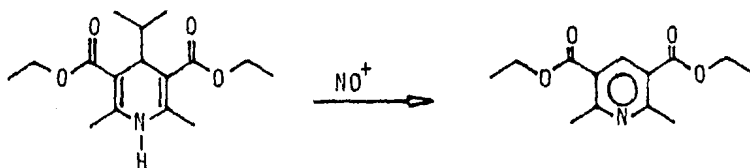
La preparación óptima de la muestra, la solución electrolítica y las mediciones en la celda son esenciales para obtener mejores resultados. Las impurezas aún en trazas, pueden interferir en la cuantitatividad de los voltagramas cíclicos.

Los requisitos para el uso de solventes apróticos son muchos y muy rigurosos, tales como la purificación del solvente y la preparación de la muestra; el problema reside en remover las impurezas próticas principalmente el agua.

4 Síntesis de Hantzsch.

Una de las síntesis más ampliamente utilizada para formación de piridinas polisustituidas, es la desarrollada por Hantzsch en el año de 1882⁽²²⁻²³⁾. En su forma original, esta síntesis es un proceso de condensación entre un aldehído, un β ceto éster y amoníaco obteniéndose como producto una 1,4-dihidropiridina (éster de Hantzsch) que posteriormente se oxida a la piridina correspondiente.

En 1885 Engelman⁽²⁴⁾ observó que al oxidar la 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-isopropil-1,4-dihidropiridina con vapores nitrosos el grupo isopropilo se perdía:



En 1888, Jeanrenaud⁽²⁵⁾ observó la pérdida del grupo bencilo cuando la 2,6-dimetil-3,5-dicarboetoxi-4-bencil-1,4-dihidropiridina fue oxidada con trióxido de nitrógeno.

Ayling⁽²⁶⁾ reportó en el año de 1938 que, cuando la misma dihidropiridina se deshidrogena con azufre, se obtiene la piridina normal con el sustituyente en la posición 4.

De esta manera se preparó una serie de 3,5-dicarboetoxi-4-R-1,4-dihidrolutidinas, oxidándose con ácido nitroso, en un orden neces--

ric para poder proponer un mecanismo de reacción adecuado. (Fig.No 3)

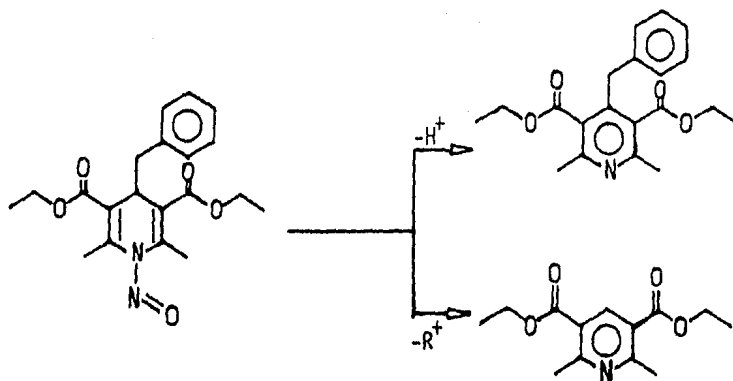


Fig. No. 3

Tomando en cuenta las amplias ventajas de la electroquímica y la característica de la segunda etapa de la síntesis de Hantzsch para piridinas (oxidación), se consideró la posibilidad de realizar esta última etapa de la ruta sintética en cuestión, por el método electroquímico, siendo esto precisamente el objetivo del presente trabajo de tesis.

II DISCUSION

Tomando en consideración que en la literatura química no se encuentra descrita la segunda etapa de la síntesis de Hantzsch para piridinas por el método electroquímico, se procedió a dicho estudio constando éste de tres etapas:

- 1.- Formación de los correspondientes ésteres de Hantzsch. (1,4-dihidropiridina).
- 2.- Voltametría Cíclica de dichas especies químicas.
- 3.- Oxidación de los ésteres de Hantzsch mediante electroquímica.

II.1.- Esteres de Hantzsch. (3,5-dicarboetoxi-2,6-dimetil-4-R-1,4-dihidropiridinas).

Se prepararon siete dihidropiridinas por métodos ya reportados en la literatura química (Tabla No.1). Los productos correspondientes, se caracterizaron por sus espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear (RMN'H) (Tabla No.2), espectroscopías de absorción en el Infrarojo (I.R.) y espectrometría de masas (E.M.) (Tabla No.3).

II.2.- Voltametría Cíclica.

Anteriormente se estableció en base a la literatura química, que la concentración de la sustancia electroactiva debía estar entre 10^{-3} y 10^{-5} M. Debido a que los ésteres de Hantzsch bajo estas condiciones no mostraron señales favorables (apreciables), se procedió a la elección de la concentración óptima y se resolvió prepararlas a 3 mM.

Una vez sometidos los ésteres de Hantzsch al procedimiento de voltametría cíclica (V.C.), se obtuvieron los valores correspondientes de potenciales de oxidación reportados en la tabla No.4. Dichos potenciales se encuentran referidos al electrodo de calomel saturado (E.C.S.). La velocidad de barrido a la que se encuentran registrados los potenciales es de 100 mV/seg.

Los voltagramas cíclicos obtenidos (Gráficas Nos.1-7), proporcionan información acerca de las reacciones, de los cuales se observa que estas son irreversibles, ya que sólo muestran picos anódicos, mientras que para la reacción opuesta no muestran señal alguna.

II. 3.- Oxidación Electroquímica.

Dicho procedimiento se llevó a cabo en períodos de tiempo muy cortos comparados con los requeridos (15-20 hrs) al hacer uso de métodos oxidativos del tipo químico. Los tiempos de reacción teóricos y experimentales para las reacciones electroquímicas son similares, (Tabla No.5).

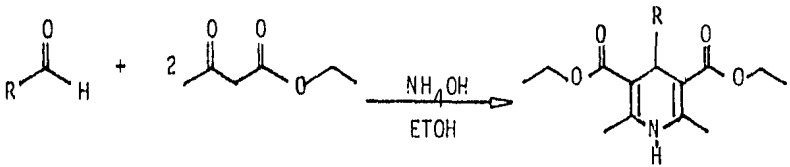
Los rendimientos de oxidación mediante el método electroquímico, han resultado ser los más favorables, ya que se caracterizan por sus altos valores de porcentajes, lo cual se debe a que los sustratos se encuentran libres de impurezas y esto hace que las reacciones sean completamente limpias.

Todos los productos de oxidación electroquímica, se caracterizaron por sus correspondientes espectros de I.R., RMN¹H y E.M. (Tabla No.6).

En los correspondientes espectros de RMN 'H de dichos productos, se observa que las señales de H₁ y H₄ desaparecen. Al igual se hace notar la ausencia de las señales de absorción en el Infrarojo para el grupo amino (N-H), lo que implica que se realizó la oxidación , mientras que las señales de las funcionalidades restantes siguen a pareciendo, como puede apreciarse en la tabla No.3 y espectros -- copias.

TABLA No. 1

Resultados de la síntesis de ésteres de Hantzsch.





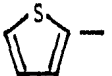
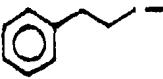
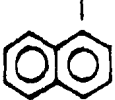
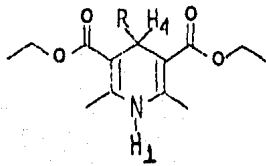
R	Tiempo de Reacción (Hrs.)	Rendimiento (%)	P.F. (°C)
H -	2 :25'	78.3	171-173
CH ₃ -	2 :40'	87.7	108-110
 -	2 :30'	70.8	84-86
 -	2 :50	80.0	144-145
 -	2 :25	70.0	150-151
 -	2 :05	86.2	130-131
 -	2 :15	89.0	177-178

TABLA No.2

Desplazamientos químicos de R-N'H
 (δ ppm, 80 MHz, CDCl₃, TMS como referencia interna)



R	H ₁	H ₄	Otros
H -	5.15 _δ	3.25 _δ 2.9 _δ	
CH ₃ -	5.85 _δ	3.8 _δ	H alif = 0.95 _δ
	5.7 _δ	3.9 _δ	H alif = 1.25 _δ H _β = 0.85 _δ
	5.7 _δ	5.2 _δ	H _α = 7.2 _δ H _β = 6.2 _δ 5.9 _δ
	6.08 _δ	5.35 _δ	H _α = 7 _δ H _β = 6.8 _δ 7.1 _δ
	5.55 _δ	4.6 _δ	H arom = 7.5 _δ H _α = 6.2 _δ
	8.5 _δ	5.8 _δ	H arom = 7.5 _δ

Ctes. { CH₃ = 2.25_δ
 ET₂O = 1.3_δ
 4.2_δ

TABLA No.3

Datos espectroscópicos de Infrarojo y Espectrometría de Masas de los ésteres de Hantzsch.

Todos los ésteres de Hantzsch presentaron las siguientes señales de absorción.

aminas N-H (3300-3500) cm^{-1}

gpo. carbonilo, éster C=O (1690-1750) cm^{-1}

en ésteres C-O (1050-1400) cm^{-1}

enlace SP_2 C=C (1620-1660) cm^{-1}

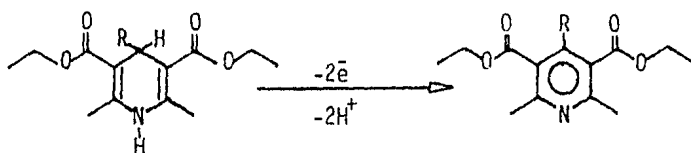
enlace SP_3 C-C (1450-1550) cm^{-1}


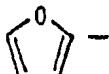
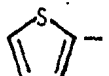
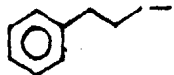
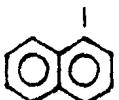
Fragmentos más importantes por Espectrometría de Masas de los ésteres de Hantzsch

R	$\text{M}^+ = \text{P.M.}$	$\text{M}^+ - \text{Eto} (\text{M}^+ - 45)$
H	m/z 253	m/z 208
Metilo	m/z 267	m/z 222
n-Butilo	m/z 309	m/z 264
2-Furfurilo	m/z 319	m/z 274
2-Tiofenilo	m/z 335	m/z 290
Cinamilo	m/z 355	m/z 310
α -Naftilo	m/z 379	m/z 334

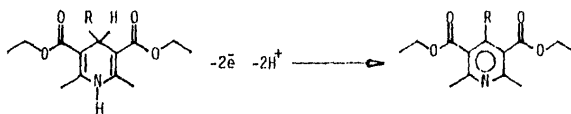
TABLA No. 4

Potenciales de oxidación para los ésteres de Hantzsch.



R	E^{0x} (Volts)
H -	1.060
CH ₃ -	1.270
 -	1.225
 -	1.350
 -	1.410
 -	1.320
	1.300

Resultados obtenidos de la electrooxidación orgánica.




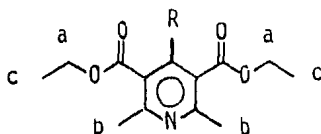

R	Coulombs		Tiempo de reac. (Hrs)		Prod. obtenido (g)		Eficiencia de corriente (%)
	teóricos	exp.	teórico	experimental	teórico	experimental	
H-	38.14	36.31	3:30'	3:45'	0.04722	0.0461	97.6
CH ₃ -	36.142	34.34	5:02'	5:25'	0.04715	0.045	95.44
	25.46	24.01	3:30'	3:50'	0.0469	0.044	93.8


TABLA No.6

Desplazamientos químicos de RMN ¹H
 (ppm, 80 MHz, CDCl₃, TMS como referencia interna)



R	Ha	Hb	Hc	Otros
H -	4.4 q	2.85 Δ	1.4 t	H ₄ = 8.65 Δ
CH ₃ -	4.4 q	2.5 Δ	1.4 t	H ₄ = 2.25 Δ
	3.7 q	2.7 Δ	0.5 t	H ₁ = 7.8 d' H ₂ = 7.4 m

Fragmentos más importantes por Espectrometría de Masas.

R	M ⁺ = P.M.	M ⁺ - Eto (M ⁺ - 45)
H -	m/z 251	m/z 206
CH ₃ -	m/z 265	m/z 220
	m/z 377	m/z 332

III PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones, se de terminaron por medio de cromatoplasas de sílica gel; usando como reve- ladores: sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2 N y/o vapores de yodo.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones.

Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de I. R., RMN¹H y E. M.

Los espectros de absorción en el infrarojo se determinaron en un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer, modelo 327 utilizando co- mo disolvente cloroformo y KBr si la técnica utilizada fue pastilla.

Los espectros de RMN¹H se determinaron en un espectrofotómetro Va- rian FT 80 A. Los desplazamientos químicos están dados en ppm referidos al tetrametilsilano (TMS) como referencia interna con CDCl₃ como diso- lvente.

Los espectros de masas se determinaron en un espectrofotómetro Hew- lett Packard, modelo 5985 B.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un Programador Uni- versal EGEG Parc, modelo 175 y con un potencióstato Parc, modelo 173.

