

Tesis de Posgrado

Espectros de absorción de azlactonas derivadas de los ácidos orto, meta y para nitrohipúricos

Bassi, Daniel Antonio

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bassi, Daniel Antonio. (1949). Espectros de absorción de azlactonas derivadas de los ácidos orto, meta y para nitrohipúricos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0601_Bassi.pdf

Cita tipo Chicago:

Bassi, Daniel Antonio. "Espectros de absorción de azlactonas derivadas de los ácidos orto, meta y para nitrohipúricos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0601_Bassi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ESPECTROS DE ABSORCION DE AZLACIONAS
DERIVADAS DE LOS ACIDOS
ORTO, META Y PARA NITROHIPURICOS

Tesis presentada por

DANIEL ANTONIO BASSI

para optar al título de Doctor en Química

Tesis: ...

Cátedra de Química Orgánica

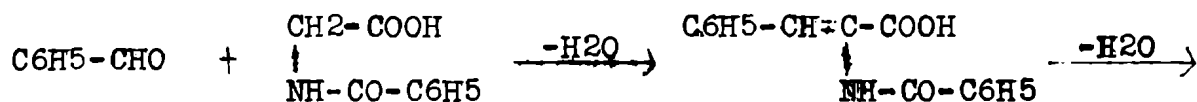
-1949-

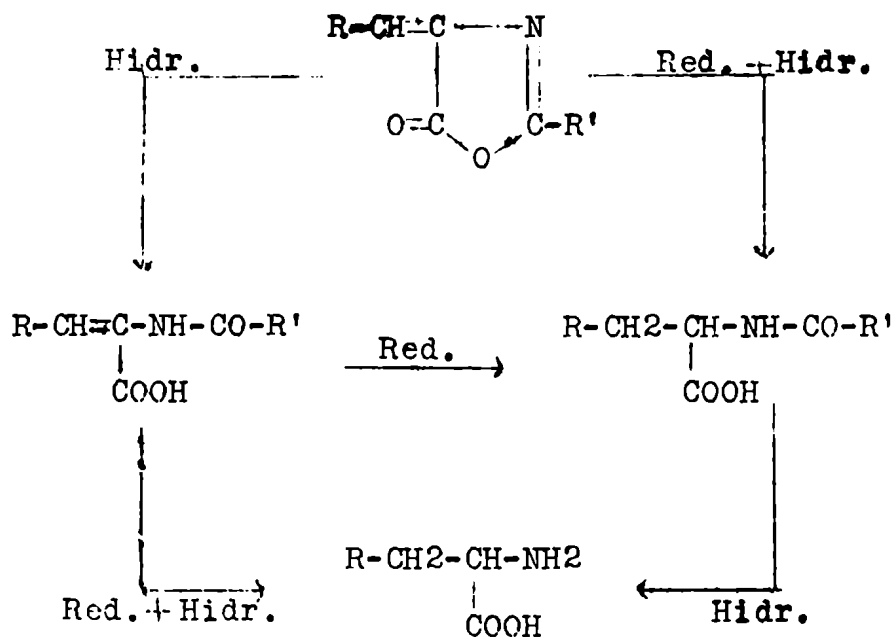
Cúmpleme la satisfacción de dejar
sentado mi profundo agradecimiento al Doctor
Venancio Deulofeu, por la eficiente dirección
y constante ayuda recibida en el transcurso
del presente trabajo.

Hago extensivo este agradecimiento
al Dr. Luis F. Leloir por haberme facilitado
el uso del espectrofotómetro del Instituto
de Investigaciones Bioquímicas Fundación
Campomar , como así también a las Dras.
Blanca Berinzaghi y Lucía Conches que tuvie-
ron a su cargo los microanálisis , y a todos
aquellos que de una u otra forma han contri-
buído al feliz término de esta tesis .

