

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

Mutarrotación de iminas : cinética y mecanismo

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Dolores Molina Navas

DIRECTOR:

Rafael Pérez A. Ossorio

Madrid, 2015

TP
1980
140

María Dolores Molina Navas



* 5 3 0 9 8 5 4 1 9 3 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-044180-1

MUTARROFACION DE IMINAS. CINETICA Y MECANISMO

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© M^a Dolores Molina Navas
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36519-1980

MARIA DOLORES MOLINA NAVAS

MUTARROTACION DE IMINAS.
CINETICA Y MECANISMO

DIRECTOR: RAFAEL PEREZ ALVAREZ OSSORIO
CATEDRATICO DE TEORIA DE LAS REACCIONES ORGANICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

1979

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

El tema fue propuesto y dirigido por los Profs. Drs. D. Rafael Pérez Alvarez-Ossorio, Catedrático de Teoría de las Reacciones Orgánicas y D. Joaquín Plumet Ortega, Prof. Adjunto del mismo Departamento.

A ambos quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su colaboración, enseñanza y constante ayuda en la realización de este trabajo.

Agradezco también al Prof. Dr. D. José Luis Soto Cámara su acogida y la confianza que me ha dispensado a lo largo de estos años; al Prof. Dr. D. José Luis García Ruano, su valiosa ayuda; al Prof. Dr. D. Enrique Meléndez, por las medidas de Análisis Térmico Diferencial realizadas y a la Srta. M. de los Angeles Henao Pérez por su colaboración en la realización de la parte experimental de este trabajo.

Finalmente a todos aquellos que de una manera o de otra han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

INTRODUCCION	1
PLAN DE TRABAJO	2

PARTE I : N-(1-FENILETIL)-1-ARIL-1-AROILMETANIMINAS

<i>1.- Síntesis de las N-(1-feniletíl)-1-aril-1-aroilmetaniminas</i>	
1.1 ALGUNOS ASPECTOS DE LA CONDENSACION DE COMPUESTOS CARBONILICOS CON AMINAS	5
1.2 MONOIMINAS DE BENCILOS Y AMINAS PRIMARIAS	7
1.3 OTRAS REACCIONES DE COMPUESTOS 1-2DICARBONILICOS CON AMINAS PRIMARIAS	10
<i>2.- Estudios espectroscópicos</i>	
2.1 ESPECTROS INFRARROJOS	13
2.2 ESPECTROS ¹ H-RMN	15
2.3 ESPECTROS ¹³ C-RMN	17
2.4 ESPECTROS DE RAYOS X	24
2.5 ESTUDIOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL EN LAS IMINAS DE PP'DIMETILBENCILLO Y PP'DICLOROBENCILLO Y 1-FENILETILAMINA	25
<i>3.- Medidas de mutarrotación</i>	
3.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	28
<i>4.- Discusión de resultados</i>	

4.1 EFECTO DE LA POLARIDAD DEL DISOLVENTE SOBRE LA VELOCIDAD DEL PROCESO	42
4.2 EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN LOS ANILLOS AROMATICOS SOBRE LA VELOCIDAD DEL PROCESO	49
4.3 VALORES TERMODINAMICOS Y DE EQUILIBRIO	52
<i>Bibliografía (I)</i>	53

PARTE EXPERIMENTAL (I)

1.- <i>Materiales y métodos</i>	56
2.- <i>Síntesis de los compuestos 1-2 dicarbonílicos de partida</i>	58
2.1 SINTESIS DE MM ¹ DINITROBENCULO	58
2.2 SINTESIS DE PP ¹ DINITROBENCULO	61
2.3 SINTESIS DE LOS RESTANTES COMPUESTOS 1-2 DICARBONILICOS	63
3.- <i>Síntesis de las monoiminas de los compuestos 1-2dicarbo nílicos</i>	68
3.1 IMINA DEL MM ¹ DINITROBENCULO Y (-)1-FENIL ETILAMINA	68
3.2 IMINA DEL PP ¹ DINITROBENCULO Y (-)1-FENIL ETILAMINA	70
3.3 IMINA DEL PP ¹ DIMETILBENCULO Y (+)1-FENIL ETILAMINA	70

3.4 IMINA DE PP-DICLOROBENCIOLO Y (+)1-FENIL ETILAMINA	73
3.5 IMINA DE MM-DICLOROBENCIOLO Y (-)1-FENIL ETILAMINA	74
3.6 IMINA DE MM-DIMETILBENCIOLO Y (-)1-FENIL ETILAMINA	75

4.- Obtención de los datos experimentales correspondientes a
los procesos de mutarrotación

4.1 OBTENCION DE LAS CURVAS DE MUTARROTACION	77
--	----

Bibliografía (I-I)	101
--------------------------	-----

PARTE II : N-(1-FENILALQUIL)-1-ARILALCANIMINAS

Antecedentes	103
Mecanismo de la isomerización E-Z	108

1.- Síntesis	113
--------------------	-----

2.- Estudios Espectroscópicos

2.1 ESPECTROS ¹ H-RMN	114
2.2 ESPECTROS IR	124

3.- Fenómenos de isomerización en N-(1-fenilalquil)-1-aryl-
alcaniminas

INFLUENCIA DE LOS FACTORES ESTERICOS	131
--	-----

INFLUENCIA DE LOS FACTORES POLARES	133
4.- Medidas de mutarrotación	135
Bibliografía (II)	139
PARTE EXPERIMENTAL (II)	
1.- Síntesis de las N-(1-fenilalquil)-1-aril- alcaniminas	143
1.1 SINTESIS DE LAS IMINAS DE PROPIOFENONAS ARILSUSTITUIDAS Y (+) O (-) 1-FENILETIL AMINA	145
1.2 SINTESIS DE LAS IMINAS DE ACETOFENONAS ARILSUSTITUIDAS Y (-)1-FENILETILAMINA	149
2.- Obtención de los datos experimentales corres- pondientes a los procesos de mutarrotación	154
RESUMEN Y CONCLUSIONES	160
COLECCIÓN DE ESPECTROS	

INTRODUCCION

PLAN DE TRABAJO

Muchas iminas sustituidas presentan, en estado puro o en solución en varios disolventes, procesos de isomerización que, eventualmente, alcanzan el equilibrio. Una de las técnicas que más ha contribuido a la detección y valoración cuantitativa de estos procesos ha sido el estudio de la mutarrotación que experimentan muestras ópticamente activas de estas iminas. Las determinaciones espectroscópicas (de infrarrojo y resonancia magnética nuclear), al añadir nuevos detalles a la descripción del proceso, indican claramente la existencia de más de un tipo de isomerización.

Por otra parte, el conocimiento detallado de ésta exige el de la estructura de los productos utilizados, a la que puede llegarse por el uso conjunto de varias técnicas experimentales.

La presente memoria constituye una contribución al estudio del referido fenómeno de isomerización de iminas. Dos tipos de ellas han sido objeto de consideración:

a) Las N-1-(feniletíl)-1-aril 1-aroilmétaniminas, ArCO-CAr=N-CHMePh que resultan de la reacción de bencilos sustituidos con 1-feniletilamina.

b) Las N-(1-feniletíl)-1 arilalcaniminas, $\text{ArCR}'=\text{N-CHMePh}$, que se originan en la reacción de 1-feniletilamina con derivados de la propio y acetofenona.

En ambos casos se han realizado los estudios que se detallan a continuación:

1.- Síntesis de las iminas racémicas y ópticamente activas y, en su caso, de los productos necesarios para obtenerlas.

2.- Estudios espectroscópicos de las iminas (IR, ^1H -RMN y, para las primeras, ^{13}C -RMN) al objeto de dilucidar su estructura. Se comentan - además, los diagramas de Rayos X y los datos de Análisis térmico diferencial, solicitados a investigadores especialistas, a fin de confirmar algunos de nuestros supuestos.

3.- Medidas de mutarrotación y estudio cinético de la misma, así como de la influencia de la polaridad del disolvente sobre los parámetros cinéticos y, en particular, sobre la constante de velocidad del proceso.

4.- Discusión de los resultados y propuesta de la causa que se considera origen del fenómeno.

PARTE I
N-(1-FENILETIL)-1-ARIL-1-ARIL-METANIMINAS

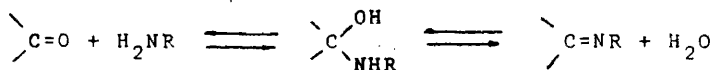
1.-SINTESIS DE LAS N-(1-FENILETIL)-1-ARIL-1-AROILMETANIMINAS

1.1 Algunos aspectos de la condensación de compuestos carbonílicos con aminas.

La condensación de compuestos carbonílicos con aminas primarias fué estudiada por Schiff en 1.864. Diferentes aspectos sobre la química de los compuestos formados en este tipo de procesos han sido considerados en varias ocasiones.(1 a 8).

El equilibrio que se establece en estas reacciones de condensación favorece la hidrólisis de los compuestos formados cuando el medio de reacción es acuoso. Por esta razón se utiliza un disolvente capaz de formar un azeótropo de bajo punto de ebullición, con el fin de eliminar el agua formada y desplazar así el equilibrio hacia la formación de los productos de condensación. Mediante catálisis ácida y eliminación del agua a medida que se forma, se obtienen, en general, buenos rendimientos.

La reacción transcurre a través de la formación de una carbinolamina como intermedio:



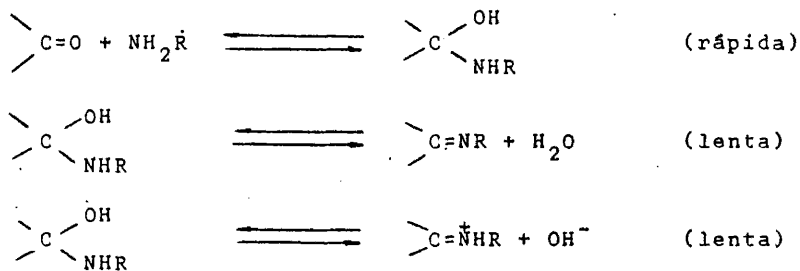
La fase determinante de la velocidad del proceso varía al pasar de disoluciones de acidez media a otras en las que ésta es más elevada.

Los datos que se conocen acerca del mecanismo de la reacción proceden del estudio de los efectos del medio ácido-base sobre las velocidades de la condensación y de la hidrólisis de las iminas.

En general ambos procesos se muestran independientes del pH cuan-

do el medio es básico, no ocurriendo así cuando se opera en medios neutro o ácido.

En soluciones de basicidad media, la fase determinante de la velocidad en la reacción de hidrólisis puede ser la adición de agua a la imina no protonada o la del ión hidroxilo a la imina protonada, ya que ambos procesos no son cinéticamente diferenciables. En la reacción de condensación, la fase limitante de la velocidad será la eliminación de una molécula de agua o de un ión hidroxilo de la carbinolamina intermedia:

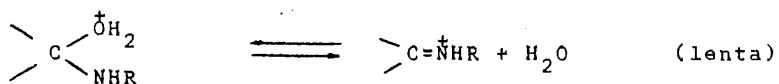
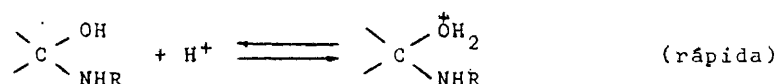
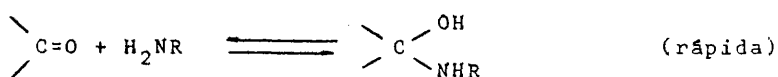


En soluciones de acidez media, en las que la velocidad de los procesos de condensación e hidrólisis aumentan con la acidez, la fase limitante de la reacción de hidrólisis puede ser la adición de agua a la imina protonada, y, en la condensación, su eliminación, catalizada por ácidos, de la carbinolamina intermedia.

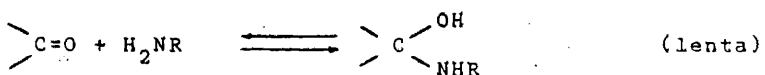
Sin embargo este mecanismo no explica exactamente todos los datos cinéticos obtenidos en la reacción de hidrólisis, por existir otra fase que puede llegar a ser importante en la limitación de la velocidad de reacción. Así, para valores bajos del pH se produce una transición en la fase determinante de la velocidad ya que, en estas condiciones, la adición de la amina al compuesto carbonílico es un proceso

muy lento debido a la pequeña concentración de amina libre a esos bajos valores de pH.

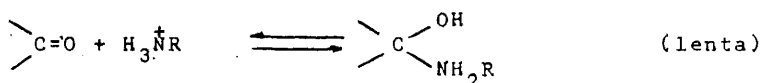
Así, para soluciones neutras o débilmente ácidas:



y, para soluciones de acidez mayor:



y posiblemente



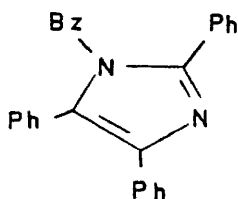
1.2 Monóiminas de bencilos y aminas primarias.

Cuando el bencilo o sus derivados sustituidos se hacen reaccionar con aminas primarias del tipo $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{Ph}$, los productos obtenidos dependen, fundamentalmente, de la amina utilizada y de las condiciones de reacción.

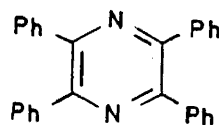
Así, uno de los primeros procesos conocidos de este tipo, es la reacción del bencilo con anilina (9) para dar un monoanilo al que se asignó la estructura $\text{Ph-CO-C}(\text{Ph})=\text{N-Ph}$.

García Ruano y Pérez-Ossorio (10) aislaron en la reacción de ben-

cilo y bencilamina, dos productos bien definidos: el 1-bencil-2,4,5tri
fenilimidazol (I) y la tetrafenilpirazina (II), junto con un tercer -
producto que no pudo ser identificado, no llegándose a obtener la mono
imina deseada.



I



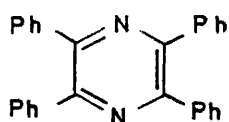
II

Cuando el bencilo y sus derivados sustituidos se hacen reaccionar
con 1-feniletilamina, en determinadas condiciones, se forman, con ren-
dimientos variables, las monoiminas correspondientes. (Tabla 1)

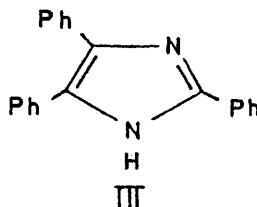
En condiciones más enérgicas no se obtienen las monoiminas desea-
das, sino productos de ciclación y ruptura. Así, por ejemplo, García -
Ruano y Pérez-Ossorio (10) obtienen en las reacciones de bencilo y ani-
silo con 1-feniletilamina los siguientes productos:

1.2.1 Reacción del bencilo y 1-feniletilamina.

Se aislaron el 2,4,5trifenilimidazol (III) y tetrafenilpirazina -
(II) así como la forma meso del 2,3difenilbutano.



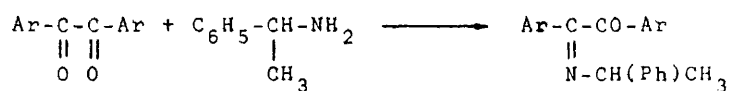
II



III

TABLA 1

Iminas de bencilo y sus derivados sustituidos y 1-feniletilamina



<u>Imina nº</u>	<u>Ar</u>	<u>Rto*</u>	<u>Referencia</u>
1	C ₆ H ₅ -	85	(10)
2	pCH ₃ OC ₆ H ₄ -	58	(10)
3	pCH ₃ C ₆ H ₄ -	63 ^(a)	Este trabajo
4	pClC ₆ H ₄ -	90	" "
5	mNO ₂ C ₆ H ₄ -	26 ^(b)	" "
6	mCH ₃ C ₆ H ₄ -	95	" "
7	mClC ₆ H ₄ -	48 ^(c)	" "

* Basado en la cantidad de bencilo de partida.

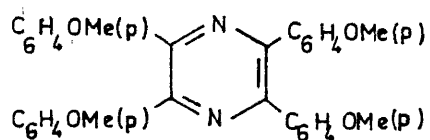
(a) Junto a la monoimina se obtuvo la diimina correspondiente.

(b) El restante material recuperado consistió en bencilo y material polimérico.

(c) Se recuperó el bencilo restante.

1.2.2. Reacción de anisilo y 1-feniletilamina.

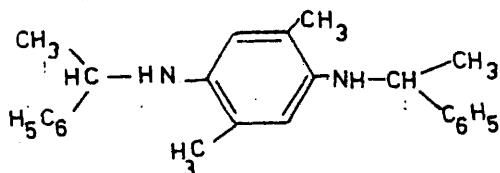
De una mezcla muy compleja se aisló la tetra-(pmetoxifenil)-pirazina (IV).



IV

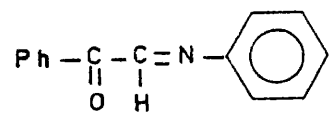
1.3 Otras reacciones de compuestos 1-2 dicarbonílicos con aminas primarias.

La reacción de diacetilo con 1-feniletilamina no conduce a la imina esperada sino a la NN'(1-feniletil)-2,5dimetil-p-fenilendiamina.(V)
(10)



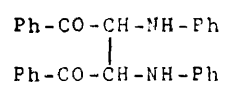
V

Yates (11) y Proctor y colaboradores (12) han investigado la reacción del fenilgloxal con anilina obteniendo la correspondiente imina.
(VI)

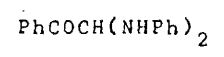


VI

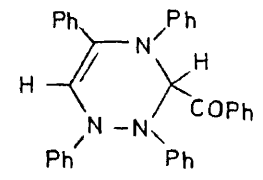
Más tarde Correia (13) repitió el proceso, llegando a obtener una mezcla de tres productos, (VII, VIII, IX) sin detectar la imina.



VII (0,3%)

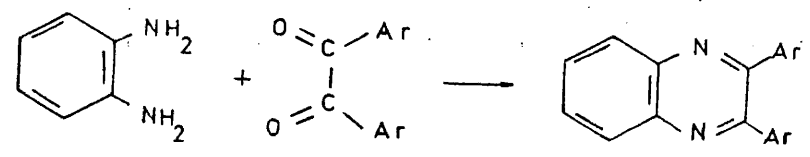


VIII (9%)



IX (13%)

Finalmente citamos el clásico método para la síntesis de derivados quinoxalínicos por reacción de bencílos con o-feniléndiamina.



2.-ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS

Con el fin de dilucidar la estructura de las bencilmonoiminas, (en adelante para simplificar llamaremos así a las N-(1-feniletil)-1-aryl-1-aroilmetaniminas), se han realizado estudios de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y, en un caso, difracción de Rayos X (14). Los datos obtenidos con ésta última técnica confirman los supuestos estructurales deducibles de los datos espectroscópicos.

La estructura que, a partir de estos estudios, se propone para estas bencilmonoiminas es la indicada en la figura 1, con los planos C=O y C=N formando ángulos relativamente próximos a la perpendicularidad y con la configuración anti-arilo.

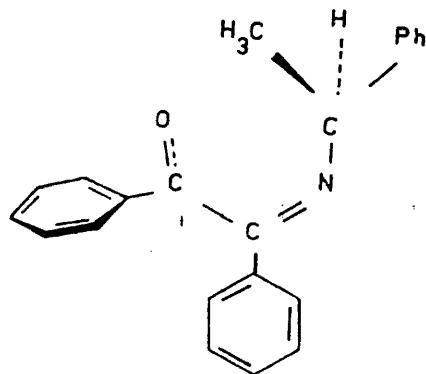


Fig. 1

A continuación hacemos un estudio de las medidas espectroscópicas realizadas.

2.1 Espectros Infrarrojo.*

Las absorciones carbonílica e imínica en las iminas descritas en la tabla 1 se recogen a continuación (Tabla 2).

TABLA 2

Absorción C=O y C=N en las bencilmonoiminas

<u>Imina nº</u>	<u>$\nu_{C=O}$</u>	<u>$\nu_{C=N}$</u>	<u>Referencia</u>
1	1660	1622	(10)
2	1664	1620	(10)
3	1665	1620	Este trabajo
4	1675	1615	" "
5	1677	1625	" "
6	1678	1620	" "
7	1670	1625	" "

(*) Los espectros se realizaron en estado sólido, entre cristales de KBr.

a) Absorción imínica

En estado sólido los compuestos imínicos no conjugados presentan absorción en la zona de $1640-1633\text{cm}^{-1}$ (15). En iminas del tipo $\text{Ar}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, de configuración E, las bandas de absorción imínica aparecen entre 1640 y 1625cm^{-1} en espectros realizados en estado puro. Por otra parte, en diarilcetiminias del tipo $\text{Ar}(\text{Ar})\text{C}=\text{N}-\text{R}$ las

bandas asignables al grupo C=N, en espectros registrados en disolución se encuentran en la región de 1615 cm^{-1} (15).

Parece lógico pensar que, en las iminas por nosotros estudiadas, si el resto benzoilo estuviera en disposición coplanar con el resto imino, las bandas de vibración de tensión C=N deberían aparecer a frecuencias más altas que las indicadas para las N-(1-fenilalquil)-1-arylalcaniminas de configuración E, debido a una disminución de la conjugación del grupo C=N originada por la presencia del resto benzoilo.

En efecto, en las iminas sencillas de configuración E (figura 2) derivadas de la propiofenona es previsible una pequeña distorsión de la conjugación entre el grupo C=N y el anillo, debido al efecto de compresión estérica entre dicho anillo y el resto etilo procedente de la propiofenona.

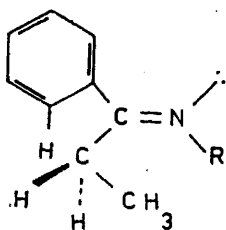


Fig. 2

El valor similar, e incluso algo inferior, de la absorción imínica en las bencilmonoiminas y las iminas sencillas derivadas de propiofenona puede indicar que el anillo aromático del resto fenilimino está prácticamente en disposición coplanar con el grupo C=N, siendo inapreciable la interferencia estérica del resto benzoilo, o sea, estando

éste en la disposición ortogonal indicada en la figura 1.

b) Absorción cetónica

Las bandas de vibración de tensión de C=O aparecen a frecuencias algo inferiores de lo esperado para arilcetonas ($1700-1675 \text{ cm}^{-1}$). También esto parece indicar la no planaridad del grupo C=N respecto al resto benzoilo, ya que, en caso contrario, las bandas de absorción cetónica deberían aparecer a frecuencias superiores por las mismas razones indicadas en el apartado anterior.

2.2 Espectros $^1\text{H-RMN}$

Los desplazamientos químicos del proton metínico para las monoiminas estudiadas por nosotros (I) se dan en la tabla 3 comparados con los desplazamientos químicos del mismo protón en iminas sencillas de estructura referible. (II)

La asignación de configuraciones a los isómeros E y Z de las iminas sencillas (II) es inmediata y su estudio se realiza en la segunda parte de esta memoria.

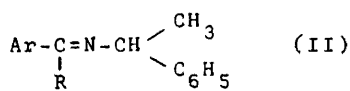
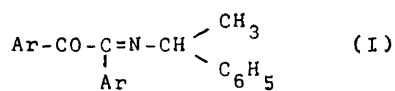
La similitud entre los desplazamientos químicos del proton metínico para las bencilmonoiminas (I) y los isómeros de configuración E de las iminas sencillas del tipo (II) parece indicar que el grupo bencilidanimino en las primeras tiene configuración del tipo antiarilo en el resto imino.

Si estas iminas presentaran el resto benzoilo coplanar con el grupo C=N sería esperable que las señales correspondientes a los protones metínicos aparecieran a campos notoriamente más bajos que las iminas del tipo (II), tanto por el aumento de la conjugación que provocaría -

la presencia del CO coplanar como por el efecto de anisotropía del anillo aromático.

TABLA 3

Desplazamientos de los protones metínicos en iminas^(a)



<u>Ar</u>	<u>δ_{CH}</u>	<u>Ar</u>	<u>R</u>	<u>$\delta_{\text{CH}}(\text{E})$</u>	<u>$\delta_{\text{CH}}(\text{Z})$</u>
Ph	4,58 ^{b)}	Ph	Et	4,66	4,25 ^{c)}
pMeOPh	4,57 ^{b)}	Ph	Me	4,70	4,35 ^{d)}
pMePh	4,50 ^{c)}	pMeOPh	Et	4,71	3,92 ^{e)}
pClPh	4,66 ^{e)}	pMeOPh	Me	4,60	No detectado
mNO ₂ Ph	4,60 ^{e)}	pMePh	Et	4,65	4,20 ^{c)}
mClPh	4,48 ^{e)}	pClPh	Et	4,66	4,18 ^{e)}
mMePh	4,55 ^{e)}	pClPh	Me	4,60	4,00 ^{e)}

a) Los espectros se registraron a 60 MHz en solución de CDCl₃ a 33 ± 0,5°C.

b) Ref (10).

c) Ref (16).

d) Ref (17).

e) Este trabajo.

Todos estos datos nos permiten proponer, por tanto, para las bencilmonoiminas, una estructura como la representada en la figura 1.

2.3 Espectros ^{13}C -RMN

Las técnicas espectroscópicas de IR, UV y ^1H -RMN revelan que las monoiminas del bencilo o sus derivados arilsustituídos y 1-feniletilamina existen como uno sólo de los dos isómeros posibles (E ó Z) con respecto al enlace C=N (figura 3).

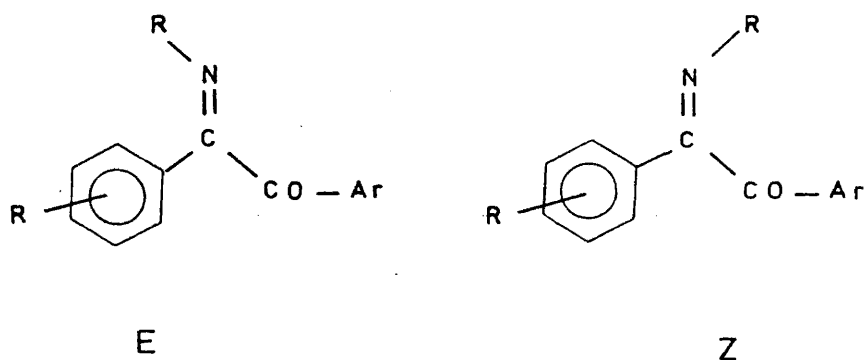


Fig. 3

Así en sus espectros IR aparece una banda única, correspondiente al grupo C=N, a diferencia de lo que ocurre en los de iminas sencillas derivadas de 1-feniletilamina y propiofenonas y acetofenonas arilsustituídas (18 y segunda parte de esta memoria).

De igual forma, en sus espectros de ^1H -RMN aparecen señales únicas para los H metínicos y metílicos mientras en aquellas aparecen dos grupos de señales ya que, posiblemente debido a fenómenos de impedimentos estéricos, en el isómero E el fenilo está torsionado fuera del plano imínico y se da una menor conjugación que en el isómero Z.

Sin embargo, no es posible llevar a cabo con precisión, la asignación de isómeros utilizando sólo datos de IR y ^1H -RMN, por lo que se pensó en utilizar la ^{13}C -RMN para la asignación de configuraciones, ya que los desplazamientos químicos de ^{13}C son muy sensibles tanto a los efectos estéricos como a pequeñas variaciones de densidad electrónica.

Se han estudiado los espectros de ^{13}C -RMN de las iminas derivadas de pp'dimetilbencilo, pp'diclorobencilo y mm'dimetilbencilo con 1-fenilettilamina, tomando como modelos los de los correspondientes compuestos dicarbonílicos.

Se ha realizado un estudio preliminar de los espectros de ^{13}C -RMN de iminas más sencillas derivadas de propiofenona y acetofenona y 1-fenilettilamina (18) y se ha hecho un estudio comparado de los espectros de nuestras iminas y los de cinco iminas de bencilo y diferentes aminas de características similares a las nuestras. (19)

En la tabla 4 se indican los desplazamientos químicos de ^{13}C para las iminas objeto de nuestro estudio, en la 5 los de los correspondientes compuestos 1-2dicarbonílicos y en la 6 los de las iminas que nos sirven de comparación.

En el caso de los isómeros E, la diferente naturaleza del grupo R debería influir sensiblemente en los desplazamientos químicos de los carbonos aromáticos 7-10, debido a su efecto sobre la conjugación del grupo C=N con el anillo aromático y a efectos de compresión estérica. Por el contrario, los isómeros Z no deberían presentar ninguno de estos efectos.

En las tablas 4 y 6 podemos ver que los desplazamientos químicos de los carbonos 7-10 permanecen prácticamente inalterados en las iminas que nos sirven de referencia y son pequeñas en las estudiadas por-

nosotros. Estas variaciones observadas en las últimas son similares a las observadas en los desplazamientos químicos de los carbonos análogos en los compuestos 1-2dicarbonílicos correspondientes (tabla 5) y son atribuibles a la sustitución en el anillo aromático.

Por otra parte, los valores correspondientes a los carbonos aromáticos 3-6 sugieren la existencia de conjugación entre este anillo aromático y el grupo carbonilo. Sin embargo la disposición espacial del grupo benzoilo respecto al esqueleto de fenilimina debe ser tal que la naturaleza de R no influya sobre los desplazamientos de los carbonos 3-6 ya que éstos prácticamente permanecen inalterados. Por otra parte las variaciones observadas en dichos carbonos en las iminas estudiadas por nosotros también son atribuibles a los efectos de la sustitución en ese anillo.

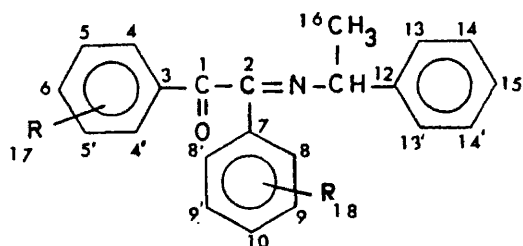
Es de gran interés el estudio del espectro ^{13}C -RMN de la diimina derivada del pp'dimetilbencilo y 1-feniletilamina. En este caso, los diferentes desplazamientos químicos para los protones metínicos y metílicos en ^1H -RMN sugerían que el compuesto se presentaba en su forma E-Z. La comprobación definitiva de este supuesto se lleva a cabo por ^{13}C -RMN.

Los desplazamientos químicos de los ^{13}C de este compuesto se dan en la tabla 7.

Debemos resaltar la asignación de señales correspondientes a los C imínicos. De los estudios realizados se deduce que el carbono imínico está desplazado a campos más altos en el isómero Z que en el E. Por tanto en la diimina de pp'dimetilbencilo y 1-feniletilamina el carbono que aparece a δ 162,4 debe corresponder a una disposición Z y el de δ 163,5 a una E.

TABLA 4

Desplazamientos químicos de ^{13}C de las bencilmonoiminas (ppm con respecto al TMS)(CDCl_3).



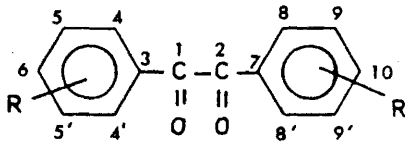
Imina pp'dimetilbencilo Imina pp'diclorobencilo Imina mm'dimetilbencilo

<u>C</u>	<u>δ</u>	<u>C</u>	<u>δ</u>	<u>C</u>	<u>δ</u>
1	198,6	1	197,2	1	199,2
2	194,6	2	162,8	2	164,7
3	132,7	3	132,9	3	134,3
4,4'	129,5	4,4'	130,6	4	129,8
5,5'	129,8	5,5'	129,6	4'	126,7
6	145,7	6	141,5	5	128,4
7	133,0	7	133,0	*5'	139,1
8,8'	128,4	8,8'	129,0	6(7)	135,4
9,9'	129,3	9,9'	128,8	8	129,0
10	141,1	10	137,3	8'	125,0
11	61,9	11	62,5	*9	138,4
12	144,9	12	144,0	9'	127,9
13,13'(15)	126,7	13,13'	126,0	10	131,7
14,14'	127,6	14,14'	128,5	11	62,1
16	24,6	15	127,1	12	144,7
17	21,8	16	24,8	13,13'(15)	126,7
18	21,4			14,14'	128,4
				16	24,6
				17	21,4
				18	21,2

*Estos son los carbonos sustituidos.

TABLA 5

Desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos 1-2dicarbonílicos
(ppm con respecto al TMS*)

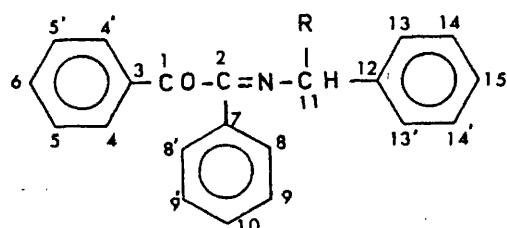


<u>C</u>	<u>pp'dimetilbencilo</u>	<u>pp'diclorobencilo</u>	<u>mm'dimetilbencilo</u>
1,2	194,5	192,3	194,9
3,7	130,6	130,7	133,2
4,8	129,7	131,3	130,2
4,8'	129,7	131,3	127,2
5,9	130,0	129,5	139,0
5,9'	130,0	129,5	128,9
6,10	146,1	141	135,7
R	21,8	---	22,2

(*) La numeración se ha hecho de manera que permita comparar más-fácilmente los desplazamientos químicos de los mismos con los de los - correspondientes C de las bencilmonoiminas objeto de nuestro estudio.

TABLA 6

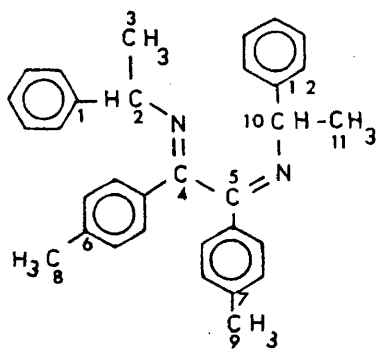
Desplazamientos químicos de ^{13}C de las bencilmonoiminas que nos sirven de comparación.



- I : R = Me
 II : R = Et
 III : R = Prⁱ
 IV : R = Bu^t
 V : R = Ph

C	$\delta\text{-C(I)}$	$\delta\text{-C(II)}$	$\delta\text{-C(III)}$	$\delta\text{-C(IV)}$	$\delta\text{-C(V)}$
1	198,5	199,0	199,1	199,2	198,8
2	164,1	164,8	164,7	164,7	165,4
3	134,6	134,8	134,8	134,6	134,6
4,4'	129,0	129,5	129,5	129,4	129,4
5,5'	128,9	129,0	128,9	128,8	128,8
6	134,4	134,5	134,4	134,1	134,6
7	135,1	135,6	135,7	135,9	135,4
8,8'	128,4	128,6	128,6	128,6	128,6
9,9'	127,3	127,5	127,5	127,3	127,6
10	130,6	130,8	130,8	130,7	131,0
11	62,0	69,0	74,0	76,0	70,1
12	144,3	143,4	142,6	141,2	143,2
13,13'	126,4	127,2	128,0	128,6	128,3
14,14'	128,1	128,2	128,0	127,5	127,6
15	126,7	126,9	126,8	126,6	127,0
		32,3(CH ₂)	36,1(CH)	36,4(C)	
R					
	24,7(CH ₃)	10,7(CH ₃)	19,2	26,7(3CH ₃)	
			(2CH ₃)		
			19,7		

TABLA 7

Desplazamientos químicos de ^{13}C de la diimina de pp'dimetilbencilo y1-feniletilamina

<u>c</u>	<u>δ</u>
1	146,5
2	62,5 (62,3)
3	24,8
4	163,5
5	162,4
6	140,6
7	140,9
8	21,4
9	21,4
10	62,3 (62,5)
11	25,7
12	145,3

Por lo que se refiere a los carbonos de los grupos metilo unidos a los anillos aromáticos no hay razón para que estén afectados por la naturaleza E o Z del grupo imino, ya que no presentan diferencias notables debidas a interacciones estéricas. Ambas señales aparecen a δ 21,4, posición idéntica a la del mismo metilo en la monoimina.

Los grupos metilo del resto de 1-feniletilamina sí están afectados por la naturaleza E o Z del grupo imino (18), posiblemente debido a efectos estéricos, apareciendo las señales correspondientes a estos carbonos a δ 24,8 y 25,7, correspondientes a los isómeros E y Z respectivamente. Se observa también, como en el caso del isómero Z, que el desplazamiento del C metínico del resto de 1-feniletilamina es prácticamente igual que el de la monoimina ya que apenas se afecta por el otro grupo.