El disolvente acetonitrilo fue destilado previamente sobre pentóxido de fósforo.

III.1 Síntesis de Esteres de Hantzsch.⁽²⁷⁾

Se preparó una mezcla conteniendo 0.05 moles de aldehído, 13 ml (0.1 mol) de aceto acetato de etilo y 10 ml (0.15 mol) de hidróxido de amonio concentrado en 10 ml de alcohol etílico.

Esta mezcla se sometió a reflujo por aproximadamente 2.5 Hrs, siguiendo el desarrollo de la reacción por C. P.F.; la mezcla de reacción se enfrió y vertió en 125 g de hielo. El producto cristalizado se filtró y recristalizó de ETOH ó ETOH/H₂O.

De esta manera se preparó una serie homóloga de ésteres de Hantzsch mediante el procedimiento general utilizando diversos aldehídos (tabla No.1).

Los productos obtenidos se caracterizaron por sus correspondientes espectros de I.R., RMN¹H y E.M.

III.2 Selección del Potencial de Oxidación Para los Diferentes Esteres de Hantzsch.

Todos los ésteres de Hantzsch fueron tratados de la misma manera. Simultáneamente se pesaron las cantidades necesarias en g del correspondiente éster de Hantzsch (3mM) y de la sal electrolítica tetrafluoroborato de tetraetilén amonio (0.1 M) para preparar 10 ml de solución en acetonitrilo recién destilado.

Dicha solución se sometió a un proceso de Voltametría Cíclica (-750 a 1500 mV) para determinar el potencial de oxidación, se utilizó un electrodo de calomel saturado como referencia, un electrodo de platino para medición y un tercer electrodo (Pt) como auxiliar o contraelectrodo. (Tabla No.4).

III.3 Electrooxidación Orgánica.

Se pesó la cantidad de 50 mg del correspondiente éster de Hantzsch para preparar 10 ml de solución en acetonitrilo, conjuntamente con la sal fluoroborato de tetraetilén amonio (0.1M). Dicha mezcla se introdujo en una celda electrolítica utilizando el sistema con tres electrodos antes mencionados.

El equipo voltamétrico se ajustó al valor de potencial máximo del correspondiente éster; el sistema se cerró y la reacción transcurrió hasta que el amperímetro alcanzó un valor de intensidad cercano o igual a cero. Siguiendo el proceso mediante C. P. F.

Una vez terminada la reacción, se obtuvo el rendimiento (%); de acuerdo a la cantidad obtenida se calculó la eficiencia de la corriente. (Tabla No.5).

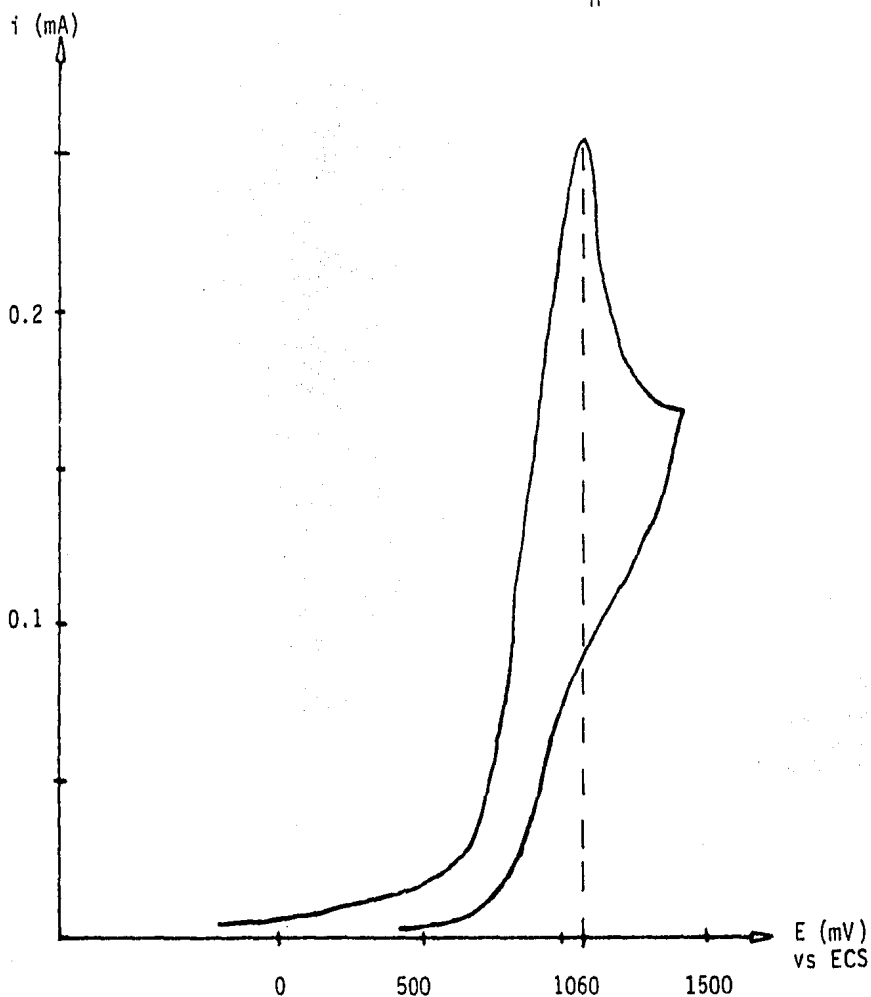
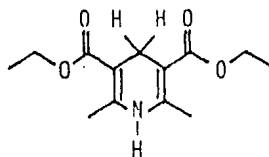
Los productos de oxidación se caracterizaron por sus correspondientes espectros de I. R. , RMN 'H y E.M.

IV CONCLUSIONES

- 1.- Se presenta el método electroquímico como una nueva alternativa para la oxidación de ésteres de Hantzsch.
- 2.- Los rendimientos obtenidos, son mucho mejores a los obtenidos mediante otros métodos previamente reportados en la literatura química.
- 3.- Los tiempos de reacción y la limpieza de los productos son excelentes comparativamente con los ya reportados.
- 4.- Se propone continuar el estudio por el método electroquímico de todos aquellos procesos de tipo "redox" de entidades orgánicas.

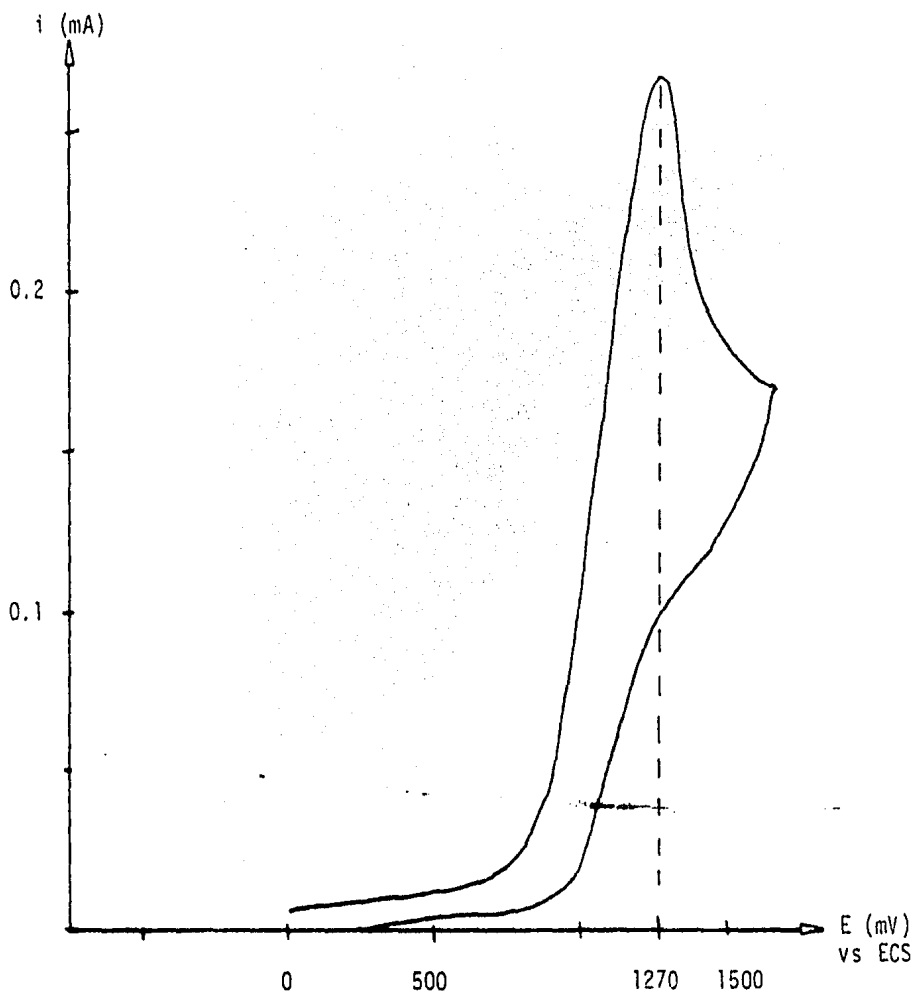
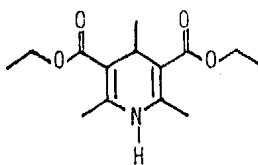
V Voltagramas Cíclicos.

Voltametría Cíclica para



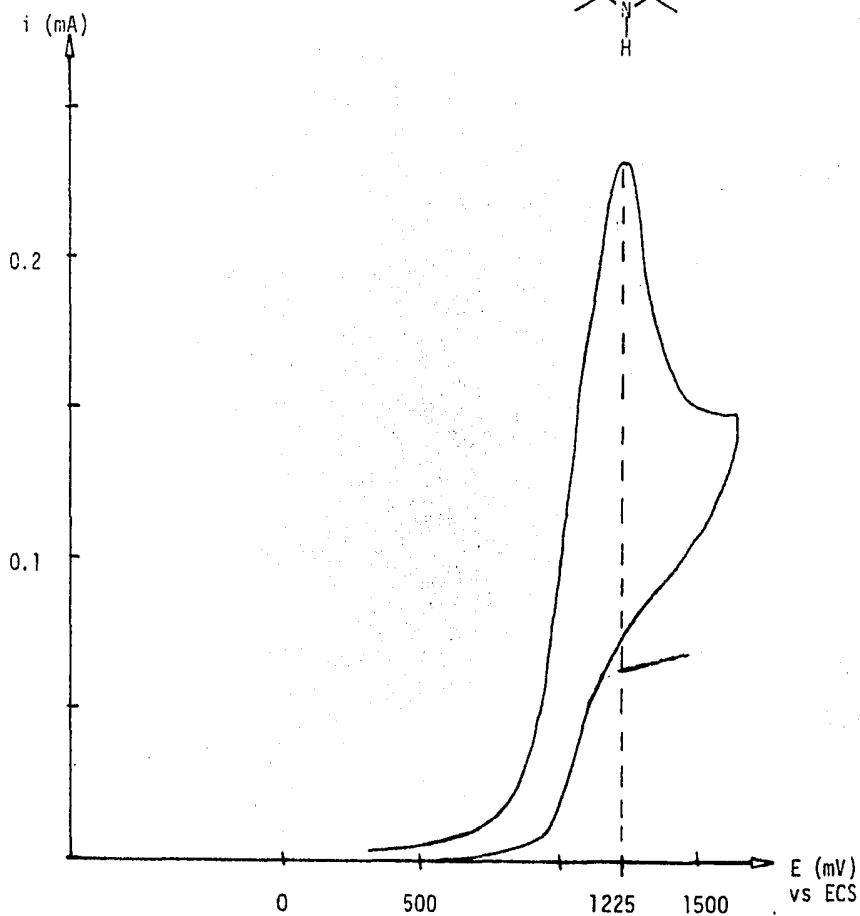
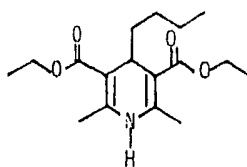
GRAFICA No.1 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