A MIS PADRES

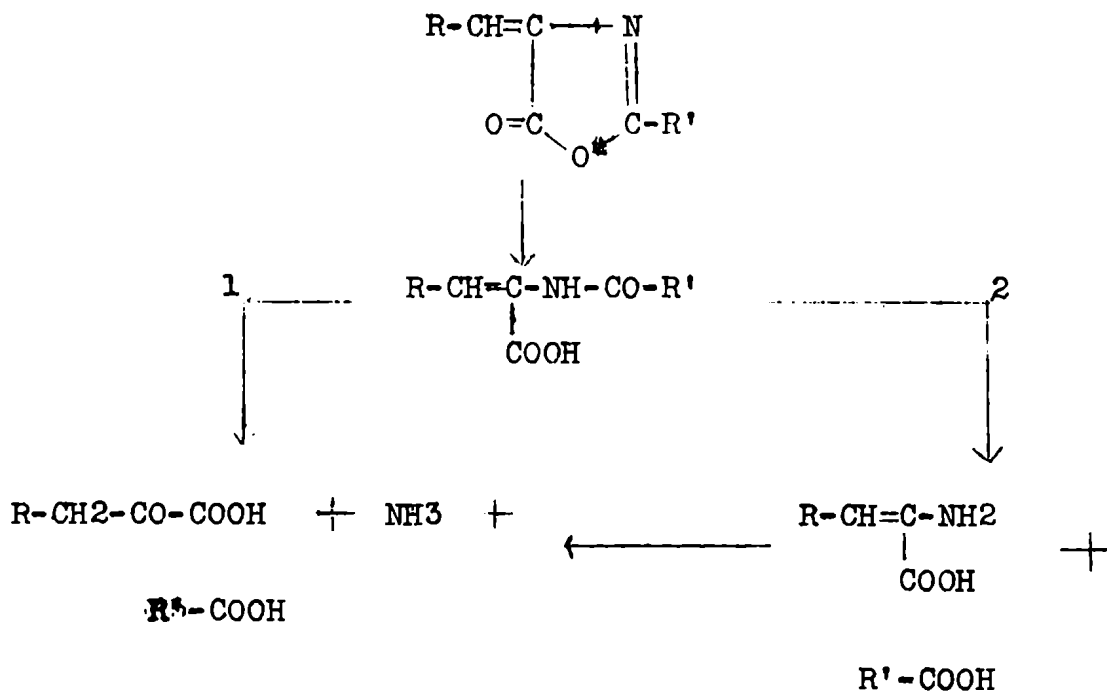
Es bien conocida la utilización que se ha hecho, para la síntesis de aminoácidos aromáticos, de la condensación del ácido hipúrico con aldehidos, reacción conocida como síntesis de Erlenmeyer debido a que éste en 1893 efectuó la condensación de benzaldehido con ácido hipúrico mediante la acción del anhídrido acético, mejorando así considerablemente los resultados obtenidos en 1883 por Plöchl y profundizados en 1889 por Rebuffat quienes habían estudiado esa misma reacción . Erlenmeyer atribuyó al compuesto formado la estructura siguiente :





Por ejemplo: Fenilalanina preparada con un rendimiento de 65% por Gillespie y Snyder (1943).

b) α ceto ácidos: Por acción de ácidos o álcalis fuertes:



lizaron ácido 2-bromo hipúrico condensándolo con acetil vainillina y los derivados bromados de sustitución de la misma, y las condensaciones de Ortega (1946)(x) que empleó los tres isómeros del ácido nitro hipúrico y distintos aldehidos aromáticos. En este último trabajo existió el propósito de observar las diferencias de rendimiento en las condensaciones de los tres isómeros nitro hipúricos con los distintos aldehidos, como así mismo las variaciones de las propiedades físicas (color , punto de fusión, etc.) de las az-lactonas resultantes.

Aunque los rendimientos de los derivados de los ácidos o-m- y p-nitro hipúricos fueron diferentes, Ortega observó que no se les podía dar gran significación porque estos rendimientos parecían resultar de la solubilidad de los distintos isómeros frente a los disolventes que debían emplearse en el método de preparación, pues los derivados de condensación del ácido o-nitro hipúrico que eran los de menor rendimiento resultaban a la vez ser los más solubles en ácido acético que fué el disolvente utilizado.