Por lo que respecta a los carbonos aromáticos, aparecen dos señales de interés, a δ 146,5 y 145,3, que se asignan a los carbonos 1 y 12 de los anillos monosustituídos, por comparación con la señal del carbono correspondiente en la monoimina (Z, antiarilo) que aparecía a δ 144,9.

2.4 Rayos X

García Blanco y colaboradores (14) han realizado el diagrama de Rayos X para la imina de bencilo y 1-feniletilamina. La representación esquemática del compuesto se da en la figura 4. El ángulo de torsión formado por los carbonos C(1)-C(7)-C(8)-N resultó ser de $82,49^\circ$, o sea, próximo a la ortogonalidad, lo que apoya las conclusiones deducidas de los datos espectroscópicos comentados.

cluimos aquí este estudio con el fin de aportar otro dato estructural de interés, dado el comportamiento de algunas de nuestras iminas.

3.- MEDIDAS DE MUTARROTACION

Muchas iminas N-sustituidas, ópticamente activas con un centro quiral en el C contiguo al átomo de nitrógeno, presentan mutarrotación cuando se observan puras, recién destiladas, o en disolución. (21 y referencias citadas)

Como consecuencia del estudio de las variaciones de los espectros de IR y ^1H -RMN de dichas iminas, durante el transcurso del proceso de mutarrotación, se atribuyó este fenómeno al establecimiento del equilibrio entre los isómeros E-Z de las mismas.

Se observó también que ciertas iminas, con sustituyentes voluminosos, no presentaban mutarrotación en condiciones en las que sí mutarrotaban sus homólogos inferiores (22). Como origen de éste hecho se sugirió una elevación de la barrera de interconversión entre los isómeros, debida al impedimento estérico.

Cuando las bencilmonoiminas (23 y este trabajo) se observan polarimétricamente, su poder rotatorio, cualquiera que sea el disolvente utilizado, varía en sentido decreciente hasta alcanzar un valor constante, reproducible en todos los casos siempre que las condiciones experimentales sean idénticas.

En estos casos los espectros de IR y ^1H -RMN permanecen invariables durante el proceso de mutarrotación.

En los espectros de ^1H -RMN de estos productos, antes y después de su examen polarimétrico, aparecen señales únicas que, por comparación-

de sus parámetros magnéticos con los de compuestos similares (18 y referencias allí citadas), se atribuyeron al isómero Z.

Ello parece indicar que el establecimiento de un equilibrio E-Z no debe ser la causa de la mutarrotación en este tipo de compuesto.

García Ruano y Pérez-Ossorio (10) atribuyeron el fenómeno a un equilibrio conformacional como el indicado en la figura 5.

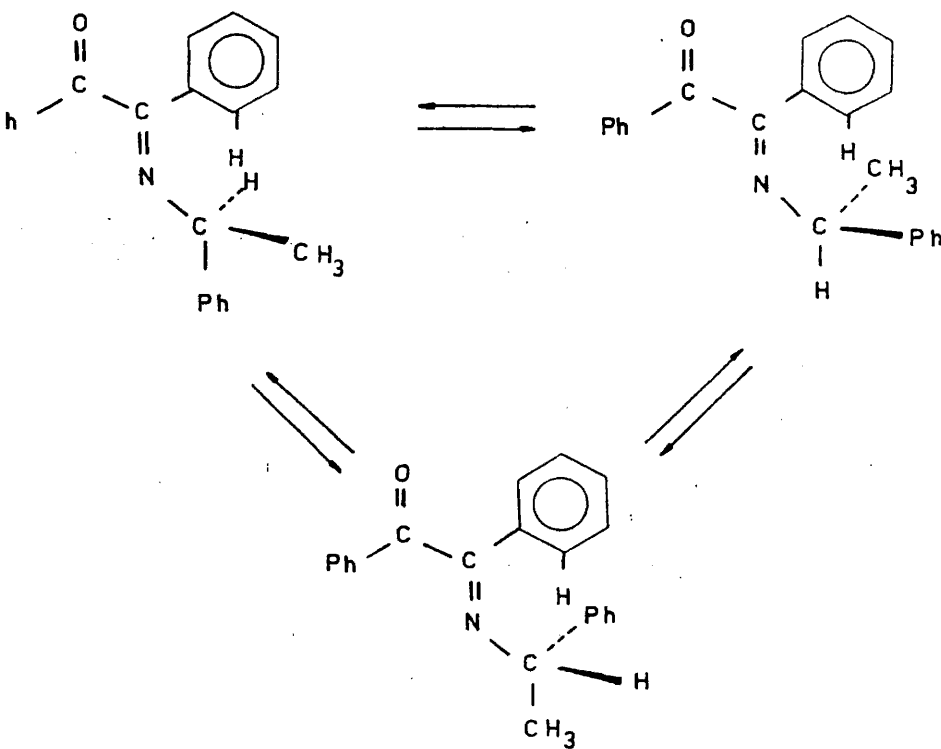


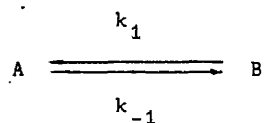
Fig. 5

Con el fin de aportar nuevos datos para un estudio más detallado de este proceso, al objeto de confirmar la justificación propuesta, o, en su caso, establecer una nueva teoría sobre el origen del mismo, se han realizado medidas de mutarrotación de diferentes sustratos de este tipo, a diversas temperaturas y en disolventes de diferente polaridad.

Con los datos obtenidos de estas medidas, se realiza un estudio cinético del proceso.

3.1 Tratamiento de los datos experimentales

A partir de las medidas polarimétricas de las bencilmonoiminas a diversas temperaturas, se ha realizado un estudio cinético que ha permitido atribuir el proceso de mutarrotación al establecimiento de un equilibrio del tipo



entre dos únicas especies, lo que excluye posibilidades anteriormente apuntadas. (24)

La obtención de los valores de k_1 y k_{-1} se ha podido realizar basandonos en las ecuaciones [1] y [2]. (25)

$$\ln(|\alpha| - |\alpha_0|) = -(k_1 + k_{-1})t + \ln(|\alpha_0| - |\alpha_e|) \quad [1]$$

$$\ln|\alpha| = -k_1 t + \ln|\alpha_0| \quad [2]$$

La primera se deduce de las expresiones cinéticas para un proceso reversible de primer orden, como el propuesto, y la segunda, de la suposición (de acuerdo con los datos espectroscópicos estudiados) de

que en los primeros momentos del proceso sólo existe la especie A en el sistema por lo que se pueden aplicar las ecuaciones correspondientes a un proceso del tipo $A \xrightarrow{k_1} B$.

La representación de $\ln(|\alpha_t - \alpha_0|)$ frente al tiempo conduce a una recta de pendiente $(k_1 + k_{-1})$ (constante de acercamiento al equilibrio) y ordenada en el origen $\ln(|\alpha_0 - \alpha_e|)$.

A partir de este último valor se puede obtener el de $|\alpha_0|$, rotación específica en el tiempo cero. La aplicación, ahora, de la ecuación [2] para valores de t entre cero y dos minutos permite obtener el valor de k_1 .

El tratamiento de los datos experimentales se ha realizado mediante un ajuste lineal por mínimos cuadrados, obteniéndose en todos los casos coeficientes de regresión prácticamente iguales a la unidad.

Para comprobar, y, en su caso, optimizar los resultados se analizaron los datos correspondientes a un mínimo de dos longitudes de onda encontrándose que las diferencias en los valores de k_1 y k_{-1} se hallaban dentro del error experimental.

A partir de los valores promedio de las constantes de velocidad, a las diferentes longitudes de onda se ha podido establecer la constante de equilibrio a cada temperatura, los parámetros termodinámicos (ΔG , ΔS e ΔH) y el valor de ΔG^\ddagger . Por otra parte, la aplicación de la teoría de las velocidades absolutas, permite la evaluación de los parámetros de activación y, mediante la ecuación de Arrhenius, los valores de la energía de activación aparente E_a y el factor de frecuencia A .

Estos valores se recogen en las tablas 8 a 13.

Las temperaturas en las medidas polarimétricas se mantuvieron constantes con un error máximo de $0,1^\circ$. Los valores experimentales de

las constantes de velocidad han sido determinados con un error inferior al 4%.

En todos los casos la representación de $\log k_1$ frente a $1/T$ condujo a buenas correlaciones lineales (figuras 6 a 11).

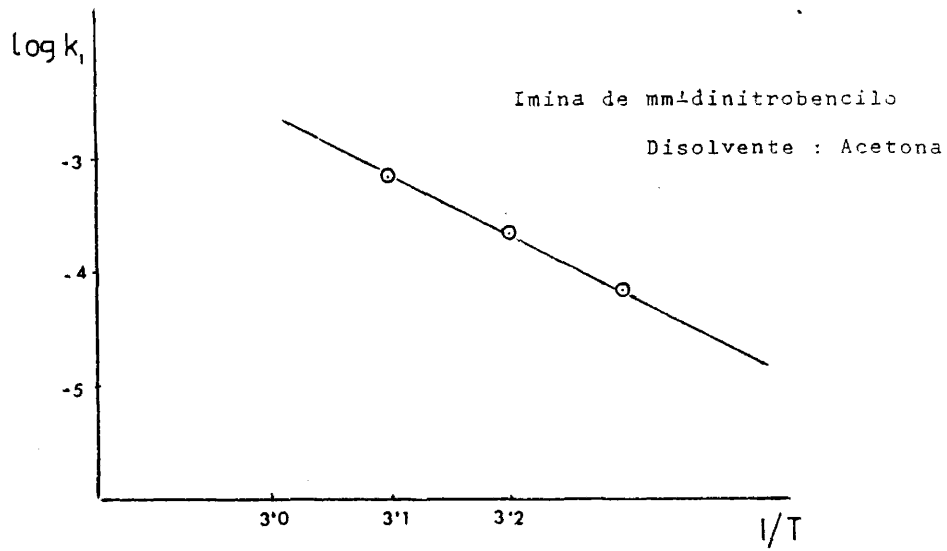


Fig. 6

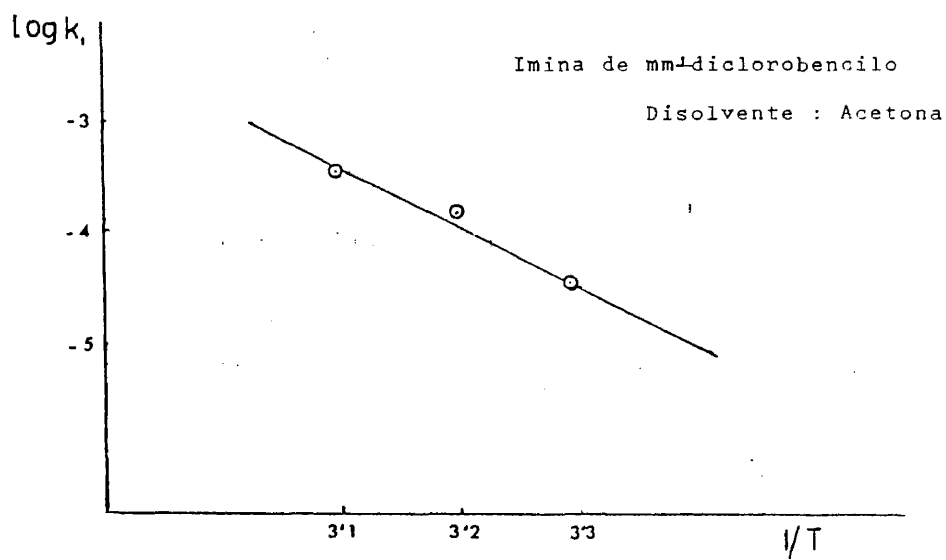


Fig. 7

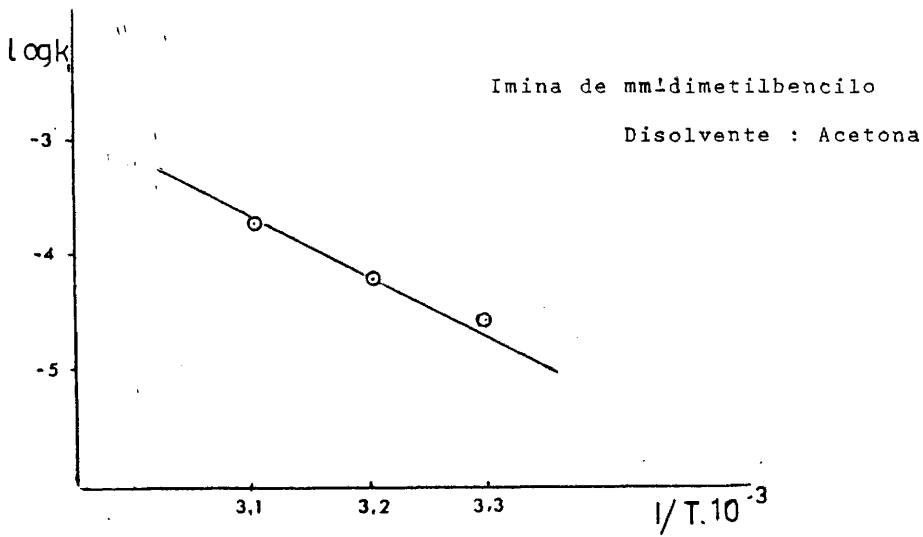


Fig. 8

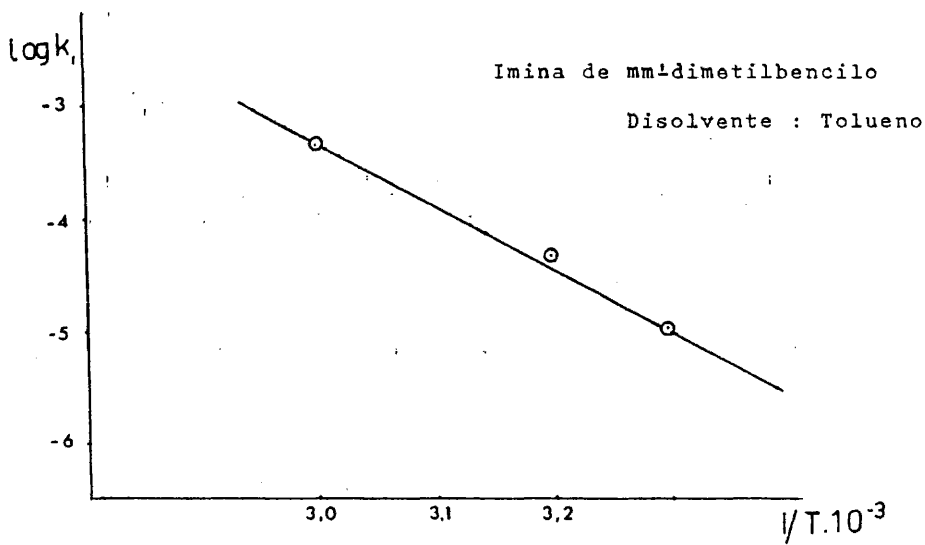


Fig. 9

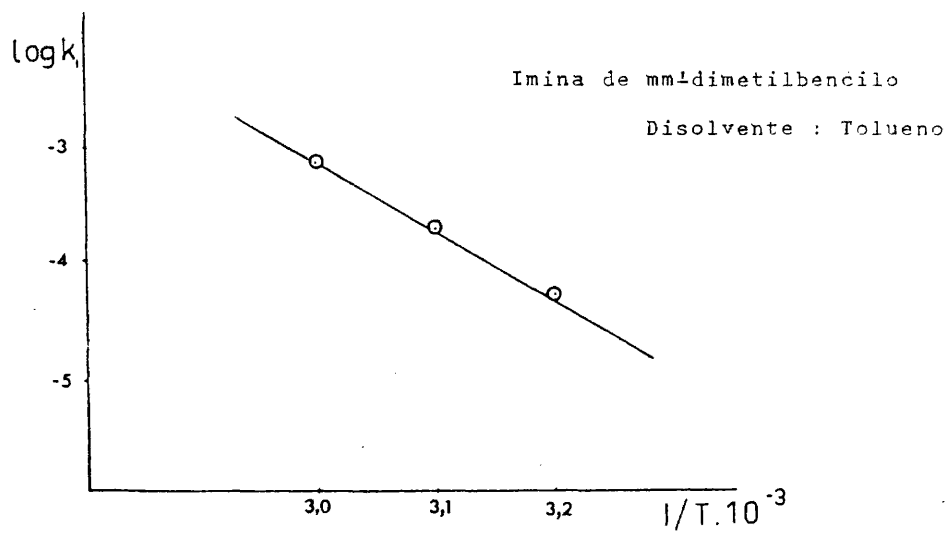


Fig. 10

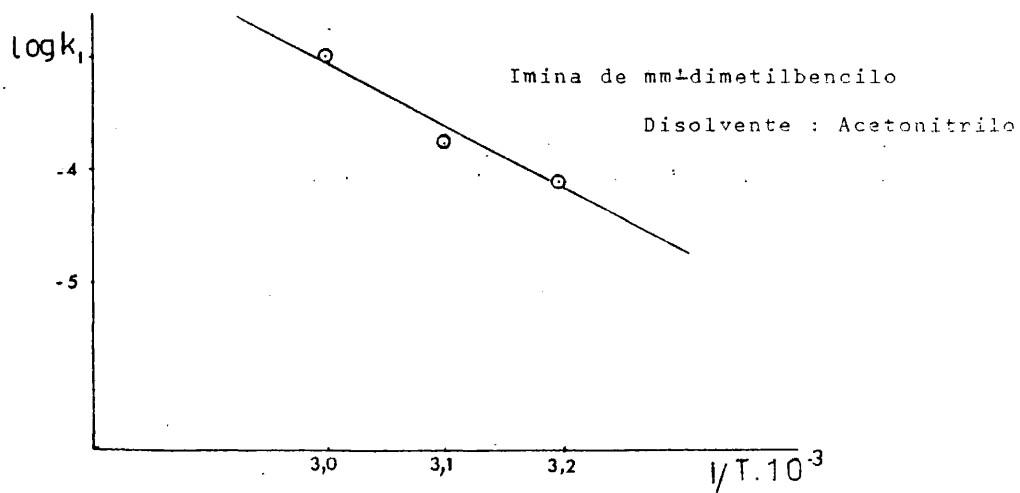


Fig. 11

TABLA 8

Monoimina del mm-dinitrotolueno y (-)-1-feniletilamina

Disolvente : Acetona

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	$\Delta G \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^\ddagger \text{ Kcal/mol}$
30°C	6,64	24,0	27,6	0,77	23,5
40°C	21,6	85,9	25,1	0,85	23,6
50°C	70,8	254	27,8	0,82	23,6

$E_a = 22,9 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H = 0,10 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S = -2,28 \text{ u.e.}$

$\Delta H^\ddagger = 22,4 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S^\ddagger = -3,76 \text{ u.e.}$

$A = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ seg}^{-1}$

TABLA 9

Imina de mm-diclorobencilo con (-)1-feniletilamina

Disolvente : Acetona

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	$\Delta G \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^\ddagger \text{ Kcal/mol}$
30°C	3,71	22,7	16,3	1,09	23,8
40°C	14,7	85,6	17,2	1,09	23,8
50°C	34,3	204	16,8	1,14	24,0

$E_a = 21,6 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S = - 2,69 \text{ u.e.}$

$\Delta S^\ddagger = - 9,48 \text{ u.e.}$

$\Delta H = 0,26 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H^\ddagger = 20,9 \text{ Kcal/mol}$

$A = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ seg}^{-1}$

TABLA 10

Monoimina del mm-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina

Disolvente : Acetona

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	$\Delta G \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^\ddagger \text{ Kcal/mol}$
30°C	2,46	20,6	11,9	1,28	24,1
40°C	6,34	52,3	12,1	1,31	24,3
50°C	17,9	127	14,1	1,25	24,5

$E_a = 19,3 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H = 1,63 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S = 1,13 \text{ u.e.}$

$\Delta H^\ddagger = 18,7 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S^\ddagger = -17,8 \text{ u.e.}$

$A = 2,0 \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$

TABLA 11

Monoimina de mm-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina

Disolvente : Tolúeno

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	$\Delta G \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^\ddagger \text{ Kcal/mol}$
30°C	0,87	12,9	6,76	1,62	24,7
40°C	4,28	58,1	7,36	1,62	24,6
60°C	41,4	461	8,96	1,59	24,7

$E_a = 25,4 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S^\ddagger = 0,90 \text{ u.e.}$

$\Delta S^\ddagger = 0,27 \text{ u.e.}$

$\Delta H = 1,89 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H^\ddagger = 24,7 \text{ Kcal/mol}$

$A = 2,32 \cdot 10^{13} \text{ seg}^{-1}$

TABLA 12

Monoimina de m -dimetilbencilo y (-)-1-feniletilamina

Disolvente : Acetato de etilo

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	AG Kcal/mol	AG* Kcal/mol
40°C	4,80	52,8	9,09	1,49	24,5
50°C	18,9	140	13,4	1,28	24,4
60°C	69,4	462	14,9	1,25	24,3

$E_a = 27,6 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S^\ddagger = 11,7 \text{ u.e.}$

$\Delta S^\ddagger = 7,91 \text{ u.e.}$

$\Delta H = 5,14 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H^\ddagger = 27,0 \text{ Kcal/mol}$

$A = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ seg}^{-1}$

TABLA 13

Imina de mm-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina

Disolvente : Acetonitrilo

Temperatura	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$	$K_e \cdot 10^2$	$\Delta G \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^\ddagger \text{ Kcal/mol}$
40°C	7,05	43,5	16,2	1,13	24,3
50°C	16,4	69,0	23,7	0,92	24,5
60°C	94,4	355	26,5	0,87	24,1

$E_a = 26,7 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S = 12,7 \text{ u.e.}$

$\Delta S^\ddagger = 5,55 \text{ u.e.}$

$\Delta H = 5,09 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta H^\ddagger = 26,1 \text{ Kcal/mol}$

$A = 3,00 \cdot 10^{14} \text{ seg}^{-1}$

4.-DISCUSION DE RESULTADOS

Descartada la posibilidad de una isomerización E-Z, la causa del proceso de mutarrotación debe buscarse en un fenómeno que no afecte a las características espectroscópicas de las especies inicial y final.

Recuérdese que la representación de $(k_1 + k_{-1})$ frente al tiempo conduce a una línea recta, por lo que es premisa inicial el hecho de que el equilibrio se establece entre dos únicas especies, igual que ocurre por ejemplo, en los fenómenos bien conocidos de mutarrotación de azúcares.

A nuestro juicio el equilibrio conformacional propuesto en principio por García Ruano y Pérez-Ossorio (10) no debe ser tomado en consideración, al menos como causa única o principal del fenómeno, debido a la incongruencia intrínseca que encierra el hecho de que un fenómeno sea lo suficientemente lento como para ser observado polarimétricamente, y, al mismo tiempo, lo suficientemente rápido, como para no ser observado espectroscópicamente (^1H -y ^{13}C -RMN).

Los mismos autores autocriticaron posteriormente su primera hipótesis (24) al tiempo que, basados en los primeros datos cinéticos de las monoiminas derivadas de bencilo y anisilo con 1-feniletilamina, propusieron como causa primera del fenómeno un giro en torno al eje quiral $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ - (figura 12).

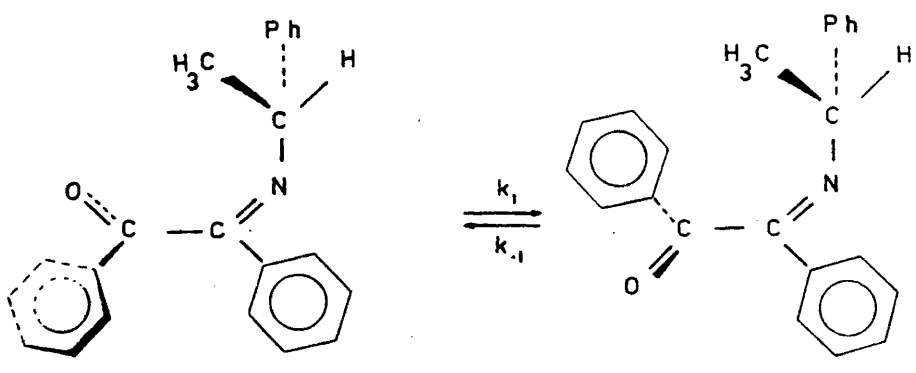


Fig. 12

Los estados de transición posibles para esta transformación se visualizan en la figura 13.

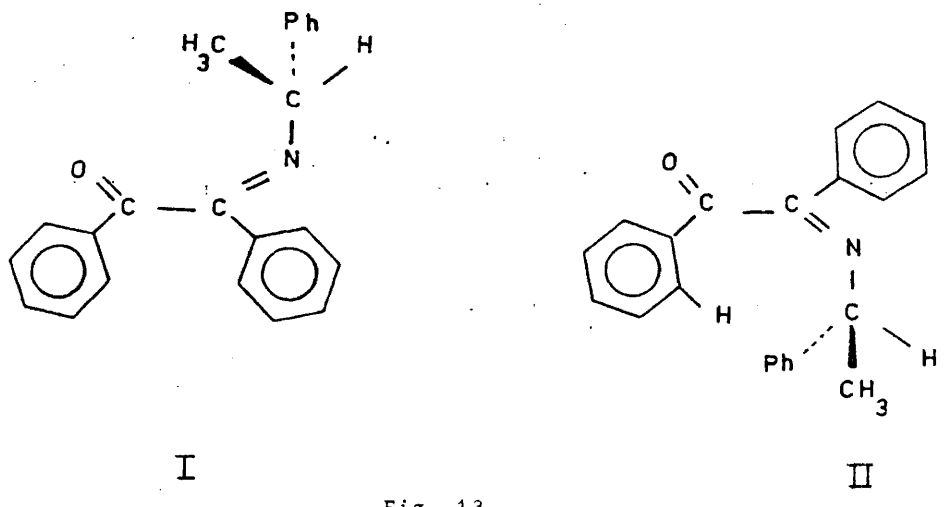


Fig. 13

Estos dos estados de transición planos, I y II, presentan diferentes orígenes de inestabilidad. En I la alineación de los dos fuertes dipolos C=O y C=N es la causa de la inestabilidad, mientras en II ésta procede de la interacción entre el resto unido al átomo de carbono imínico y el anillo aromático del resto benzoilo.

Evidentemente, el estado de transición I está sometido a factores de tipo polar, y, por tanto, si el proceso transcurriera a través de él, debería ser sensible al efecto de la polaridad del disolvente en que se estudie el proceso de mutarrotación y al efecto de los sustituyentes unidos al anillo aromático. Por el contrario un proceso a través del estado de transición II no debería ser sensible a efectos polares y sí se vería modificado por los cambios del resto unido al N imínico.

Si bien esta segunda posibilidad se está estudiando en una tesis doctoral en nuestro mismo grupo de trabajo, aún sin resultados concretos, de los resultados obtenidos en este trabajo, así como en otros ya publicados (24 y 26) pueden deducirse conclusiones que, aunque sujetas a posteriores puntualizaciones, permiten afirmar que el proceso transcurre, preferentemente, a través del estado de transición I.

A continuación realizamos un estudio del proceso considerando:

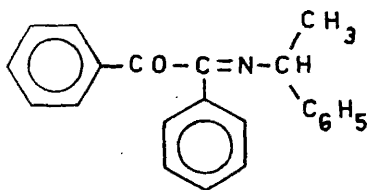
- 1.- Efecto de la polaridad del disolvente sobre la velocidad del proceso.
- 2.- Efecto de la sustitución en los anillos aromáticos sobre dicha velocidad.

4.1 Efecto de la polaridad del disolvente sobre la velocidad del proceso.

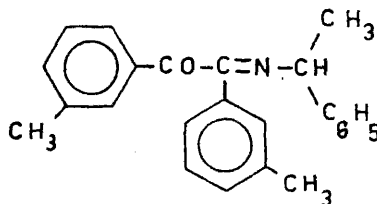
Este estudio, clásico en la determinación del mecanismo de reacciones concertadas y por etapas (27) se basa en la teoría de Hughes-Ingold que establece el hecho de que las especies polares se solvatan mejor en disolventes polares, siendo, por tanto, más estables éstos que en disolventes apolares.

Los datos de que se dispone hasta el momento se refieren a las iminas derivadas del bencilo y del *mm*-dimetilbencilo con 1-feniletilamina, y se recogen en la tabla 14.

TABLA 14



I



II

Disolvente	E_t	I	II
		$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1} (40^\circ\text{C})$	$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1} (40^\circ\text{C})$
Acetonitrilo	46,0	14,35	7,05
Acetona	42,2	11,52	6,34
Cloroformo	39,1	9,02	----
Acetato de Etilo	38,1	----	4,80
Benceno	34,5	6,16	----
Tolueno	33,7	4,09	4,28
Tetracloruro de C.	32,5	5,11	----

Los valores de $\log k_1$ en estos disolventes se correlacionan linealmente con los valores de E_t de Dimroth y Reichardt (28), parámetro empírico de la polaridad del disolvente basado en el solvatocronismo de un fenóxido de piridinio (figuras 14 y 15).

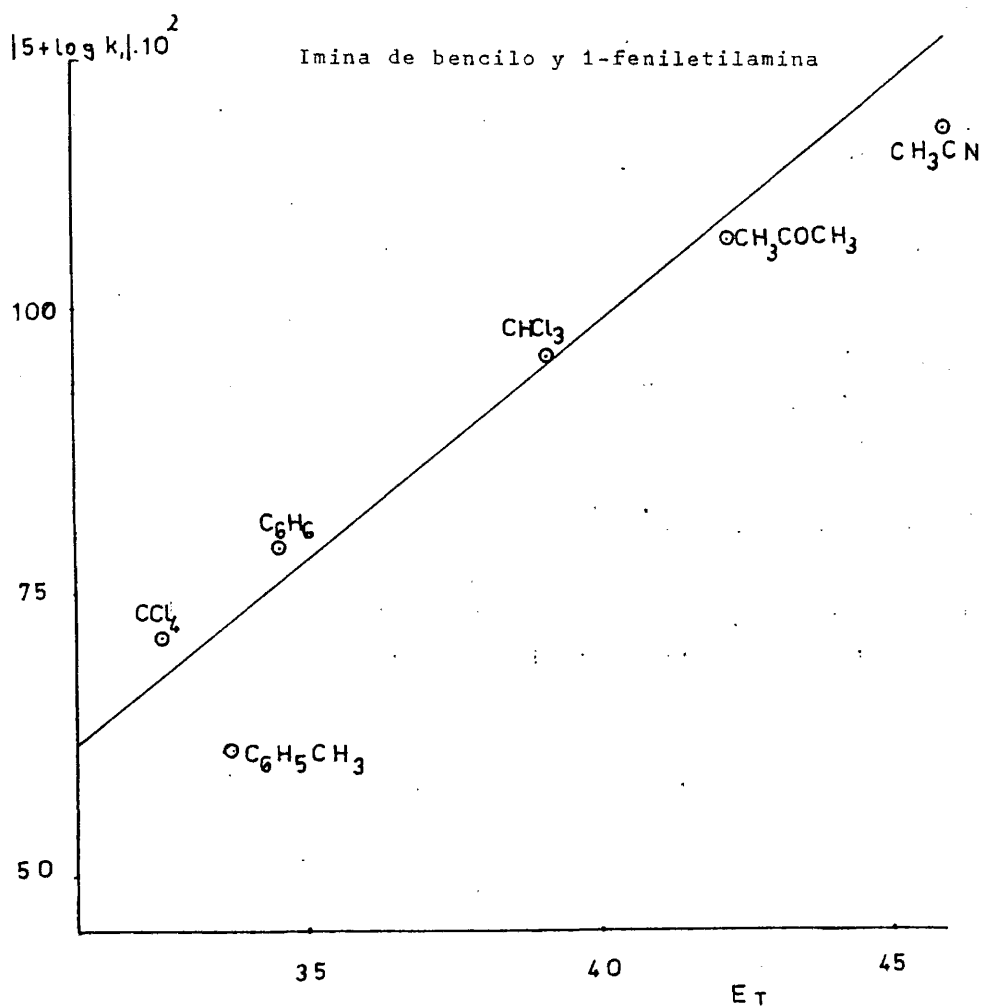


Fig. 14

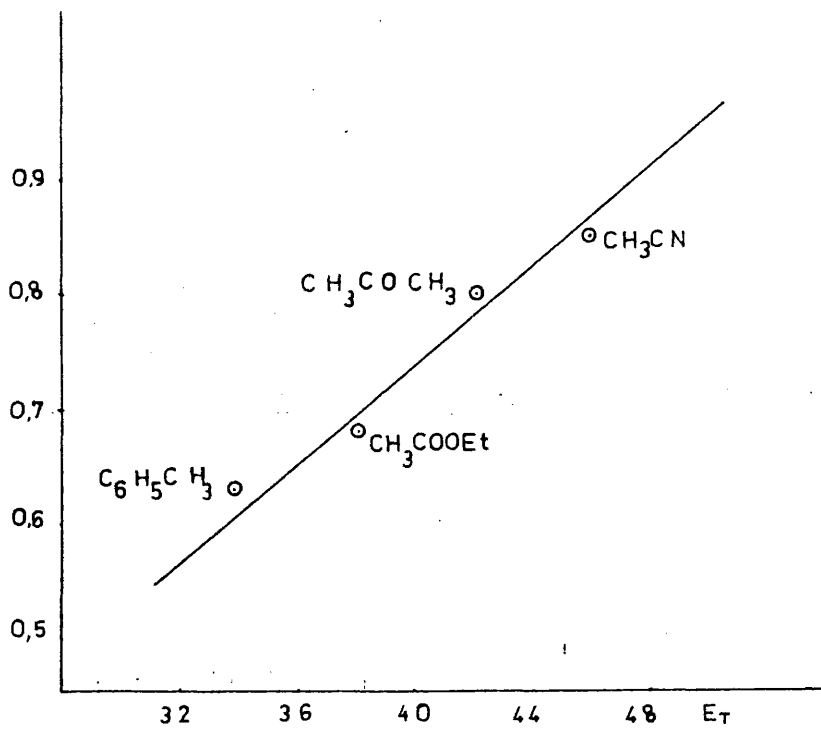
Imina de *m*-dimetilbencilo y 1-feniletilamina $5 + \log k_1$ 

Fig. 15

Los coeficientes de regresión obtenidos son de 0,95 para la imina I y de 0,98 para la II con valores de pendientes de 0,04 y 0,02 respectivamente. Los valores de k_{CH_3CN}/k_{CCl_4} son 2,81 (imina I) y 1,88 (imina II, calculado).

Estos valores sugieren una pequeña dependencia de la velocidad de

reacción con la polaridad del disolvente. En cualquier caso, dada la naturaleza del proceso y la estructura de los estados de transición postulados, no parece extraño que la influencia de la polaridad del medio no sea muy marcada.

En el caso, por ejemplo, de intermedios con auténtica separación de cargas, los valores de $k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{ciclohexano}}$ son del orden de 60.000- (26)(29). En nuestro caso, se trata más bien de un intermedio con separación de cargas "insinuadas", o, si se prefiere, con carácter parcialmente cargado (figura 16), por lo que son de esperar valores observables, pero pequeños, para este tipo de correlaciones.