Voltametría Cíclica para



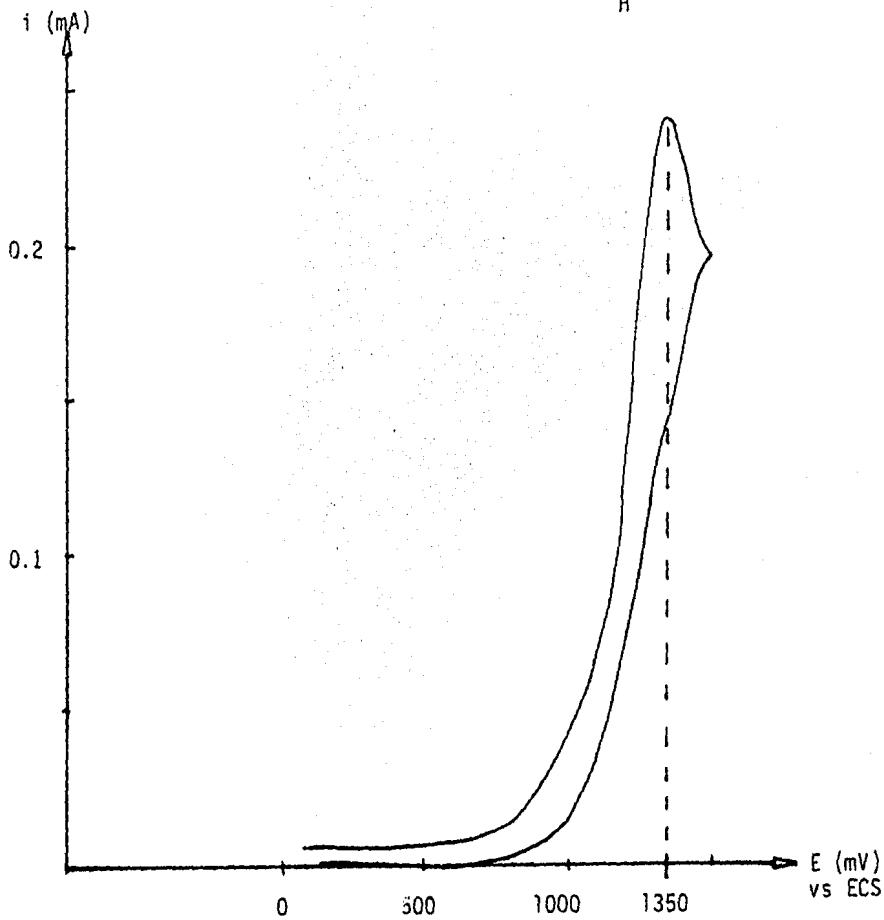
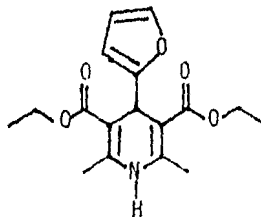
GRAFICA No. 2 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación

Voltametría Cíclica para



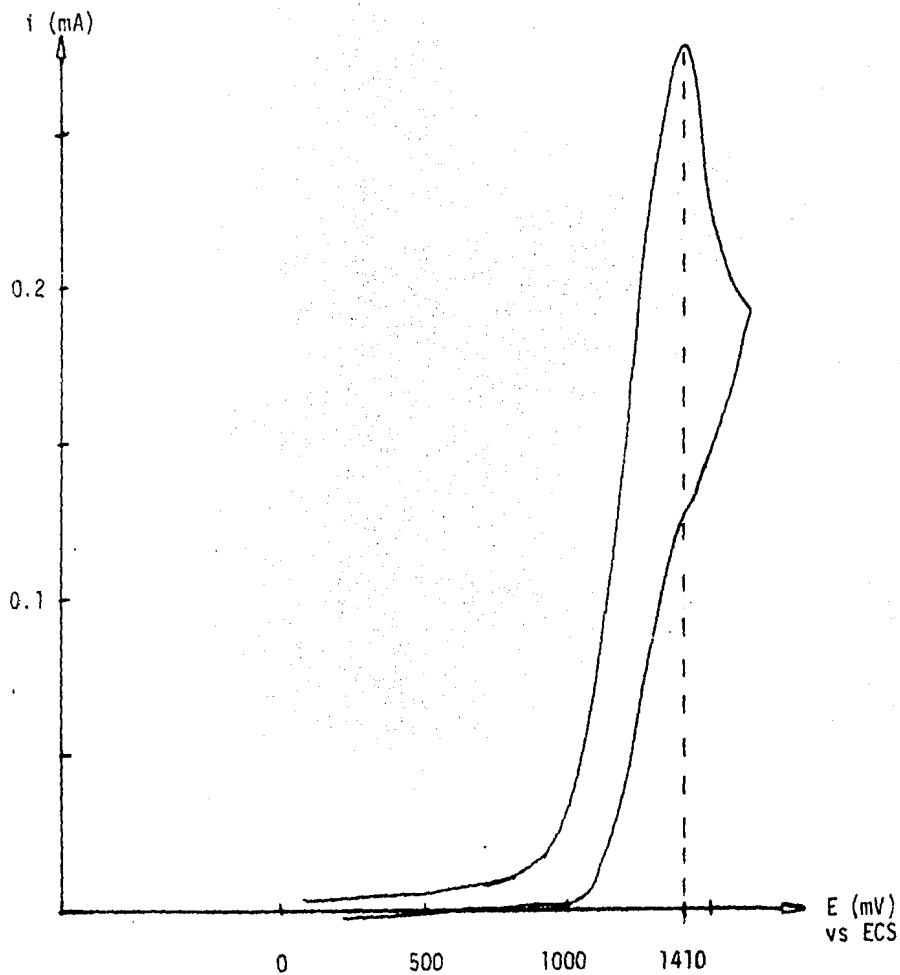
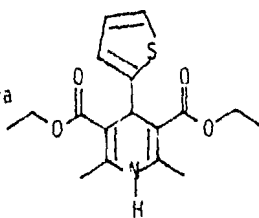
GRAFICA No. 3 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

Voltametría Cíclica para



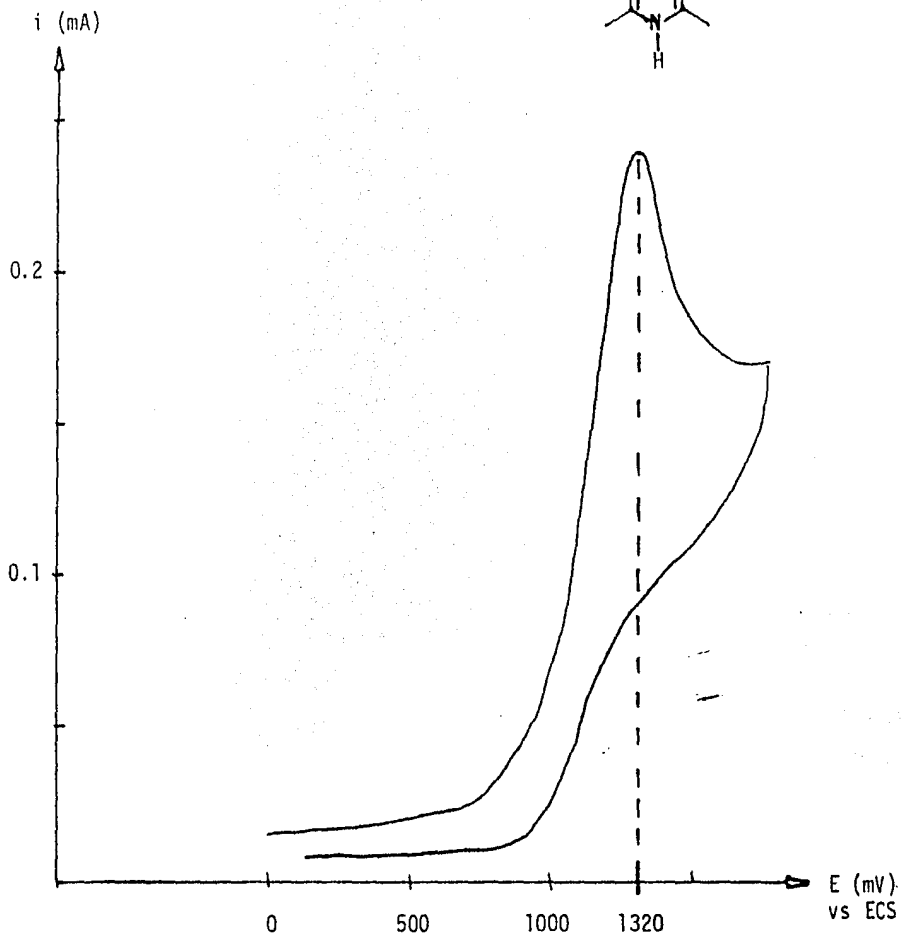
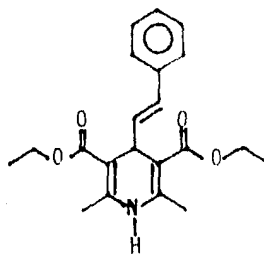
GRAFICA No. 4 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

Voltametría Cíclica para



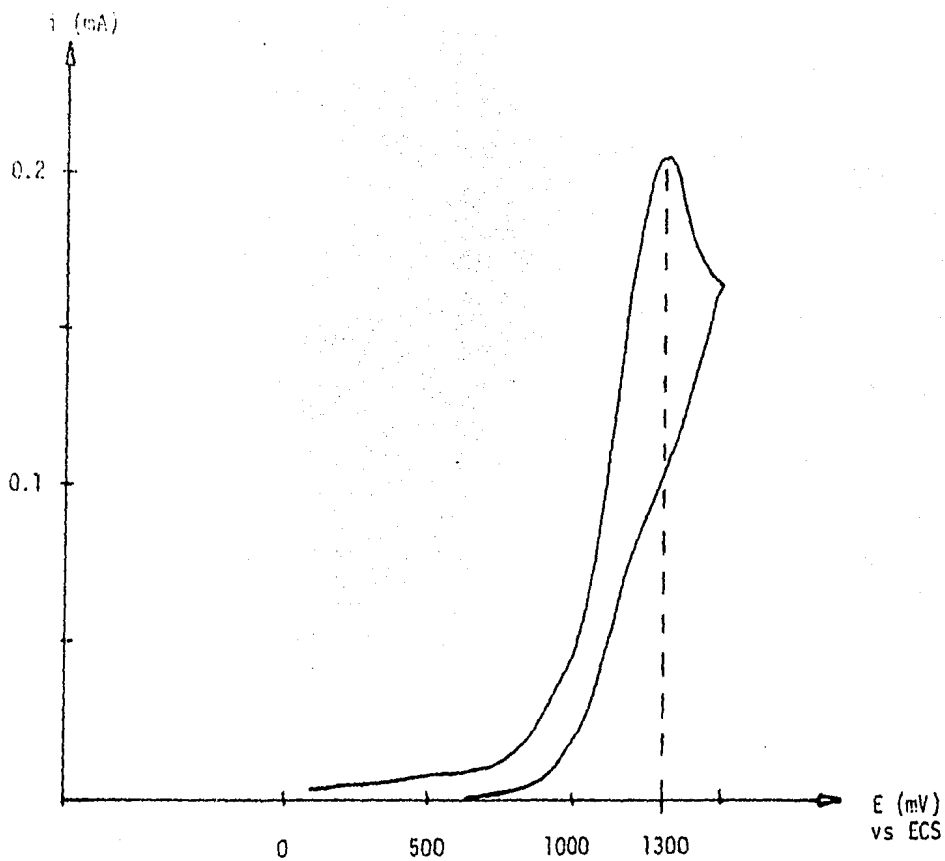
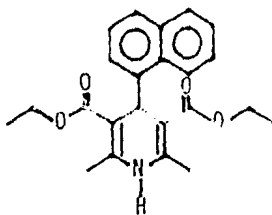
GRAFICA No. 5 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

Voltametría Cíclica para



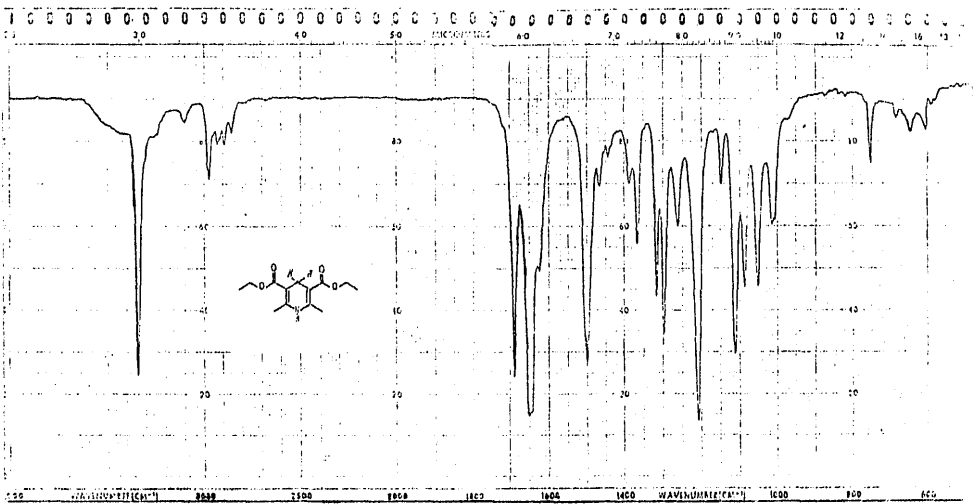
GRAFICA No. 6 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

Voltametría Cíclica para



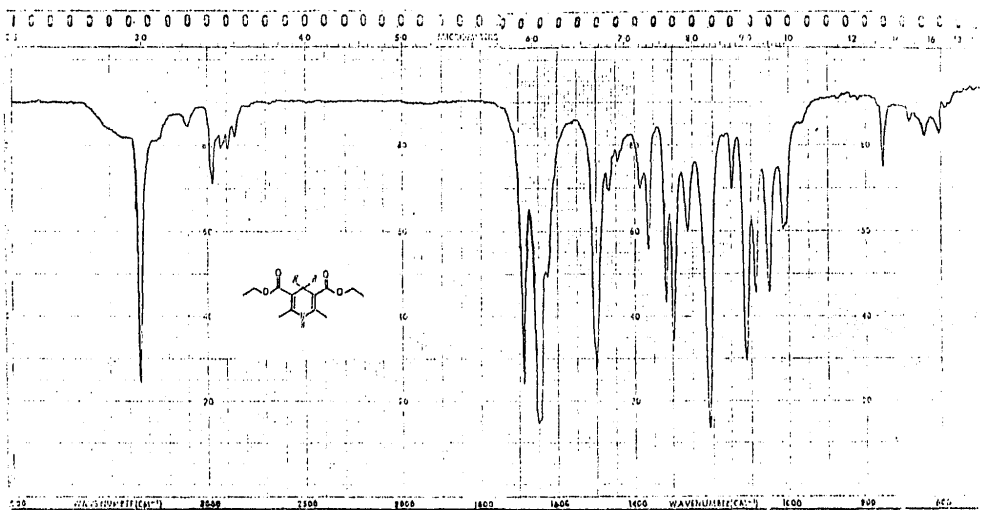
GRAFICA No. 7 $i = f(E)$ Reacción de Oxidación.