Por otra parte los derivados del ácido p-nitro hipúrico daban mayor rendimiento teniendo una menor solubilidad en ese medio.

(x) Todas las citas de Ortega del presente trabajo se refieren a su tesis para optar al título de Dr. en química.

Sin llegar a un estudio detallado , resultaba dudosa la interpretación de los rendimientos que se obtenían, por cuanto no podía conocerse la cantidad que quedaba en solución, disminuyéndolos .

Los resultados obtenidos en estos trabajos señalan que en todos los casos los rendimientos de los productos de condensación del ácido o-nitro hipúrico son notablemente más bajos que los de los ácidos m- y p- , siendo a su vez los rendimientos del m-nitro hipúrico un poco menores que los del para. Esto concuerda perfectamente con las solubilidades de los productos de condensación de los tres ácidos nitro hipúricos con los aldehidos, pues las az-lactonas derivadas del o-nitro hipúrico son las más solubles en ácido acético.

En general se observa que los puntos de fusión de los compuestos aumentan en el orden p > m > o aunque en algunos casos se encuentran diferencias de sólo 1º . Como única excepción hemos encontrado la az-lactona del o-nitro benzaldehido con o-nitro hipúrico que presenta un punto de fusión mayor que la derivada del m-nitro hipúrico con el mismo aldehido.

El color de los cristales de los compuestos obtenidos varía del amarillo pálido al rojo, siendo los derivados del ácido p-nitro hipúrico más intensos en todos los casos.

Para el estudio de los espectros de absorción de una serie relativamente grande de az-lactonas, además de utilizar las obtenidas por Ortega, cuya preparación hemos repetido en algunos casos, realizamos algunas nuevas condensaciones empleando los siguientes aldehidos:

m- y p-hidroxi benzaldehido

o- m- y p-metoxi benzaldehido

3-hidroxi-4-metoxi benzaldehido

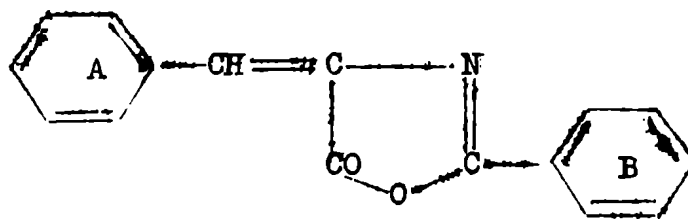
2-3-dimetoxi benzaldehido

3-metoxi-4-etoxi benzaldehido

3-etoxi-4-metoxi benzaldehido

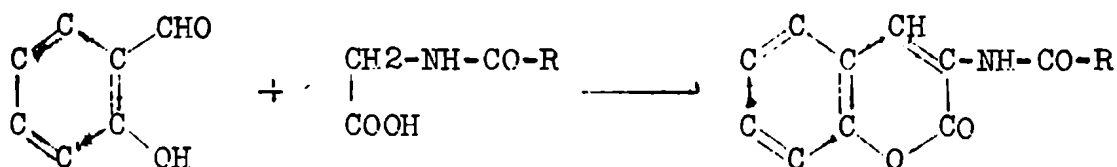
3-4-dietoxi benzaldehido

En todos los casos se obtuvieron productos de condensación cristalinos, con punto de fusión definido, y que responden a la fórmula general:



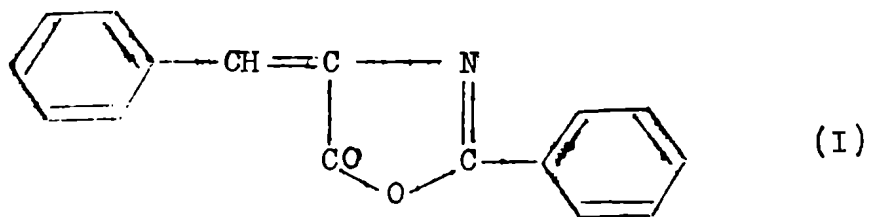
estando sustituido el núcleo bencénico B por grupos nitro en posición o- m- o p- y el núcleo A por los diversos sustituyentes de los aldehidos utilizados en las condensaciones .