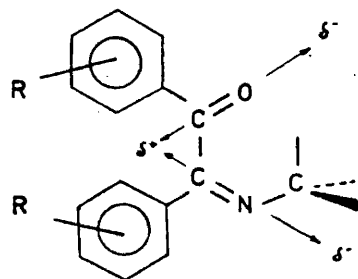


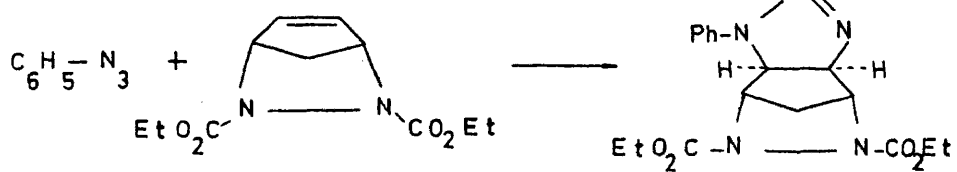
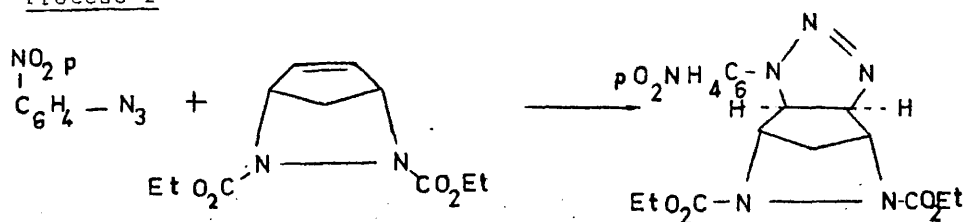
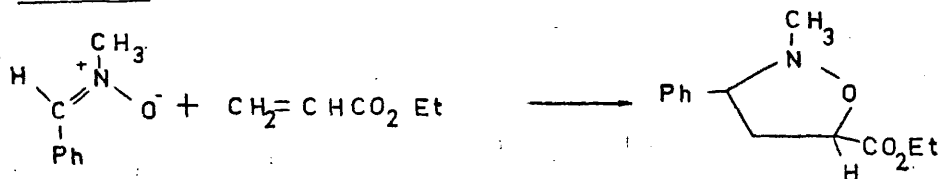
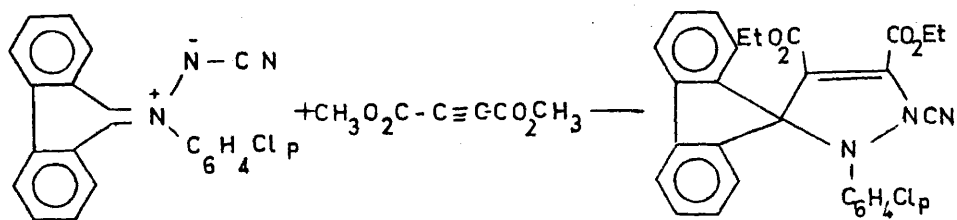
Fig. 16

Es de interés la comparación de los cocientes $k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{benceno}}$ obtenidos en estos casos, con los hallados por Huisgen y colaboradores en ciertas cicloadiciones 1,3 dipolares que a su vez las comparan con los momentos dipolares de los estados inicial y final (30)(31). (Tabla 15).

TABLA 15

<u>Proceso</u>	<u>μ inicial</u>	<u>μ final</u>	<u>$k\text{CH}_3\text{CN}/k\text{benceno}$</u>	<u>μ final - μ inicial</u>
1	1,56+3,09	3,46	0,78	-1,19
2	2,99+3,09	4,30	0,72	-1,78
3	1,76+3,55	2,48	0,38	-2,83
4	6,7 +0	5,18	0,35	-1,52

Los procesos a que se hace referencia se indican a continuación.

Proceso 1Proceso 2Proceso 3Proceso 4

Se puede observar como un valor de $k_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{kbenceno}}$ menor que la unidad está relacionado, en todos los casos con diferencias de momentos dipolares $\mu_F - \mu_I$ negativos. Este hecho, lógicamente, debe ser aplicable a cualquier tipo de procesos, independientemente del mecanismo a través del cual transcurran ya que depende sólo de las características de los estados inicial y final.

Aplicándolo a nuestros estudios tenemos para la imina I $k_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{kbenceno}} = 2,33$ mientras que para la II $k_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{kbenceno}}$ (calculada) = 1,65. Ello parece indicar que el momento dipolar de la especie final es superior al de la especie inicial.

Es de interés la comparación de los valores obtenidos para las iminas I y II. Cuando el anillo aromático del resto benzoilo no está sustituido, el momento dipolar de la especie final respecto a la inicial es mayor. Ello se traduce, lógicamente, en un cierto grado de impedimento al giro cuando hay un sustituyente en el anillo aromático. En este sentido, posteriores investigaciones con otros sustratos aromáticos arrojarán nuevos datos que creemos de interés.

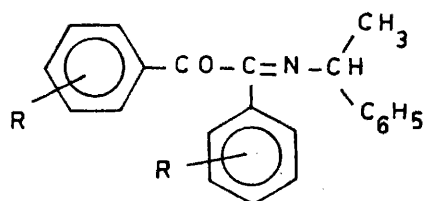
4.2 Efecto de los sustituyentes en los anillos aromáticos sobre la velocidad del proceso.

En general, en un proceso que implique los dos posibles estados de transición visualizados en la figura 11 parece lógico esperar que los sustituyentes que sean atractores de electrones, estabilicen, de alguna manera, un estado de transición de tipo "polar", mientras que los que sean donadores de electrones ejerzan efecto contrario.

En la tabla 16 recogemos los datos de que disponemos.

TABLA 16

Variación de la velocidad de mutarrotación con la naturaleza de los sustituyentes unidos al anillo aromático



<u>R</u>	<u>$k_1 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$ (Acetona 30°C)</u>
H	3,53
mNO ₂	6,64
mCl	3,71
mMe	2,46
pMeO	0,8

En efecto, la velocidad del proceso es máxima cuando el grupo sustituyente es NO₂ y desciende progresivamente al aumentar el carácter cesor de electrones del sustituyente hasta hacerse mínima para R=pMeO.

Por otra parte cuando se representan los valores de log k₁ frente a las constantes de Hammett de los sustituyentes se obtiene una recta

(coeficiente de regresión 0,984) de pendiente 0,6 (figura 17) indicativa de que el proceso está realmente favorecido por los grupos sustituyentes atrectores de electrones. Para el caso de la imina R=pMeO, la correlación se obtiene con la constante σ^+ , no con la σ , lo que sugiere la existencia de una interacción resonante directa con el centro de reacción, lo que a su vez exige que la conjugación de los grupos C=O y C=N con sus respectivos anillos no se altere sustancialmente en el estado de transición.

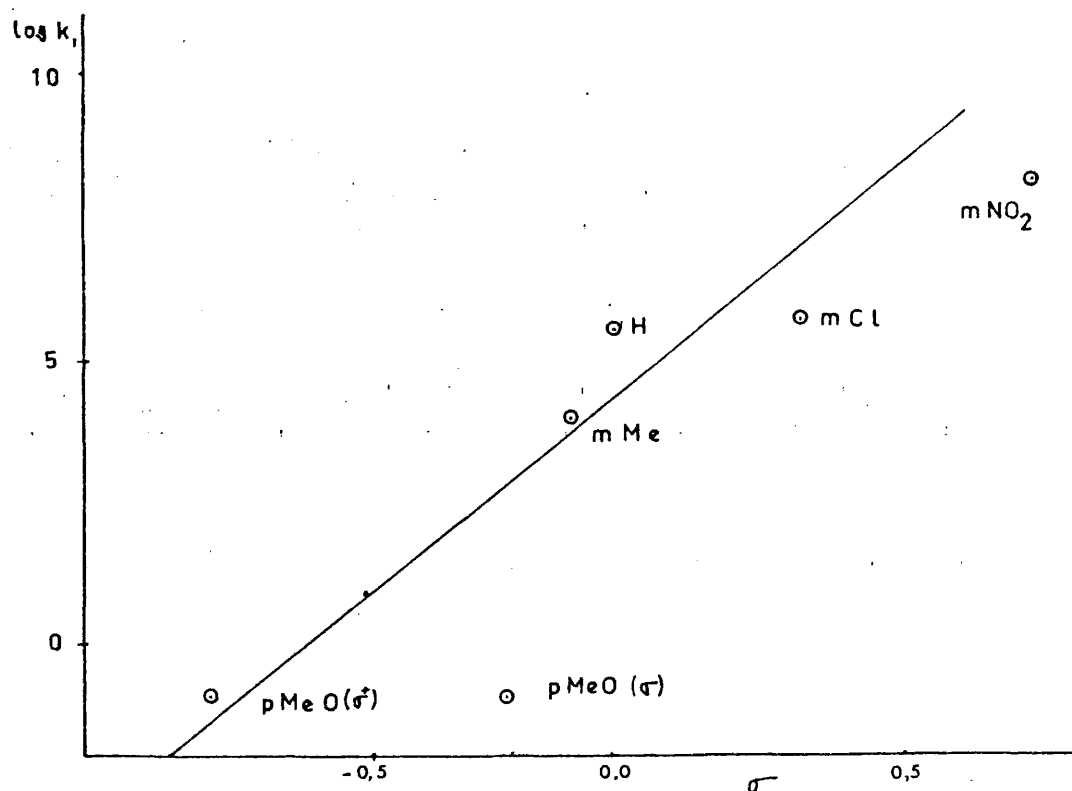


Fig. 17

4.3 Valores termodinámicos y de equilibrio.

La consideración de los valores recogidos en las tablas 8 a 13 - sobre parámetros de activación no permite llegar a ningún resultado razonable. Es muy probable que ello sea debido a que la estricta comparación de datos experimentales tomados a diferentes temperaturas se vea afectado por un error inherente a la propia variación del poder rotatorio con la temperatura que falsee los datos referibles al proceso de mutarrotación en sentido estricto.

BIBLIOGRAFIA (I)

- 1.- M.M. Sprung. Chem. Rev.,26,297(1940)
- 2.- R.W. Layer. Chem. Rev.,63,489(1963)
- 3.- S.Patai. The Chemistry of the C=N group. Interscience. (1970)
- 4.- P.A. Browne, M.M. Harris, R.Z. Mazengo, S. Singh. J.C.S.,C, 3990 (1971)
- 5.- M. Tychy. T. Letters, 2001 (1972)
- 6.- J.H. Brenster,R.T. Prudence. J. Am. Chem. Soc.,95, 1217 (1973)
- 7.- R.K. Hill, D.A. Cullison, J. Am. Chem. Soc.,95, 1229 (1973)
- 8.- L.A. Hulshof, M.A. McKerrey, H. Wynberg, J. Am. Chem. Soc.,96, 3906 (1974)
- 9.- H. Biltz, Ann.368, 224(1909)
- 10.- J.L. García Ruano, R. Pérez-Ossorio. An. Quim.,70, 617 (1974)
- 11.- P. Yates. J. Am. Chem. Soc.,74, 5376 (1952)
- 12.- E. Fraser, W. Patersoon, G.R. Proctor. J. Am. Chem. Soc.,5107 (1963)
- 13.- J. Correia. J. Org. Chem.,43, 3394(1978)
- 14.- I. Fonseca, S. García Blanco, Martínez Carrera. Comunicación privada.
- 15.- L.J. Bellamy. The Infrared Spectra of Complex Molecules. John Wiley and Sons. Inc. 1964
- 16.- J.L. García Ruano. R. Pérez-Ossorio. An. Quim.,71, 93 (1975)
- 17.- E. Meléndez, R. Pérez-Ossorio, V. Sánchez del Olmo. An. Quim. LXVI B, 87, Enero 1970
- 18.- R. Pérez-Ossorio, J.L. García Ruano, C. Pascual Rigau. Afinidad XXXV, (354)200(1978)

- 19.- J.L. García Ruano, R. Haro Ramos, C. Pascual, R. Pérez-Ossorio y J. Plumet, An. Quim. (en prensa).
- 20.- Agradecemos al Prof. E. Meléndez de la Universidad de Zaragoza la realización de estos ensayos de Análisis Térmico Diferencial.
- 21.- M. Abella, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo, An. Quim., LX B. 17, Enero 1964.
- 22.- E. Meléndez, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo, An. Quim. LXVI B, 87, Enero 1970.
- 23.- J.L. García Ruano y R. Pérez-Ossorio, An. Quim., 71, 93 (1975).
- 24.- J.L. García Ruano, R. Pérez-Ossorio y C. Sieiro, An. Quim., 74, 169 (1978).
- 25.- J. Zuloaga and P. Martínez, Z.Naturforsch., 33a, 1184 (1978).
K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc. Graw-Hill, London 1965, p. 19.
- 26.- J.L. García Ruano, M^a A. Henao, D. Molina, R. Pérez-Ossorio y J. Plumet, T. Letters (en prensa).
- 27.- R. Huisgen, Acc. Chem. Res., 10, 117 (1977).
- 28.- K. Dimrth, C. Reichardt, T. Siepman y F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem., 666, 1 (1963). Véase también: C. Reichardt, "Lösungsmittelleftekte in der Organischem Chemie" Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 29.- R. Huisgen y J. Plumet, T. Letters, 3975 (1978).
- 30.- R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm y H. Wagenhofer, Angew. Chem., 73, 170 (1961).
- 31.- R. Huisgen, L. Möbius, H. Stang, G. Szeimeis y J.M. Vernon, Chem. Ber., 100, 2494 (1967).
- 32.- G. Steiner y R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc., 95, 5056 (1973).

PARTE EXPERIMENTAL (I)

1.-MATERIALES Y METODOS

1.1 Procedimientos cromatográficos.

En la separación, aislamiento y purificación de algunos de los diversos productos por nosotros sintetizados se han utilizado técnicas cromatográficas. Las características de los materiales y aparatos utilizados son las siguientes:

Cromatografía en columna

-Adsorbente Silica gel 60. Korngröße=0,063 - 0,200 mm (70 - 230 mesh ASTM) Merck.

-Eluyentes Según se indica en cada caso.

Cromatografía en capa fina

-Adsorbente Gel de sílice G (tipo 60) Merck.

-Eluyente Se indicará en cada caso. Las placas se revelaron con yodo.

1.2 Espectros IR

Se han realizado en un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo 257, en pastilla de bromuro potásico. En cada caso se indican las bandas más características del espectro expresando el número de ondas del máximo en cm^{-1} .

1.3 Espectros de ^1H -RMN

Han sido realizados en un aparato Varian T-60A de 60 MHz. En cada caso se indican los desplazamientos en escala δppm , correspondientes a señales individuales resueltas, o el intervalo en que aparecen cuando se trata de multipletes complejos. Se indica también el número de pro-

tones, deducido por integración, la multiplicidad de la señal (s=singlete, d=doblete, t=tripleto, m=multiplote) y la asignación estructural. Como referencia interna se utilizó TMS.

1.4 Medidas de Mutarrotación

Se han efectuado en un polarímetro Perkin-Elmer modelo 141, contermoestatización de la célula polarimétrica, en la que se introducen las disoluciones de los compuestos.

1.5 Puntos de Fusión

Se han determinado con un aparato Buchi provisto de baño de silicón en tubo capilar. Los puntos de fusión indicados están sin corregir.

1.6 Espectros ^{13}C -RMN

Los espectros de ^{13}C -RMN de los bencilos se realizaron en un espectrómetro VARIAN XL-1000-15FT acoplado a un ordenador VARIAN 620/L con una memoria de 16K y fueron obtenidas a 25,2 MHz en la modalidad de pulsos y transformada de Fourier. Los espectros fueron obtenidos de disoluciones en CDCl_3 . Las condiciones instrumentales fueron : duración del pulso 45 $\mu\text{seg.}$, tiempo de adquisición : 0,8seg.

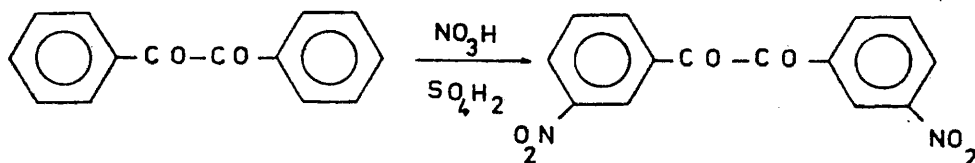
Los espectros de las iminas y de la diimina se realizaron en un aparato Bruker modelo WH90 en soluciones de CDCl_3 . Fueron obtenidos a 22,63 MHz en la modalidad de pulsos y transformada de Fourier. Las condiciones instrumentales fueron : duración del pulso 4 $\mu\text{seg.}$, número de pulsos entre 8000 y 10000.

2.-SINTESIS DE LOS COMPUESTOS 1-2DICARBONILICOS DE PARTIDA

Se ha realizado la síntesis de los siguientes compuestos 1-2dicarbo-
nilicos :

- 1.- mm^ldinitrobencilo
- 2.- pp^ldinitrobencilo
- 3.- pp^ldimetilbencilo
- 4.- pp^ldiclorobencilo
- 5.- mm^ldiclorobencilo
- 6.- mm^ldimetilbencilo

2.1 Síntesis de mm^ldinitrobencilo



El mm^ldinitrobencilo ha sido preparado por nitración directa del-
bencilo. Se han seguido dos métodos experimentales, ligeramente dife-
rentes, sobre los que se ha realizado alguna modificación, a fin de me-
jorar el rendimiento del proceso.

Método a (1)

En un matraz de tres bocas, de 250 cc.de capacidad, provisto de -
sistema de adición, agitación mecánica y refrigerante de reflujo, se -
adicionaron, muy lentamente, 16,4 cc.(25,0 g.,390 mmoles) de NO₃H (d=
1,52) sobre 12,0 g. (57,1 mmoles) de bencilo. Finalizada la adición se.

mantuvo la masa de reacción a ebullición durante cinco horas. Pasado - este tiempo se vertió ésta sobre hielo picado y, tras separar la capa acuosa, el producto amarillo formado se lavó varias veces con agua hirviendo para separar así el ácido m-nitrobenzoico formado como coproducto de la reacción.

La masa resultante del tratamiento con agua hirviendo está formada por una mezcla de mm'-, om'-, y oo'-dinitrobencilos. Aunque se ha descrito (4) el aislamiento del isómero mm' por cristalización de esta mezcla en acetona, (quedando los isómeros om'- y oo'- en las aguas de cristalización) seguida de otra cristalización en ácido acético, nosotros no conseguimos dicha separación por este método. Esta se realizó por cromatografía en columna de gel de sílice con benceno como eluyente. Se aislaron así, tras destilación de benceno y cristalización del residuo en tetracloruro de carbono, 1,50 g. (5 mmoles) de mm'-dinitrobencilo puro de punto de fusión de 132°C (lit² y ³ 128-129°C, lit⁴ - 132°C, lit⁵ 132-134°C)

Rendimiento : 9%

Método b (5)

En un matraz de tres bocas, de 250 cc. de capacidad, provisto de sistema de adición, refrigerante de reflujo, agitación mecánica y termómetro de baja temperatura, se adicionaron, a 0°C, 16,0 cc. de ácido nítrico fumante (d=1,5) sobre 12,0 g. (57,1 mmoles) de bencilo. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante tres horas. Transcurrido este tiempo la masa de reacción se vertió sobre una mezcla de agua y hielo. El sólido formado se separó por filtración y se lavó repetidas veces con agua hirviendo. La masa cristalina formada tras el lavado se -

recristalizó de acetona y, una vez filtrada y seca, se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando benceno como eluyente. El producto así aislado se recristalizó de CCl_4 hasta punto de fusión constante de 132°C .

Rendimiento : 6,95 g. (23,2mmoles) 40,9% (lit² 8%)

El m-dinitrobencilo se identificó por sus espectros de IR, RMN y microanálisis cuantitativo.

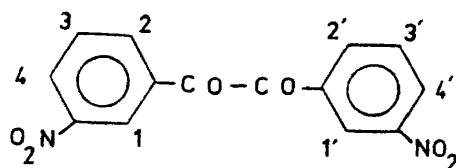
Microanálisis

	Hallado	Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$
%C	56,02	56,02
%H	2,69	2,68
%N	9,27	9,33

Espectro de IR

1675 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión $\text{C}=\text{O}$ en arilcetonas; 1545 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión antisimétrica del enlace $\text{N}-\text{O}$ en compuestos aromáticos; 1350 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión simétrica del enlace $\text{N}-\text{O}$ en nitrocompuestos aromáticos; $900, 840$ y 810 cm^{-1} (m.f.) bandas de flexión de $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano en compuestos aromáticos 1-3disustituídos.

Espectro de RMN (CDCl_3)

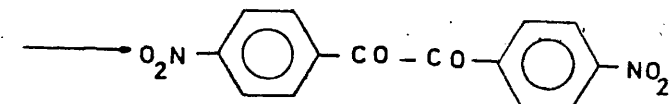
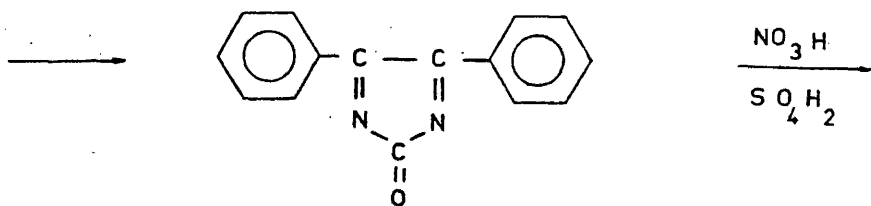
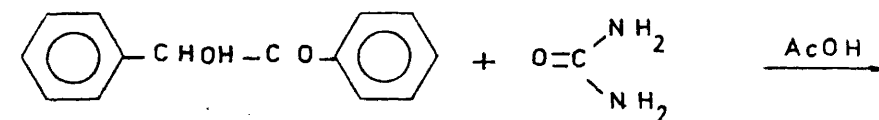


Hidrógeno	δ	Multiplicidad	J
1,1'	8,91	multiplete	-
2,4,2',4'	8,64	triplete desdoblado	-
3,3'	7,85	triplete	$J_{orto} = 6,6$

2.2 Síntesis de *pp'*-dinitrobencilo

Este compuesto se preparó según la siguiente secuencia de reacciones:

nes :



a) Síntesis de la Difenilglioxalona

En un matraz de 500 cc. de capacidad provisto de refrigerante de reflujo, se calentaron, durante seis horas, una mezcla de 50,0 g. (235 - mmoles), de benzoina comercial (Ferosa), 26,0 g. (0,43 mmoles) de urea y 200 cc. de ácido acético. El compuesto formado, que cristalizó al enfriar, se filtró y lavó sucesivamente con ácido acético, éter y agua

obteniéndose 34,3 g. de producto crudo, que fue empleado, sin ulterior purificación, en el paso siguiente del proceso.

Este compuesto descompone a 310°C antes de fundir.

b) Oxidación de la difenilglioxona

En un matraz de tres bocas de 250 cc. de capacidad provisto de sistema de adición, refrigerante de reflujo, agitación mecánica y termómetro de baja temperatura, se disolvieron 15,0 g. de difenilglioxalona en 95,1 cc. de ácido sulfúrico concentrado, enfriado a -5°C. A continuación se adicionaron lentamente, 33,3 cc. de ácido nítrico (d=1,5) manteniéndose, durante la adición, la temperatura por debajo de 0°C. La masa de reacción se dejó estar a temperatura ambiente durante tres días, al cabo de los cuales precipitó una masa sólida amarilla que se vertió sobre hielo. La pasta así formada se hirvió tres veces con agua y recristalizó de ácido acético hasta punto de fusión constante igual a 210°C (lit² y ⁶ 213°C, lit⁵ 209-212°C).

Rendimiento : 4,0g. (0,02 moles) 18% (lit² 8%)

El pp¹-dinitrobencilo se identificó por su microanálisis cuantitativo y sus espectros de IR y RMN.

Microanálisis

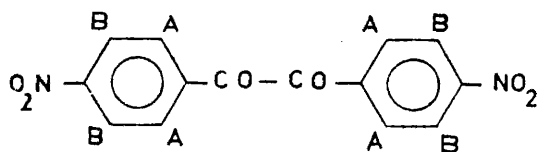
	Hallado	Calculado para
		$C_{14}H_8O_6N_2$
% C	56,04	56,00
% H	2,66	2,68
% N	9,40	9,33

Espectro de IR

1680 cm⁻¹ (m.f.) Vib. tensión C=O en arilcetonas; 1530 cm⁻¹ (m.f.) Vib.

tensión antisimétrica del enlace N-O en nitrocompuestos aromáticos; -
 1350 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión simétrica del enlace N-O en nitrocompues-
 tos aromáticos; 840 cm^{-1} (m.f.) flexión C-H fuera del plano en compues-
 tos aromáticos 1-4 disustituidos.

Espectro de RMN (CDCl_3)



Sistema A_2B_2

Protones A : $\delta = 8,24$

$J = 7,7$ c.p.s.

Protones B : $\delta = 8,50$

2.3 Síntesis de los restantes compuestos 1-2dicarbonílicos.

La síntesis de los compuestos 1-2dicarbonílicos se realizó si-
 guiendo el método general que a continuación se indica :

a) Síntesis de las benzoínas (7)

En un matraz de 250 cc. de capacidad provisto de refrigerante de-
 reflujo se hicieron reaccionar, durante cuatro horas, el aldehído cor-
 respondiente y cianuro potásico (relación molar 5:1) en 100 cc. de eta-
 nol a ebullición. Enfriada la masa de reacción, se extrajo sucesivamen-
 te con benceno, solución de bisulfito sódico al 20% y agua, dejando se-
 car la fase orgánica sobre sulfato magnésico. Una vez eliminado el de-
 secante por filtración, se obtuvo la benzoína como una masa aceitosa -

que en todos los casos recristalizó de etanol.

Las constantes físicas de estas benzoinas, rendimientos de los procesos, datos espectroscópicos (IR) y microanálisis cuantitativo se recogen en la tabla 17.

b) Oxidación de las benzoinas

En un matraz de 250 cc. de capacidad provisto de refrigerante de reflujo se hizo reaccionar la benzoina correspondiente con NO_3NH_4 (relación molar 10:4) en ácido acético glacial. Se mantuvo la temperatura de reflujo durante cuatro horas y, tras enfriar la masa de reacción, se aisló el compuesto dicarbonílico correspondiente como una masa aceitosa que, en todos los casos, recristalizó de etanol y metanol indistintamente.

Las constantes físicas de estos compuestos, rendimiento de los procesos de síntesis, microanálisis cuantitativo y valores $\nu(\text{CO})$ del espectro IR se recogen en la tabla 18 y los espectros de RMN en la tabla 19.

TÁBLA 17


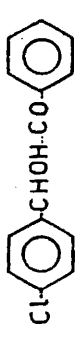
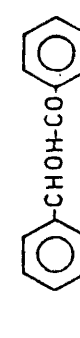

Compuesto	Rendto.	Rendto. lit:	P. F.	ν_{CO} cm^{-1}	Microanálisis Cuantitativo	
					Hallado	Calculado
B-3 	87%	lit ⁵ 75%	92°C	1670	%C : 80,00 %H : 6,62	%C : 80,00 %H : 6,66
B-4 	83%	lit ⁵ 85%	185°C	1675	%C : 59,40 %H : 3,51 %Cl: 24,85	%C : 59,78 %H : 3,55 %Cl: 25,26
B-5 	71,4%	-	-	1670	%C : 59,91 %H : 3,70 %Cl: 24,80	%C : 59,48 %H : 3,55 %Cl: 25,26
B-6 	77%	-	98°C	1660	%C : 80,64 %H : 5,76	%C : 80,64 %H : 5,92

TABLA 18

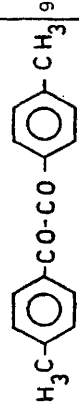
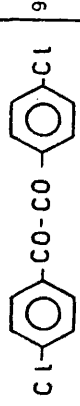
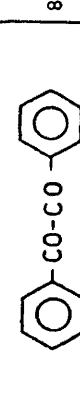
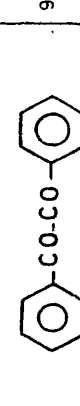
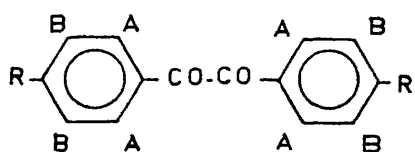
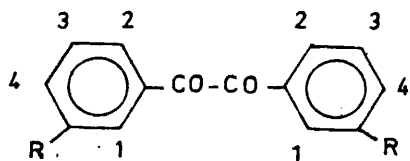
Compuesto	Rendto	Rendto lit.	P.F.	P.F.°C lit.	IR vCOcm ⁻¹	Microanálisis Cuant.	
						Hallado	Calculado
3 	98,5%	lit ² 20%	104°C	lit ² 103 lit ⁵ 103-5 lit ⁹ 104-5	1655-70 (f.)	%C : 80,38 %H : 6,10	%C : 80,67 %H : 5,88
4 	99,2%	lit ² 27%	196°C	lit ² 195-6 lit ⁵ 194-6	1660 (f.)	%C : 60,20 %H : 2,85 %Cl : 25,45	%C : 60,21 %H : 2,86 %Cl : 25,44
5 	88,0%	-	116-90	-	1670 (f.)	%C : 60,33 %H : 3,19 %Cl : 25,45	%C : 60,21 %H : 2,86 %Cl : 25,44
6 	97,6%	-	98°C	-	1665 (f.)	%C : 80,64 %H : 5,76	%C : 80,67 %H : 5,88

TABLA 19

Espectros RMN de los bencilos disustituídos.

Sistemas A_2B_2

N°	R	δ_R	δ_A	δ_B	J
3	CH_3	2,48	7,18	7,77	-
4	Cl	-	7,54	8,00	7,22



N°	R	Protones	δ	Multiplicidad
5	Cl	1,2,3,4	8,10-7,35	multiplete
6	CH_3	CH_3	2,37	singlete
		1,2	7,80-7,60	multiplete
		3,4	7,43-7,20	multiplete

3.-SINTESIS DE LAS MONOIMINAS DE LOS COMPUESTOS 1-2DICARBONILICOS

El método seguido para la síntesis de estos compuestos fué siempre el mismo, ya descrito en la bibliografía (10 y 11) variando sólo, y según los casos, la concentración de los reactivos iniciales.

El método genérico de síntesis se describe a continuación :

En un matraz de 250 cc. de capacidad provisto de un aparato separador "Dean Stark" y refrigerante de reflujo se hicieron reaccionar cantidades equimoleculares de los compuestos 1-2dicarbonílicos anteriormente sintetizados y de (-)-1-feniletilamina, en tolueno como disolvente y en presencia de un catalizador formado por el complejo $ZnCl_2$ -1-feniletilamina (10 y 11). La reacción se interrumpe cuando se ha separado la cantidad teórica de agua.

Tras filtrar el catalizador y eliminar el disolvente, se recristalizó el crudo de reacción en etanol o metanol.

A continuación se dan a conocer las variantes de cada síntesis y los datos físicos de cada imina.

3.1 Imina del mm¹-dinitrobencilo y (-)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 2,68 g. (0,01 moles) de mm¹-dinitrobencilo con 1,21 g. (0,01 moles) de (-)-1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno, durante veinte horas. Eliminado el disolvente, el crudo de reacción se cromatografió en columna de gel de sílice, con benceno como eluyente.

El rendimiento del proceso fué del 25 %.

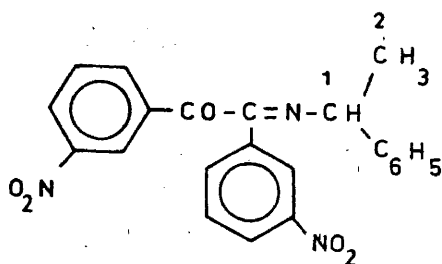
Punto de Fusión : 88-89°C

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$C_{22}H_{17}N_3O_5$
%C	66,09	65,50
%H	4,32	4,21
%N	10,63	10,42

Espectro de IR

1675 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C=O en cetonas α - β no saturadas; 1625 cm^{-1} Vib. tensión C=N en iminas conjugadas

Espectro de RMN(CDCl₃)

Protones	δ	Multiplicidad	J
1	4,60	cuadruplete	5,56
2	1,57	doblete	5,56

No se describen, para ninguna de las iminas las constantes magnéticas de los protones aromáticos.

3.2 Monoimina del pp¹-dinitrobencilo y (-)1-feniletilamina.

La reacción, a temperatura ambiente, fué espontanea y enérgica no lograndose aislar la imina deseada.

3.3 Monoimina del pp¹-dimetilbencilo y 1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 2,38 g. (0,1 moles) de pp¹-dimetilbencilo - con 1,21 g. (0,1 moles) de (-)1-feniletilamina en 100 cc. de tolueno - durante siete horas. El espectro de IR del crudo de reacción (aceite - muy viscoso), indicaba la presencia del grupo imino, no lográndose la cristalización del producto.

En idénticas condiciones a las descritas se hicieron reaccionar - el pp¹-dimetilbencilo y (+)1-feniletilamina y, tampoco en este caso, a pesar de que el IR era coincidente con el anterior, se logró la cristalización de la imina.

Al unir fracciones de ambas síntesis cristalizó la imina racémica que se identificó por sus espectros de IR, RMN y microanálisis cuantitativo.

Para confirmar este hecho se hicieron reaccionar, en condiciones idénticas a las descritas, el pp¹-dimetilbencilo y (±)1-feniletilamina, obteniéndose la imina racémica que se recrystalizó en etanol.

El rendimiento del proceso fué del 63%.

Punto de Fusión : 83°C

En las aguas madres de cristalización se obtuvieron 0,9 g. de la diimina del pp¹-dimetilbencilo y (±)1-feniletilamina.

Punto de Fusión : 146°C

Los espectros de IR, RMN y microanálisis de ambos compuestos se - indican a continuación :

Monoimina de pp'-dimetilbencilo y (±)1-feniletilamina.

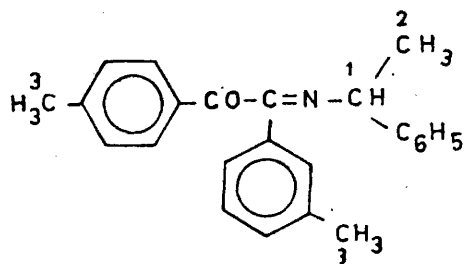
Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para C ₂₄ H ₂₃ NO
%C	84,15	84,42
%H	6,63	6,79
%N	4,10	4,02

Espectro de IR

1675 cm⁻¹ (m.f.) Vib. tensión C=O en cetonas α-β no saturadas; 1620 cm⁻¹ (m.) Vib. tensión C=N en iminas conjugadas; 1210 cm⁻¹ (f.) Vib. tensión C-N.

Espectro de RMN (CDCl₃)



Protones	δ	Multiplicidad	J
1	4,50	cuadruplete	6,00
2	1,45	doblete	6,00
3	2,26 y 2,32	singletes	-

Se realizó un estudio por análisis térmico diferencial (ATD) de la imina procedente de la (-)1-feniletilamina, cuyo resultado se descri

be en otro apartado de esta memoria, que explica la imposibilidad de tener esta imina en estado cristalino.

Diimina de pp-dimetilbencilo y (±)1-feniletilamina.

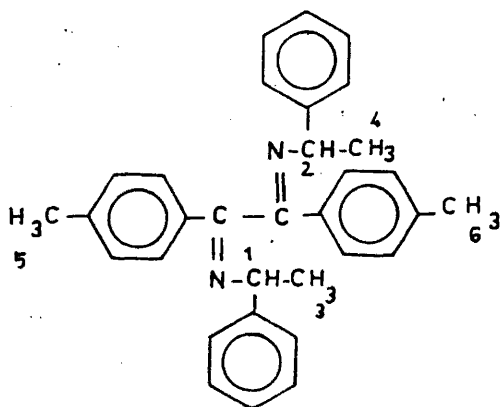
Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{32}H_{32}N_2$
%C	86,46	86,44
%N	6,35	6,30
%H	7,24	7,25

Espectro de IR

1610 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} (m.) dos bandas de Vib.tensión C=N en iminas conjugadas; 1210 cm^{-1} (m.) Vib. tensión C-N.

Espectro de RMN



<u>Protones</u>	<u>δ</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>J</u>
1	4,5	cuadruplete	6,00
2	4,1	cuadruplete	6,00
3	1,3	doblete	6,00
4	1	doblete	6,00
5	2,3	singlete	-
6	2,2	singlete	-
Aromáticos	6,6-7,8		

La asignación de señales a los diferentes protones se ha realizado con ayuda del espectro de ^{13}C de este compuesto descrito en otra parte de esta memoria.

3.4 Monoimina del pp-diclorobencilo y 1-feniletilamina.

La reacción se hizo utilizando las mismas concentraciones que en el caso de la imina del pp-dimetilbencilo (2-3) siendo el tiempo de reacción de ocho horas.

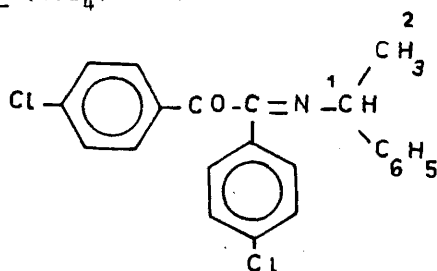
Igual que en el caso anterior, se logró la cristalización de la imina racémica, de punto de fusión de 83°C con un rendimiento del 90%, no cristalizando las iminas (-) y (+). Un estudio de Análisis Térmico-Diferencial de las mismas se describe en otro lugar de esta memoria.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$
%C	68,87	69,10
%H	4,48	4,45
%N	3,85	3,66
%Cl	18,58	18,50

Espectro de IR

1675 cm^{-1} (m.f.) Tensión C=O en cetonas α - β no saturadas; 1615 cm^{-1} -
Tensión C=N en iminas conjugadas.