V1 Espectroscopía.



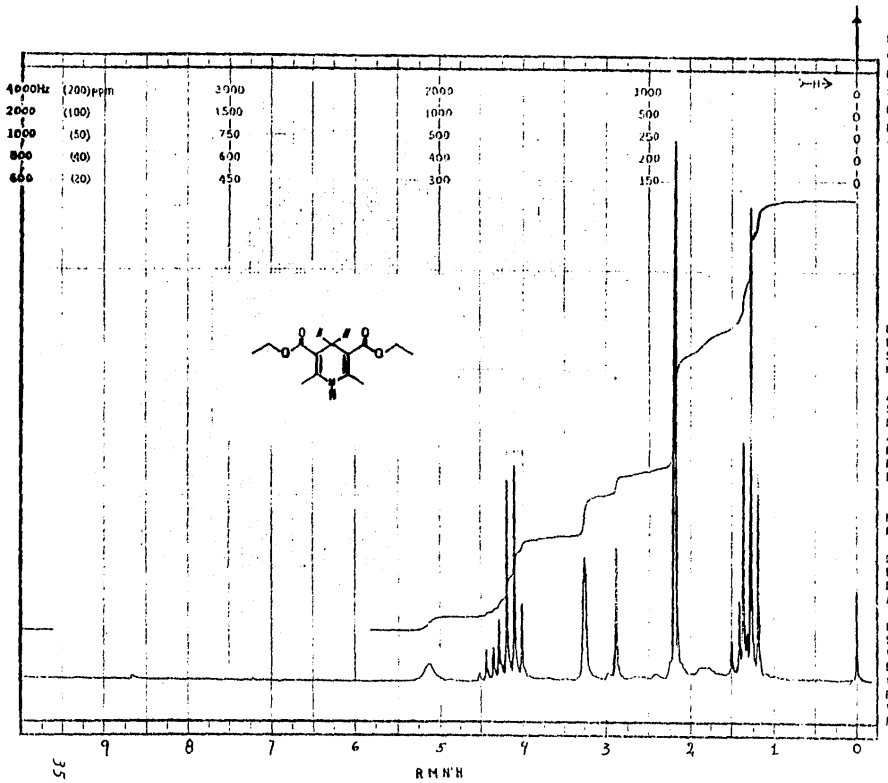
46

*Lactone de la histroch, derivado de
Histroch, derivado de ...*



46

*Espectro de infrarrojo del lactone de
mentilacético, muestra R. II.*

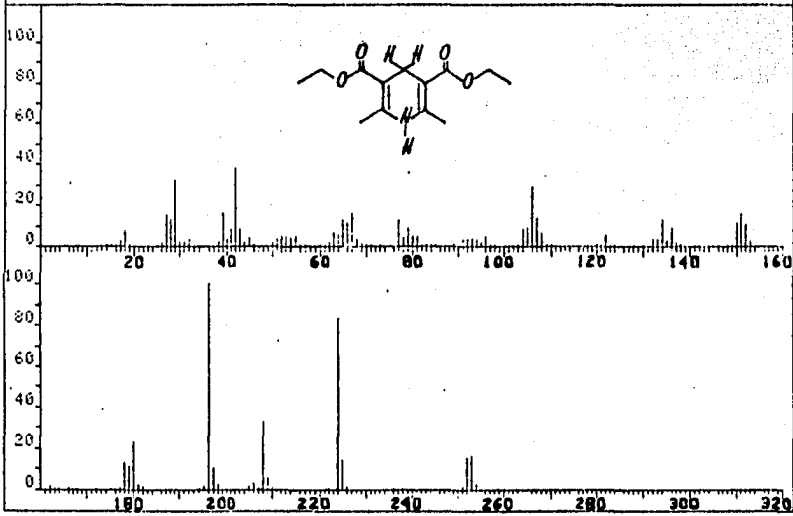


35

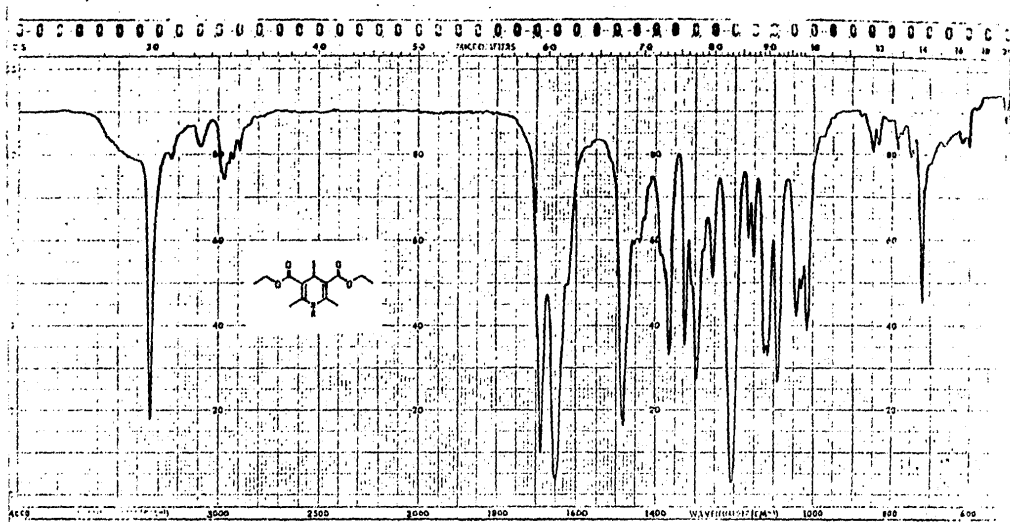
RMNH

FRN	5052	SPECTRUM	17	RETENTION TIME	.8
LARGEST 4:	196.1, 100.0	224.2, 83.2	42.1, 38.1	209.3, 33.1	
LAST 4:	251.2, 1.0	252.3, 15.2	253.2, 15.7	254.2, 2.3	

PAGE 1 Y = 1.00

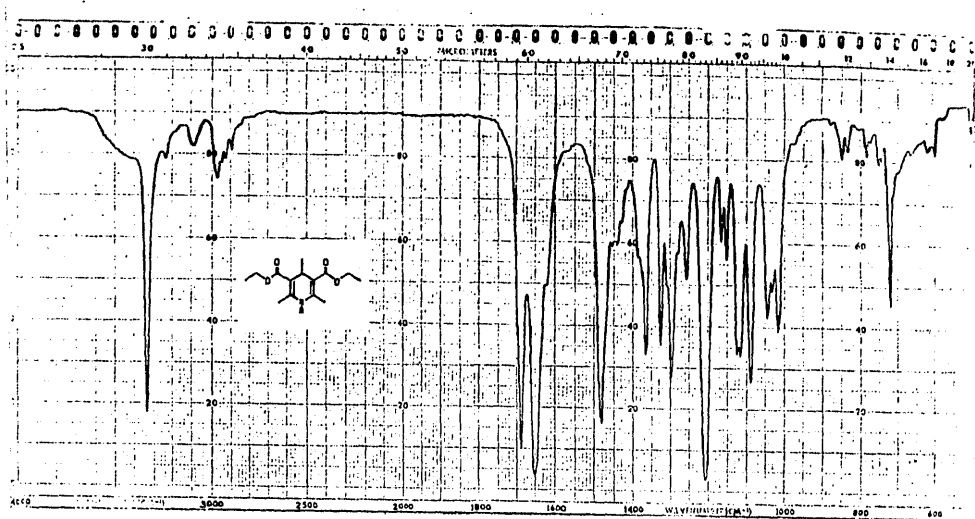


ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R = H -



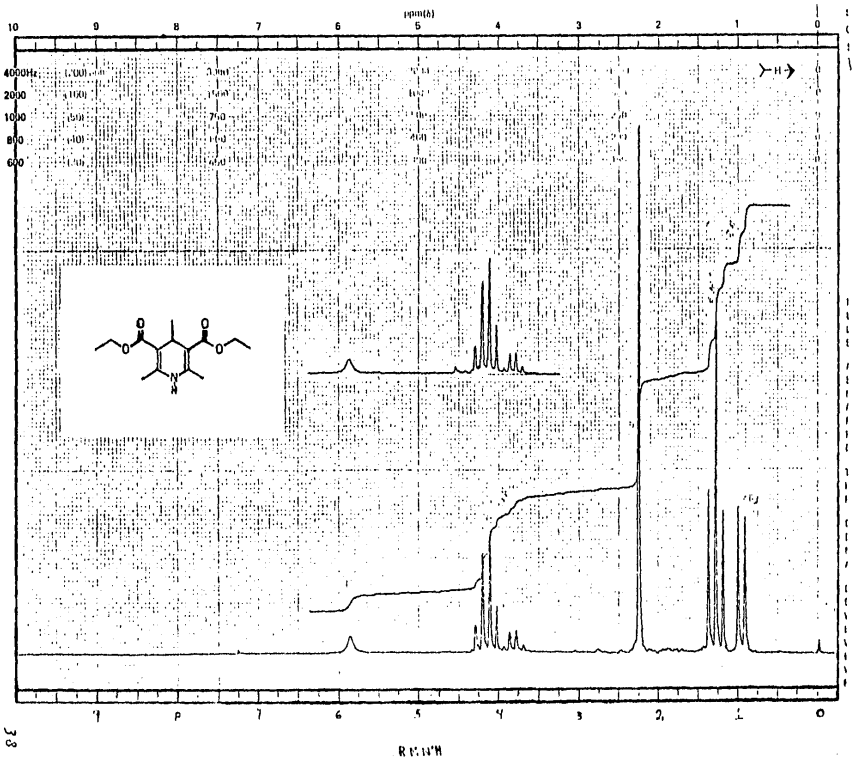
27

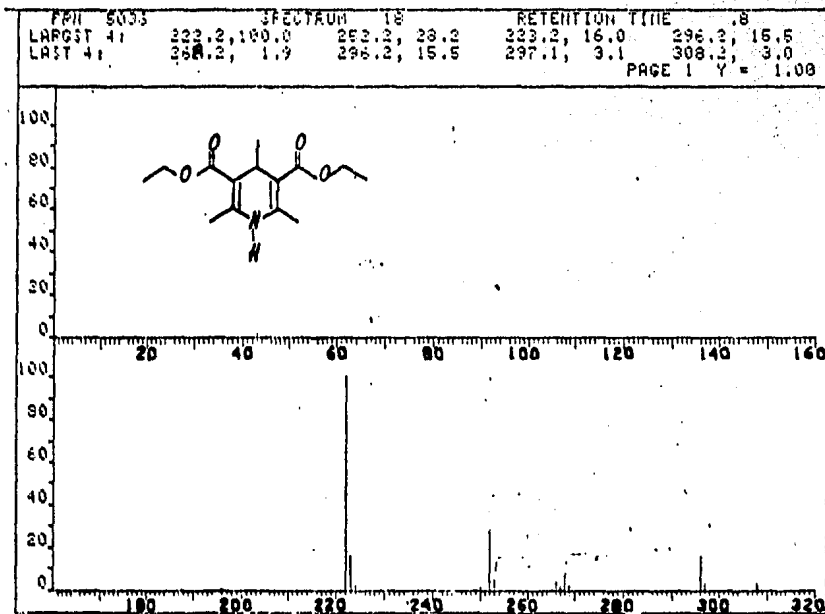
Espectro de Anfanajo del Éster de Hantzsch, cuando R=Metilo.