Solamente los derivados del o-hidroxi y del 2-hidroxi-3-metoxi benzaldehido no se pudieron obtener puros por formarse junto con la az-lactona correspondiente derivados de la cumaranona de difícil separación:

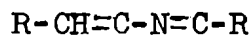


Tampoco fué posible obtener cristalino el producto de condensación del m-hidroxi benzaldehido con el ácido o-nitro hipúrico.

El estudio de los espectros de absorción de las az-lactonas resulta interesante por varios motivos. En primer lugar existe en estos compuestos, cuya fórmula general es:



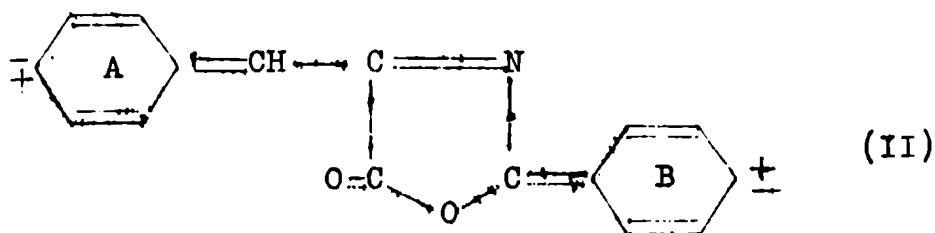
un sistema conjugado del tipo:



que no se ha obtenido como compuesto simple hasta el presente.

En la az-lactona, una doble ligadura de este sistema forma parte de un ciclo oxazólico.

A la estructura fundamental (I) se unen formas de resonancia que en este caso sólo pueden ser estados polares como por ejemplo la fórmula (II)



Además es sumamente fácil introducir sustituyentes en cualquiera de los dos núcleos bencénicos y estudiar así su acción en el espectro de esas sustancias.

En nuestro caso se han introducido dos variantes: se ha introducido el grupo nitro en el ciclo bencénico B haciéndolo variar de la posición orto a la meta y a la para y además frente a cada modificación de esta clase se han introducido numerosos sustituyentes en el ciclo bencénico A .

Los primeros espectros de absorción de las az-lactonas parecen haber sido determinados por Asahina (1929;1930) quien utilizó la az-lactona del benzaldehído-hipúrico y estableció que en solución alcohólica presentaba un máximo en 360 μ .

Como es conveniente utilizar esta sustancia como compuesto de referencia para los espectros de las demás az-lactonas, determinamos nuevamente el mismo en solución alcohólica y en solución acética con una concentración 0.00005 molar.

En solución alcohólica se encontró una banda con un máximo muy pronunciado en 360 μ y otra banda con dos máximos, uno en 260 μ y otro en 245 μ (fig. 1).

En solución acética sólo se observan los máximos en 360 y 260 μ que se repiten, no pudiéndose llevar la observación más allá de 250 μ por ser opaco el disolvente.

En el trabajo de Asahina (1929) hay contradicción en la curva del espectro de absorción de la az-lactona del benzaldehído que presenta^{en} lo que define como frecuencia de oscilación un máximo en 3600 . En cambio, en la parte experimental, dice que el máximo está en 2760 \AA .

Si por frecuencia de oscilación se entiende $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ el gráfico expresaría en su máximo de 3600 la frecuencia correspondiente a $\lambda = 276 \mu$.

Lo mismo se observa en su trabajo posterior del año 1930.

Nosotros hemos encontrado en varias experiencias un máximo bien neto en 360 μ y pensamos que corresponde al máximo encontrado por Asahina que ha sido mal

indicado al construir el gráfico.

En cuanto a la banda en la zona 240-260 μ con dos máximos se ha encontrado en otra az-lactona, la 2-fenil 4-p-metoxi benzaloxazolona (Carter e Hinman, 1949) aunque un poco más desplazada hacia el visible (máximos en 262 y 252 μ).