Espectro de RMN (CCl_4)

<u>Protones</u>	<u>δ</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>J</u>
1	4,66	cuadruplete	6,40
2	1,65	doblete	6,40

3.5 Monoimina del mm'diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 2,79 g. (0,1 moles) de mm'diclorobencilo -
con 1,21 g. (0,1 moles) de (-)1-feniletilamina en 100cc. de tolueno du-
rante veintidós horas en presencia del catalizador usual.

El compuesto cristalino tiene un punto de fusión de 64-66°C.

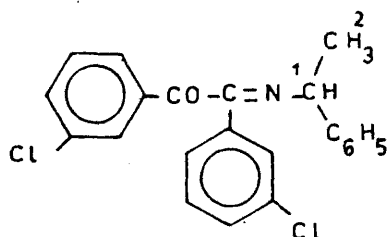
Rendimiento : 90%

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{22}H_{17}NO$
%C	69,06	69,10
%H	4,66	4,45
%N	3,60	3,66
%Cl	18,52	18,50

Espectro de IR

1675 cm^{-1} (m.f.) Vib.tensión C=O en arilcetonas α - β no saturadas; 1620 cm^{-1} (m.) tensión C=N en iminas conjugadas.

Espectro de RMN (CCl_4)

<u>Protones</u>	<u>δ</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>J</u>
1	4,48	cuadruplete	6,00
2	1,55	doblete	6,00

3.6 Monoimina del mm²-dimetilbencilo y (-)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 2,38 g. (0,01 moles) de mm²-dimetilbencilo- con 1,21 g. (0,01 moles) de (-)-1-feniletilamina en 150cc. de tolueno - durante veinte horas, en presencia del catalizador usual.

El compuesto cristalino tiene un punto de fusión de 80°C.

Rendimiento del proceso : 95%

Cuando se realizó la síntesis de este compuesto con amina racémica se obtuvo la correspondiente imina de punto de fusión 99°C.

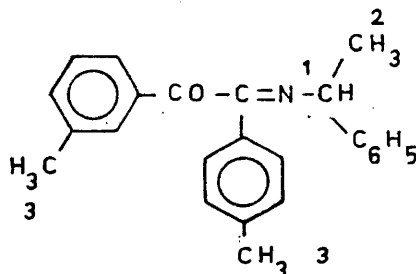
Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{24}H_{17}NO$
%C	84,56	84,42
%H	6,86	6,79
%N	4,31	4,10

Espectro de IR

1670 cm^{-1} (m.f.) Vib.tensión CO en arilcetonas α - β no saturadas; 1620 cm^{-1} (f.) Tensión de C=N en iminas conjugadas.

Espectro de RMN (CCl_4)



<u>Protones</u>	<u>δ</u>	<u>Multiplicidad</u>	<u>J</u>
1	4,55	cuadruplete	5,55
2	1,47	doblete	5,55
3	2,27 y 2,36	singlete	-

4.-OBTENCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CORRESPONDIENTES A LOS PROCESOS DE MUTARROTACION

4.1 Obtención de las curvas de mutarrotación.

La variación del poder rotatorio de las iminas estudiadas, con el tiempo, fué obtenida, como mínimo a dos longitudes de onda, empleando siempre células de 1dm de longitud. Las medidas fueron realizadas en un aparato modelo Perkin-Elmer 141 acoplado a un termostato que permite la medida con un error en la temperatura de la muestra de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

La concentración empleada fué escogida de manera que permitiese la medida en un intervalo de poderes rotatorios lo más amplio posible. El tiempo transcurrido entre la disolución de la muestra y la primera medida polarimétrica no fué nunca superior a 2,5 minutos.

Los valores medidos experimentalmente para cada imina en diferentes disolventes, temperaturas y longitudes de onda se recogen en las tablas 20 a 41.

Por otra parte curvas típicas de mutarrotación, las expresadas numéricamente en las tablas 31, 34, 36, y 39 correspondientes a los procesos de mutarrotación de la imina de mm^1 dimetilbencilo y 1-feniletilamina en diversos disolventes, a la temperatura de 40°C , y para $\lambda=578$, se dan en la figura 18.

TABLA 20

Imina de mm²dinitrobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 30°C

Concentración : 0,0300 g /cc

<u>Tiempo (min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>
3	86,33	100,33
5	85,66	99,66
10	84,33	97,66
15	83,00	96,33
20	82,00	95,33
25	80,33	93,66
30	79,00	92,33
35	77,66	91,00
40	77,33	90,00
45	76,66	89,00
50	75,66	88,33
60	74,33	86,66
75	73,00	85,33
90	72,00	84,00
105	71,00	83,33
120	70,33	82,00
150	69,00	80,66
180	68,33	79,33
210	68,33	79,00

TABLA 21

Imina de mm-dinitrobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0050 g/dc

<u>Tiempo (min)</u>	<u>- α 578</u>	<u>- α 546</u>
4	85,00	98,60
6	83,20	96,60
8	81,80	94,80
10	80,20	93,20
12	78,80	91,80
14	77,80	90,60
16	77,00	89,60
18	76,00	88,40
20	75,20	87,40
25	73,80	85,60
30	72,40	84,20
35	71,60	83,20
40	70,80	82,60
45	70,40	82,00
50	70,20	81,80
55	70,00	81,40
60	69,80	81,20

TABLA 22

Imina de mm-dinitrobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0100 g/cc

<u>Tiempo</u> (min)	<u>α</u> 578	<u>α</u> 546
4	52,00	60,00
6	49,70	57,70
8	48,00	55,70
10	46,90	54,40
12	46,00	53,50
14	45,50	52,90
16	45,00	52,40
18	44,80	52,10
20	44,60	51,90
22	44,50	51,80
24	44,40	51,70

TABLA 23

Imina de mm²diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disólvente : Acetona

Temperatura : 30°C

Concentración : 0,005 g/cc

<u>Tiempo(min)</u>	<u>α 578</u>	<u>Tiempo</u>	<u>α 436</u>
3	71,80	4	122,6
6	71,40	7	121,6
10	71,00	11	120,8
15	70,40	16	119,8
20	69,80	21	118,6
25	69,20	26	117,6
30	68,80	31	116,8
35	68,20	36	115,8
40	67,80	41	114,8
50	67,20	51,	113,6
60	66,60	61	112,4
75	65,80	76	111,2
90	65,20	91	110,0
105	64,60	106	109,2
120	64,20	121	108,2
135	63,80	136	107,2
150	63,40	151	106,6
165	63,20	166	106,4
180	63,00	181	105,8

TABLA 24

Imina de mm⁴diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0099 g/cc

<u>Tiempo (min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>
6	76,56	87,77
11	74,54	85,55
16	72,92	83,73
20	71,91	82,62
24	71,11	81,71
28	70,40	81,01
32	69,79	80,20
37	69,29	79,69
41	68,98	79,29
45	68,78	78,98
50	68,48	78,68
55	68,28	78,48
60	68,08	78,38
65	67,97	78,28
70	67,87	78,18

TABLA 25Imina de mm¹diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.Disolvente : AcetonaTemperatura : 50°CConcentración : 0,0100 g/cc

<u>Tiempo(min)</u>	<u>α</u> 578	<u>α</u> 546
3	68,8	76,8
5	66,4	76,0
7	65,1	74,3
10	63,5	72,4
12	62,3	71,3
15	61,7	70,5
20	60,9	69,6
25	60,4	69,3
30	60,2	69,1
35	60,1	69,0

TABLA 26

Imina de mm¹diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Tolueno

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0100 g/cc

<u>Tiempo(min)</u>	<u>α⁵⁷⁸</u>	<u>Tiempo</u>	<u>α⁴³⁶</u>
6	107,5	7	122,5
10	105,4	11	120,3
13	104,6	14	119,0
15	103,8	16	118,4
17	103,4	18	117,7
19	102,7	20	117,1
21	102,3	22	116,6
23	101,8	24	116,2
25	101,5	26	115,8
27	101,3	28	115,4
29	101,0	30	115,1
34	100,4	35	114,5
39	99,8	40	114,1
44	99,6	45	113,6
49	99,4	50	113,4
54	99,2	55	113,1
59	99,1	60	113,0
64	99,0	65	112,9
69	98,8	70	112,8

TABLA 27

Imina de mm¹-diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Tolueno

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0101 g/cc

<u>Tiempo(min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
5	99,55	106,23	140,99
10	89,50	101,58	135,04
15	88,11	100,09	133,86
20	87,22	99,40	133,06
25	87,02	99,20	132,57
30	86,83	99,00	132,37

TABLA 28

Imina de mm¹diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetato de Etilo

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0099 g/cc

<u>Tiempo (min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>Tiempo</u>	<u>α 436</u>
5	91,21	104,64	7	155,55
10	88,99	102,12	12	151,71
15	87,27	100,20	17	148,58
20	85,96	98,58	22	146,06
25	84,84	97,37	27	144,04
30	83,94	96,36	32	142,42
35	83,23	95,65	37	141,21
40	82,82	95,05	42	140,30
45	82,42	94,54	47	139,49
50	82,02	94,14	52	138,88
55	81,71	93,93	57	138,38
60	81,61	93,73	62	138,18
65	81,41	93,53	67	137,97
70	81,31	93,43	72	137,57
75	81,21	93,23	77	137,37
			82	137,17

TABLA 29

Imina de mm⁺diclorobencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetato de Etilo

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0100 g/cc

<u>Tiempo</u> (min)	<u>α</u> 578	<u>α</u> 546	<u>Tiempo</u>	<u>α</u> 436
5	88,10	100,6	5	146,3
7	86,30	98,40	7	145,8
10	83,90	96,00	10	142,0
12	83,40	95,20	12	139,4
15	81,70	93,80	15	138,5
20	80,60	92,60	17	136,4
25	80,10	92,00	22	134,8
30	79,80	91,70	27	134,1
35	79,70	91,60	32	133,7
40	79,60	91,50	37	133,6
45	79,50	91,50	42	133,5

TABLA 30

Imina de mm²-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 30°C

Concentración : 0,0251 g/cc

<u>Tiempo (min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>
3	63,22	73,06
6	63,02	72,78
10	62,66	72,39
15	62,35	71,95
20	61,99	71,55
25	61,63	71,15
30	61,31	70,79
45	60,39	69,72
60	59,68	68,92
75	59,12	68,20
90	58,64	67,68
105	58,28	67,25
120	58,00	66,93
140	57,68	66,57
150	57,56	66,41
165	57,37	66,25
180	57,25	66,05
195	57,13	65,89
210	56,97	65,77
225	56,93	65,69
240	56,81	65,53
255	56,69	65,45
270	56,65	65,41

TABLA 31

Imina de mm²-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 40 °C

Concentración : 0,0252 g/cc

<u>Tiempo(min)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
3	61,26	70,63	105,5
5	60,87	70,19	104,9
8	60,39	69,60	103,9
12	59,84	69,00	102,8
15	59,48	68,53	102,0
20	58,88	67,89	100,9
25	58,37	67,30	99,92
30	57,97	66,78	99,04
35	57,65	66,38	98,25
40	57,26	65,99	97,61
45	56,98	65,67	97,06
50	56,74	65,39	96,54
55	56,46	65,11	96,07
60	56,30	64,92	95,63
65	56,11	64,68	95,31
70	55,99	64,36	95,03
75	55,91	64,32	94,84
80	55,83	64,28	94,64
85	55,67	64,20	94,40
90	55,59	64,12	94,28
95	55,55	64,04	94,20
100	55,51	64,00	94,12

TABLA 32

Imina de mm⁴dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetona

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0251 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
3	69,36	102,4
5	68,20	100,8
7	67,33	99,24
9	66,37	97,92
11	65,65	96,69
13	65,05	95,77
15	64,62	95,01
20	63,70	93,54
25	63,18	92,54
30	62,78	91,95
35	62,58	91,55
40	62,39	91,29
45	62,27	91,11
50	62,23	90,95
55	62,11	90,79

TABLA 33

Imina de m-m-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Tolueno

Temperatura : 30°C

Concentración : 0,0246 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 546</u>
5	114,9	12	131,0
11	114,6	16	130,7
24	113,8	25	130,1
27	113,5	28	129,9
30	113,4	31	129,7
33	113,2	34	129,6
36	113,1	37	129,4
39	113,0	40	129,3
42	112,8	43	129,2
45	112,7	47	128,9
50	112,5	52	128,7
55	112,3	57	128,5
60	112,1	62	128,3
65	111,9	67	128,1
70	111,8	72	127,9
85	111,3	87	127,4
90	111,2	92	127,2
105	110,8	107	126,7
120	110,4	122	126,3
135	110,1	137	125,9
150	109,7	152	125,5
165	109,4	167	125,1
180	109,2	182	124,9
195	108,9	197	124,6

TABLA 34

Imina de mm²dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Tolueno

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0253 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>
4	106,9	122,3
8	106,1	121,4
12	105,5	120,5
16	104,9	120,1
20	104,4	119,4
25	103,7	118,8
30	103,0	117,8
36	102,4	117,3
40	102,1	116,9
45	101,9	116,6
50	101,6	116,3
55	101,3	116,0
60	101,1	115,8
65	101,0	115,7
70	100,9	115,5
75	100,9	115,4
80	100,6	115,2
90	100,4	115,0

TABLA 35

Imina de mmldimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Tolueno

Temperatura : 60°C

Concentración : 0,0252 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 436</u>
3	100,1	160,7
6	96,82	155,6
8	95,87	153,9
11	95,11	152,9
13	94,84	152,5
15	94,76	152,4
18	94,72	152,2
20	94,68	152,2
25	94,60	152,1

TABLA 36

Imina de mm-dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetato de Etilo

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0222 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
4	97,29	112,2	170,4
8	96,44	111,4	168,9
12	96,03	110,5	167,4
16	95,40	109,7	166,1
20	94,72	109,0	164,8
25	94,14	108,3	163,5
30	93,60	107,5	162,3
35	93,15	107,1	161,3
40	92,74	106,7	160,5
45	92,34	106,2	159,7
50	92,02	105,9	159,0
55	91,75	105,6	158,5
60	91,48	105,3	158,0
65	91,26	105,0	157,6
70	91,12	104,9	157,2
75	90,94	104,7	157,0
80	90,85	104,6	156,7
85	90,76	104,5	156,5
95	90,63	104,3	156,2

TABLA 37

Imina de mm²-dimetilbencilo y (-)-1-feniletilamina.

Disolvente : Acetato de Etilo

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0251 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>- α 546</u>
3	57,21
6	59,08
9	60,35
12	61,55
15	62,27
20	63,18
25	63,78
30	64,14
35	64,34
40	64,54
45	64,62
50	64,66
60	64,70

TABLA 38

Imina de α -dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetato de Etilo

Temperatura : 60°C

Concentración : 0,0251 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
3	63,05	74,28	116,3
5	60,51	71,62	112,5
7	59,08	70,11	110,4
9	58,33	69,32	109,1
11	57,89	68,88	108,4
13	57,69	68,65	108,1
15	57,57	68,49	107,9
20	57,46	68,37	107,7

TABLA 39

Imina de mm²dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetonitrilo

Temperatura : 40°C

Concentración : 0,0252 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 436</u>
3	45,47	52,89
8	45,15	52,10
12	44,56	51,50
16	44,08	50,91
20	43,57	50,39
25	43,05	49,72
30	42,61	49,28
35	42,18	48,80
40	41,86	48,41
45	41,58	48,05
50	41,23	47,77
55	41,03	47,46
60	40,83	47,22
65	40,63	47,02
70	40,43	46,86
75	40,31	46,66
80	40,23	46,58
85	40,15	46,46
90	40,00	46,34
95	39,88	46,23
100	39,84	46,11
105	39,80	46,07

TABLA 40

Imina de mm¹dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetonitrilo

Temperatura : 50°C

Concentración : 0,0253 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 436</u>
6	44,38	72,64
9	43,39	70,35
12	42,09	68,97
15	41,18	67,78
20	39,88	66,20
25	39,13	65,09
30	38,69	64,22
35	38,33	63,75
40	38,02	63,08
45	37,86	62,84
50	37,62	62,41
55	37,39	62,17
60	36,64	61,85
65	36,56	61,46
70	36,48	61,34

TABLA 41

Imina de mm²dimetilbencilo y (-)1-feniletilamina.

Disolvente : Acetonitrilo

Temperatura : 60°C

Concentración : 0,0253 g/cc

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>	<u>α 546</u>	<u>α 436</u>
2	43,84	50,79	74,92
4	41,78	48,13	70,71
6	40,03	46,23	67,69
8	38,80	44,92	65,79
10	38,13	44,04	64,48
12	37,69	43,65	63,80
14	37,46	43,37	63,37
16	37,30	43,25	63,13
20	37,10	42,97	62,69
25	37,06	42,93	62,61

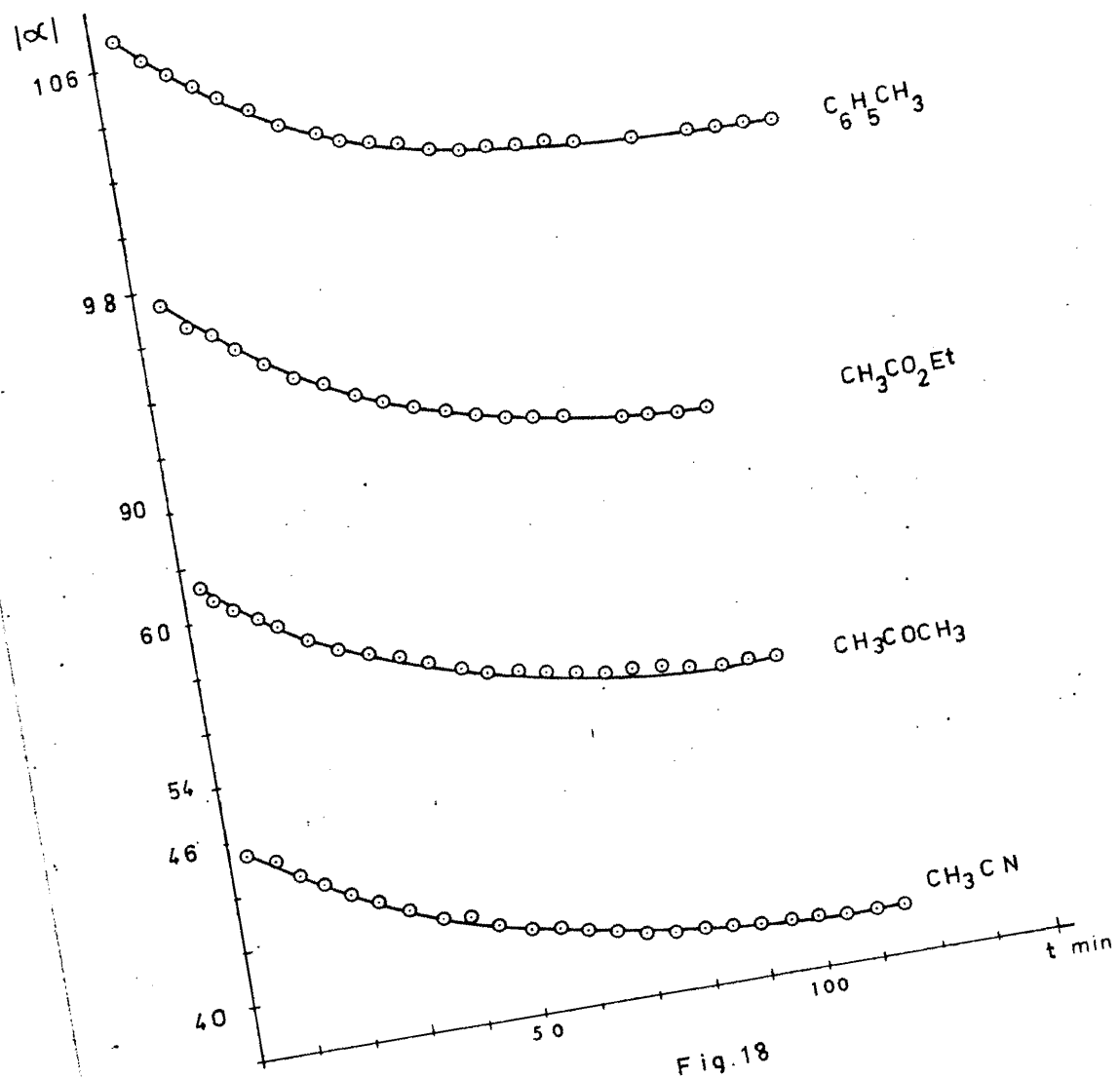


Fig. 18

BIBLIOGRAFIA, (I-I)

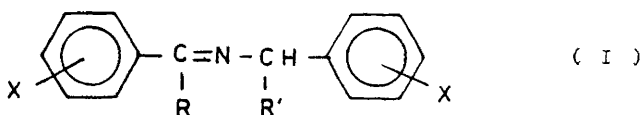
- 1.- F.D.Chattaway and E.A.Coulson. J.Chem.Soc.,1070 (1926).
- 2.- Y.Ogata y Yamashita. Tetrahedron.,27,2725 (1971) y referencias -
citadas.
- 3.- H.T.Clark.and E.E.Dregar., Org.Synthesis.coll.Vol.1,p-87 (1956).
- 4.-F.D.Chattaway y E.A.Coulson., J.Chem.Soc.577 (1927)
- 5.- M.Juarez.Tesis Doctoral.Madrid.Junio 1974
- 6.-F.D.Chattaway y E.A.Coulson. J.Chem.Soc. 1361 (1928)
- 7.- Allinger y otros.Quim.Orgánica.pag. 427 y 679 (1973)
- 8.- Fh.Cotee.,B.P.Straughan.,C.J. Timmous.,W.F.Forbes y R.Shilton.
J.Chem.Soc.(B) 1146 (1967)
- 9.- R.Stierlin.Ber. Deutsch.Chem. Gem. 22, 380 (1889)
- 10.- J.L.García Ruano.Tesis Doctoral.Madrid. (1973)
- 11.- R. Pérez Ossorio,F.G. Herrera y H.Hidalgo.Anales. 52-B,123 -
(1956)
- 12.- J.L.García Ruano y R.Pérez-Ossorio. An.Quim.,70,617 (1974)
- J.L.García Ruano , R.Pérez-Ossorio y C.Sieiro. An.Quim.,74,169-
(1978)
- 13.-J. Zuloaga and P.Martinez,Z.Naturforsch. 33a, 1184 (1978)
K.J.Laidler, "Chemical Kinetics" Mc. Graw, Hill. London pp.19 -
(1965)

PARTE II

N-(1-FENILALQUIL)-1-ARIL-ALCANIMINAS

ANTECEDENTES

Gran número de iminas de fórmula general



han sido objeto de estudio en relación con el fenómeno de mutarrotación que presentan cuando el resto de alquilamina es ópticamente activo.

Así en 1960, Pérez-Ossorio y Sanchez del Olmo (1) observaron cómo cuando $R=R'=Me$ el compuesto experimenta una variación del poder rotatorio al ser examinado polarimétricamente en estado puro y recién destilado.

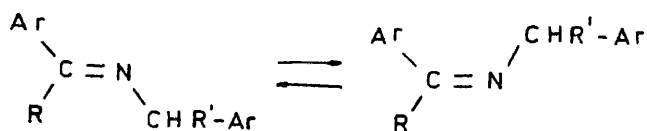
En disolución, el proceso de mutarrotación depende en alto grado del disolvente, siendo, en general, la variación del signo óptico de sentido contrario a la observada en el compuesto puro.

Si $R=R'=Et$ la mutarrotación es decreciente, pasa por un valor nulo del poder rotatorio y llega a valores del mismo de signo contrario.

También en este caso cuando se observa polarimétricamente una muestra en solución, el poder rotatorio varía en sentido contrario a como lo hace cuando se observa en estado puro.

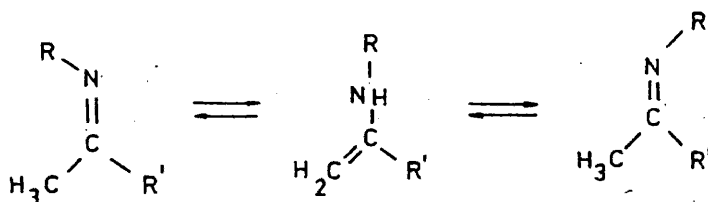
Cuando $R=R'=Pr^i$ o $R=R'=Bu^t$ no se aprecia mutarrotación ni en estado puro ni en solución.

Una hipótesis que, en principio, podría explicar este fenómeno, sería la existencia de una isomerización E-Z del tipo:



Por razones estéricas, éste proceso sería muy lento cuando $\text{R} = \text{Pr}^i$ ó $\text{R} = \text{Bu}^t$ y originaría una variación del poder rotatorio no observable en los intervalos de tiempo utilizados. De hecho es significativo que si $\text{R}' = \text{Me}$ el proceso transcurre a lo largo de varios días.

También se consideró como posible causa del fenómeno de mutarrota ción la existencia de una tautomería imina-enamina del tipo

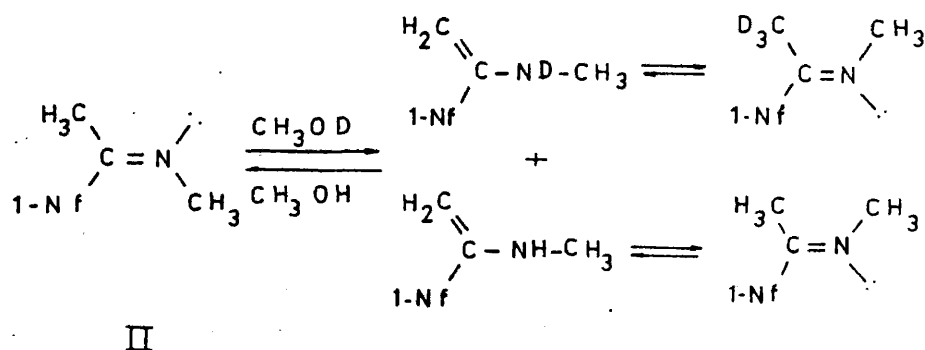


Sin embargo en los espectros IR de las iminas estudiadas no se observaron las bandas correspondientes al grupo $=\text{CH}_2$, lo que hizo dudar de que éste fenómeno fuera el responsable de la variación del poder rotatorio.

No obstante, recientemente, Boyd y colaboradores (2) han propuesto un fenómeno de tautomería imina-enamina como responsable del proceso de isomerización E-Z. A favor de ésta interpretación aducen el estudio espectroscópico (RMN) de la imina II.

Los autores lograron aislar el isómero Z de ésta imina cuyo espectro RMN, examinado en el momento de su disolución en deuterometanol a -

temperatura ambiente, mostraba que la isomerización transcurría con deuteración del grupo C-metilo, de acuerdo con un intercambio con deuterio ($\text{NH} \rightarrow \text{ND}$) en la forma enamínica, y, por tanto, con deuteración de la forma imínica resultante.



Ello demuestra claramente que, al menos en ésta imina y en deuterometanol, la forma enamina puede ser un intermedio en la isomerización E-Z.

No se indica en el trabajo original la extensión de la deuteración. Mas tarde, y sin aducir pruebas concluyentes, sino observaciones basadas en señales RMN de difícil asignación, los mismos autores proponen un mecanismo similar para la isomerización E-Z de la imina de la 2,4,6-trimetilacetofenona y 1-feniletilamina (3).

Pérez-Ossorio y Sánchez del Olmo (4), continuando con el estudio de la mutarrotación, sintetizaron en 1962 la N-(1-feniletil)-1-fenil-isobutanimina (III) y la N-(1-fenilisobutil)-1-feniletanimina (IV),



con el fin de estudiar la variación de su poder rotatorio con el tiempo.

En el caso de la imina III, prácticamente no se observó el fenómeno de mutarrotación, mientras que en la imina IV el poder rotatorio aumentó en más del 50% respecto a su valor inicial.

La comparación de estos datos con los obtenidos cuando $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ (ó Et) permitieron concluir que el fenómeno de mutarrotación depende de los sustituyentes del carbono 1 de la tríada $\text{C}_2-\text{N}=\text{C}_1$. El aumento del tamaño del sustituyente sobre dicho carbono inhibe el fenómeno, mientras que este mismo aumento de volumen del sustituyente sobre el carbono 2 no tiene efecto apreciable.

Estos resultados pueden cuestionar la existencia de un equilibrio imina-enamina como el comentado anteriormente, en el sentido de que si el sustituyente sobre el carbono imínico es isopropilo, la tautomerización debería darse en mayor extensión que cuando es metilo, dada la mayor estabilidad del sistema $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{NHR}$ sobre el $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{NHR}$.

En 1964, Pérez-Ossorio y colaboradores (5) prosiguieron el estudio del fenómeno de mutarrotación en iminas derivadas de 1-feniletilamina con benzaldehidos y acetofenonas sustituidas en las posiciones o-, m-, y p-, del anillo aromático por grupos CH_3 - y NO_2 -.

Los autores comprobaron cómo las iminas derivadas de aldehidos

no presentan mutarrotación, mientras que las derivadas de acetofenonas sustituidas sí. (No está claro, sin embargo, que la imina derivada de ortometilacetofenona y 1-feniletilamina presente mutarrotación; $\alpha_0 = -44,45$; $\alpha_{48 \text{ horas}} = -44,76$).

Por otra parte, comprobaron cómo los efectos polares de los sustituyentes no parecen influir en el proceso de mutarrotación, ya que ésta se manifiesta en presencia de sustituyentes de características electrónicas opuestas, siempre que los factores estéricos sean favorables. Se dedujo de esto que un fuerte impedimento estérico podría originar una elevación de la barrera de interconversión entre los isómeros E y Z, considerada como causa del fenómeno, que podría impedir el que ésta tuviera lugar.

En 1970 Pérez-Ossorio, Meléndez y Sánchez del Olmo(6) realizaron nuevos estudios sobre once iminas del tipo I (pag.103).

El estudio de los espectros IR y H^1 -RMN puso de manifiesto el equilibrio entre los isómeros geométricos E-Z de las mismas y, en algún caso, la posible incidencia de un equilibrio conformacional en el fenómeno de la mutarrotación.

En definitiva se observó que, en iminas en las que se daba mutarrotación, existía paralelamente, una isomerización E-Z, mientras, en las que no la presentaban de manera apreciable, o bien existía una sola forma, (como en la imina en que $R=H$ y $R'=Me$, en la que sólo se observa el isómero E), o existían las dos formas en proporciones que no variaban con el tiempo (como en las iminas de 1-feniletilamina e isobutirofenona o pivalofenona).

Esto parecía indicar que el equilibrio de isomerización E-Z es el origen del fenómeno de mutarrotación.

Así, la mutarrotación de las iminas puras, fenómeno que aparece cuando éstas están recién destiladas, puede deberse al hecho de que el equilibrio $E \rightleftharpoons Z$ se encuentra desplazado, en el momento en que se inicia la destilación, hacia la forma menos estable como consecuencia del aporte energético inherente al proceso de destilación, desplazándose hacia la forma más estable a medida que transcurre el tiempo.

En 1975 García Ruano y Pérez-Ossorio(7) continuando sus estudios sobre N-(1-fenilalquil)1-arilalcaniminas, consideran que, sobre el proceso de mutarrotación influyen, tanto el equilibrio entre los isómeros geométricos E y Z de las mismas, como un equilibrio conformacional entre los conformeros originados por giro alrededor del enlace sencillo C=N-C de ambos isómeros (fig. 1)

Sin embargo, lo que no se puede establecer, a partir de los datos experimentales aportados (6,7) es la extensión en que uno u otro equilibrio incide en el fenómeno de la mutarrotación.

Podemos pues resumir lo hasta ahora expuesto referente a la mutarrotación de iminas, afirmando que la causa principal de la misma puede ser la isomerización E-Z en torno al enlace C=N, acompañada, posiblemente, de una isomerización conformacional (6,7) cuya incidencia en el proceso total se desconoce por el momento. No se descarta, por otra parte, la posible influencia de otros mecanismos, en particular, una tautomería imina-enamina.

Mecanismo de la isomerización E-Z(8)

La isomerización en torno al enlace C=N puede, en principio, explicarse por diversos mecanismos.

Podría darse una ruptura homolítica del enlace π con formación de

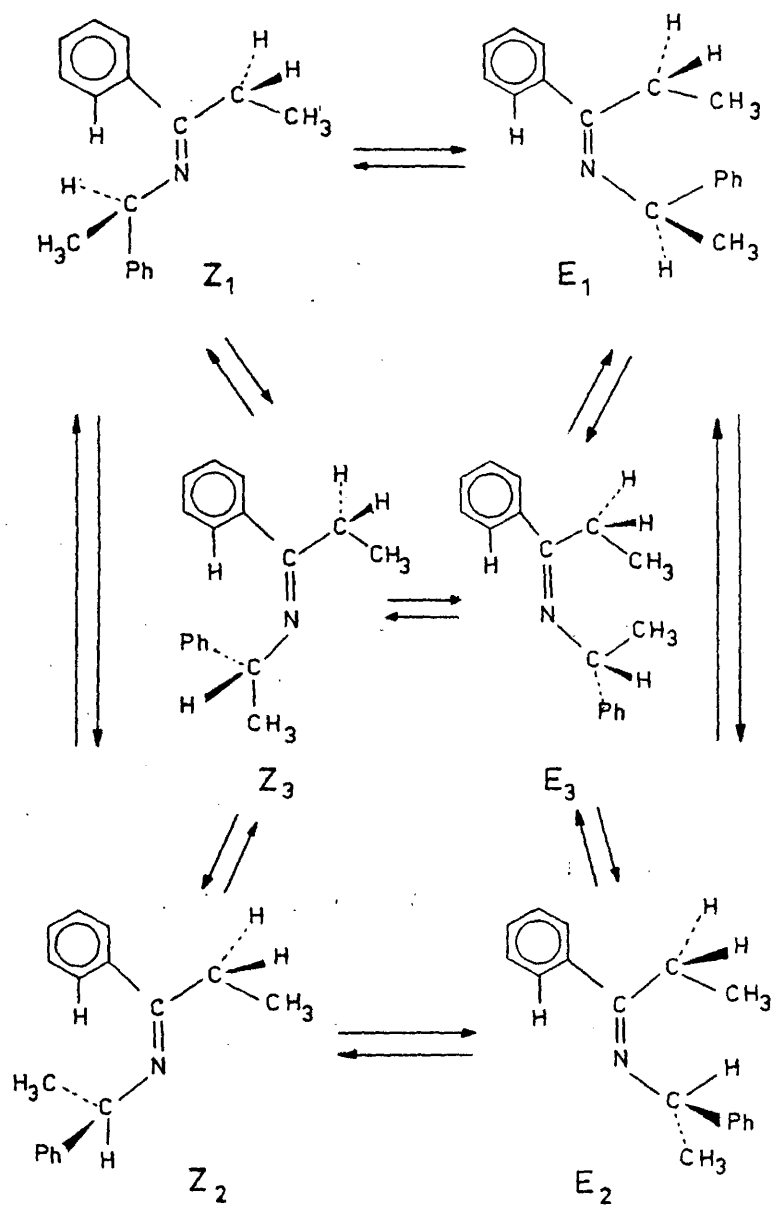


Fig. 1

un estado de transición A (fig.2) que evolucionaría, por rotación en -
 torno al enlace C-N, hacia el otro isómero.

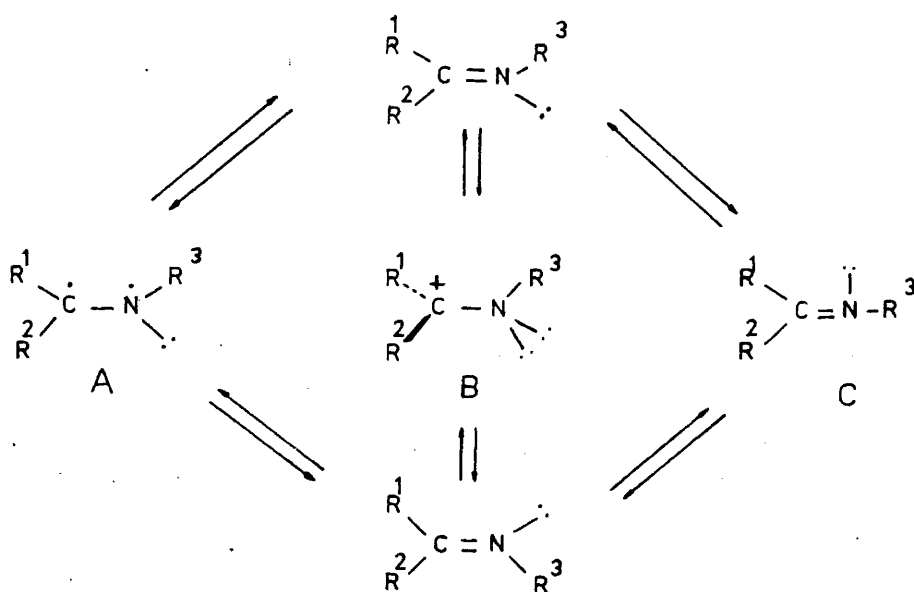


Fig. 2

El cálculo teórico de las barreras energéticas para la isomerización E-Z conduce a valores (9) muy inferiores a los obtenidos para la isomerización de olefinas que, con toda seguridad, transcurre por este mecanismo (10).