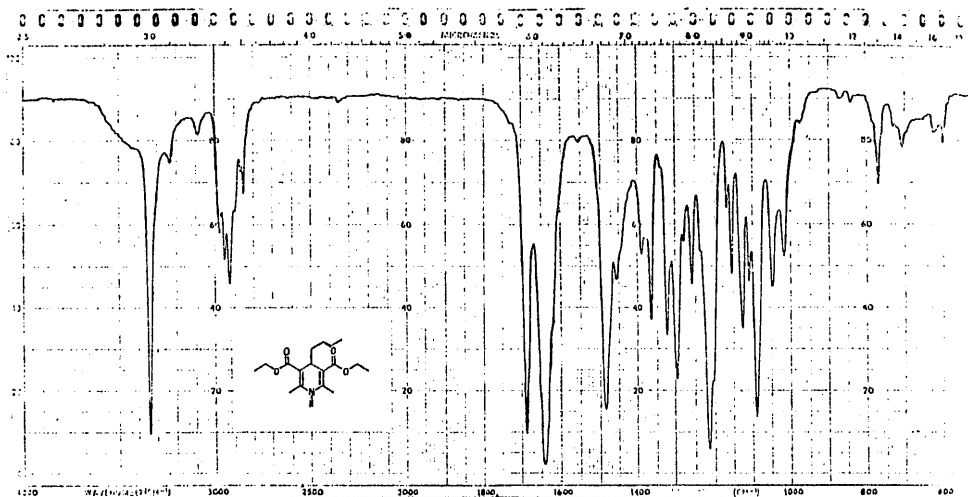
47

Espectro de Infrarojo del Ester de Hantzsch, cuando R=Metilo.

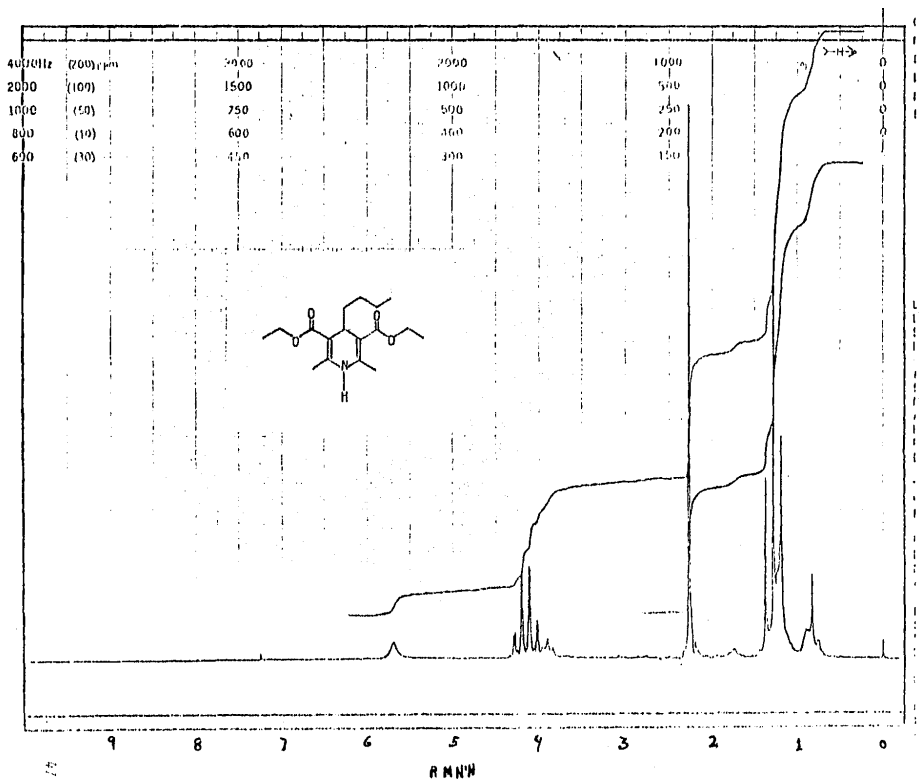




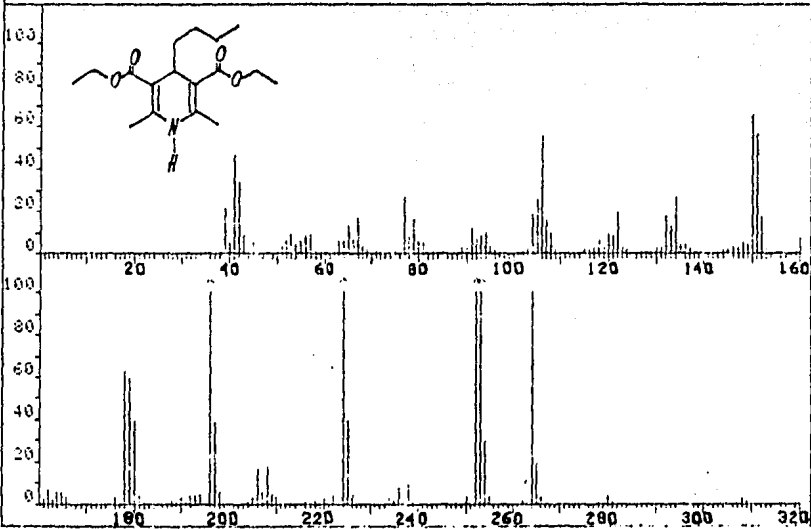
ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R = CH₃



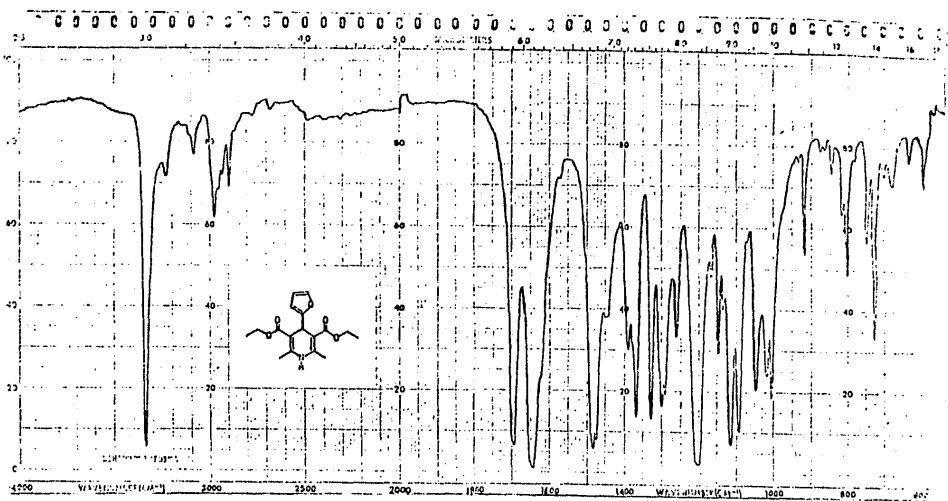
Espectro de Infrarrojo del éster de
 histidato, cuando R = n-butilo.



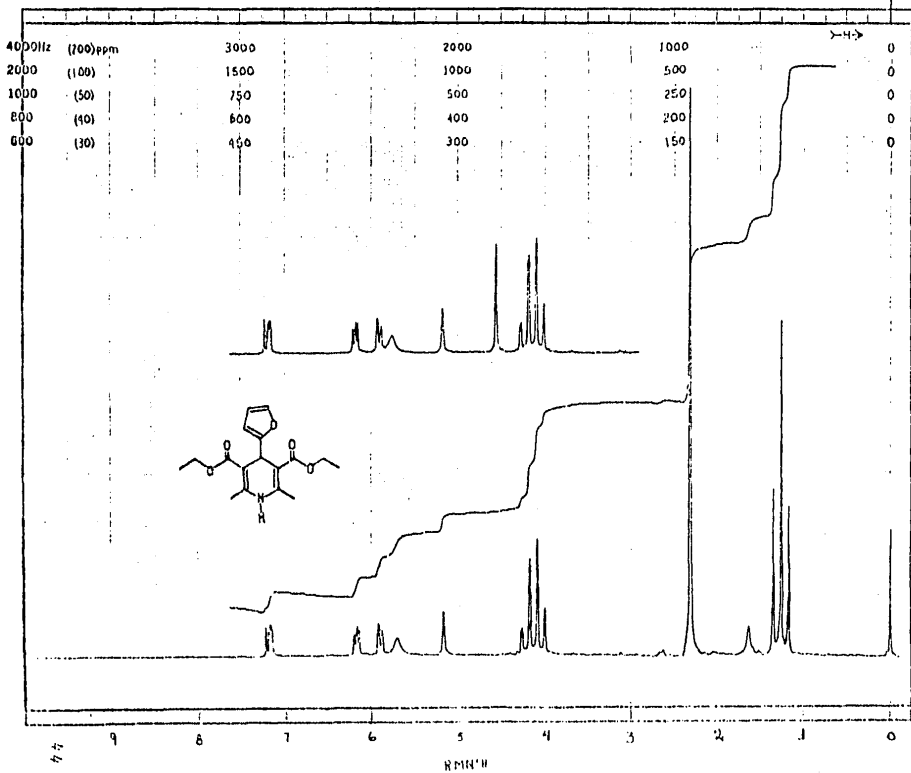
FNH 5315	SPECTRUM 46	RETENTION TIME 2.2
LAPEST 4: 252.2, 100.0	196.2, 21.0	224.3, 18.1
LAPEST 4: 281.2, .0	398.3, .1	448.1, .0
		PAGE 1 Y = 16.00



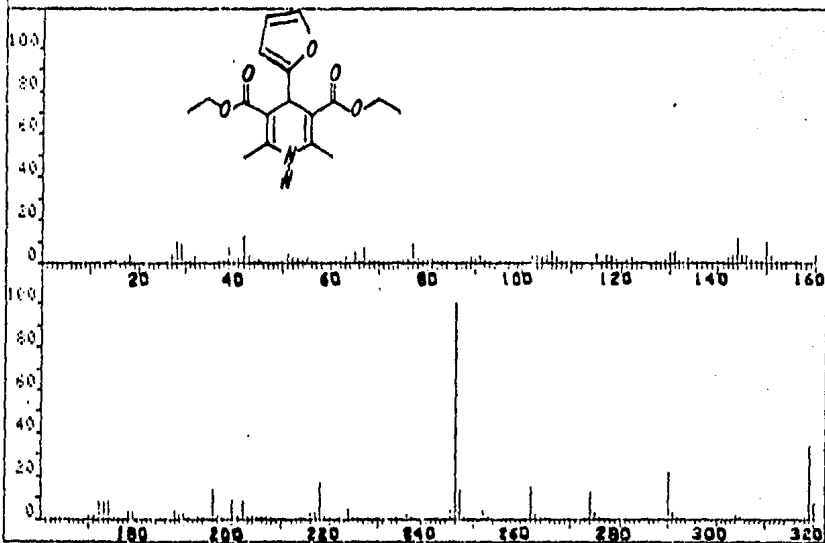
ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R = CH₂CH₂CH₂ ~



*Espectro de Infrarrojo del Estero de
Iltazol, cuando R=2-Furazilo.*

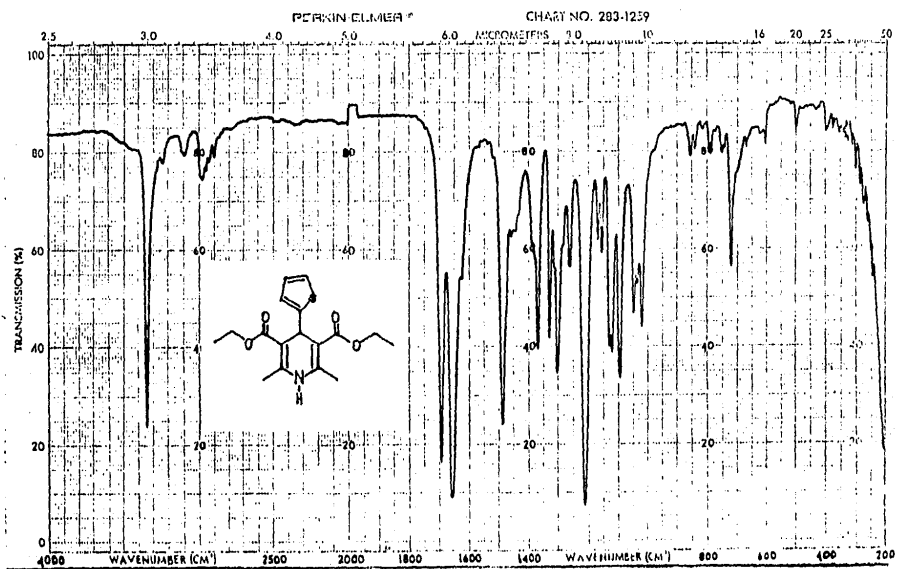


PPM	EWG1	SPECTRUM	54	RETENTION TIME	3.3
LRF517	41	246.2, 100.0	319.3, 33.5	290.2, 21.2	218.2, 16.6
LRF517	41	319.3, 33.5	320.2, 6.9	321.2, .8	446.2, .3
					PAGE 1 Y = 1.00