A pesar que el alcohol es un disolvente mucho más adecuado para efectuar medidas de absorción, nos hemos visto obligados a emplear ácido acético porque las az-lactonas derivadas de los ácidos nitro hipúricos eran inestables en medio alcohólico, decolorándose las soluciones y variando con el tiempo su espectro de absorción. Posiblemente se trata de una hidrólisis pero no fué profundizada la investigación del fenómeno.

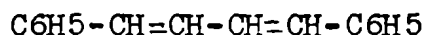
La banda de absorción de mayor longitud de onda con un máximo en 360 μ se debería al sistema conjugado difenilpoliénico de la molécula. En todos los casos en que existe un sistema de esta clase, es el responsable de la banda de longitud de onda mayor y en los pocos casos en que ha podido calcularse la absorción de una sustancia, se han obtenido resultados relativamente concordantes con la experiencia. Se ha supuesto que la absorción de gran longitud de onda (visible), se debe a modificaciones en el nivel energético de los electrones π que forman ese sistema conjugado.

En la teoría de Lewis y Calvin (1939) la banda de absorción con un máximo en 360 μ sería del tipo que llaman banda fundamental de primer orden, cuya aparición se debe a oscilaciones electrónicas en el sentido clásico, en todo un eje de la molécula. Además de la existencia de bandas fundamentales de segundo orden desplazadas hacia el ultravioleta con respecto a las de primero, Lewis y Calvin aceptan la existencia de bandas parciales que se deberían a oscilaciones localizadas en ciertas partes de la molécula.

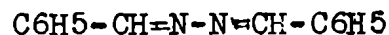
La banda con máximo en 360 μ tiene una intensidad de absorción grande ($\xi \approx 34,4 \times 10^3$) cayendo pues dentro de la categoría que algunos autores (Doub y Vandenberg, 1947) clasifican de bandas primarias o sea aquellas con valores de $\xi \approx 6 \times 10^3$ o mayores. Si existen varias bandas con valores de absorción altos, dichos autores llaman, a la banda más desplazada hacia el visible, primera banda primaria y en órdenes sucesivos las siguientes.

Las bandas con valores de ξ menores las denominan secundarias y aunque consideran como tales a todas aquellas con un valor de ξ menor que $2,6 \times 10^3$, señalan que habitualmente es mucho menor.

El sistema conjugado presente en las azlactonas está vinculado a los sistemas similares que se encuentran en el difenil butadieno (III) y la benzal azina (IV):

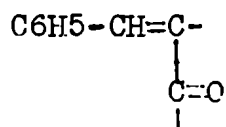


(111)



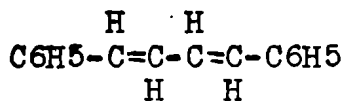
(1V)

El primero presenta su máximo en 324 μ y la segunda en 300 μ (Radulescu y Alexa, 1931); es decir, que en las az-lactonas cuyo sistema conjugado es también de dos grupos fenilos y dos ligaduras conjugadas, el desplazamiento hacia las longitudes de onda grandes, es mayor. Esto no parece poder atribuirse al sistema en sí, sino más bien a la existencia del grupo carbonilo del ciclo oxazólico que conjugado con una doble ligadura y el fenilo

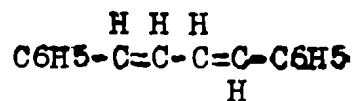


contribuye a desplazar la absorción e incluso aumenta las formas de resonancia y además, a la existencia del propio ciclo, pues es conocido que entre dos compuestos similares, si uno de ellos posee un ciclo, su banda de absorción está más desplazada hacia el visible.

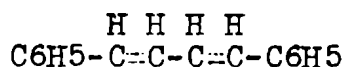
En el butadieno y en la benzal azina las dobles ligaduras pueden dar lugar a que se presenten fenómenos de isomería cis-trans y por lo tanto cada uno de estos compuestos puede presentarse en tres formas, dos de las cuales han sido obtenidas en el caso del difenilbutadieno (Sandoval y Zechmeister, 1947).



trans-trans



cis-trans

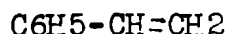


cis-cis

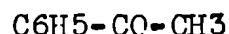
En el sistema presente en las az-lactonas, el ciclo fija en posición cis una de las dobles ligaduras, la unión -CH=N-, pues en posición trans no podría formarse dicho ciclo, y por lo tanto el número de isómeros posibles disminuye a dos, los cuales no han sido obtenidos en ningún caso particular. Se ignora si la doble ligadura -C=C- tiene una estructura cis o trans.