Por otra parte, los cálculos teóricos realizados (9) están en buena concordancia con los experimentales (8). De todo esto puede deducirse que este mecanismo es muy poco probable.

Otro posible mecanismo implicaría la ruptura heterolítica del en-

lace C=N a través del intermedio B, cuya estructura resulta de su polarización y que permitiría la rotación alrededor del mismo. Los datos experimentales que podrían justificar este mecanismo estaban también de acuerdo con el estado de transición C resultante del desplazamiento lateral del sustituyente R³ (fig. 3).

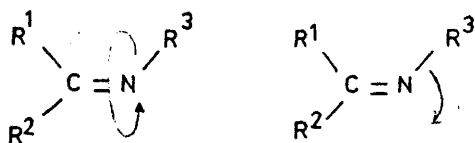
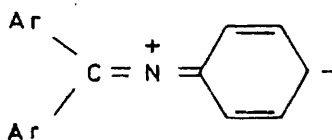


Fig. 3

El estudio de las velocidades de isomerización de N-aril y N-alquilcetiminas y de N-arilaldiminas proporciona datos que concuerdan con el mecanismo de desplazamiento lateral del sustituyente.

Por otra parte, el efecto acelerador de sustituyentes atractores de electrones en la posición para del anillo aromático unido al N, observado en gran número de iminas, puede explicarse considerando que estructuras resonantes como V contribuyen al estado de transición lineal C.



Finalmente (11) los valores obtenidos para ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger en N-alquiliminas que no pueden presentar tautomería imina-enamina, parece se justifican mejor por el mecanismo de desplazamiento lateral. Así, los pequeños valores de ΔS^\ddagger (inferiores a 5 u.e.) indican un estado de transición sin separación de cargas, el cual exigiría valores de ΔS^\ddagger elevados, debido a la entropía de solvatación, típicos de procesos que transcurren a través de especies dipolares.

Para concluir, recordamos la idea aventurada por Boyd y colaboradores sobre una posible tautomería imina-enamina como responsable del proceso de isomerización E-Z. A nuestro juicio no parece que existan, hasta el momento, datos experimentales que permitan proponerla de forma definitiva como un mecanismo alternativo.

1.-SINTESIS

En la primera parte de esta memoria se ha realizado una revisión del mecanismo de reacción entre compuestos carbonílicos y aminas primarias, a la que nos remitimos.

La síntesis de iminas de compuestos monocarbonílicos ha sido muy estudiada. Pérez-Ossorio y colaboradores iniciaron en 1960 la síntesis de diversas iminas de propiofenonas y acetofenonas arilsustituidas y 1-fenilalquilaminas.

En este trabajo se han sintetizado, de acuerdo con los métodos descritos, ocho iminas de las mismas series con el fin de aportar nuevos datos sobre el equilibrio entre sus isómeros geométricos.

Las iminas sintetizadas son las derivadas de 1-feniletilamina y las siguientes cetonas:

- 1.-pmetilpropiofenona
- 2.-pcloropropiofenona
- 3.-pmetoxipropiofenona
- 4.-pmetilacetofenona
- 5.-pcloroacetofenona
- 6.-pmetoxiacetofenona
- 7.-pnitroacetofenona
- 8.-mmetoxiacetofenona

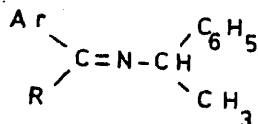
2.-ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS

Los datos de espectroscopía infrarroja de las iminas han sido objeto de cierto interés (2 y 6-8) ya que, además de permitir el conocimiento de la variación de la frecuencia característica de la banda C=N en función de la estructura pueden contribuir al conocimiento de la configuración E-Z de dichos compuestos. Con esta misma finalidad, se han estudiado los espectros de RMN.

A continuación realizamos un análisis de los datos espectroscópicos de las iminas sintetizadas por nosotros y abordamos el problema de la asignación de sus configuraciones haciendo uso de los mismos.

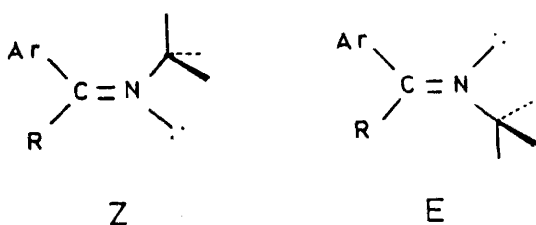
2.1 Espectros H^1 -RMN

Si bien son numerosos los estudios H^1 -RMN realizados sobre iminas la mayoría de ellos se han centrado en aldiminas (12) y pocos en cetiminas como las estudiadas por nosotros.



En las tablas 1 y 2 se recogen los desplazamientos químicos de los protones de estos compuestos.

Un factor que, en principio, podría complicar las características espectroscópicas de H^1 -RMN de estos compuestos es la coexistencia en los mismos de los dos isómeros geométricos posibles E-Z:



Sin embargo, las diferencias de desplazamientos químicos de las señales correspondientes a cada isómero, y, sobre todo, del protón metínico, son, en la mayoría de los casos, lo suficientemente grandes como para no complicar excesivamente los espectros y permitir la asignación de configuraciones con facilidad.

En efecto, el examen de las tablas 1 y 2 permite observar cómo, en todas las iminas de propiofenonas arilsustituidas, se da un desplazamiento de las señales para los isómeros E y Z.

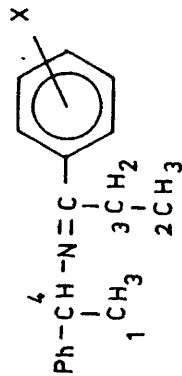
Muy claro es el diferente desplazamiento químico de los protones metínicos en los dos isómeros, encontrándose, en todos los casos, las señales correspondientes a los isómeros Z a campos más altos que las de los isómeros E. La asignación es paralela a la efectuada con anterioridad (6, 7 y 13) estando también de acuerdo con la realizada (14) para la imina de propiofenona y 1-feniletilamina haciendo uso de los datos de ^{13}C -RMN.

El estudio de los espectros ^1H -RMN de las iminas consideradas permite, no sólo la asignación de sus configuraciones relativas E-Z, sino la obtención de conclusiones de interés en torno a la estructura de estos compuestos, y, en particular, en lo que se refiere a la situación de coplanaridad del anillo aromático y el doble enlace imínico con él conjugado.

TABLA 1

Desplazamientos químicos de los protones de las iminas de propiononas arilsustituidas

y 1-feniletilamina



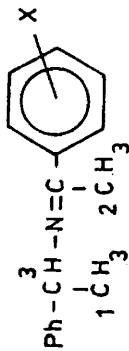
Imina nº	Isómero E				Isómero Z								
	$\delta_{\text{H-1}}$	$\delta_{\text{H-2}}$	$\delta_{\text{H-3}}$	$\delta_{\text{H-4}}$	$\delta_{\text{H-1}}$	$\delta_{\text{H-2}}$	$\delta_{\text{H-3}}$	$\delta_{\text{H-4}}$					
1	1,3	(a)	1,9-2,8 ^d	4,6	6,0	2,2	(a)	(a)	1,9-2,8 ^d	4,1	6,0	2,2	6,5-7,6
2	1,5	1,0	2,3-2,8 ^d	4,6	6,0	-	1,3	1,0	2,3-2,8 ^d	4,2	6,5	-	6,6-7,6
3	1,3	(b)	2,3-2,8 ^d	4,7	6,5	3,6	(b)	(b)	2,3-2,8 ^d	3,9	6,0	3,6	(c)

- a) Todas las señales comprendidas entre 0,7-1,2 ppm.
- b) Todas las señales comprendidas entre 0,8-1,2 ppm.
- c) Sistema A₂B₂ anillo sustituido. Protones A: 6,6; Protones B: 7,6. Anillo no sustituido 6,8-7,3
- d) Picos solapados.

TABLA 2

Desplazamientos químicos de los protones de las iminas de acetofenonas arilsustituidas y

1-feniletilamina



Isómero E*

Imina nº	δ_{H-1}	δ_{H-2}	δ_{H-3}	δ_X	$J_{1,3}$	Aromáticos
4	1,4	2,0 ^d	4,6	2,2 ^d	6,0	6,8-7,7
5	1,4	2,0	4,6	-	6,0	6,8-7,7
6	1,5	2,1	4,7	3,6	6,0	(a)
7	1,5	2,2 ^b	4,7	-	6,0	(c)
8	1,4	2,0	4,6	3,4	6,0	6,5-7,3

a) Sistema A₂B₂ anillo sustituido. Protones A: 6,6; Protones B: 7,6; J_{AB}: 8,0 Hz

b) Picos solapados

c) Sistema A₂B₂ anillo sustituido. Protones A: 7,6; Protones B: 7,9; J_{AB}: 9,0 Hz

d) La asignación de estas señales puede ser intercambiada

*: No se observan señales correspondientes a los isómeros Z

Es conocido que muchas ariliminas presentan el anillo aromático - unido al C imínico torsionado fuera del plano C=N con la consiguiente pérdida de conjugación.

Izmailsky (15) en 1956, realizó estudios U.V. sobre compuestos es tructuralmente análogos llegando a conclusiones similares.

Más tarde Ebara (16) realizó también un estudio sistemático sobre la torsión del anillo aromático fuera del plano del enlace C=N en compuestos con el grupo (Ar-C=N-R).

Similares trabajos fueron llevados a cabo por Brockelhurst (17), H. Broderell y colaboradores (18) y G. Favini (19).

Sin embargo los datos de más interés han sido aportados por Burgi y Dunitz (20) que realizaron medidas de tipo difractométrico y por Minkin y colaboradores (21) y Haselbach y colaboradores (22) que estudiaron los espectros electrónicos y fotoelectrónicos respectivamente de azometinas aromáticas.

Minkin y colaboradores (21) calcularon el efecto resultante de la conjugación $\pi-\pi$ y $n-\pi$ del enlace azometínico con el anillo aromático - del resto de amina, por comparación con las energías de deslocalización esperables para las posibles conformaciones originadas por torsión de dicho anillo fuera del plano del enlace C=N.

Comprobaron cómo, cuando el ángulo de torsión es cero, situación de total planaridad, todos los parámetros corresponden a un nitrógeno con hibridación trigonal, con los electrones n totalmente localizados. Para un valor de 90° del ángulo de torsión, situación en la que se rompe la conjugación $\pi-\pi$, los electrones n del nitrógeno forman un orbital molecular común con los electrones π del anillo aromático B (fig.4) como ocurre en la molécula de anilina.

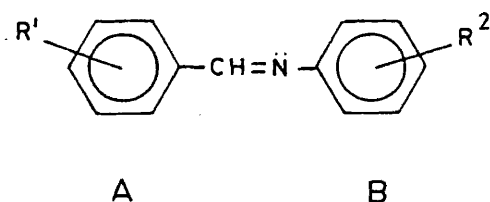


Fig. 4

Una situación de compromiso entre ambas conduce a valores óptimos del ángulo de torsión comprendidos entre 15° y 20°.

Por otra parte, los efectos de tipo estérico ejercen una influencia adicional condicionada por las posibles interacciones inestabilizantes entre el hidrógeno del carbono azometínico y los hidrógenos orto del anillo B. (fig. 5).

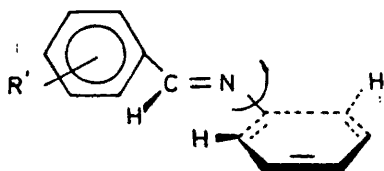


Fig. 5

La energía de repulsión varía considerablemente con el ángulo de torsión.

Los autores hicieron una optimización final, considerando la contribución de ambos factores que les condujo a valores del ángulo de

torsión comprendidos entre 40° y 60°

Estos supuestos teóricos fueron confirmados por la obtención de los valores del ángulo de torsión en diversas iminas, utilizando como substancia de referencia nitronas de estructura plana. A partir de los espectros electrónicos, utilizando la fórmula aproximada $\cos^2 \theta = \epsilon / \epsilon_0$ (23) en la que ϵ y ϵ_0 son los coeficientes de extinción molar de compuestos de estructuras no planas y planas aproximadamente, se dedujeron los citados ángulos.

En todos los casos hubo buena concordancia entre los valores predichos teóricamente y los deducidos de los datos experimentales.

Haselback y colaboradores (22) encontraron, para la bencilidenanilina un ángulo de torsión algo inferior al calculado por el método anterior, haciendo uso de espectros fotoelectrónicos. Los autores calcularon (MINDO 3) los calores de formación para las conformaciones extremas del compuesto, confirmando que aquella que está totalmente torsionada es más estable, lo que indica una mayor incidencia de los efectos estéricos sobre los electrónicos en la conformación real de la molécula.

En 1970 Burgi y Dunitz (20) confirmaron la validéz del intervalo de valores propuesto por los autores anteriormente citados encontrando que, en estado cristalino, las bencilidenanilinas sustituidas en ambos anillos, situación que afecta poco al ángulo de torsión, presentan para éste valores comprendidos entre 41° y 45°. Estos, más próximos a los citados por Minkin (23) que a los de Haselback (22) establecen ya, de forma inequívoca, el ángulo aproximado de torsión del grupo arilo fuera del plano imínico en este tipo de compuestos.

De acuerdo con todos estos estudios, del análisis de los datos -

de ^1H -RMN de nuestras iminas, cabe proponer, para este tipo de compuestos, además del equilibrio entre los isómeros E y Z, un equilibrio conformacional en torno al enlace sencillo Ar-C=N como el indicado en la figura 6.

Por motivos estéricos, es lógico pensar que este equilibrio conformacional debe darse particularmente en los isómeros Z, en los que el anillo aromático está sujeto a la influencia estérica del resto de 1-feniletilo. Un grupo fuertemente electrodonador en posición "para" tenderá a estabilizar las formas en que el anillo aromático y el grupo C=N se encuentran en disposición coplanar por incremento de la energía de deslocalización ($A \leftrightarrow B$), con el consiguiente desplazamiento a campos más altos de la resonancia del protón metínico. En este mismo sentido, se ha observado (fig. 7) que la representación de los valores del desplazamiento δ del protón metínico para los isómeros Z de las iminas 1 a 3, junto con el publicado para la N-(1-feniletil)-1-fenilpropilidénimina (7) ($\delta\text{CH}_2=4,25$; $\delta\text{CH}_6=4,66$), frente al parámetro σ_R de Hammet corresponde a una línea recta. ($\rho=1,56$; $r=0,97$)

Por otra parte, no es extraño que este efecto en RMN no se observe en los isómeros E, toda vez que, en este caso, o bien no existen grandes dificultades estéricas para una situación (Ar-C=N) coplanar, cualquiera que sea la naturaleza del sustituyente X, o bien las diferencias de un sustituyente a otro, en cuanto a coplanariedad del anillo aromático, son tan pequeñas que el efecto "lejano" sobre el desplazamiento químico del grupo metino no es observable.

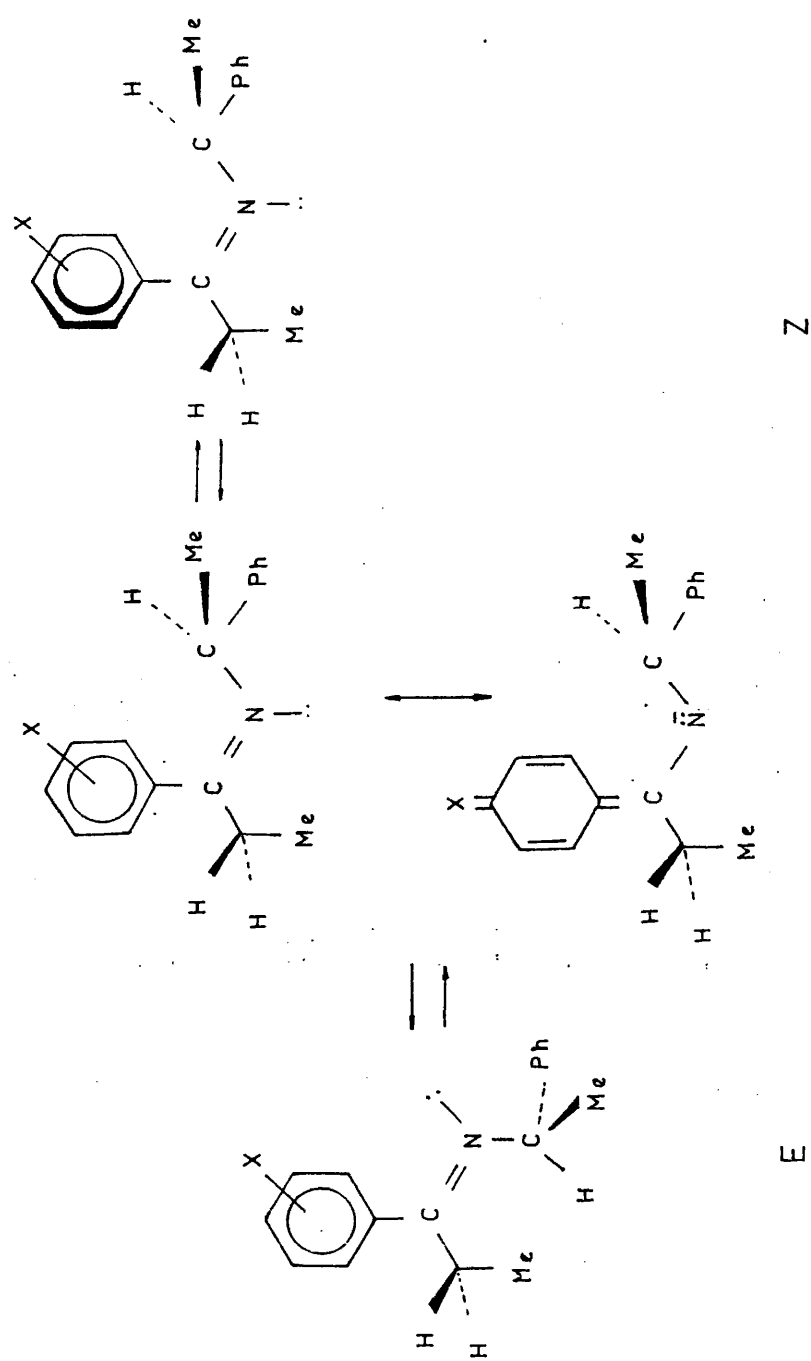


Fig. 6

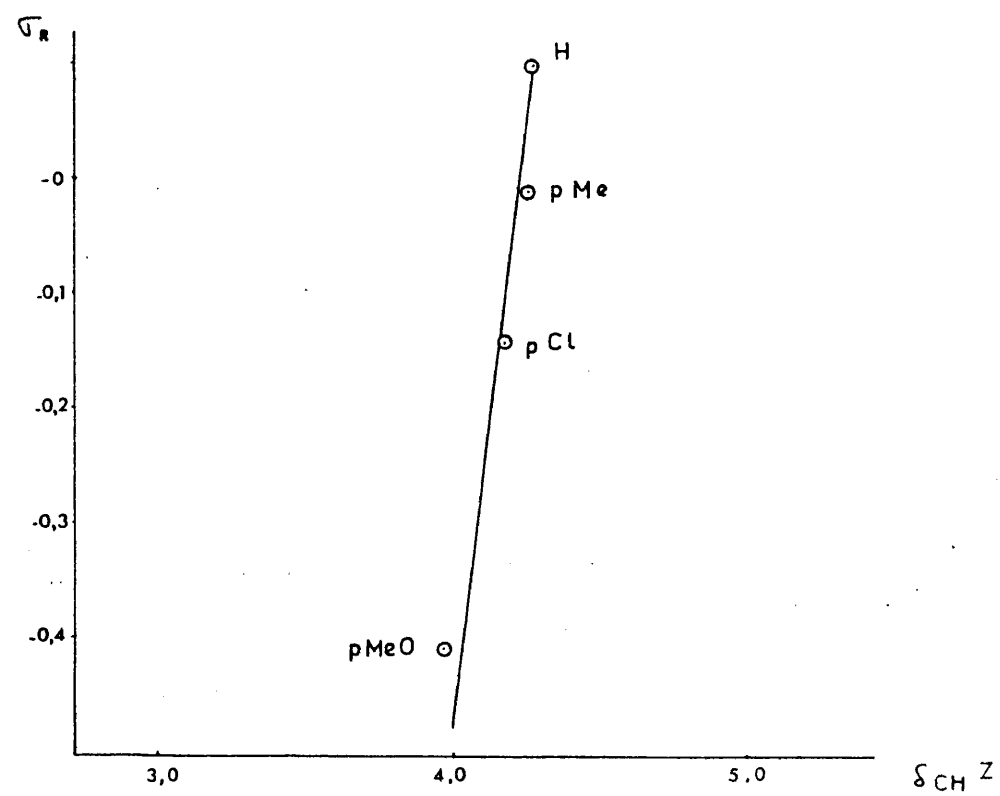


Fig. 7

2.2 Espectros IR.

Es sorprendente que se hayan realizado muy pocos estudios sistemáticos sobre la espectroscopía IR del grupo imino. Los únicos encontrados en la bibliografía consultada son estudios algo antiguos debidos a Fabian y colaboradores en 1956 (18 y 19).

Para las iminas estudiadas por nosotros, del tipo I (pag.103) tan sólo los resultados publicados por Meléndez, Pérez-Ossorio y Sánchez del Olmo (6), suponen un primer intento de racionalización.

Los datos de IR, referidos tan sólo a los máximos correspondientes a la absorción $\nu_{C=N}$, para las iminas de propiofenonas y acetofenonas arilsustituidas, en estado puro, estudiadas en este trabajo, se recogen en las tablas 3 y 4 respectivamente. Dichos datos se explican mediante el equilibrio formulado en la figura 8.

En todos estos compuestos aparecen dos tipos de bandas. Uno, en forma de señal única a frecuencias comprendidas entre 1625 y 1638 cm^{-1} y un segundo grupo, que aparecen como hombros del máximo anterior, entre 1630 y 1660 cm^{-1} .

A la vista de las estructuras de los isómeros E y Z para estos compuestos, cabe asignar las bandas a frecuencias más bajas al isómero E, en el que la conjugación es mayor al no existir torsión del anillo aromático fuera del plano imínico, y los hombros a frecuencias superiores a los tres posibles conformeros del isómero Z. (Evidentemente, con diferente grado de torsión del anillo aromático fuera del plano imínico y, por tanto, con diferente grado de conjugación, pero siempre, menos que la del isómero E).

En el caso de los isómeros E de las iminas derivadas de propiofenona, se observa una casi perfecta correlación lineal entre el máximo-

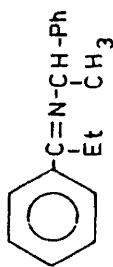
TABLA 3

Máximos de absorción $\nu_{C=N}$ en las iminas derivadas de propiofenonas arilsustituidas y

1-feniletilamina

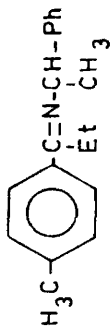
Isómero Z(hombros)(cm^{-1})

Isómero E(cm^{-1})



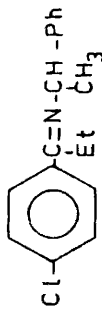
1640, 1650, 1657

1631



1630, 1640, 1645, 1655, 1660

1628



1640, 1652, 1660, 1665

1635



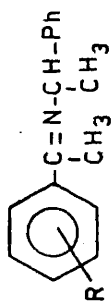
1630, 1640

1625

TABLA 4

Máximos de absorción $\nu_{C=N}$ en las iminas derivadas de acetofenonas arilsustituídas y

1-feniletilamina



R	Isómero E (cm^{-1})	Isómero Z (hombros) (cm^{-1})
H	1630	1650
p-CH ₃	1630	1635, 1645, 1655
p-Cl	1638	1655, 1660
p-OCH ₃	1629	1630, 1635
p-NO ₂	1630	1645, 1650
m-OCH ₃	1630	1635, 1650, 1655

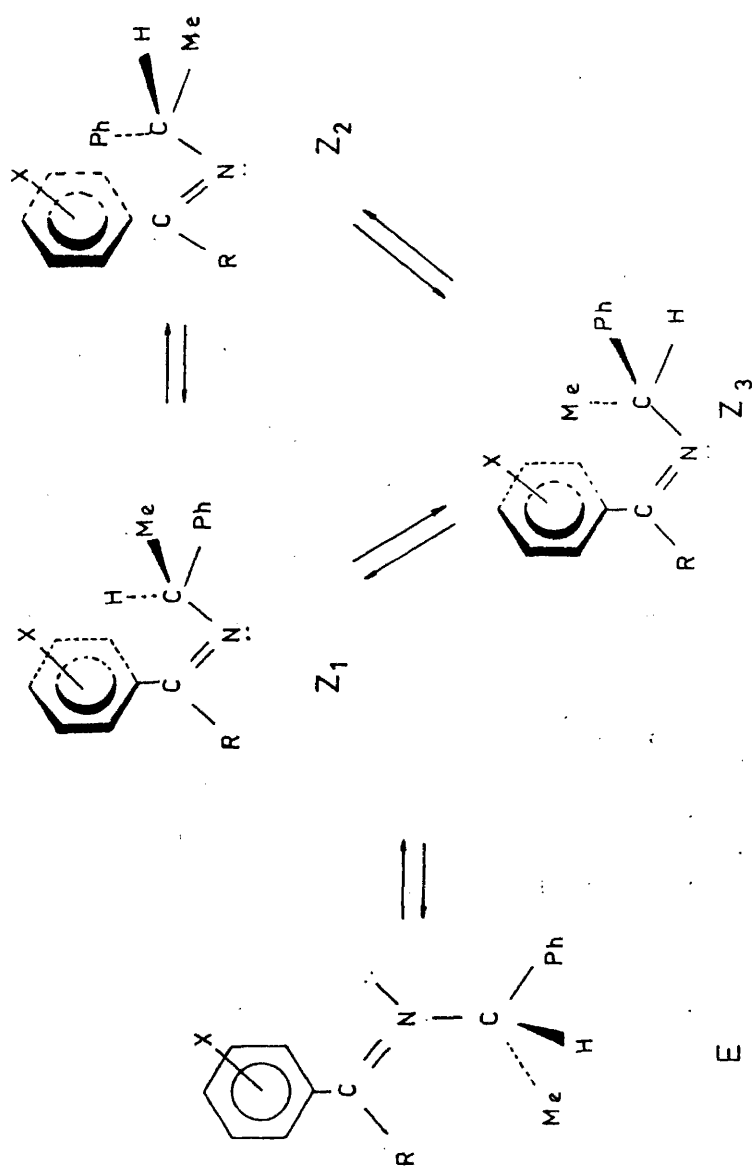


Fig. 8

E

de absorción $\nu_{C=N}$ de las correspondientes iminas y el parámetro σ de Hammett. ($\rho=0,05$, $r=0,98$)(fig.9). Ella indica, claramente, que, o bien la situación del anillo aromático unido al enlace imínico en estos compuestos es coplanar con el grupo C=N o, si el anillo aromático está torsionado fuera del plano imínico, lo está en la misma cuantía para todos los arilderivados por nosotros estudiados.

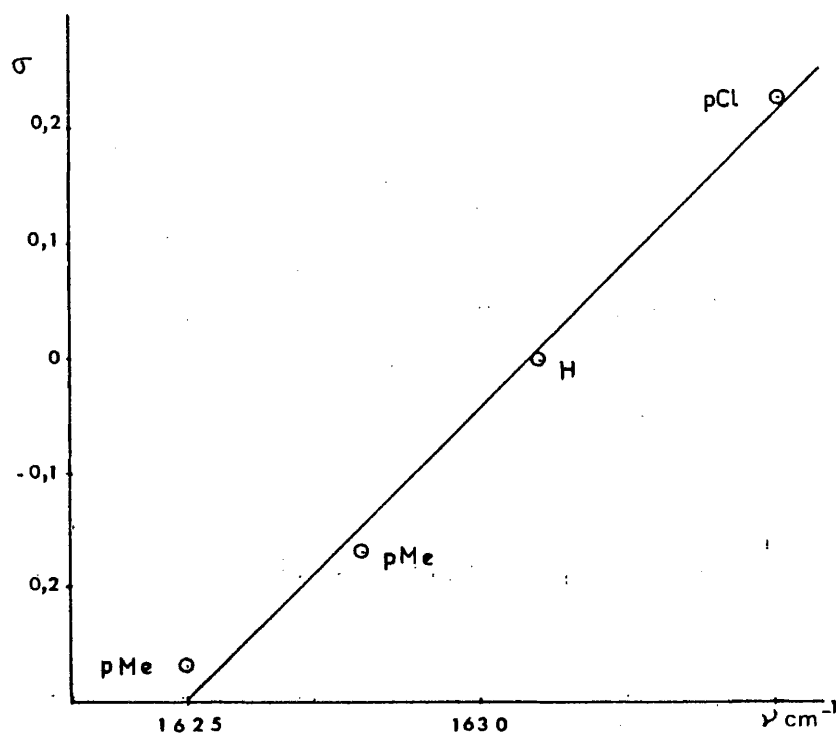


Fig. 9

Para el caso de los isómeros Z no es posible la realización de una correlación como la que se ha llevado a cabo con los isómeros E ya

que no se trata como en estos, de bandas únicas, sino de un conjunto de bandas muy próximas cuya frecuencia exacta es difícil de medir. En cualquier caso, de la observación de los valores de los máximos de absorción, cabe pensar que los más bajos corresponden a los conformeros del tipo Z-1, en los que, al existir menos impedimento estérico por parte de los anillos aromáticos, se dará una disposición más coplanar con el enlace imínico. Las señales a frecuencias más elevadas corresponderán a los conformeros del tipo Z-3, en los que el impedimento estérico obligaría a una mayor torsión del anillo aromático fuera del plano imínico.

Por lo que respecta a las iminas de acetofenonas arilsustituidas, no hay posibilidad de correlación lineal entre los parámetros de Hammett y los máximos de absorción para los isómeros E. Ello, a nuestro juicio, podría deberse a que exista cierta ambigüedad conformacional, no en lo que respecta a el ángulo de torsión fuera del plano imínico del anillo aromático que, en todo caso, debe ser el mismo para todos los isómeros, sino en lo que se refiere a la situación conformacional del resto 1-feniletilo y el grupo metilo procedente del resto de acetofenonas. En efecto, para las iminas derivadas de propiofenona, es probable que la situación sea prácticamente favorable al conformero indicado en la figura 8. Sin embargo, en las iminas derivadas de acetofenona, dado el menor tamaño del resto metilo respecto al etilo, puede darse la citada ambigüedad conformacional entre los tres conformeros posibles del isómero E. (fig. 10)

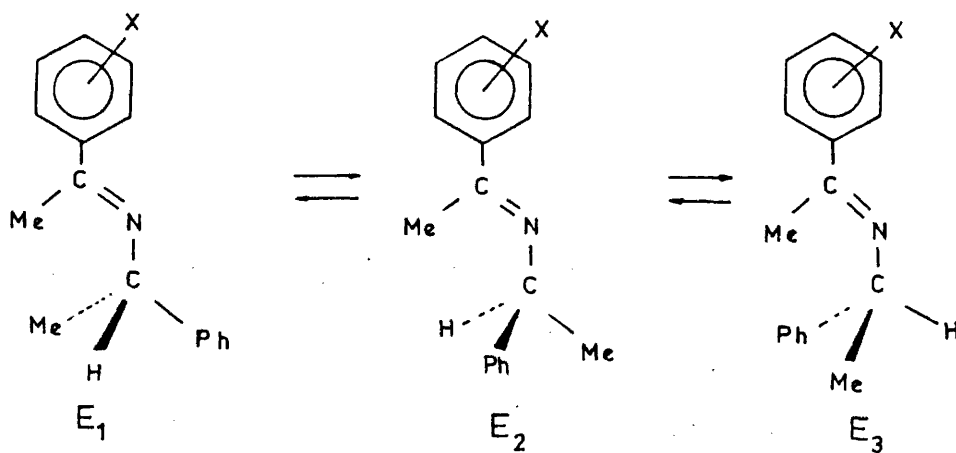


Fig. 10

Aunque lógicamente el conformero E₁ debe predominar sobre los E₂ y E₃, es posible que la presencia de estos conformeros (que no existirán prácticamente en las iminas derivadas de propiofenona) origine perturbaciones en la aparición de los máximos de absorción.

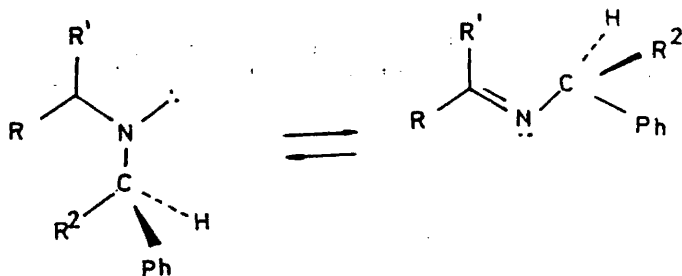
3.-FENOMENOS DE ISOMERIZACIÓN EN N-(1-FENILALQUIL)-1-ARILALCANI-MINAS

En un apartado anterior de esta memoria se ha considerado el fenómeno de la mutarrotación de iminas, desde un punto de vista general, y en relación con el proceso de isomerización E-Z. En éste pretendemos llevar a cabo un estudio sobre el fenómeno de isomerización de iminas desde el punto de vista de las proporciones de isómeros E-Z en el equilibrio, fuera del contexto dinámico del fenómeno de mutarrotación.

La proporción de isómeros en el equilibrio dependerá de factores de naturaleza polar y estérica y la discusión de los mismos se puede realizar a la luz de los datos recopilados sobre este tipo de compuestos. (Tabla 5)

Influencia de los factores estéricos

La estructura de los isómeros E y Z para las iminas consideradas son :



En el caso de iminas derivadas de cetonas alifáticas (numeros 1 y 2) son, lógicamente, los factores estéricos los responsables de las proporciones de equilibrio existentes. En efecto, a igualdad de tamaño de uno de los sustituyentes en el C imínico, la mayor proporción de

TABLA 5

Proporciones de equilibrio en iminas del tipo $R'-C(R)=N-CH(R^2)Ph$

<u>nº</u>	<u>R'</u>	<u>R</u>	<u>R²</u>	<u>%E</u>	<u>%Z</u>	<u>Referencia</u>
1	CH ₃	C ₂ H ₅	H	83	17	a
2	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	7	93	a
3	C ₆ H ₅	H	H	100	-	b
4	C ₆ H ₅	H	CH ₃	100	-	b
5	C ₆ H ₅	CH ₃	H	95	5	b
6	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	La proporción de isómero Z es muy pequeña.		b
7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂			
8	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	100	-	b
9	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	66	34	b,c
10	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Predomina Z		b
11	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	CH ₃	30	70	b
12	p-MeC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	95	5	Este trabajo
13	p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	95	5	Este trabajo
14	p-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	95	5	Este trabajo
15	p-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	95	5	Este trabajo
16	m-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	95	5	Este trabajo
17	p-MeC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	CH ₃	62	37	Este trabajo
18	p-MeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	CH ₃	73	27	Este trabajo
19	p-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	CH ₃	74	26	Este trabajo

a) D.W. Gerlich, F. Vogtle, A. Mannschreck y H.A. Staab: Liebigs Ann. Chem. 708, 36(1967)

b) E. Meléndez, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: An.Quim. 56, 87(1970)

c) J.L. García Ruano y R. Pérez-Ossorio: Ibid. 71, 93(1975)

isómeros E ó Z refleja la diferencia de interacciones estéricas (Bz-Me) vs (Bz-Et)(para el caso 1) y (Bz-Me)vs (Bz-Prⁱ)(para el caso 2).