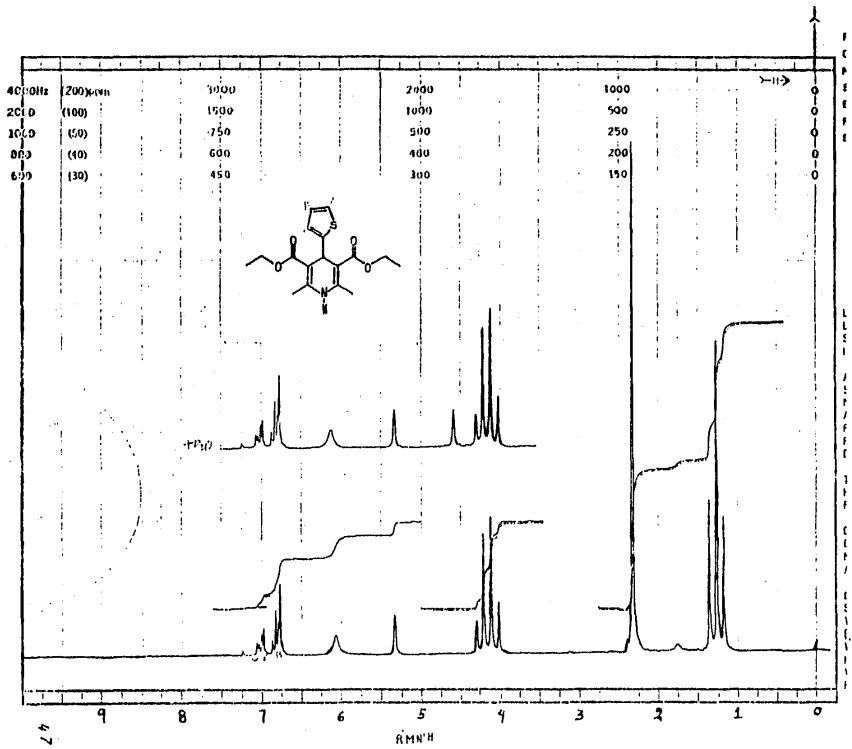
ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R =



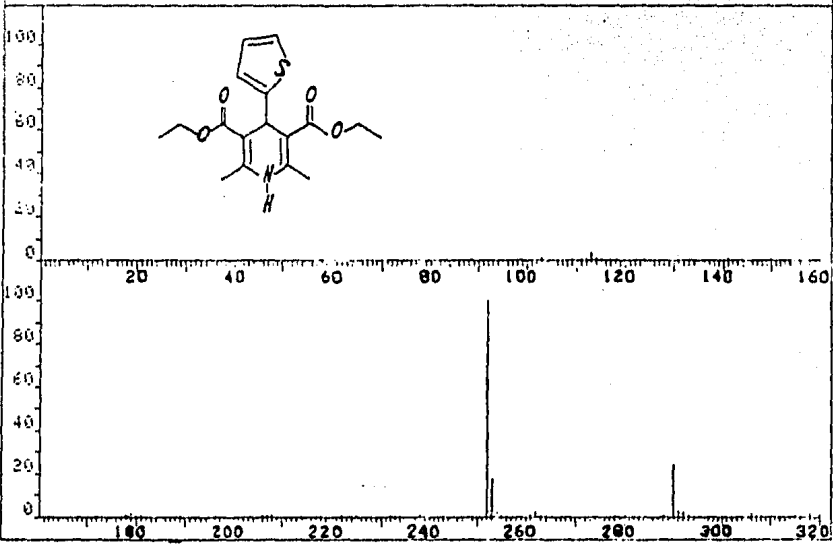


87

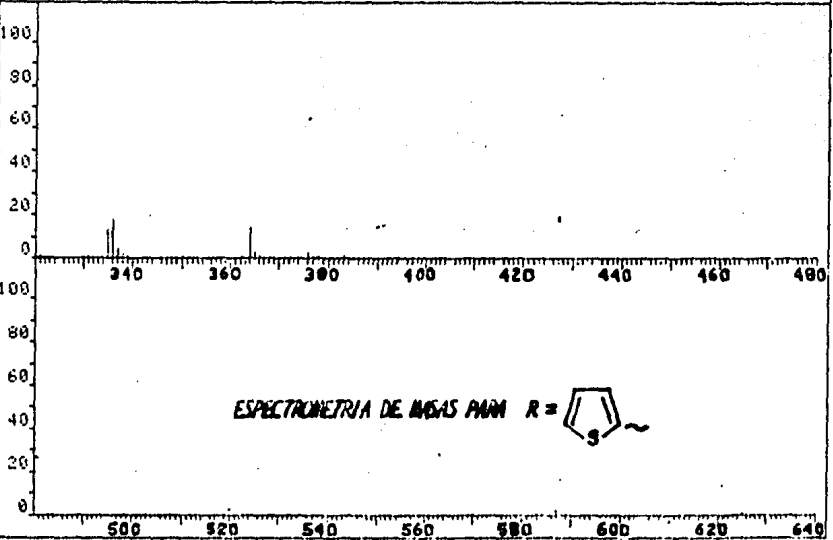
ESPECTRO DE INFRAROJO PARA R = C1=CC=CS1

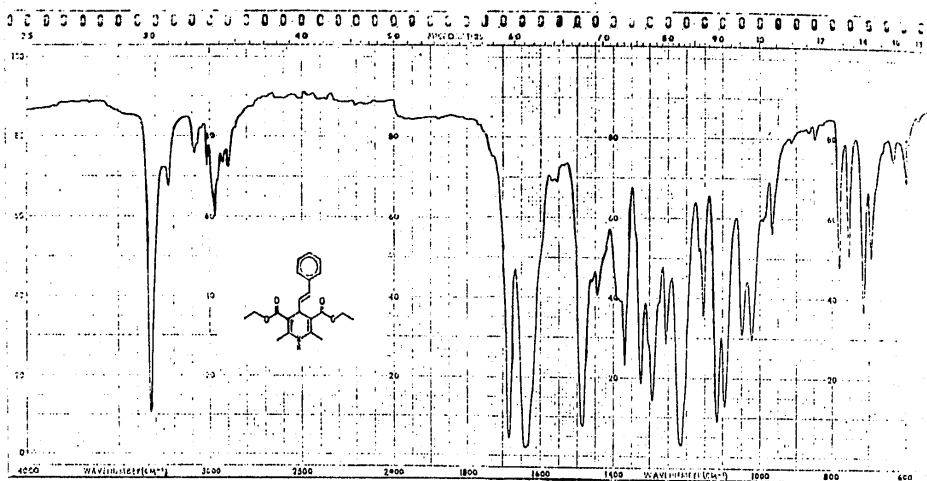


FRN 5038	SPECTRUM 32	RETENTION TIME 1.4
LARGCT 4:	252.2, 100.0	390.1, 23.9
LACT 4:	598.2, .7	989.2, .3
		338.1, 17.7
		253.2, 16.9
		626.3, .1
		625.3, .3
		PAGE 1 Y = 1.00

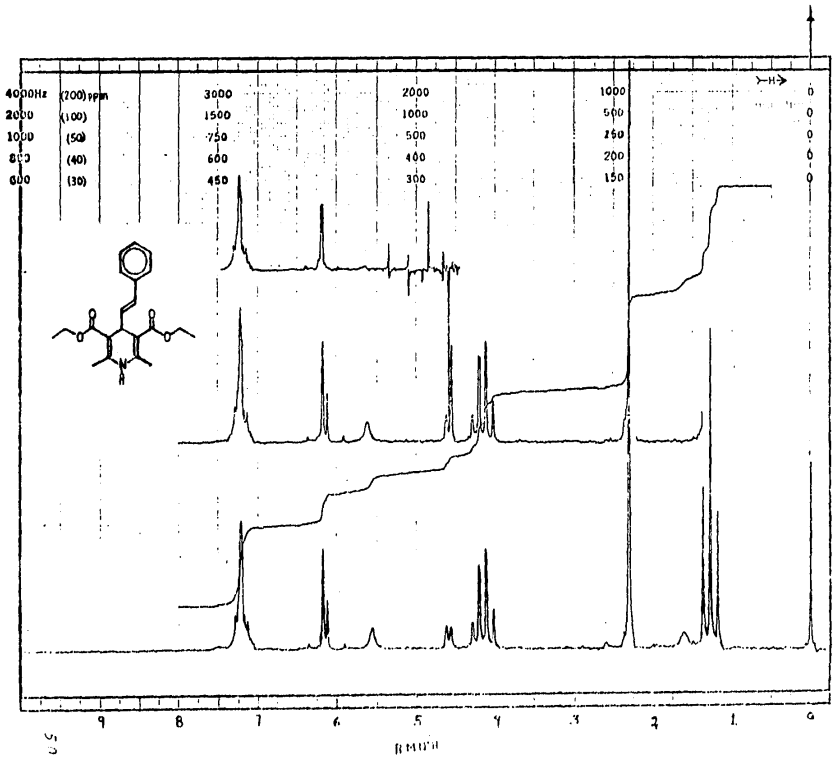


FRN 5038	SPECTRUM 32	RETENTION TIME 1.4
LARGCT 4:	252.2, 100.0	390.1, 23.9
LACT 4:	598.2, .7	989.2, .3
		338.1, 17.7
		253.2, 16.9
		626.3, .1
		625.3, .3
		PAGE 2 Y = 1.00



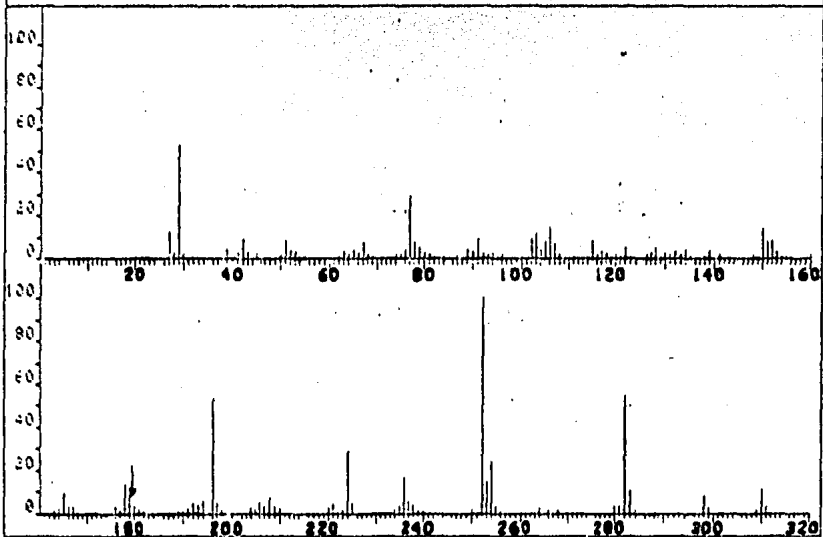


Espectro de Infrarrojo del Éster de Nantzech, cuando R = Benzilo.



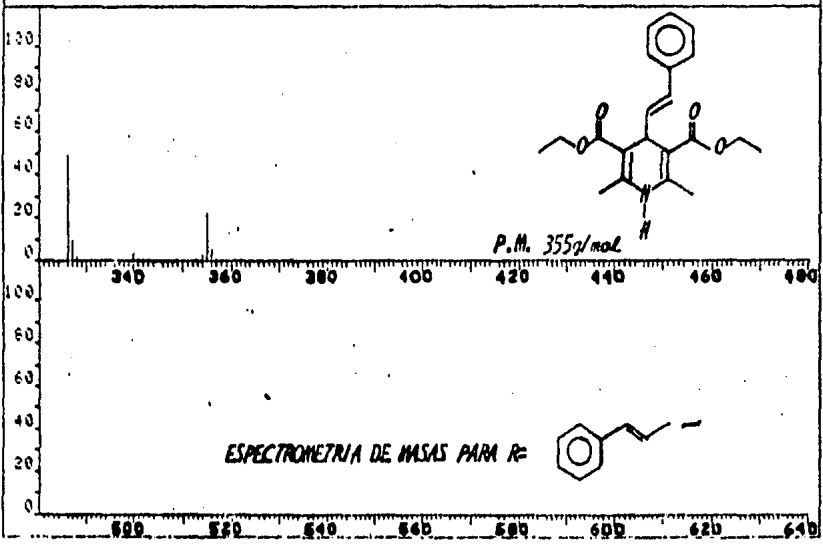
FRN 5147	SPECTRUM 79		RETENTION TIME 3.3	
LARGEST 41	252.2, 100.0	332.2, 54.0	198.1, 52.7	29.2, 52.2
LAST 41	354.2, 1.9	355.3, 21.9	358.3, 5.0	357.3, .9