El origen detallado de la banda de absorción en el ultravioleta es difícil establecerlo. De intensidad de absorción relativamente alta ($\epsilon \approx 14,7 \times 10^3$), se presenta en la misma zona en que presenta absorción el benceno y algunos de sus derivados.

Por ejemplo podemos mencionar que Pestemer, Langer y Manchen (1936) señalan en el estireno, según las medidas de Ley y Dirking (1934) una banda con un máximo en 244 μ , en la acetofenona en 240 μ (Ley y Wingchen, 1934) y en el benzaldehido en 242 μ (alcohol; Henri, 1919).



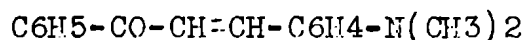
estireno



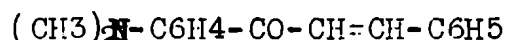
acetofenona

Estas bandas resultarían del desplazamiento de la banda del benceno con estructura fina que se encuentra en 204 - 190 μ por la acción batocrómica de la doble ligadura y el grupo carbonilo respectivamente.

Igualmente Katzenellenbogen y Branch (1947) encontraron que la 4-dimetilamino chalcona (V) presenta una banda secundaria con un máximo en 264 μ , la 4'-dimetilamino chalcona (VI) una similar en 303 μ , la p-dimetilamino benzofenona (VII) una en 248 μ y la chalcona (VIII) (Russell, Todd y Wilson, 1934) tiene una banda secundaria en 288 μ .



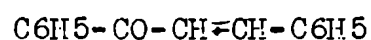
(V)



(VI)

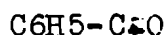


(VII)

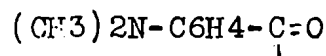


(VIII)

Esas bandas se deben según esos autores en el caso de la dimetilamino chalcona en posición 4, al grupo (IX), en la 4'-dimetilamino chalcona y en la p-dimetilamino benzofenona, al grupo (X):



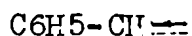
(IX)



(X)

Es decir, que este conjunto de observaciones permite interpretar las bandas de las az-lactonas en el ultravioleta como debiéndose a los núcleos bencénicos individualmente conjugados con dobles ligaduras. De acuerdo a la clasificación de Lewis y Calvin esta banda debe considerarse una banda parcial.

La introducción de un grupo nitro en el núcleo bencénico de un sistema conjugado



ha sido estudiado con detalle por Pestemer, Langer y Manchen (1936) en el trabajo citado en el caso del estireno, la acetofenona y el benzaldehido.

Es interesante mencionar sus resultados principales en relación con la introducción de un grupo nitro en las az-lactonas estudiadas por nosotros .

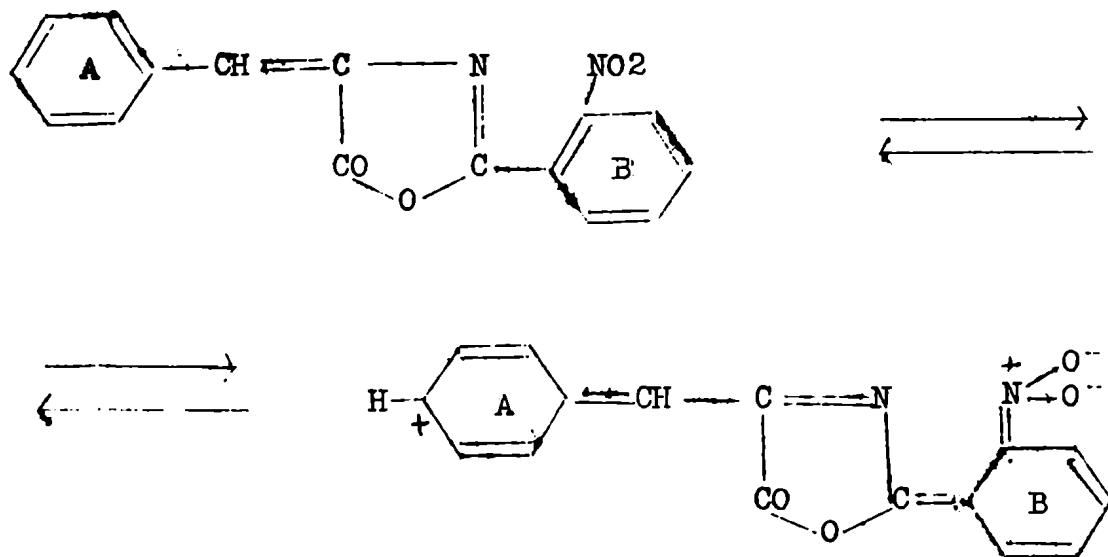
El disolvente empleado fué metanol excepto en un caso y los valores están expresados en longitudes de onda (μ) :