También para las iminas 3 a 16, es atribuible a factores de tipo-estérico la diferencia de isómeros en el equilibrio. En efecto, cuando los sustituyentes unidos al C imínico son Ar e H ó CH₃ (casos 3 a 8 y 12 a 16) la diferencia de tamaño entre el resto aromático y el H ó el-CH₃ origina diferencias de interacción estérica con el resto N-alquilo lo suficientemente importantes como para que exista sólo aquel isómero en que dicho resto está en disposición sin con hidrógeno o metilo. En el caso de iminas derivadas de propiofenona, (casos 9 y 17 a 19), la diferencia de tamaño entre el resto aromático y el grupo Et es ya menor y se observan proporciones significativas del isómero Z. Finalmente (casos 10 y 11) cuando R es Prⁱ ó Bu^t, se da predominio del isómero Z - debido, posiblemente al menor tamaño efectivo en estos compuestos, del anillo aromático respecto a los sustituyentes Prⁱ y Bu^t.

Este efecto se debe, probablemente, a la capacidad del anillo aromático para distorsionarse fuera del plano del grupo imínico, alcanzándose un compromiso entre pérdida de conjugación y alivio de las correspondientes interacciones estéricas.

Influencia de los factores polares

Este tipo de factores son más difíciles de evaluar y, probablemente, de menor importancia. Se ponen de manifiesto, fundamentalmente, en el caso de iminas derivadas de propiofenona (17 a 19). En estos casos, el aumento de la proporción de la forma E, al introducir un sustituyente donador de electrones en el anillo aromático, puede explicarse de manera paralela a la utilizada para la justificación de los datos -

IR y RMN para ambos isómeros E y Z (Vease fig. 6). Por los efectos de resonancia entonces señalados, las iminas adoptarán la situación de máxima coplanaridad posible que se da, precisamente, en el isómero E. En cualquier caso, los datos de que disponemos no nos permiten un tratamiento de tipo cuantitativo.

4.-MEDIDAS DE MUTARROTACION

Por causas que se justifican en la parte experimental de esta memoria, sólo se han podido realizar las medidas de los procesos de mutarrotación de las tres iminas sólidas sintetizadas: las derivadas de p-metoxipropiofenona, p-metoxiacetofenona y p-nitroacetofenona, en disolución de tetracloruro de carbono.

En el estudio de la cinética del proceso se observa que las iminas derivadas de p-nitroacetofenona y p-metoxipropiofenona presentan correlación lineal en la representación de $\ln(|\alpha_t| - |\alpha_e|)$ frente al tiempo ($r=0,999$ y $0,998$ respectivamente)(figura 11 y 12) lo que indica la existencia de un equilibrio entre dos especies. Por el contrario, en la cinética de la imina de la p-metoxiacetofenona no se da dicha correlación, lo que parece indicar la existencia de un proceso más complejo como causa del fenómeno.

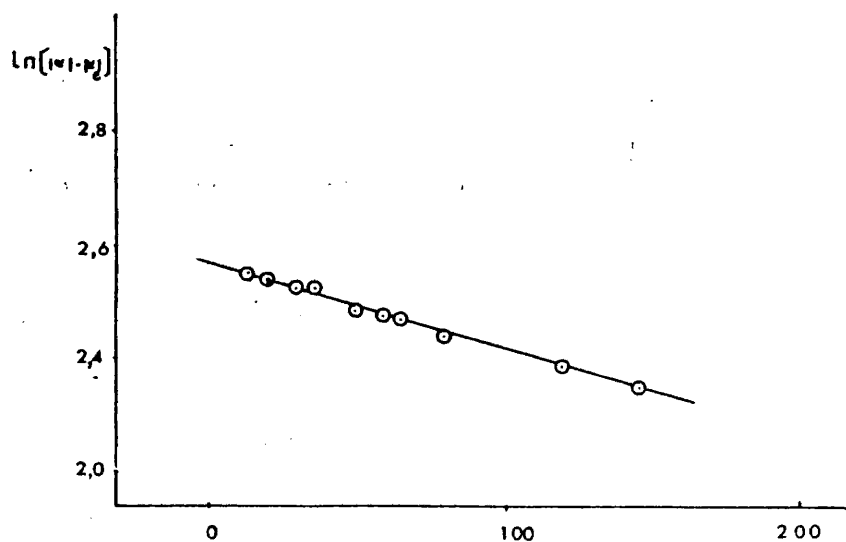


Fig. 11

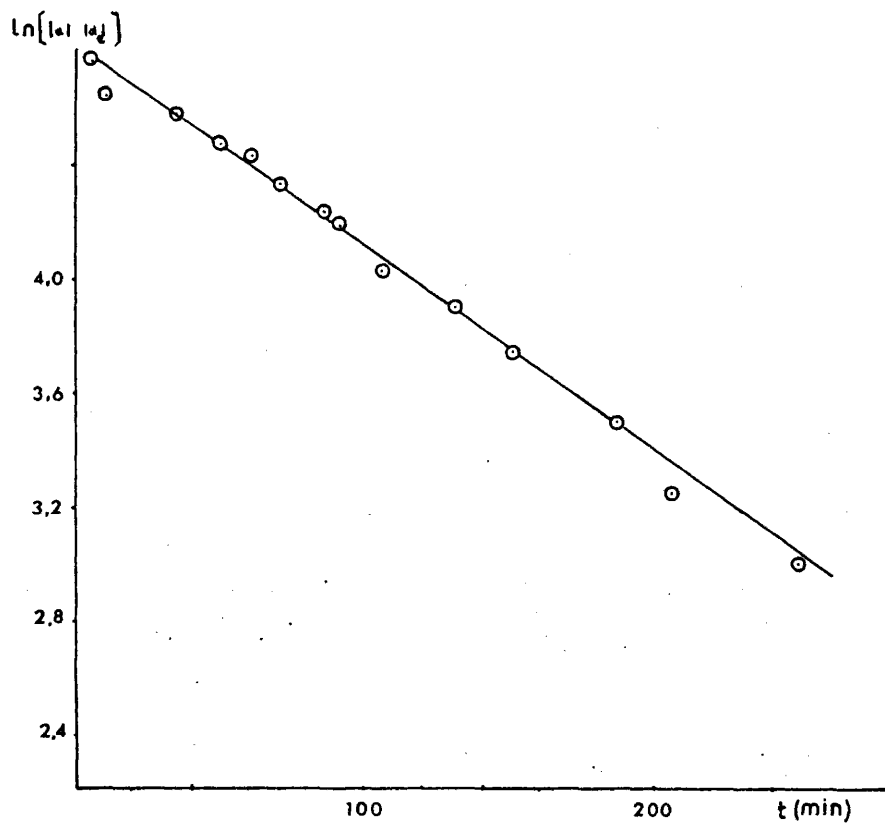


Fig. 12

Por otra parte el estudio de los espectros H^1 -RMN de estas iminas en el momento de su disolución y una vez alcanzado el equilibrio es significativo.

Así, la imina derivada de la p-metoxipropiofenona y 1-feniletilamina presenta, en el instante de su disolución señales RMN correspondientes a un sólo isómero, el E, y, una vez alcanzado el equilibrio señales correspondientes a ambos en la proporción 1,68E: 1Z.

Sin embargo, en los espectros RMN de las iminas derivadas de p-metoxi y p-nitroacetofenona no se observa variación alguna durante el proceso de mutarrotación.

Estos estudios permiten concluir que, si bien el equilibrio E-Z es el responsable del proceso de mutarrotación en la imina derivada de p-metoxipropiofenona, dicho equilibrio no debe ser la causa del mismo en las iminas derivadas de acetofenonas sustituidas.

Para estas iminas podría proponerse un equilibrio conformacional (24) entre los posibles conformeros de uno sólo de los isómeros, el E en este caso, que es el único detectado.

No obstante el que en la imina derivada de p-metoxiacetofenona se dé un equilibrio entre más de dos especies, mientras que en la derivada de p-nitroacetofenona sea sólo entre dos especies, es un fenómeno estructural que, de momento, no estamos en condiciones de explicar.

Creemos de interés indicar que el hecho de que en las iminas cristalinas derivadas de acetofenonas sustituidas no se detecte por H^1 -RMN isomería E-Z como causa del proceso de mutarrotación, no invalida el que, en las iminas líquidas, recién destiladas, se pueda dar dicho equilibrio como causa de la variación del poder rotatorio.

Posiblemente para el caso de las iminas líquidas la fuerza impulsora del proceso de mutarrotación sea el gran aporte energético necesario para su destilación mientras que en el caso de las iminas sólidas esta fuerza impulsora sea el pequeño aporte energético procedente de la energía de solvatación. En el primer caso el aporte energético puede llegar a ser suficiente para que se de el proceso de isomerización E-Z y en el segundo puede llegar a ser sólo el suficiente para el establecimiento de un equilibrio conformacional.

Sin embargo en el caso de la imina derivada de p-metoxipropiofenona podemos afirmar que la causa fundamental responsable del fenómeno de mutarrotación es la isomerización E-Z. La justificación de este equilibrio de isomerización podría basarse en los diferentes tamaños estéricos de los grupos metilo y etilo que pueden originar intervalos de estabilidad comparables para los isómeros E y Z.

Para este caso, el estudio cinético del proceso se puede realizar utilizando la expresión genérica para un equilibrio como el citado:

$$\ln (|a_1 - \alpha_1|) = -kt + \ln (|a_0 - \alpha_e|)$$

en que $k = (k_1 + k_{-1})$ representa la constante de acercamiento al equilibrio.

De la representación gráfica de $\ln (|a_1 - \alpha_1|)$ frente al tiempo (fig. 12) se obtiene el valor de $k = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

Por otra parte del estudio del espectro de H^1 -RMN una vez alcanzado el equilibrio se deduce :

$$\frac{[E]}{[Z]} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

y mediante estas dos ecuaciones podemos obtener, para la constante k_1 en la medida realizada en disolución de tetracloruro de carbono a 30°C el valor $k_1 = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$

BIBLIOGRAFIA (II)

- 1.- R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: An. Quím. 56B, 921 (1960); Tetrahedron Letters, 737 (1961).
- 2.- W. Brian Jennings, D.R. Boyd: J. Am. Chem. Soc. 94, 7187 (1972).
- 3.- D. R. Boyd, S.A. Showimann, W. B. Jennings: J. Org. Chem. 43, 3335 (1978).
- 4.- R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: An. Quím. 58B, 415 (1962).
- 5.- M. Abella, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: An. Quím. 60B, 17 (1964).
- 6.- E. Meléndez, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: An. Quím. 66B, 87 (1970). Véase también E. Meléndez, R. Pérez-Ossorio y V. Sánchez del Olmo: C.R. Acad. Sci, Paris, 1727 (1969).
- 7.- J. L. García Ruano, R. Pérez-Ossorio: An. Quím. 71, 93 (1975).
- 8) Revisiones:
 - a) G. C. Mc Carty en "The Chemistry of the C=N double band" S. Patai Ed; Interscience, London 1963, pp 363.
 - b) R. W. Layer: Chem. Rev. 63, 489 (1963).
 - c) J. M. Lehn: Fortschz. Chem. Forch, 15, 311 (1970).
 - d) H. O. Kolinowski y H. Kessler: Topics in Stereochemistry, 7, 295 (1973).
- 9.- Cálculos MINDO/3 conducen a valores de barreras energéticas de unas 40 Kcal/mol: W. B. Jennings y S.D. Worley: Tetrahedron Letters, 1435 (1977).
- 10 - La barrera rotacional en el etileno calculada por el método MINDO/3 está comprendida entre 63,4 y 65,4 Kcal/mol, en excelente concordancia con el valor experimental obtenido para el - -

1,2-dideuteroetileno (65,0 Kcal/mol) en fase gaseosa. Los cálculos Ab initio estiman para el etileno un intervalo mucho más amplio (63-139 Kcal/mol). Véase, por ejemplo:

- M. J. S. Dewar y M. C. Kohn: J. Am. Chem. Soc. 94, 2699 (1972).
- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar y D. H. Lo: J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975).
- W. R. Wadt y W. A. Goddard III: J. Am. Chem. Soc. 96, 5996 (1974) y referencias citadas en estos trabajos.
- 11.- W. B. Jennings, S.A. Showiman, D. R. Boyd y R. M. Campbell: J. Chem. Soc. Perkin II, 1501, (1976).
- 12.- A. S. AL-Tai, D. M. Hall, A. R. Mears: J. Chem. Soc. Perkin II, 133 (1976).
- 13.- D. Wurmb, G. F. Vögtle, A. Mannschreck y H. A. Staab: Liebigs, Ann. Chem 708, 36 (1967).
- 14.- R. Pérez-Ossorio, J. L. García-Ruano y C. Pascual Rigau: Afinidad, 35, 210 (1978).
- 15.- V. A. Izmailsky, E. A. Smirnov: J. Gen. Chem. (USSR) 26, 3389 (1956).
- 16.- N. Ebara. Bull. Soc. Chem. Japan, 34, 1151 (1961).
- 17.- P. Brockelhurst: Tetrahedron 18, 299 (1962).
- 18.- H. Broderick, F. Effemberger, H. Botsch: Chem. Ber. 97, 3397 (1964).
- 19.- G. Favini, A. Gamba: J. Chem. Phys, 62, 995 (1965).
- 20.- H. B. Burgi y, J. D. Dunitz: Helv. Chem. Acta, 53, 1747 (1970).

- 21.- V. I. Minkin, Y. A. Zhdanov, E. A. Medyantiera y Yu. A. Ostrov-
mov: Tetrahedron, 23, 3651 (1967).
- 22.- T. Bally, E. Haselbach, S. Lanyova, F. Marschner y M. Rossi:
Helv. Chem. Acta, 59, 486 (1976).
- 23.- V.I. Minkin, O. A. Osipov, V. A. Kogan, R. R. Shagidullin,
R. L. Terentyera y O. A. Raevsky: Zh. Phys. Khim. 33, 1718
(1964) (y lit. citadas en 21).

PARTE EXPERIMENTAL (II)

1.-SÍNTESIS DE LAS N-(1-FENILALQUIL)-1-ARILALCANIMINAS

Se ha realizado la síntesis de dos series de iminas, partiendo en una de ellas de propiofenonas sustituidas en el anillo aromático y (-) o (+) 1-feniletilamina y, en la otra, de acetofenonas también sustituidas en el anillo y las mismas aminas.

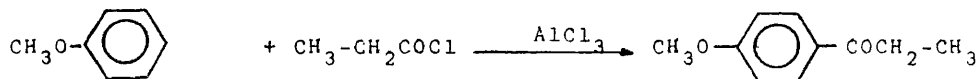
Los compuestos carbonílicos utilizados en estas síntesis fueron:

- 1.-pmetilpropiofenona
- 2.-p-cloropropiofenona
- 3.-pmetoxipropiofenona
- 4.-pmetilacetofenona
- 5.-p-cloroacetofenona
- 6.-pmetoxiacetofenona
- 7.-p-nitroacetofenona
- 8.-m-metoxiacetofenona

Todos los compuestos empleados fueron comerciales excepto la p-metoxipropiofenona que fué sintetizada por nosotros como se indica a continuación:

Síntesis de pmetoxipropiofenona.

Se realizó por acilación Friedel-Crafts del anisol con cloruro de propionilo en presencia de $AlCl_3$



a) Síntesis del cloruro de propionilo (1)

En un matraz de 250 cc. de capacidad, provisto de una columna de-

fraccionamiento de 25 cm. de longitud y sistema de destilación, se hicieron reaccionar 22,2 g. (300 mmoles) de ácido propiónico y 74,3 g. (600 mmoles) de cloruro de benzoilo. La masa de reacción se calentó tan rápidamente como fué posible destilando el cloruro de ácido a 79 - 80°C (lit² 80°C)

Rendimiento: 18,2 g. (60%) (lit¹ 92%) (lit¹ : J. Plumet. Tesis Doctoral. (1973))

b) Síntesis de pmetoxipropiofenona por acilación Friedel-Crafts.

En un matraz de tres bocas de 250 cc. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, sistema de adición y agitación mecánica, con todas las aberturas al exterior, protegidas de la humedad, se colocaron 27,3 g. (205 mmoles) de sulfuro de carbono y 18,2 g. (170 mmoles) de anisol en presencia de 35,6 g. (205 mmoles) de Cl₃Al.

A la masa de reacción se adicionaron, lentamente y con agitación vigorosa, 18,2 g. (190 mmoles) de cloruro de propionilo. Acabada la adición, se calentó la masa de reacción en baño de vapor hasta que cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Transcurrido este tiempo, se vertió, con agitación vigorosa, el contenido del matraz en una mezcla de 75 cc. de ácido clorhídrico concentrado y 150 g. de hielo picado.

La fase orgánica superior se decantó y la acuosa se extrajo con benceno. Los extractos orgánicos reunidos se lavaron con agua, solución saturada de carbonato sódico hasta alcalinidad, y de nuevo con agua, hasta reacción neutra. El extracto orgánico se secó sobre sulfato magnésico anhidro.

Una vez separado el agente desecante, y, tras eliminar el disolvente, se destiló a vacío de trompa recogiendo una sola fracción de-

temperatura de ebullición 152°C a 26 mm. de mercurio.

Rendimiento: 21,8 g. (79 %)(lit⁴ 93 %)

La pureza de producto se comprobó por su microanálisis cuantitativo y espectro IR.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$C_{10}H_{12}O_2$
%C	73,15	73,17
%H	7,30	7,31

Espectro IR

1670cm⁻¹(m.f.) Vib. tensión de C=O

1.1 Síntesis de las iminas de propiofenonas sustituidas y (+) o (-) 1-feniletilamina.

La síntesis de estos compuestos se realizó por el método ya descrito en este trabajo para la síntesis de monoiminas de compuestos 1-2 dicarbonílicos.

Como catalizador se utilizó el complejo $ZnCl_2$ -1-feniletilamina, comprobándose también que los resultados obtenidos en los procesos de síntesis son prácticamente idénticos si se utiliza ácido acético glacial como catalizador.

Los detalles experimentales (concentraciones utilizadas, tiempo de reacción y rendimientos obtenidos) se detallan a continuación para la síntesis de cada una de las iminas, así como los datos espectroscópicos de las mismas.

Los espectros RMN de todas ellas se describen en el apartado "Estudios espectroscópicos de las N-(1-fenilalquil)-1-arylalcaniminas".

1.1.1 Imina de p-metilpropiofenona y (-)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 1,48 g. (10 mmoles) de p-metilpropiofenona y 1,21 g. (10 mmoles) de (-)-1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno a reflujo en presencia del catalizador usual durante 310 horas. Tras separar el catalizador por filtración y eliminar el disolvente, se separó la cetona que no había reaccionado por destilación a vacío (35°C a 0,05 mm. de mercurio) recogiéndose a continuación la imina a 90°C y 0,05 mm. de mercurio.

Rendimiento : 2,00 g. (76,0 %)

El producto se identificó por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{18}H_{21}N$
%C	85,5	86,0
%H	8,17	8,36
%N	5,71	5,57

Espectro IR

1625 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1230 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C-N en compuestos con el grupo =N-C

1.1.2 Imina de p-cloropropiofenona y (-)1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 3,36 g. (20 mmoles) de p-cloropropiofenona y 2,42 g. (20 mmoles) de (-)1-feniletilamina en 80 cc. de tolueno a reflujo, en presencia del catalizador usual durante 80 horas. La p-cloropropiofenona que no había reaccionado, tras eliminar el catalizador por filtración y el disolvente, se separó por destilación (35°C a 0,5 mm. de mercurio) recogiéndose a continuación la imina que destiló a 110°C y 0,05 mm. de mercurio.

Rendimiento : 4,00 g. (71,0 %)

La imina se identificó por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Cálculado para
		$C_{17}H_{18}NCl$
%C	74,8	75,2
%H	6,62	6,63
%N	5,12	5,15
%Cl	12,8	13,0

Espectro IR

1630 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1230 cm^{-1} (m.) Vib. tensión C-N en compuestos con el grupo =N-C.

1.1.3 Imina de p-metoxipropiofenona y (+)1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 21,8 g. (130 mmoles) de p-metoxipropiofenona y 16,0 g. (130 mmoles) de (+)1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno-

en presencia del catalizador usual, durante 18 horas de reflujo. Eliminado el catalizador por filtración y destilado el disolvente, se recristalizó la imina en etanol.

Punto de Fusión : 78°C

Rendimiento : 12,0g. (75,4 %)

El compuesto fué identificado por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{18}H_{21}NO$
%C	80,7	80,9
%H	7,69	7,86
%N	5,08	5,24

Espectro IR

1620 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1220 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C-N en compuestos con el grupo =N-C.

1.2 Síntesis de las iminas de acetofenonas sustituidas y (+) o (-)-1-feniletilamina.

El método seguido para la síntesis de estos compuestos es análogo al ya descrito para las iminas derivadas de propiofenona.

A continuación se indican los detalles experimentales y datos IR de los mismos, así como sus microanálisis cuantitativos.

Los espectros RMN de estos compuestos se describen en otro apartado de esta memoria ("Estudios Espectroscópicos").

1.2.1 Imina de p-metilacetofenona y (+)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 4,69 g. (35 mmoles) de p-metilacetofenona y 4,23 g. (35 mmoles) de (+)-1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno en presencia del catalizador usual durante 324 horas a reflujo. Eliminado el catalizador por filtración y destilado el disolvente se separó la cetona que no había reaccionado por destilación (40°C, 0,05 mm. de mercurio), haciéndolo después la imina a 107°C y 0,05 mm. de mercurio.

Rendimiento : 4,00 g. (48,0 %)

El compuesto fué identificado por sus espectros IR y RMN y por su microanálisis cuantitativo.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$C_{17}H_{19}N$
%C	85,9	86,1
%H	8,20	8,00
%N	5,92	5,90

Espectro IR

1630 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C=N en iminas.

1.2.2 Imina de p-cloroacetofenona y (-)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 7,7 g. (50 mmoles) de p-cloroacetofenona y 6,0 g. (60 mmoles) de (-)-1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno, a reflujo, en presencia del catalizador habitual durante 60 horas.

Transcurrido este tiempo se separó la cetona que no había reaccionado, por destilación a vacío (35°C, 0,05 mm. de mercurio), recogién-dose a continuación la imina a 80°C y 0,05 mm. de mercurio.

Rendimiento : 3,0 g. (49 %)

El compuesto fué identificado por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl}$
%C	74,5	74,5
%H	6,13	6,21
%N	5,30	5,43
%Cl	13,6	13,8

Espectro IR

1630 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1260 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C-N en compuestos con el grupo =N-C.

1.2.3 Imina de p-metoxiacetofenona y (-)1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 4,5 g. (30 mmoles) de p-metoxiacetofenona y 3,6 g. (30 mmoles) de (-)1-feniletilamina en 150 cc. de tolueno, a reflujo, en presencia del catalizador usual durante 50 horas.

Eliminado el catalizador por filtración se separó la cetona que no había reaccionado por destilación a vacío (30°C-40°C, 0,05 mm. de mercurio) recogiéndose a continuación la imina a 120°C y 0,01 mm. de mercurio.

Sólido Punto de Fusión: 55-56°C

Rendimiento : 6,01 g. (75 %)

El compuesto fué identificado por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para $C_{17}H_{19}NO$
%C	80,66	80,59
%H	7,47	7,56
%N	5,39	5,52

Espectro IR

1630 cm^{-1} (f.) Vib. tensión C=N en iminas.

1.2.4 Imina de p-nitroacetofenona y (+)1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 4,96 g. (30 mmoles) de p-nitroacetofenona y 3,63 g. (30 mmoles) de (+)1-feniletilamina, en 150 cc. de tolueno, a reflujo, durante 70 horas.

Eliminado el disolvente por destilación se separó la imina por -

crystalización de la masa de reacción en etanol.

Punto de Fusión : 54-55°C

Rendimiento : 6,31 g.(74,5 %)

El compuesto se identificó por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$C_{16}H_{16}N_2O_2$
%C	71,77	71,61
%H	5,82	5,97
%N	10,61	10,44

Espectro IR

1625 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1260 cm^{-1} (m.) Vib. tensión C-N en compuestos con el grupo =N-C.

1.2.5 Imina de metoxiacetofenona y (-)-1-feniletilamina.

Se hicieron reaccionar 4,5 g.(30 mmoles) de metoxiacetofenona y 3,6 g.(30 mmoles) de (-)-1-feniletilamina en 100 cc. de tolueno a reflujo, en presencia del catalizador habitual durante 50 horas.

Eliminado el catalizador por filtración se separó la cetona que no había reaccionado por destilación a vacío(30-32°C, 0,05 mm. de mercurio) recogiéndose a continuación la imina a 119°C y 0,05 mm. de mercurio.

Rendimiento : 4,2 g.(55 %)

El compuesto se identificó por su microanálisis cuantitativo y sus espectros IR y RMN.

Microanálisis Cuantitativo

	Hallado	Calculado para
		$C_{17}H_{19}NO$
%C	80,35	80,59
%H	7,39	7,56
%N	5,69	5,52

Espectro IR

1630 cm^{-1} (m.f.) Vib. tensión C=N en iminas; 1225 cm^{-1} (m.f.) tensión - C-N en compuestos con el grupo =N-C.

En la destilación de todas las iminas se da ruptura del enlace imínico lo que hizo necesaria su posterior purificación por destilación de la-cetona.

2.-OBTENCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CORRESPONDIENTES A LOS PROCESOS DE MUTARROTACION

El objetivo de nuestro trabajo era realizar las medidas del proceso de mutarrotación de las iminas por nosotros sintetizadas en di solución de diferentes disolventes y a diversas temperaturas en el caso de iminas sólidas, y en estado puro cuando éstas eran líquidas. Sin embargo, cuando se trabajó con iminas líquidas surgieron problemas adi cionales. Así, en todos estos casos, no fué posible realizar las medidas del proceso de mutarrotación desde el momento de su destilación ya que, en este proceso, se da ruptura del enlace imínico recogiéndose, - junto con la imina deseada, cetona de partida.

Sin embargo, aún surgieron nuevos problemas. Por un lado se observo que las iminas se descomponen, en estado puro, con el tiempo, si no están sometidas a bajas temperaturas (-10°C a -20°C) lo que hizo imposi ble la medida a la temperatura de trabajo del aparato. Por otra parte, se comprobó también que no era posible hacer la medida polarimétrica - de estos compuestos en disolución ya que, en los disolventes comúnmente utilizados, a pesar de estar convenientemente purificados, se da - ruptura del enlace imínico y, transcurridos los momentos iniciales de la disolución, es grande la proporción de compuesto carbonílico presen te.

Comprobadas estas propiedades de nuestras iminas decidimos no rea lizar las medidas del proceso de mutarrotación de la forma proyectada ya que conocíamos que el porcentaje de error de que estarían afectadas nos impedirían obtener conclusiones fiables de los datos obtenidos.

Se midieron los poderes rotatorios finales de estos compuestos en

estado puro que no están afectados del error originado por la ruptura del enlace imínico, puesto que desde el instante de su purificación final se mantuvieron a baja temperatura, comprobándose, por espectroscopía de IR, la pureza de las mismas.

El proceso de mutarrotación de las iminas sólidas se midió en disolución de tetracloruro de carbono (tablas 6 a 8) ya que, al no poder realizar un estudio generalizado del mismo en todos nuestros compuestos, no presentaba gran interés conocer los datos a diferentes temperaturas y en diversos disolventes. Téngase en cuenta que se trata de sólo tres iminas pertenecientes, por otra parte, a dos series diferentes.

En la tabla 9 se recogen los valores del poder rotatorio de las iminas una vez alcanzado el equilibrio. Para su obtención, en el caso de las iminas líquidas, fué necesaria la determinación de sus densidades, que se realizó picnométricamente, estando afectadas de un error de $\pm 0,001$ g/cc.

TABLA 6

Imina de p-metoxipropiofenona y (+)1-feniletilamina (30°C)(CCl₄)

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>- α 578</u>
6	146,3
10	133,4
35	126,2
50	116,3
60	112,5
70	104,5
85	98,09
90	95,79
105	86,50
125	78,89
145	71,86
175	63,11
205	55,70
235	50,19
280	43,91
310	40,49
340	38,40
385	35,17
445	33,07
505	32,12
535	31,74
655	30,41

TABLA 7Imina de p-metoxiacetofenona y (-)-l-feniletilamina (40°C)(CCl₄)

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>α 578</u>
8	151,4
10	149,7
12	148,2
15	146,9
20	145,1
25	143,9
30	143,1
40	143,0
45	142,3
50	142,2
60	142,0
75	141,9
180	141,3
260	140,7
305	140,6
355	140,3
390	140,1
547	139,5
560	137,0

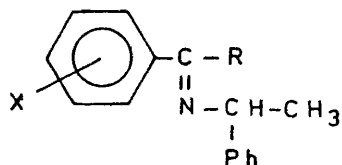
TABLA 8

Imina de p-nitroacetofenona y (+)1-feniletilamina (40°C)(CCl₄)

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>- α 578</u>
13	159,9
20	159,7
30	159,4
36	159,4
50	158,3
60	158,2
65	157,9
90	157,0
120	155,8
145	154,9
385	149,6
465	148,7
545	148,0
550	145,0

TABLA 9

Valores del poder rotatorio de equilibrio
de las N-(1-fenilalquil)-1-arilalcaniminas



<u>Imina nº</u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>ρg/cc</u>	<u>T°C</u>	<u> α _{eq}</u>	<u>Tiempo</u>
1	Et	p-Me	0,987	40	5,07	-
2	Et	p-Cl	1,079	40	7,27	-
3	Et	p-MeO	-	30	-30,41	10 horas
4	Me	p-Me	1,017	40	117,4	-
5	Me	p-Cl	1,101	40	129,3	-
6	Me	p-MeO	-	40	137,0	-
7	Me	p-NO ₂	-	40	-145,0	9 h.20 min.
8	Me	m-MeO	1,046	40	10,45	9 h.10 min.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha realizado el estudio del proceso de mutarrotación de dos series de iminas estructuralmente distintas.

A.- 1-N-(1-feniletíl)-1-aril-1-aróilmetaniminas

Estos compuestos, sólidos cristalinos, presentan mutarrotación cuando se disuelven en diversos disolventes. La variación del poder rotatorio no va acompañada de cambios en las señales espectroscópicas de estos compuestos, lo que exige que el origen del fenómeno sea una isomerización a una nueva especie de características estructurales muy similares.

Ello descarta el fenómeno de isomerización E-Z como causa responsable del proceso de mutarrotación. Por otra parte, la cinética del proceso se ajusta a un equilibrio entre dos únicas especies, lo que permite excluir como origen de la variación del poder rotatorio variaciones conformacionales apuntadas con anterioridad.

Los datos de difracción de Rayos X para la N-(1-feniletíl)-1-benzoil-bencilidenimina muestran que, en este compuesto, en estado cristalino sólo existe el isómero Z y que los grupos C=O y C=N son casi ortogonales entre sí y, por tanto, no conjugados.

Estudios de ^{13}C -RMN nos han permitido extender esta casi ortogonalidad entre los grupos C=O y C=N a todas las iminas de la serie. De estos datos se deduce que estos compuestos presentan un eje quiral, el enlace central N=C-C=O.

Basándonos en estas conclusiones se propone que la causa del proceso de mutarrotación es un equilibrio entre los dos diastereómeros

producidos por rotación en torno al eje quiral. Del estudio de la cinética del proceso en diversos disolventes se deduce el estado de transición más probable en este equilibrio, siendo éste de carácter polar.

Todos los compuestos estudiados por nosotros se describen por primera vez en la bibliografía, excepto el cabeza de serie, N-(1-feniletíl)-1-fenil-1-benzoilmetanimina.

B.- N-(1-feniletíl)-1-arilalcaniminas

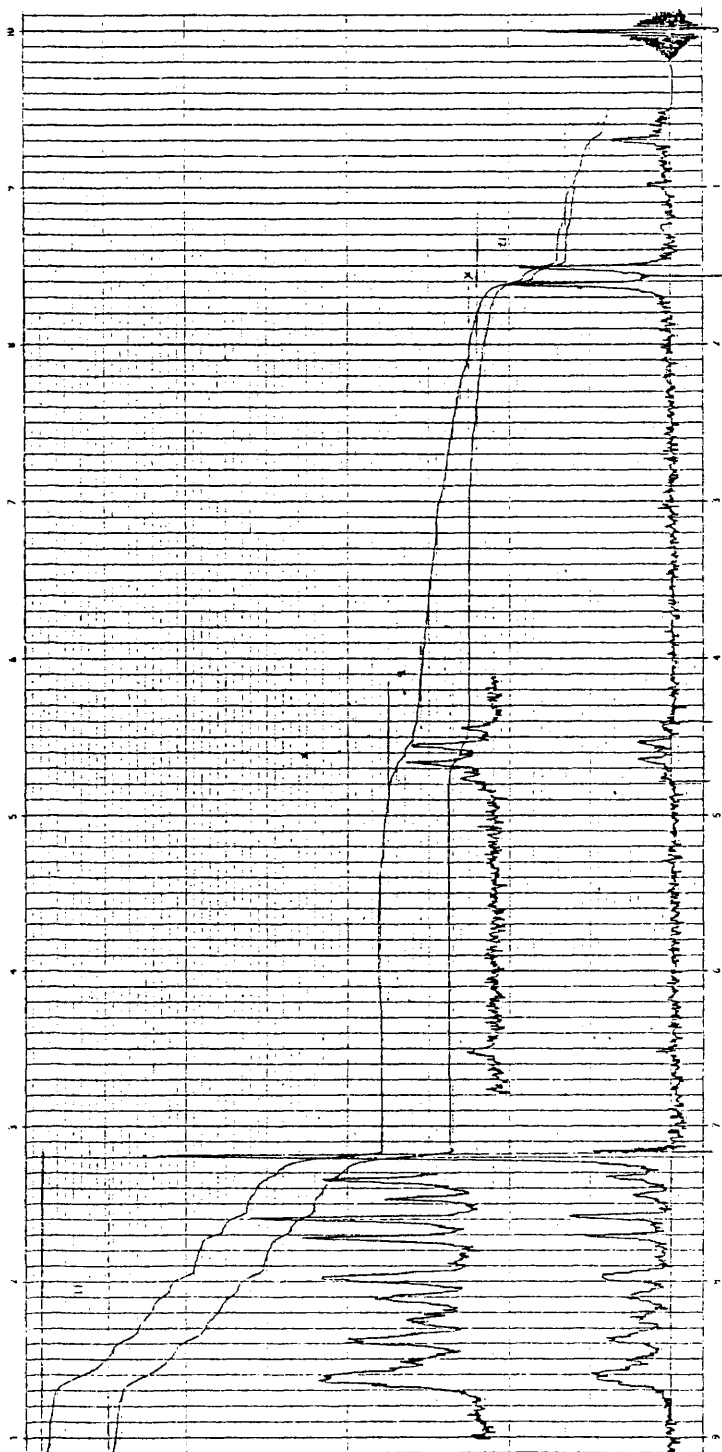
Se han sintetizado ocho iminas de esta serie que se describen por primera vez en la bibliografía.

Para todas ellas se ha realizado un estudio de las proporciones de los isómeros E-Z en el equilibrio, observándose que ésta depende de la naturaleza de los sustituyentes unidos al anillo aromático del compuesto carbonílico de partida.