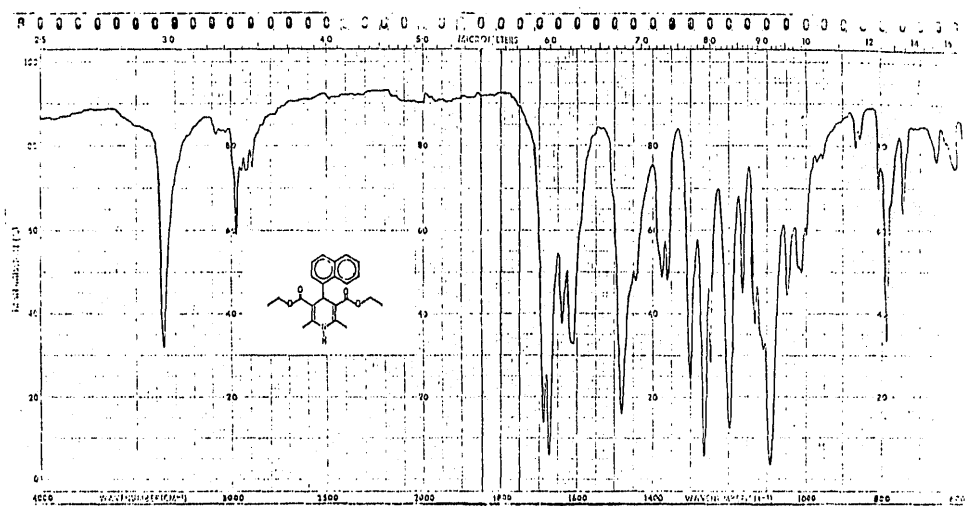
PAGE 1 Y = 1.00



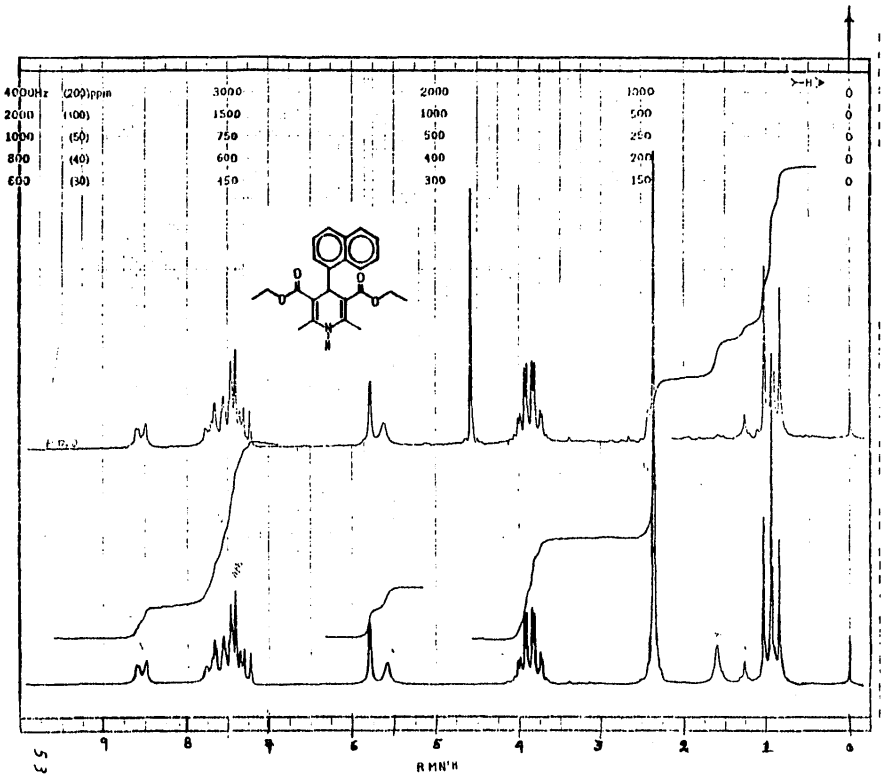
FRN 5147	SPECTRUM 79		RETENTION TIME 3.3	
LARGEST 41	252.2, 100.0	332.2, 54.0	198.1, 52.7	29.2, 52.2
LAST 41	354.2, 1.9	355.3, 21.9	358.3, 5.0	357.3, .9

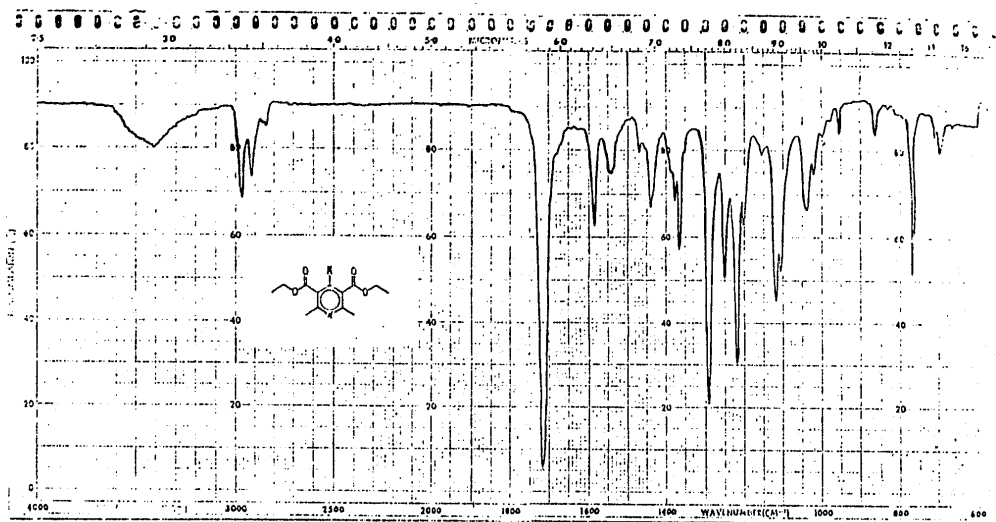
PAGE 2 Y = 1.00



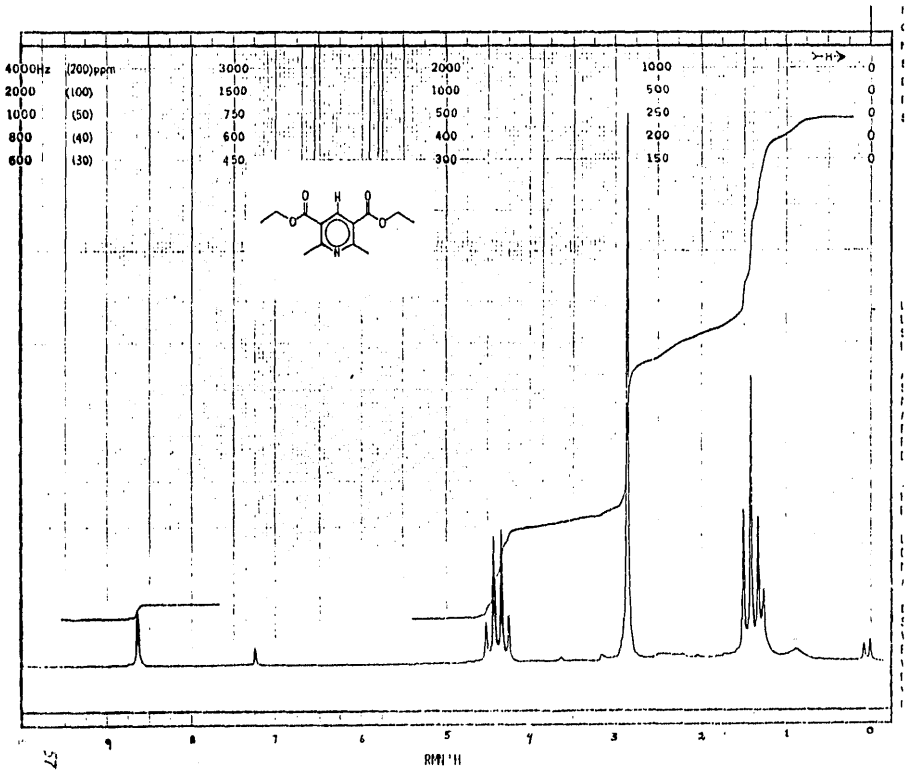


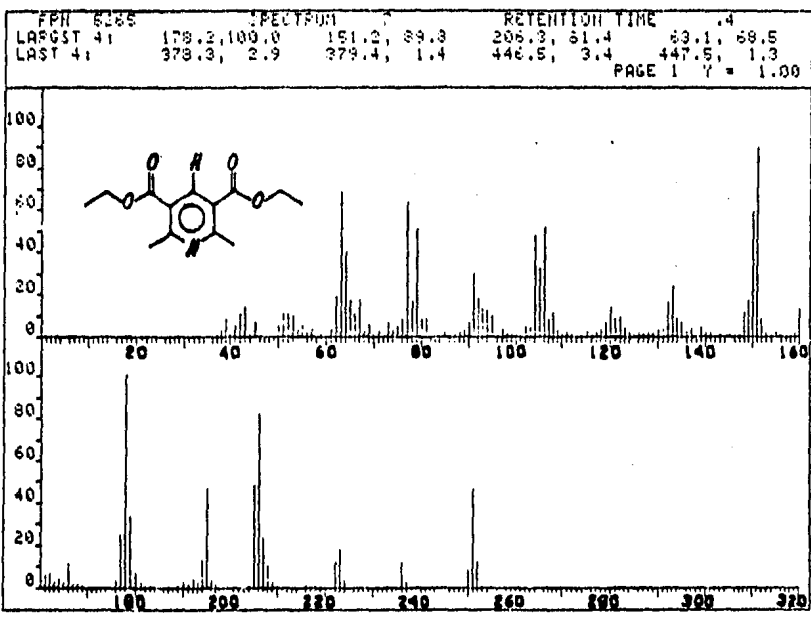
*Espectro de Infrarrojo del Eteno de
antipiridol, cuando R=H-Nafillo.*



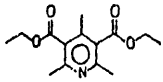
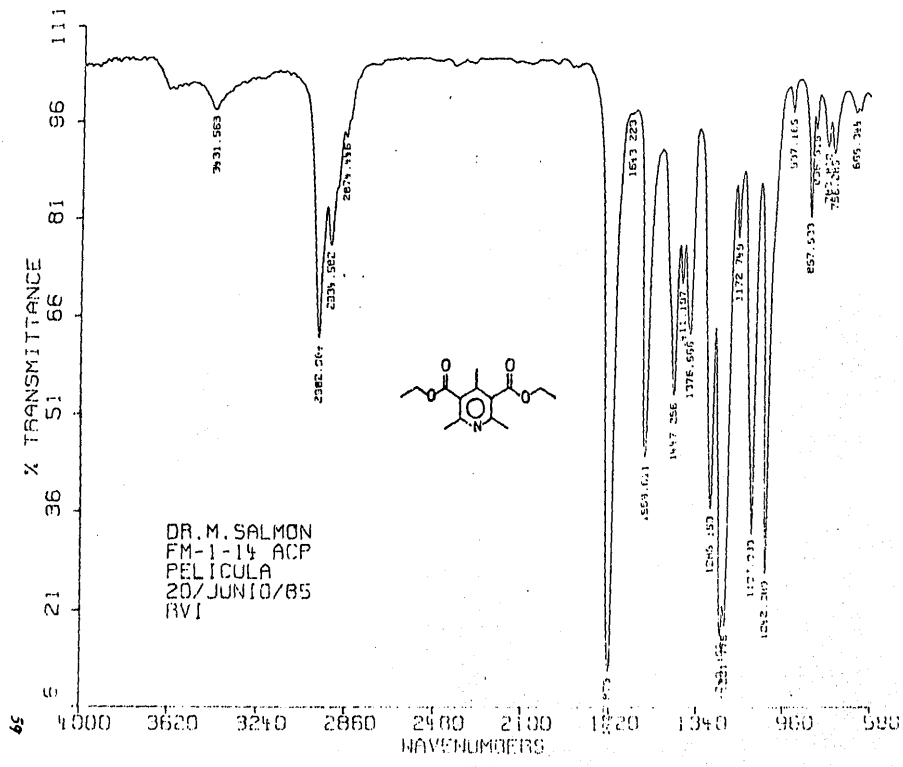


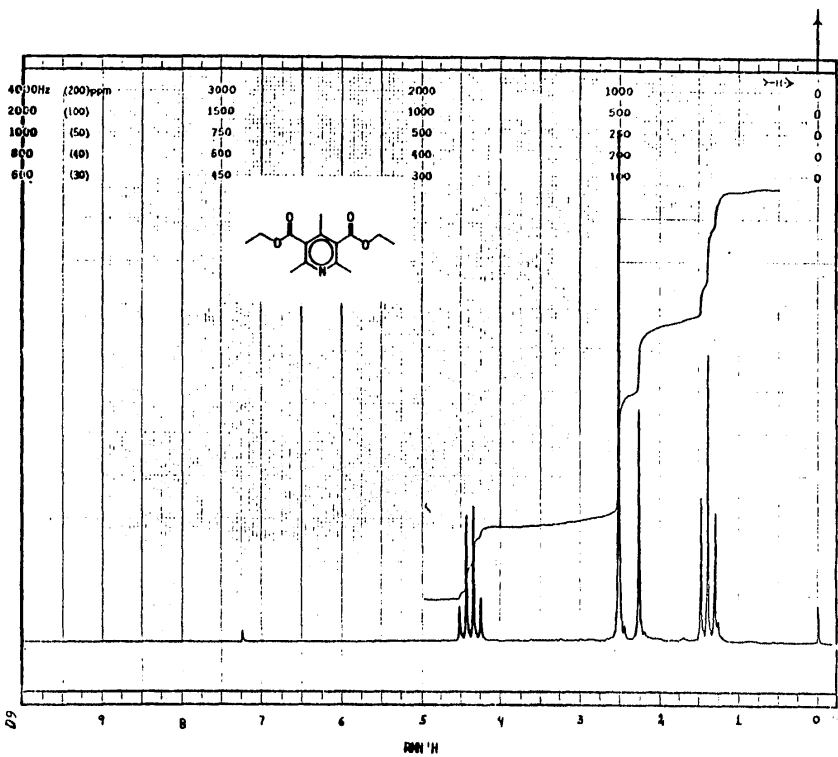
ESPECTRO DE INFRAROJO PARA R = H



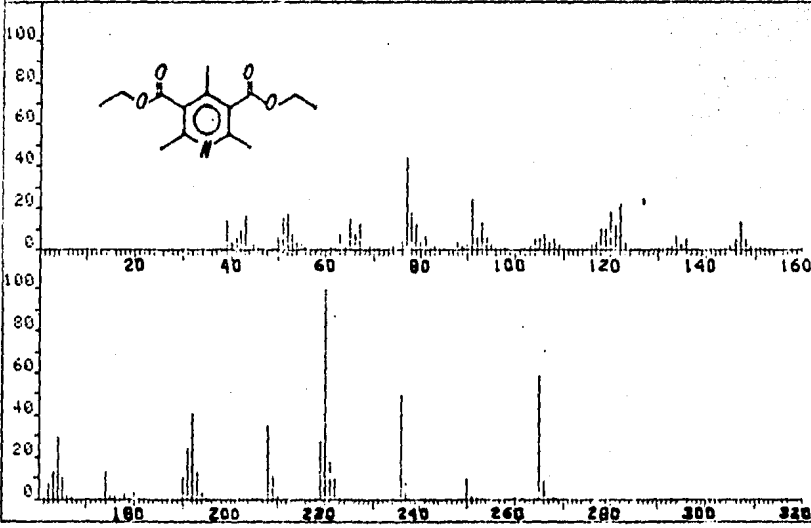


ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R = H

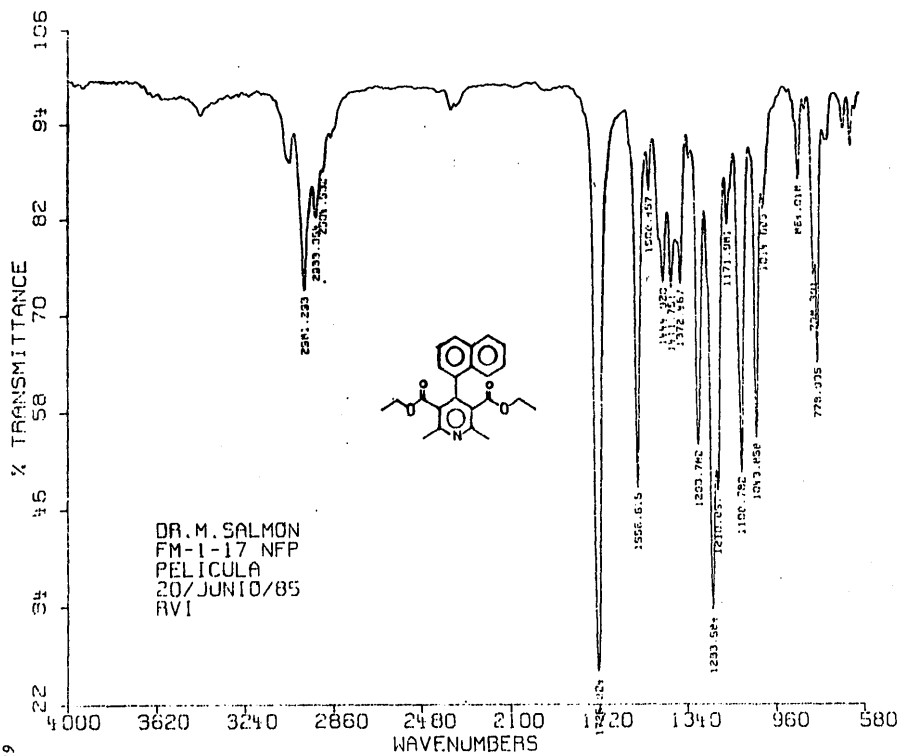


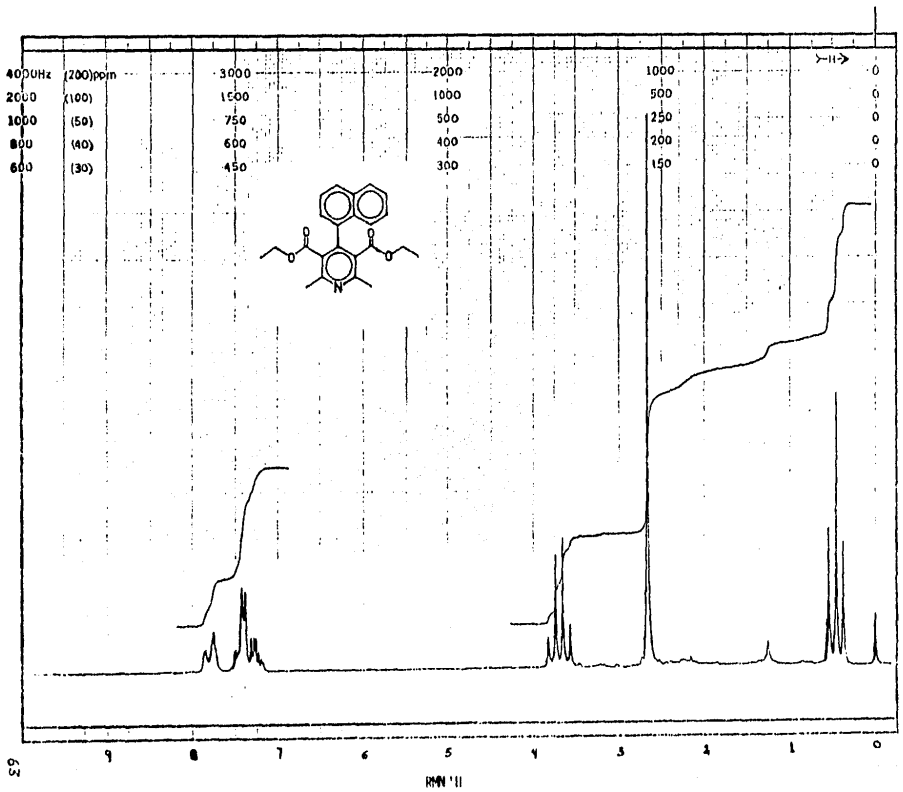


FRN 5266	SPECTRUM 18		RETENTION TIME	
LAST 4:	230.3, 100.0	265.3, 50.1	230.3, 49.5	77.0, 48.4
LAST 4:	266.3, 3.7	267.3, 1.2	268.4, .2	446.6, .3
				PAGE 1 Y = 1.00

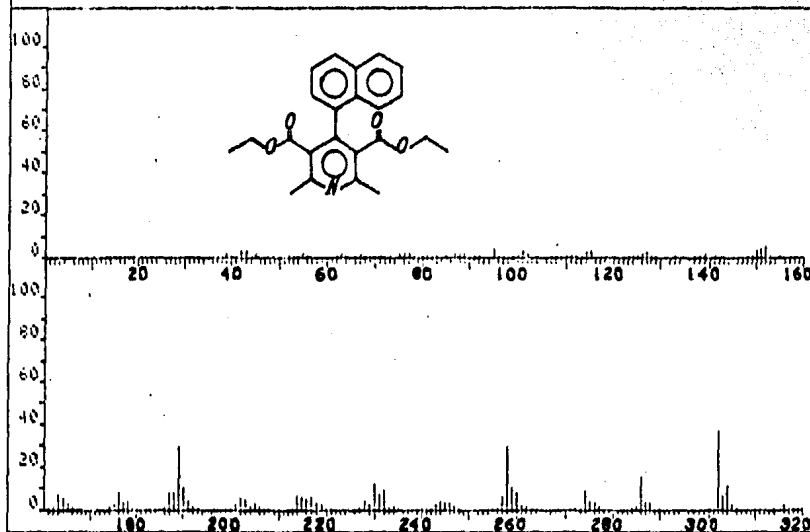


"ESPECTROMETRIA DE MASAS PARA R = CH₃"

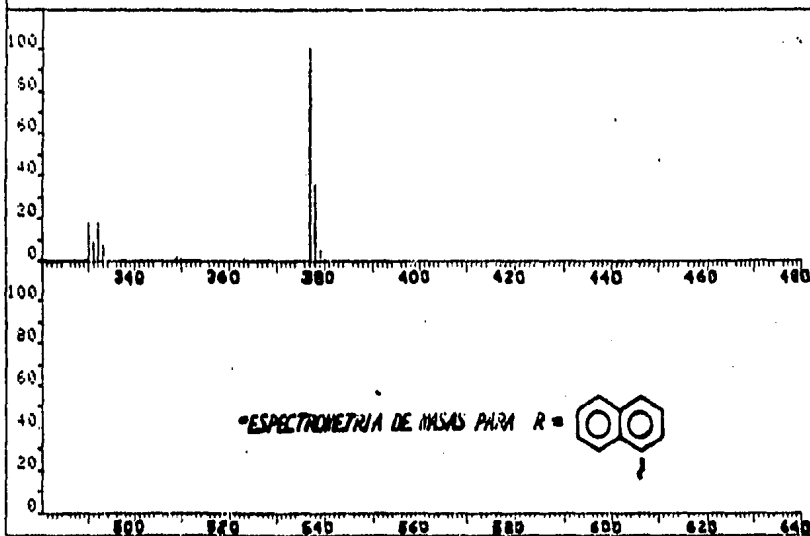




PRN 5327	SPECTRUM 57		RETENTION TIME 2.3	
LARGEST 41	377.5, 100.0	302.3, 36.1	378.4, 35.7	189.2, 29.4
LAST 41	378.4, 35.7	379.4, 5.1	380.5, .8	383.4, .5
PAGE 1 Y = 1.00				



PRN 5327	SPECTRUM 57		RETENTION TIME 2.3	
LARGEST 41	377.5, 100.0	302.3, 36.1	378.4, 35.7	189.2, 29.4
LAST 41	378.4, 35.7	379.4, 5.1	380.5, .8	383.4, .5
PAGE 2 Y = 1.00				



VII BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. J. Fry, M. A. Mitnick, R. G. Reed, J. Org. Chem., 35 (1970) 1232
- 2.- B. Belleau and N. L. Weinberg, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 2525
- 3.- J. D. Anderson, J. O. Petrovich, and M. M. Baizer, Advan. Org. Chem. 6 (1969) 257.
- 4.- Science 14 (1985) 29-31
- 5.- Shigemitsu Abe, Tsutomu N, Fuchigami J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3630-3632
- 6.- Tetsuo Komori and Tsutomu Nonaka. J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5691-5693.
- 7.- Tetsuo Komori and Tsutomu Nonaka. J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 2656-2659.
- 8.- E. Bruce Firth, Larry L. Miller Michiharu J. Am. Chem. Soc. 98:25 (1976) 8271-8272.
- 9.- M. Salmón, M. E. Carbajal, M. Aguilar, M. Saloma and J. C. Juárez J. Chem. Soc. Chem Commun (1983) 1532-1533.
- 10.- M. Salmón and O. Fajardo, J. Electroanal Chem., 133 (1982) 233-239
- 11.- M. Salmón and J. C. Juárez J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology 131 (1984) 1802-1804.
- 12.- M. Salmón, M. Aguilar and M. Saloma. J. Chem. Soc. Chem. Commun (1983) 570.
- 13.- R. L. Elsenbaumer, H. Echardt, Z. Iobal., Mol. Cryst. Liq. Crist., 118 (1985) 111-116.

- 14.- J. E. B. Randles, Trans Faraday Soc. 44 (1948) 327
- 15.- A. Sevcik, Collet. Czech. Chem. Commun 13 (1948) 349
- 16.- W.H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6358
- 17.- H. Matzuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59 (1955) 494
- 18.- A.Y. Gokhstein, Dokl. Akad Nauk SSSR 131 (1960) 601
- 19.- R.S. Nicholson, I. Shain Anal. Chem. 36 (1964) 706
- 20.- R.S. Nicholson, I. Shain Anal. Chem. 37 (1965) 178
- 21.- P.S. Polcyn, I. Shain. Anal. Chem. 38 (1966) 370
- 22.- A. Hantzsch, Ann. 215 (1882) 1
- 23.- R.A. Barnes, F. Brody, and P.R. Ruby. "Pyridine and Its Derivatives. Part 1" in "The chemistry of heterocyclic compounds" E. Klingsberg Ed. Interscience publishers, Inc., New York, N.Y. 1960 pp 80 and 500.
- 24.- F. Engelmann, Ann. 231 (1885) 37
- 25.- A. Jeautoreaud. Ber., 21 (1888) 1783
- 26.- E. E. Ayling J. Chem. Soc. (1983) 1014
- 27.- B. Loev, K.M. Snader., J. Org. Chem. 30 (1965) 1914.