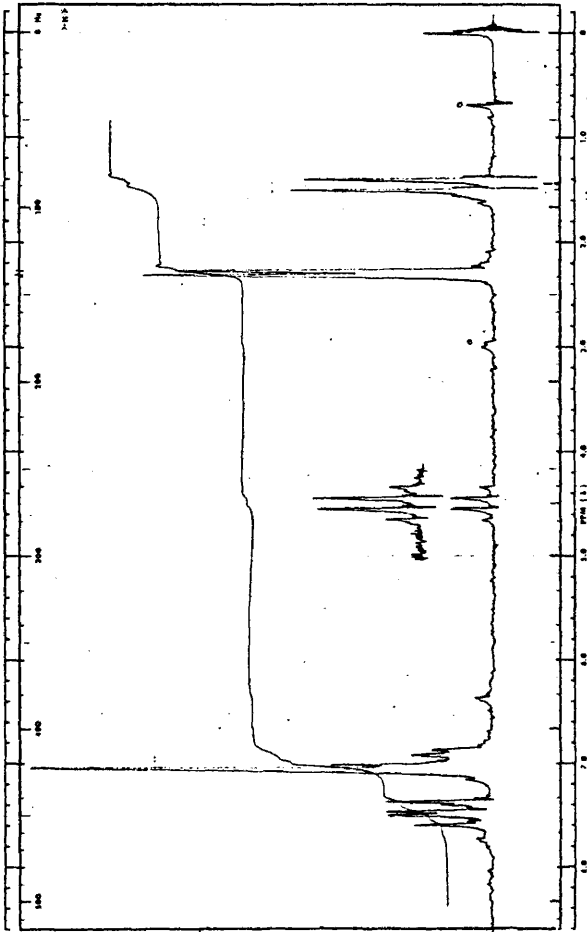
Se estudia el proceso de mutarrotación de las iminas derivadas de p-metoxipropiofenona, p-metoxiacetofenona y p-nitroacetofenona. Del estudio de sus cinéticas se deduce que la causa de la variación del poder rotatorio de la imina derivada de p-metoxipropiofenona es un equilibrio E-Z. Para las iminas derivadas de p-nitroacetofenona y p-metoxiacetofenona se considera como causa probable de la mutarrotación el equilibrio conformacional entre los posibles conformeros del isómero E, único detectado.

La causa probable de la mutarrotación de las restantes iminas sintetizadas, que se presentan en estado líquido, es, así mismo un equilibrio E-Z, aunque no se ha podido realizar un estudio cinético fiable.

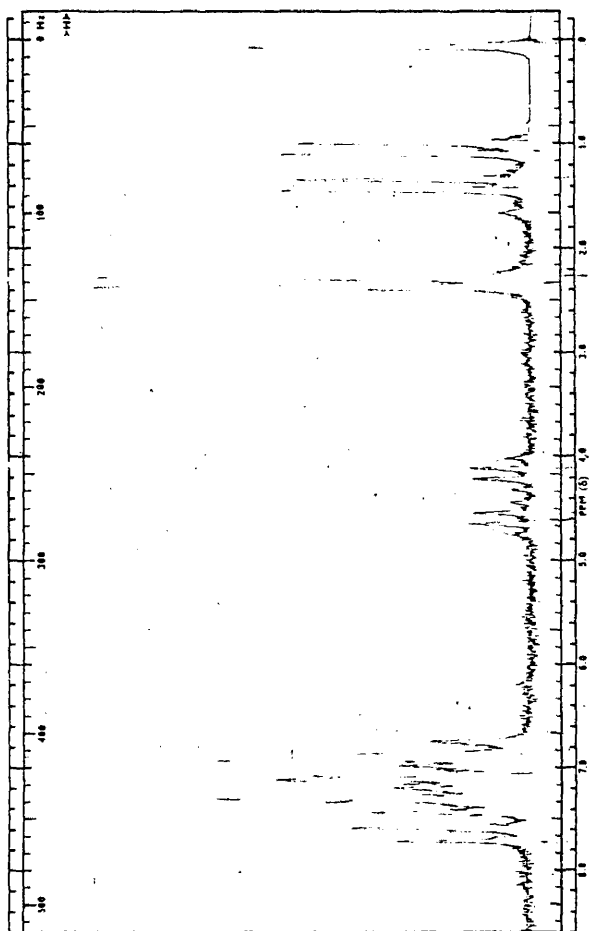




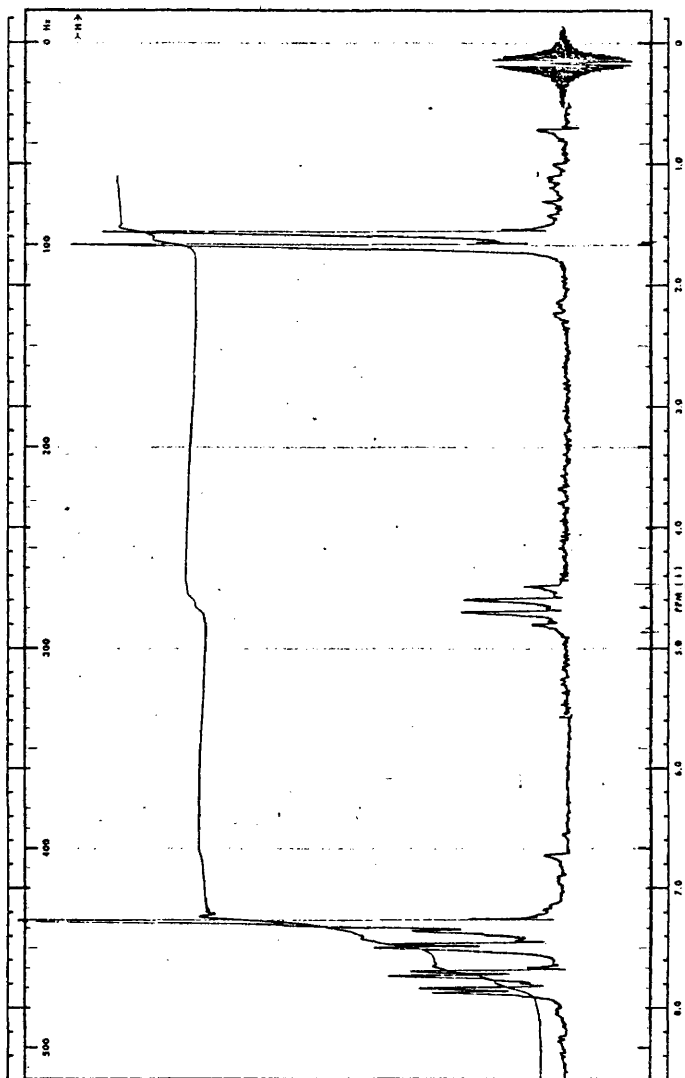
Espectro RMN de la imina de *m,m'*-dinitrobencilo y 1-feniletilamina.



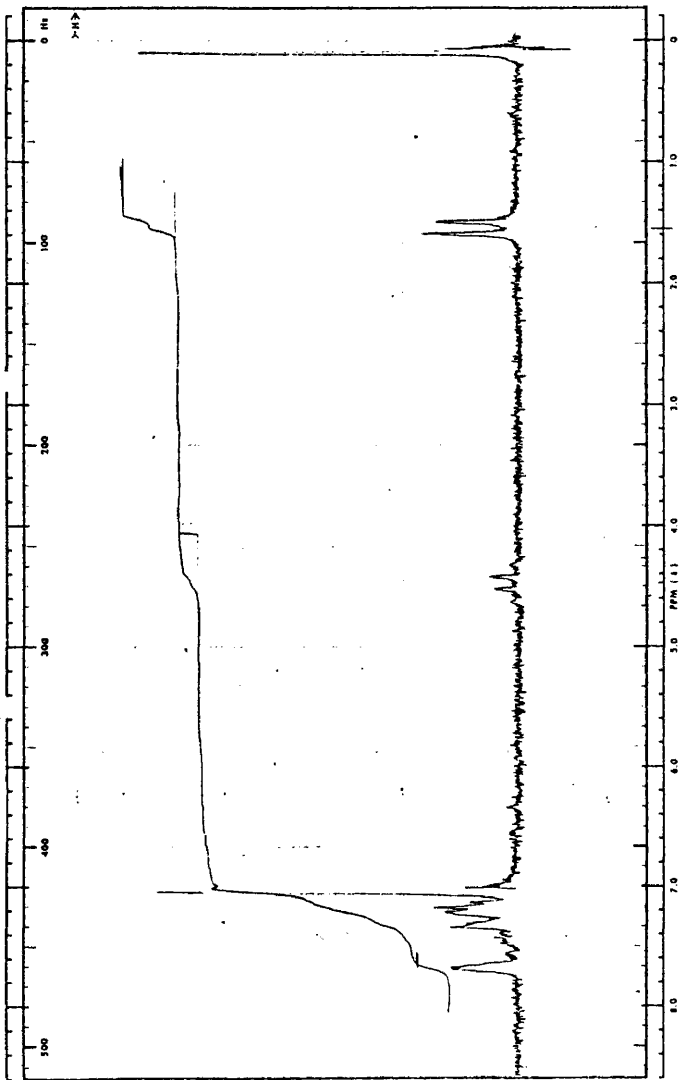
Espectro RMN de la imina de pp-dimetilbencilo y 1-feniletilamina.



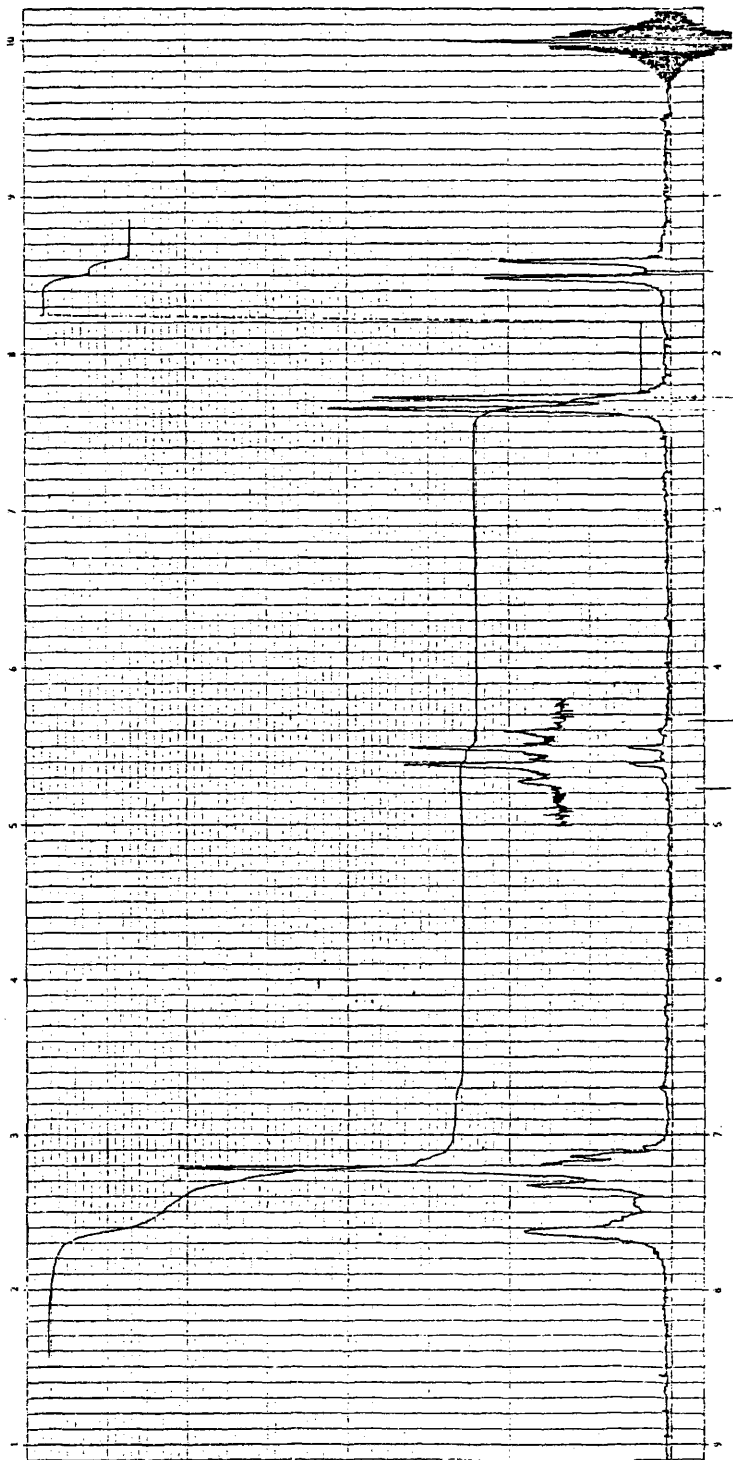
Espectro RMN de la diimina de pp'dimetilbencilo y 1-feniletilamina.



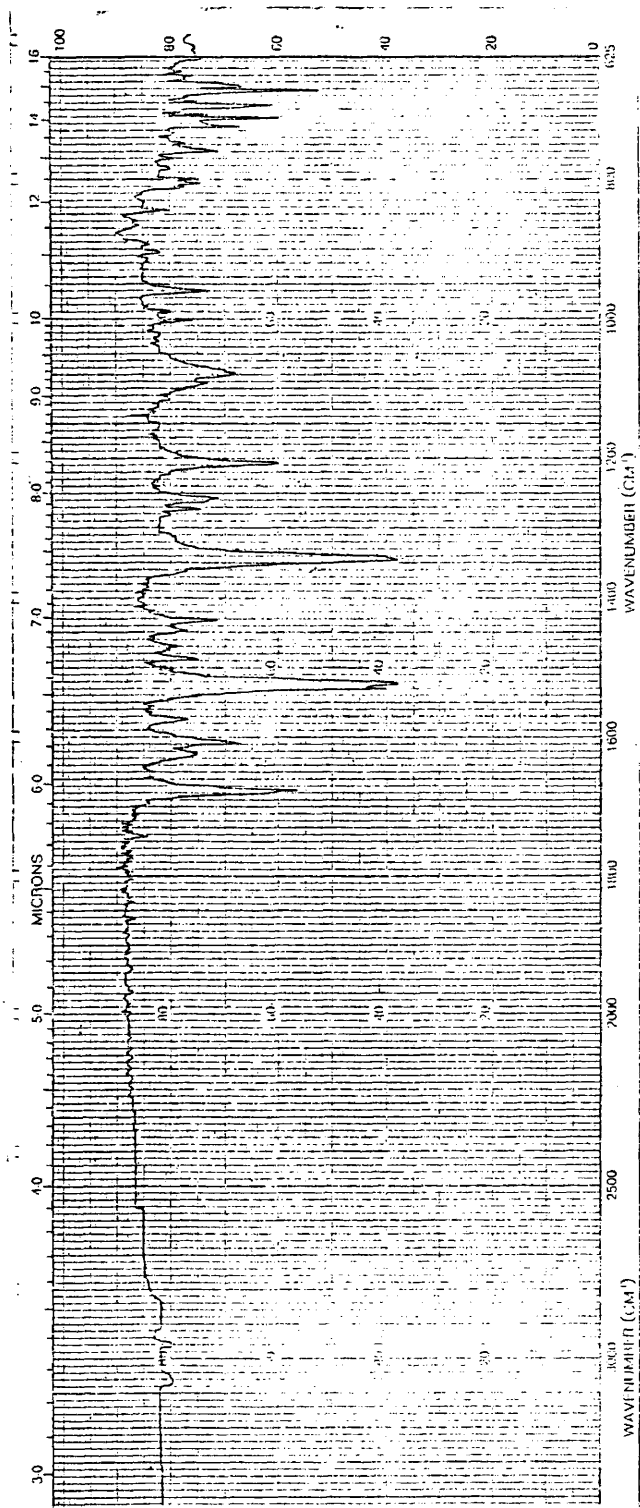
Espectro RMN de la imina de p-diclorobencilo y 1-feniletilamina.



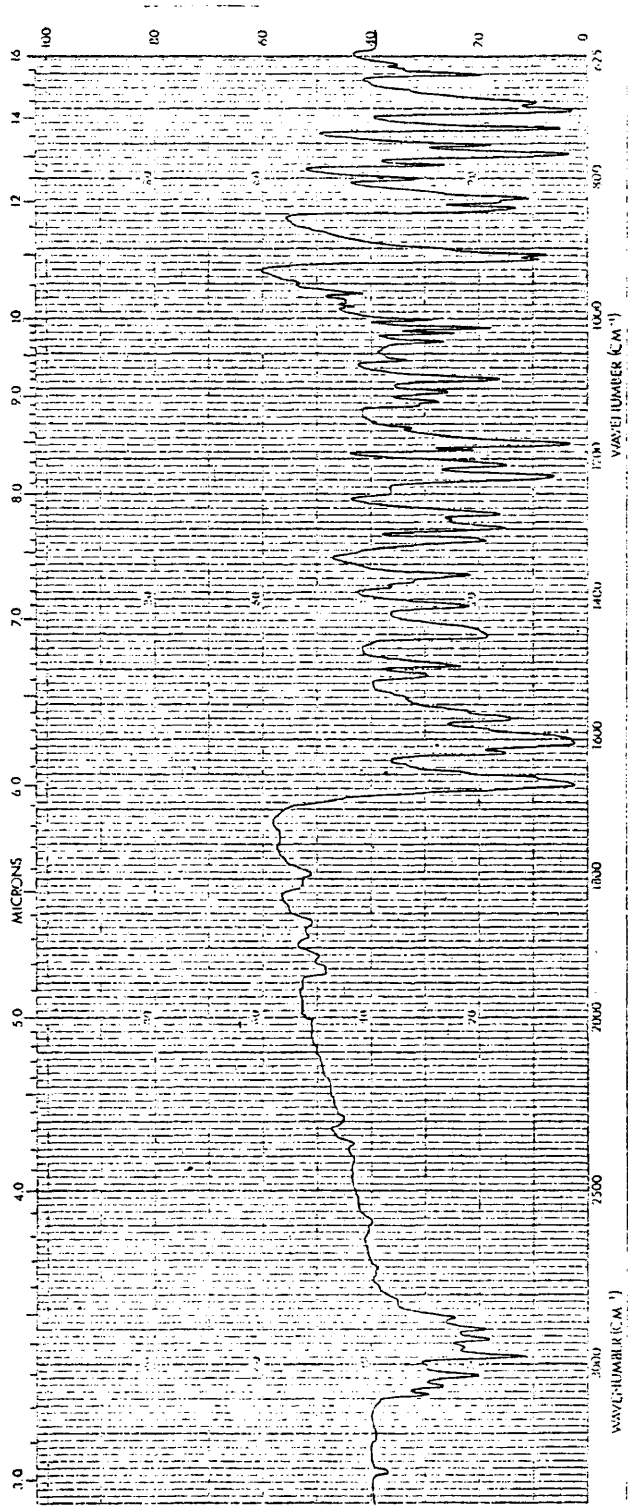
Espectro RMN de la imina de mm-diclorobencilo y 1-feniletilamina.



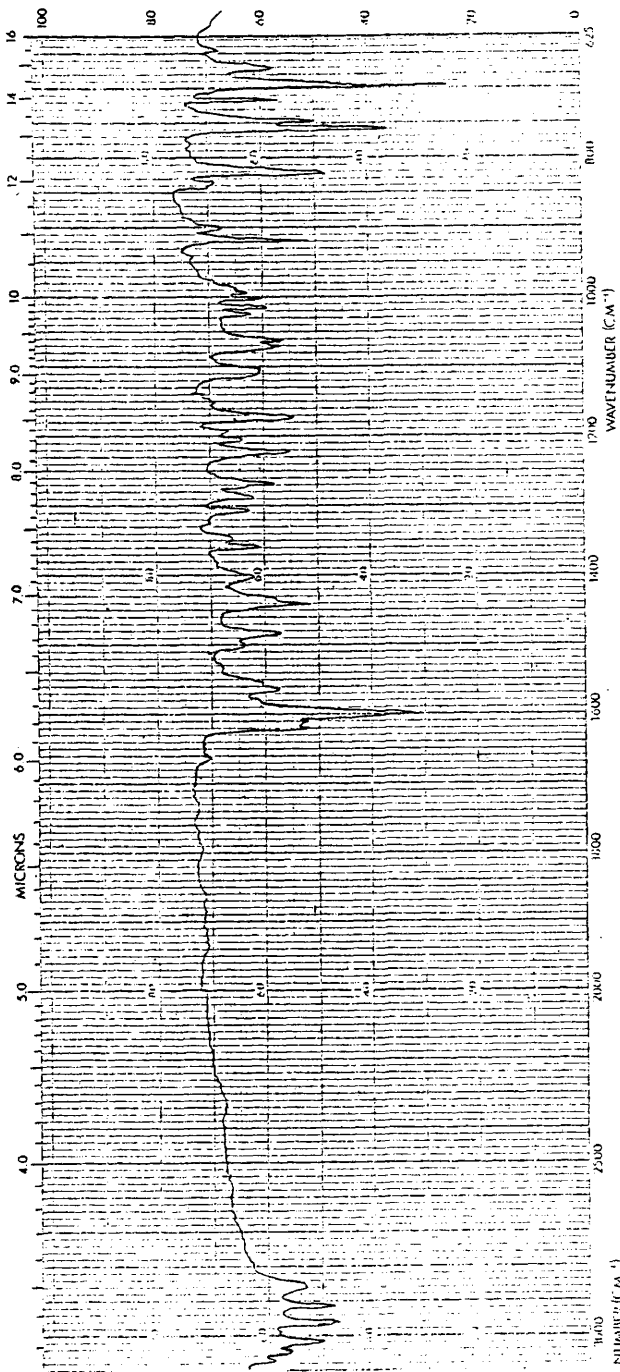
Espectro RMN de la imina de mm-dimetilbencilo y 1-feniletilamina.



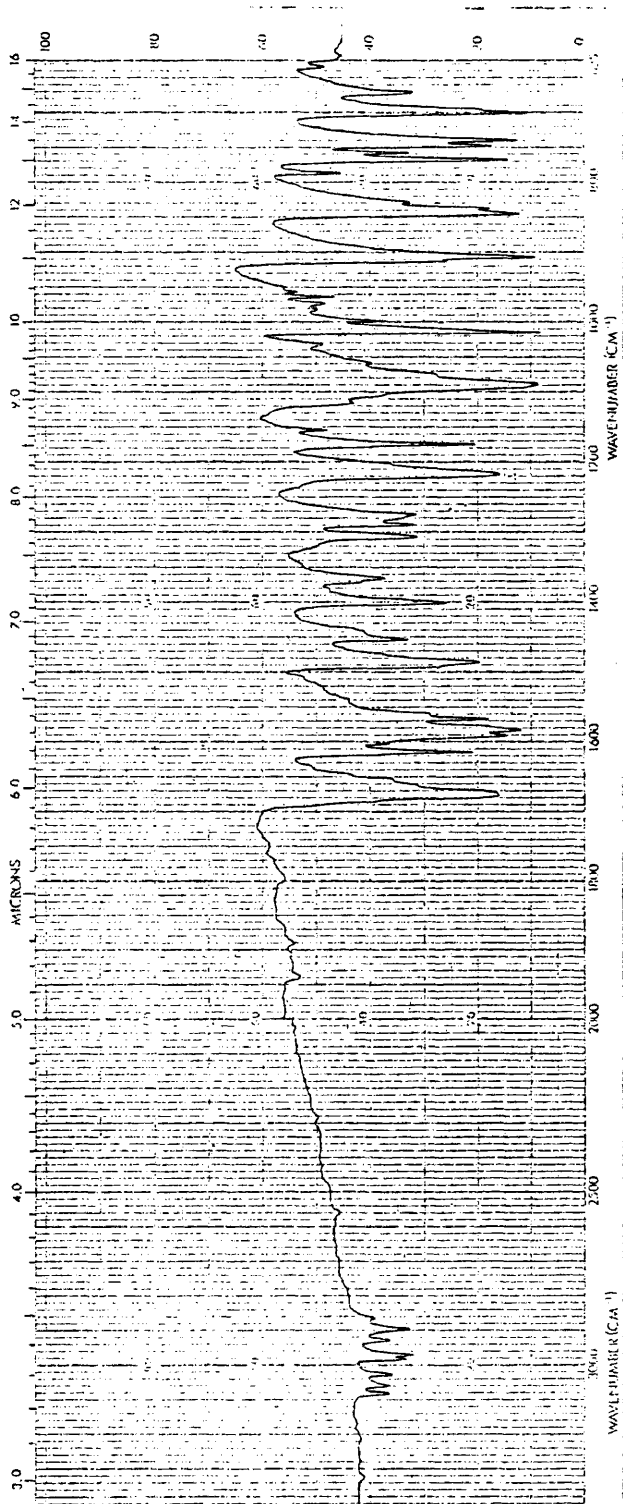
Espectro IR de la imina de mm'dinitrobencilo y 1-feniletilamina.



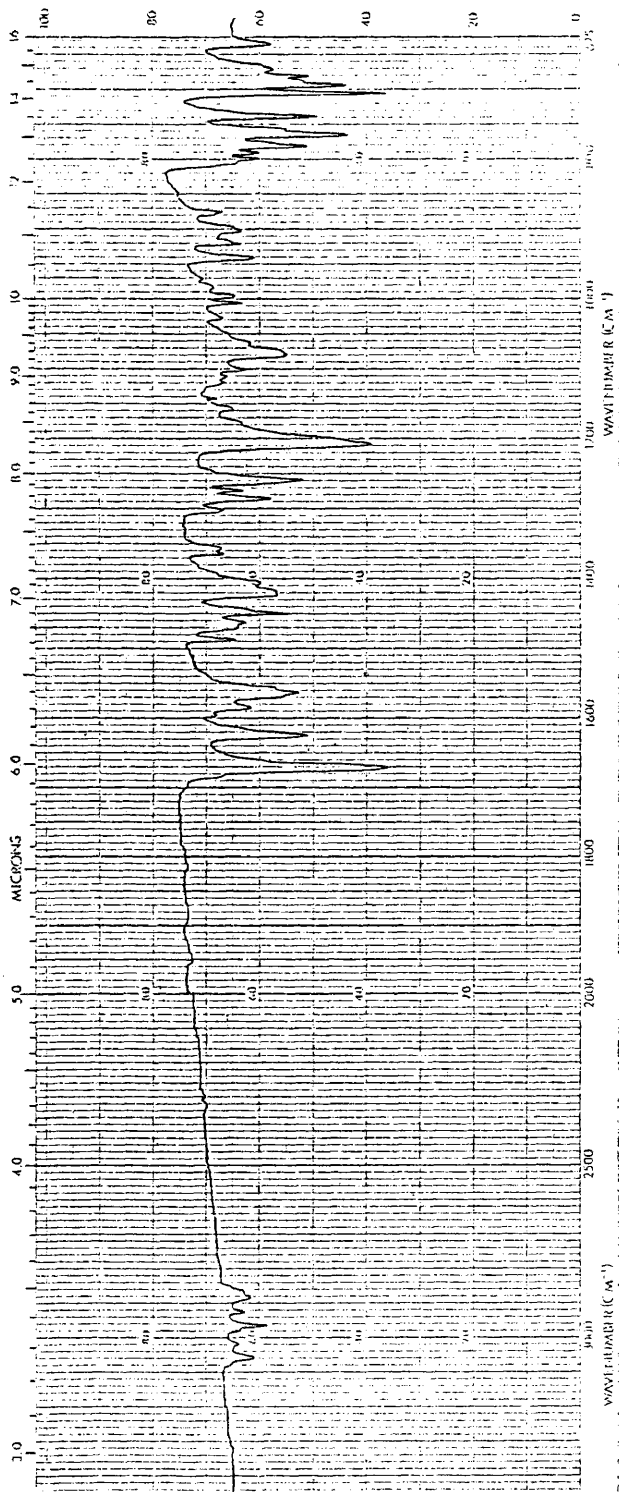
Espectro IR de la imina de pp-dimetilbencilo y 1-feniletilamina.



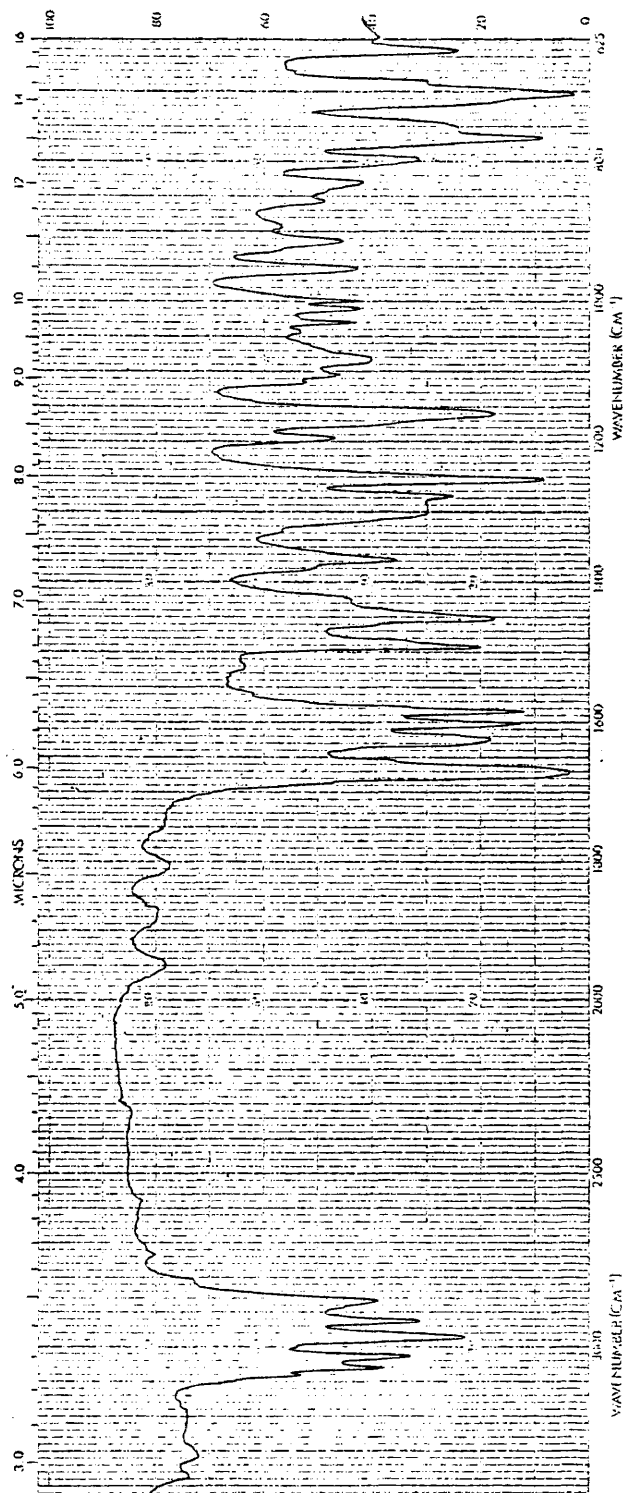
Espectro IR de la diimina de pp'dimetilbencilo y 1-feniletilamina



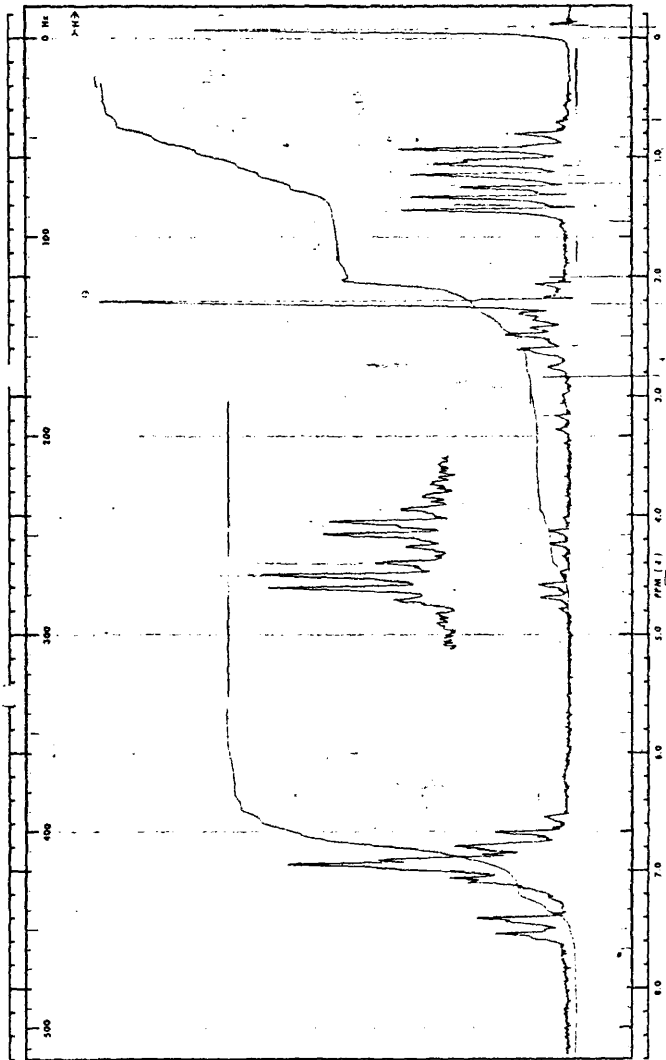
Espectro IR de la imina de *pp'*-diclorobencilo y 1-feniletilamina.



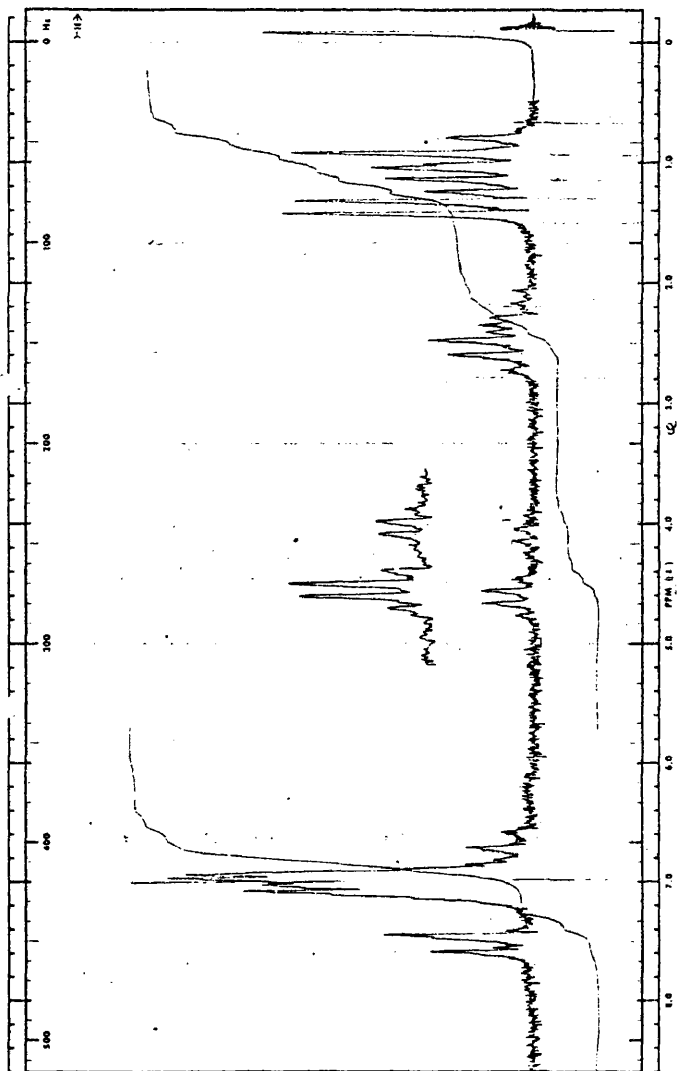
Espectro IR de la imina de mm'diclorobencilo y 1-feniletilamina.



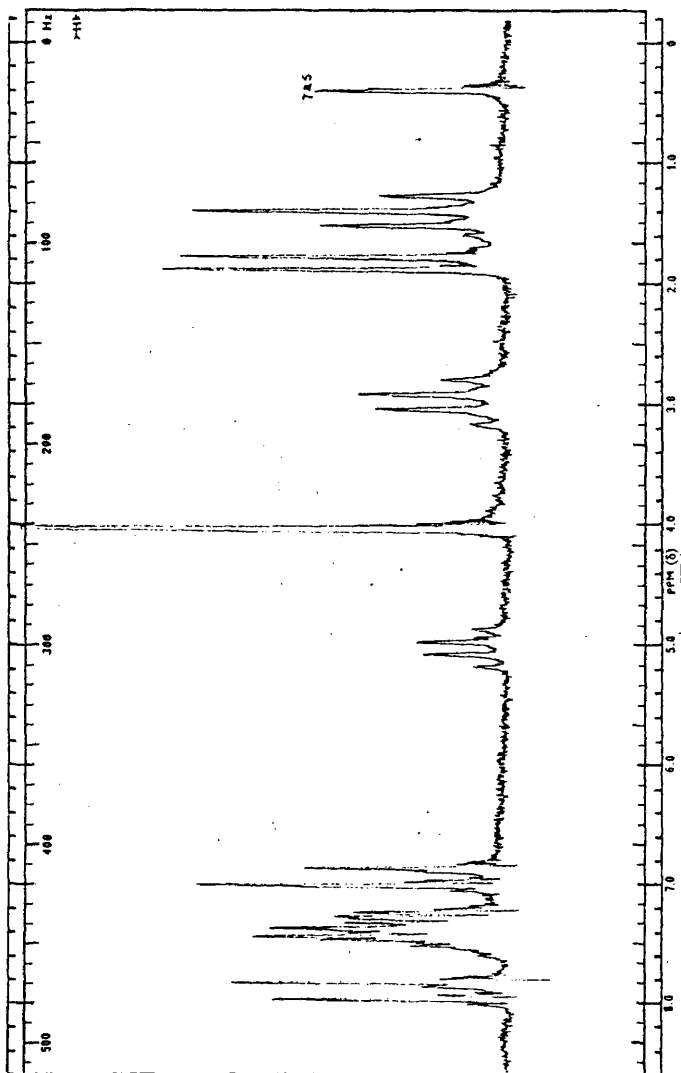
Espectro IR de la imina de mm-dimetilbencilo y 1-feniletilamina.



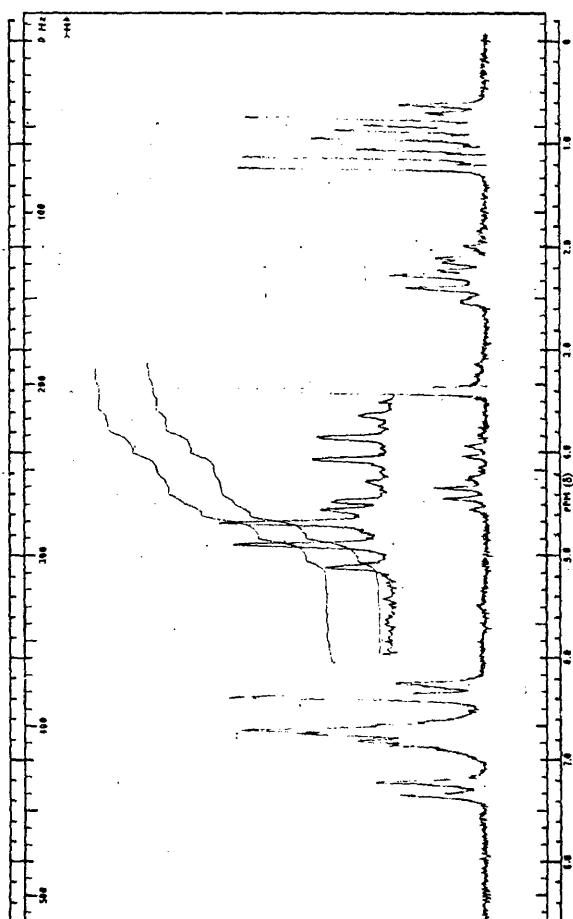
Espectro RMN de la imina de p-metilpropiofenona y 1-feniletilamina.



Espectro RMN de la imina de p-cloropropiufenona y 1-feniletilamina.

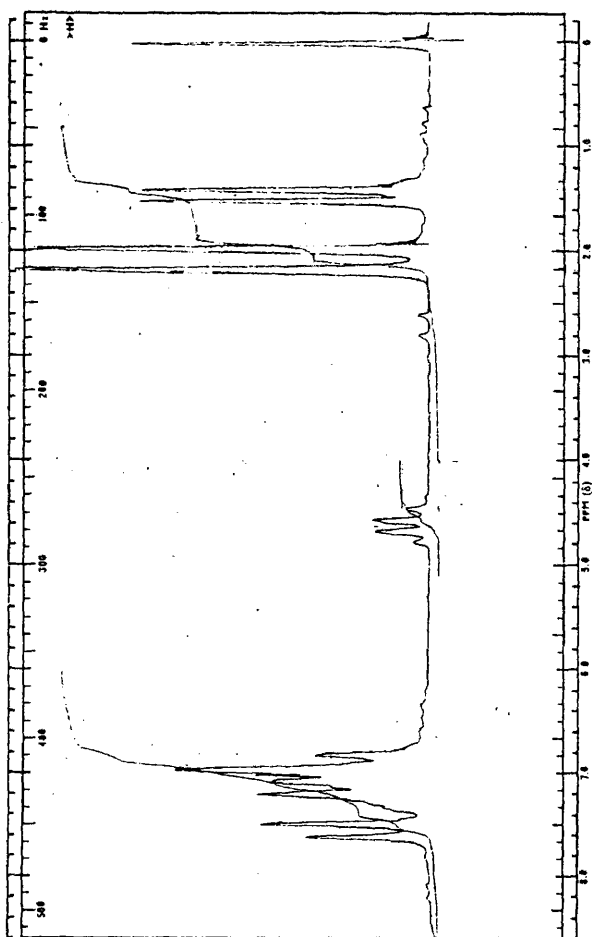


Espectro RMN de la imina de p-metoxipropiofenona y 1-feniletilamina.

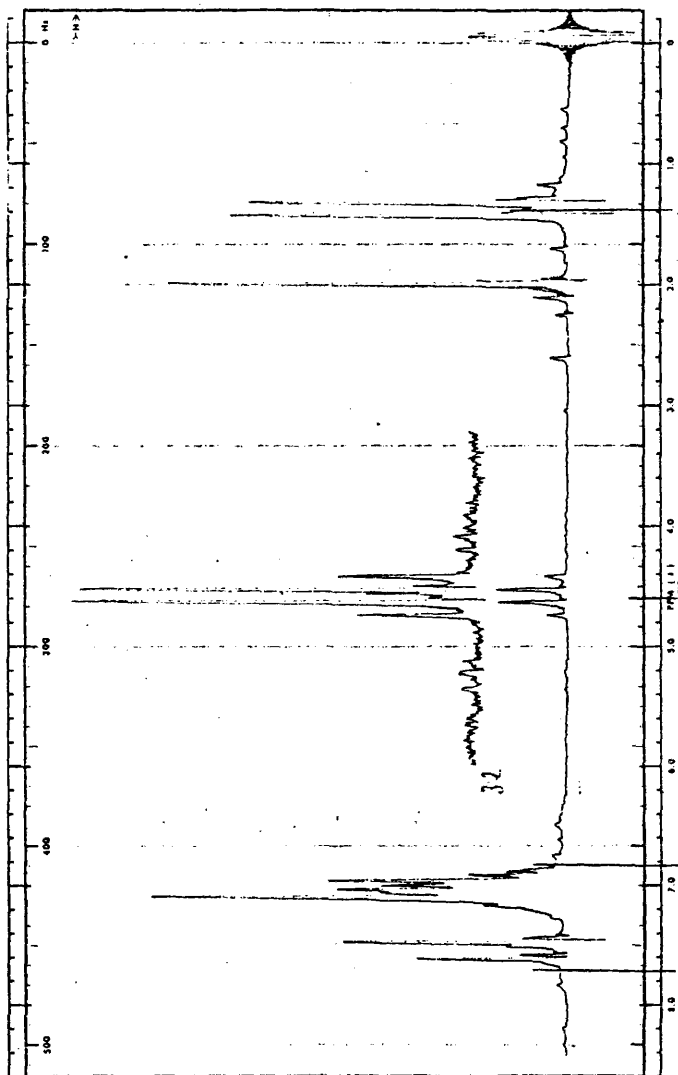


Espectro RMN de la imina de p-metoxipropiofenona y 1-feniletilamina.

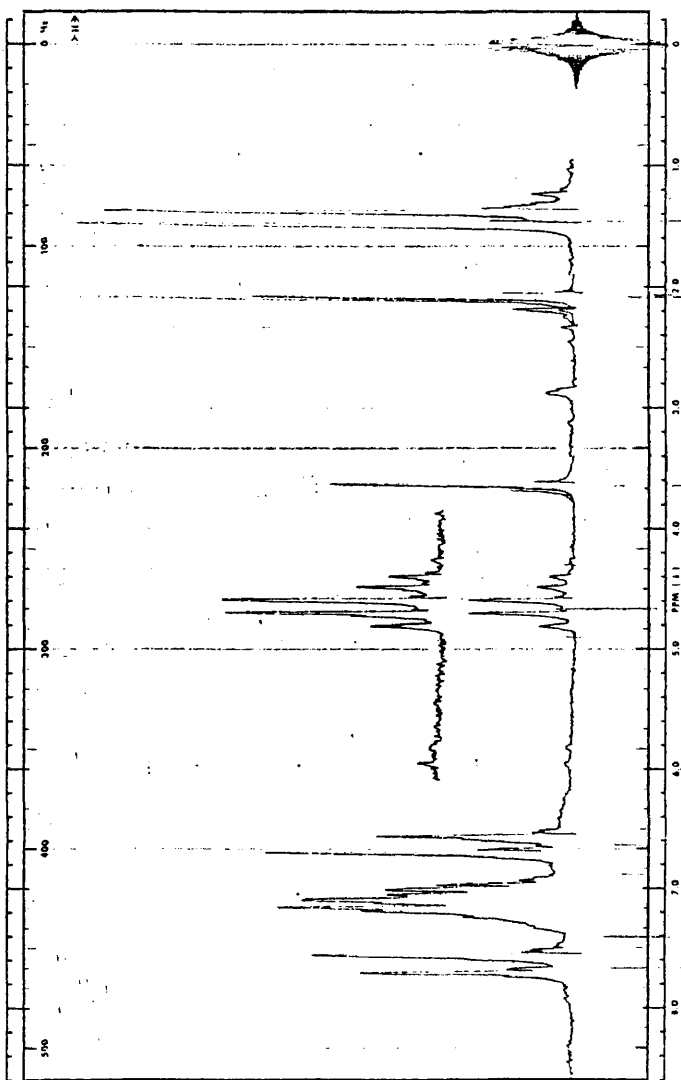
(en CCl_4 una vez alcanzado el equilibrio)



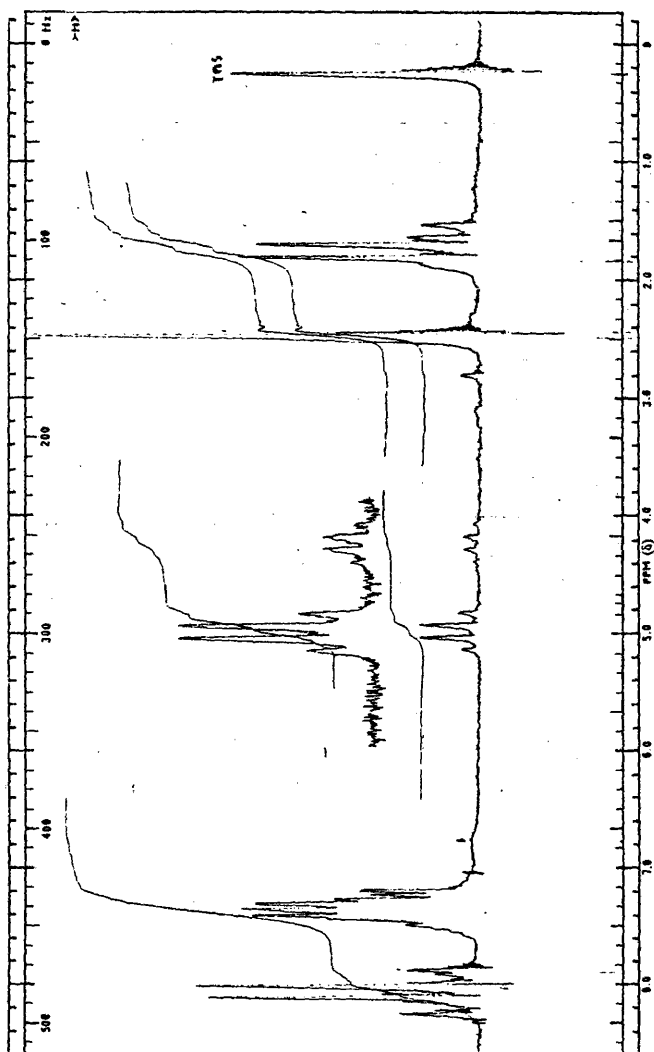
Espectro RMN de la imina de p-metilacetofenona y 1- feniletilamina.



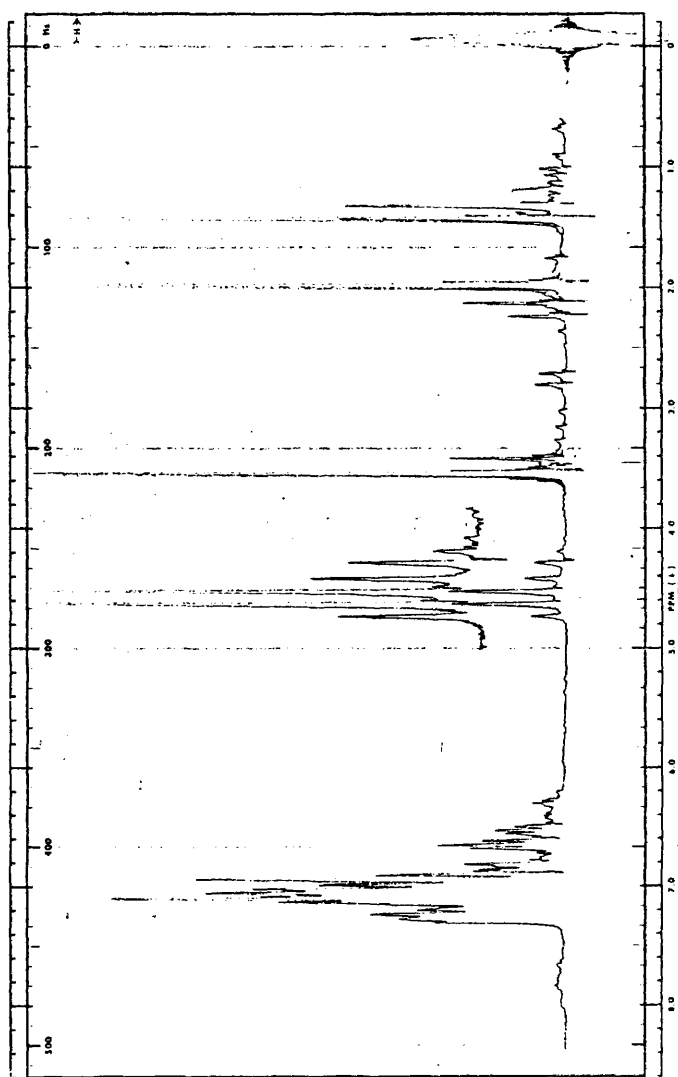
Espectro RMN de la imina de p-cloroacetofenona y 1-feniletilamina.



Espectro RMN de la imina de p-metoxiacetofenona y 1- feniletilamina.



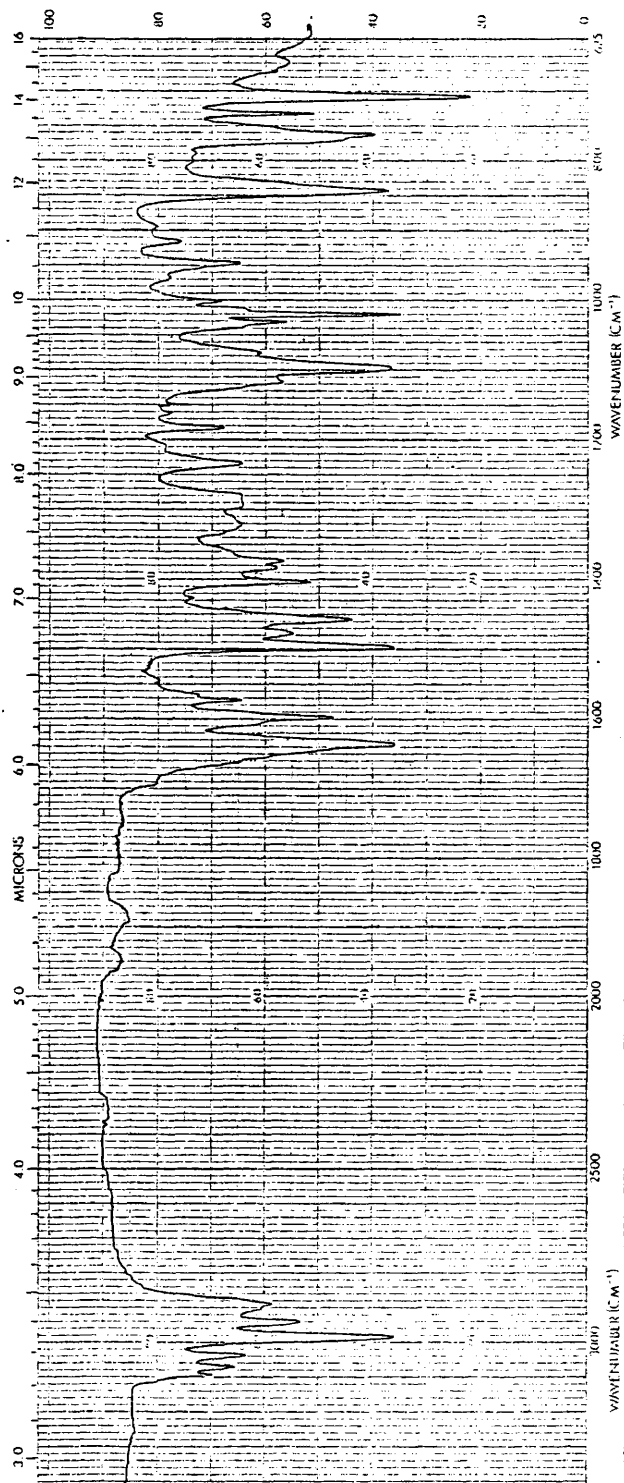
Espectro RMN de la imina de p-nitroacetofenona y 1-feniletilamina.



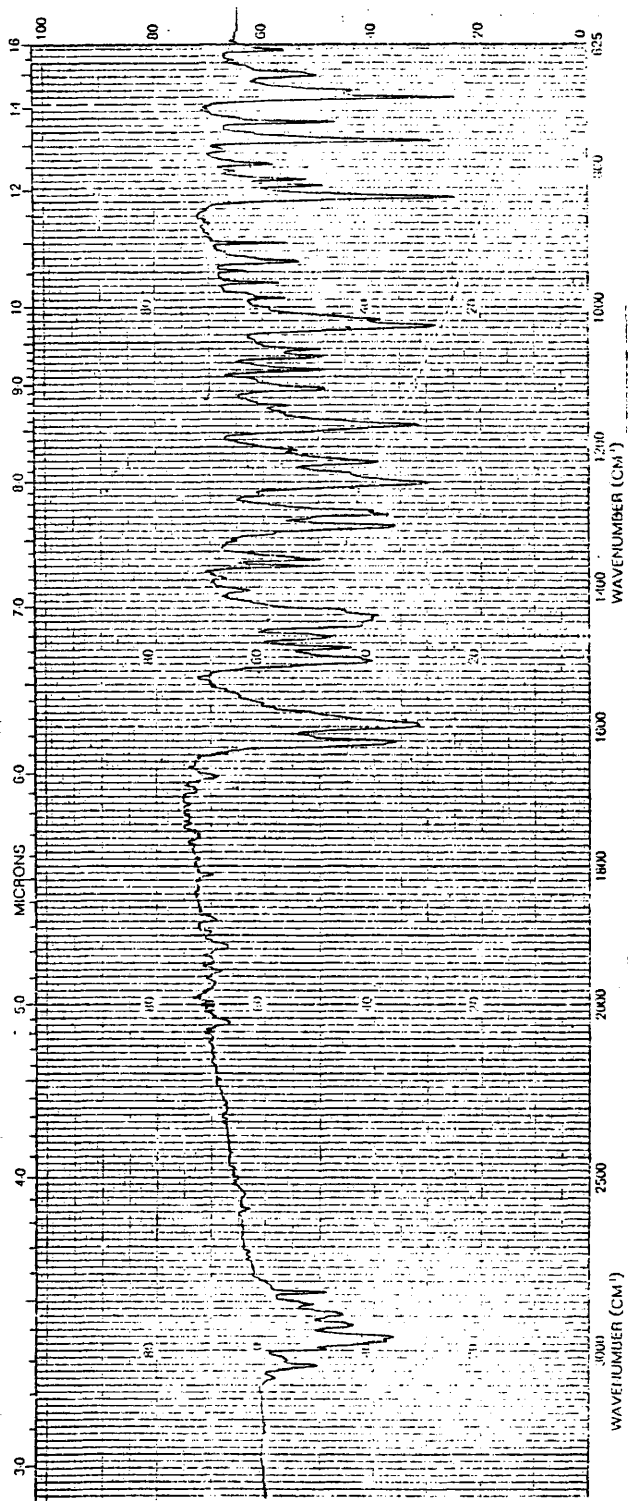
Espectro RMN de la imina de m-metoxiacetofenona y 1-feniletilamina.



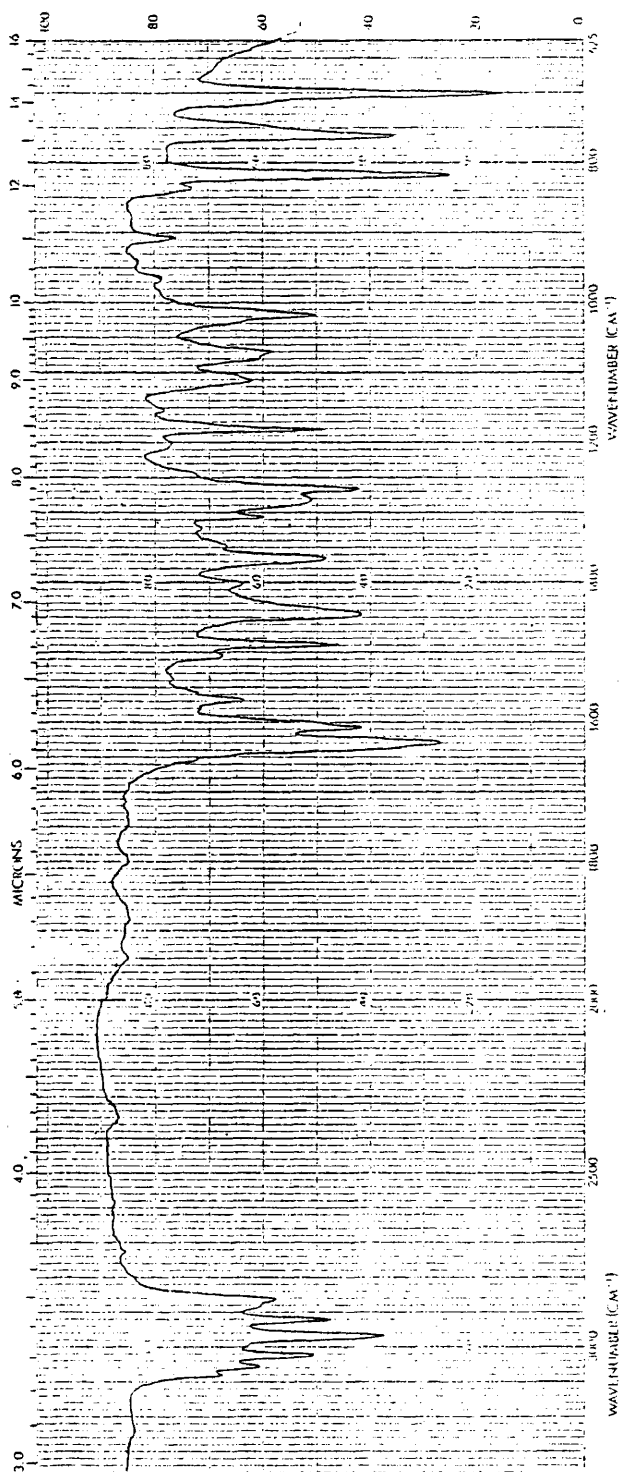
Espectro IR de la imina de p-metilpropiofenona y 1-feniletilamina.



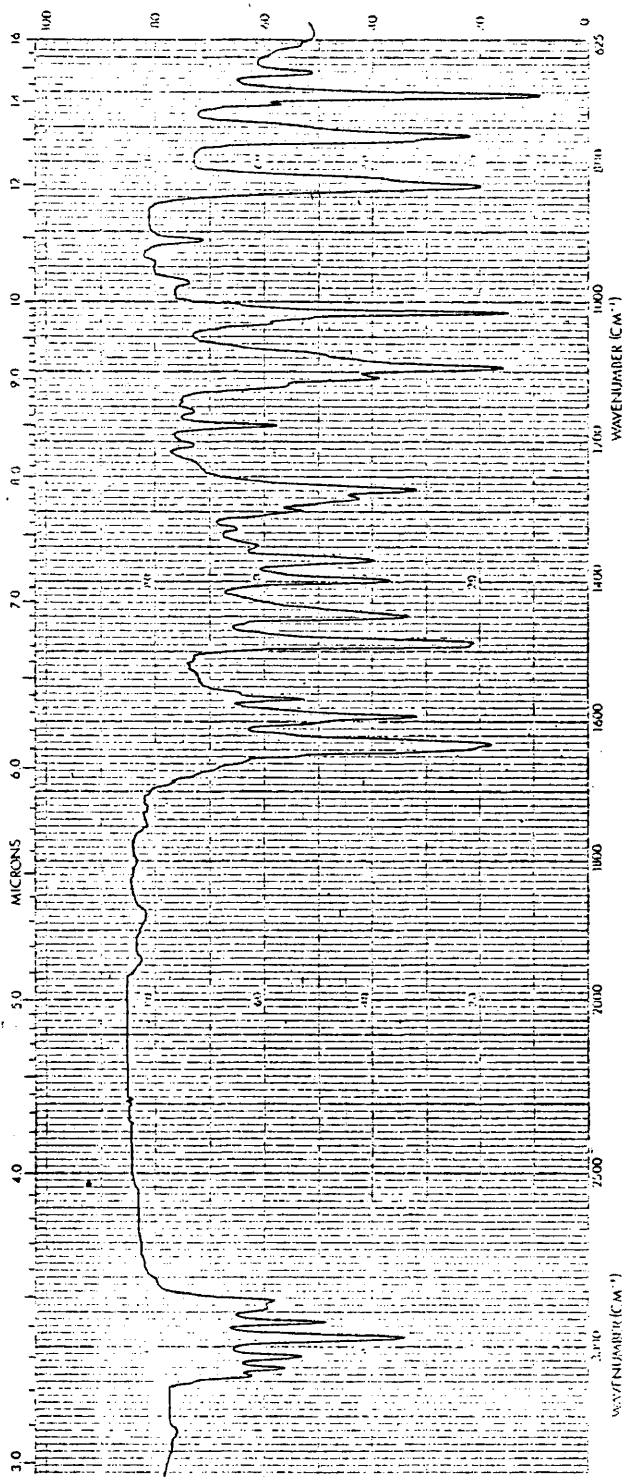
Espectro IR de la imina de p-cloropropiofenona y 1-feniletilamina.



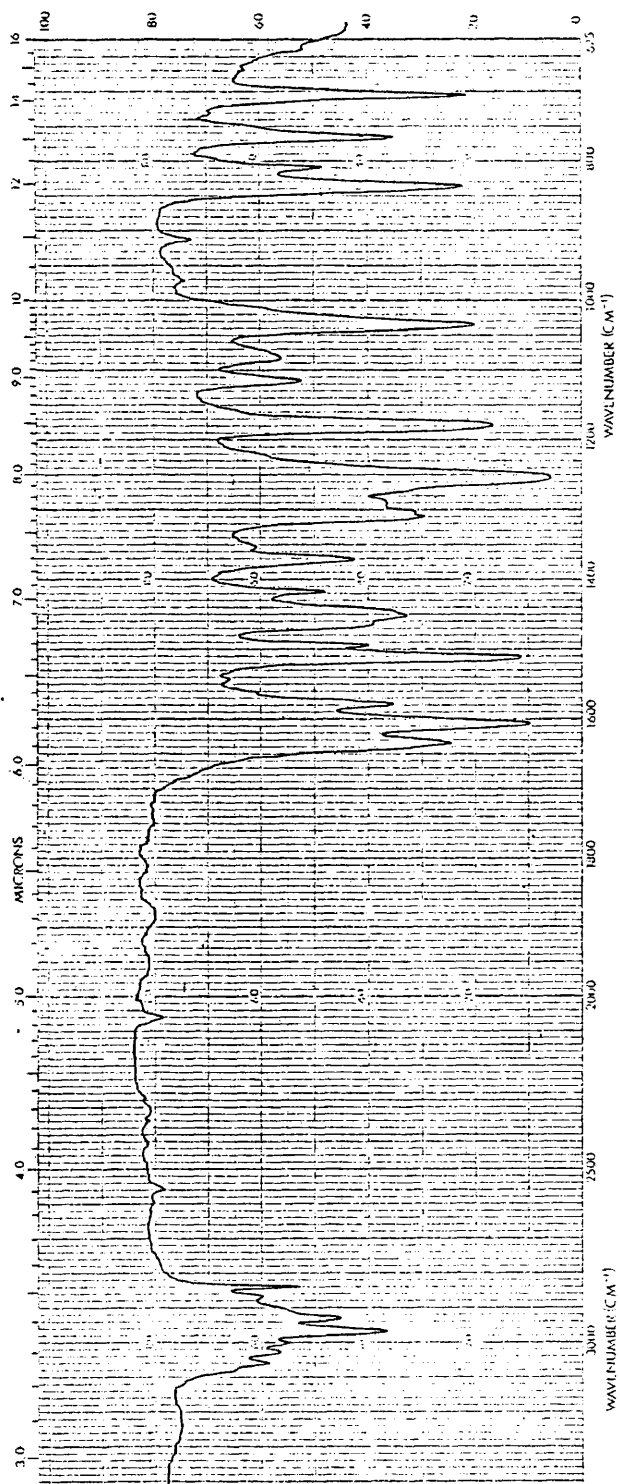
Espectro IR de la imina de p-metoxipropiofenona y 1-feniletilamina.



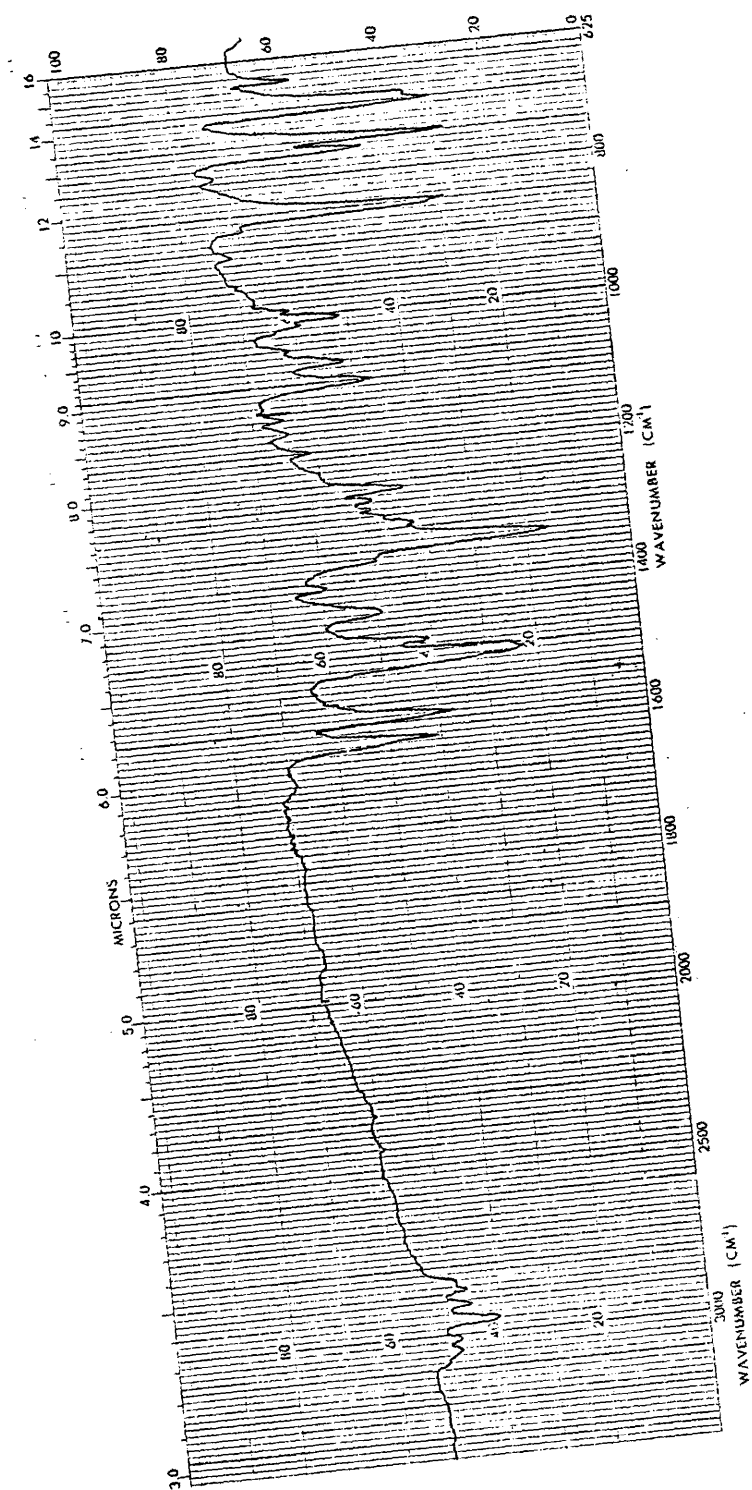
Espectro IR de la imina de p-metilacetofenona y 1-feniletilamina.



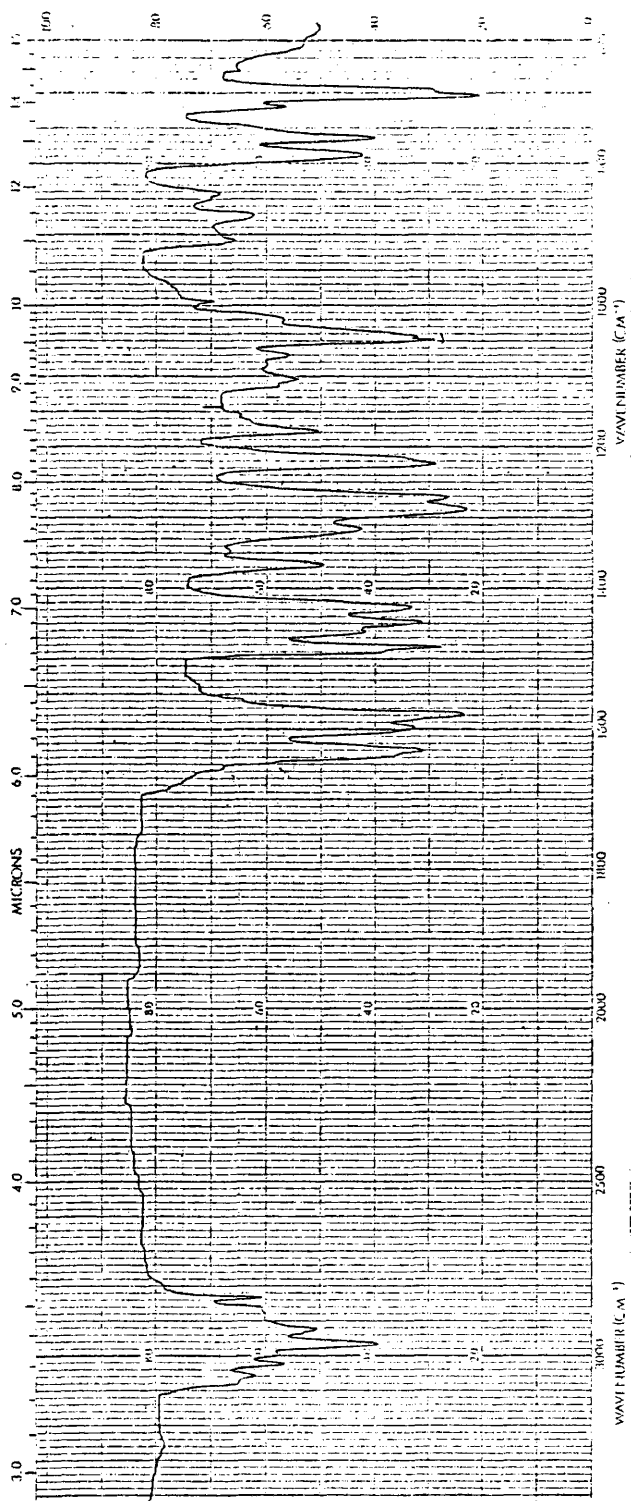
Espectro IR de la imina de p-cloroacetofenona y 1-feniletilamina.



Espectro IR de la imina de p-metoxiacetofenona y 1-feniletilamina.



Espectro IR de la imina de p-nitroacetofenona y 1-feniletilamina.



Espectro IR de la imina de m-metoxiacetofenona y 1-feniletilamina.

XXXIX



BIBLIOTECA