		o-NO ₂	m-NO ₂	p-NO ₂
Estireno	244	228	236	303
Benzaldehido	242	237	258	265
Acetofenona	240	254	253(hexano)	264

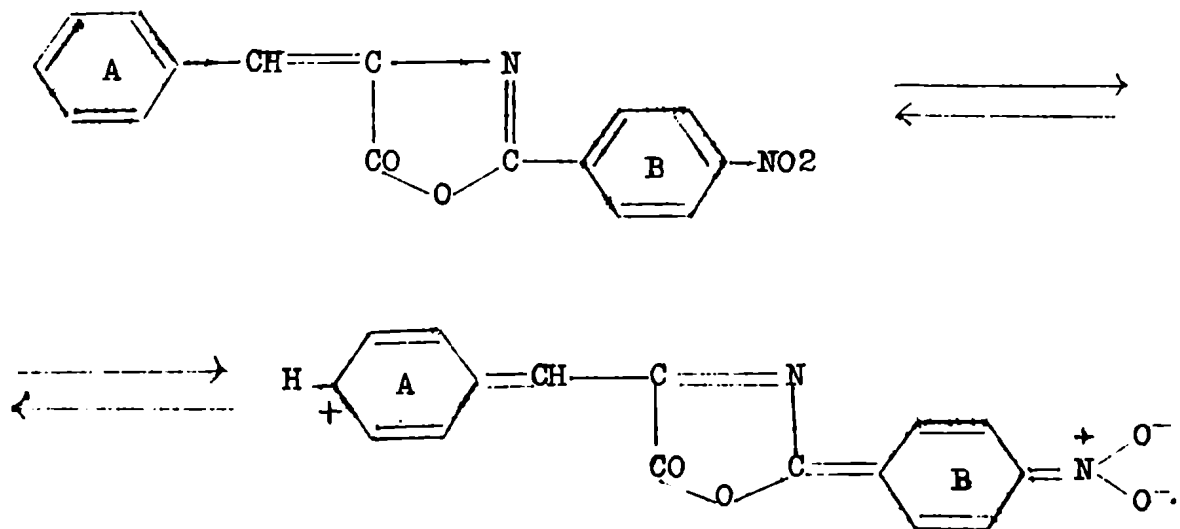
La introducción de un grupo nitro en el núcleo bencénico de dichos compuestos, produce un efecto que no siempre es batocrómico como podría esperarse por su carácter de cromóforo. En el caso de la sustitución en posición para, el efecto es batocrómico en todos los casos, pero cuando la sustitución es orto o meta, su influencia es hipsocrómica en el caso del estireno y en la sustitución orto del benzaldehído, mientras que es batocrómica en todos los demás casos .

Por otra parte, la existencia de un efecto especial sobre el espectro de absorción de compuestos que poseen grupos nitro en posición orto (impedimento estérico), ha sido establecido por varios autores : Pickett, Walter y France (1936) ; Mohler (1937) ; Pestemer y Meyer-Pitsch (1937) ; Calvin (1939) ; O'Shaughnessy y Rodebush (1940) ; Remington (1945) .

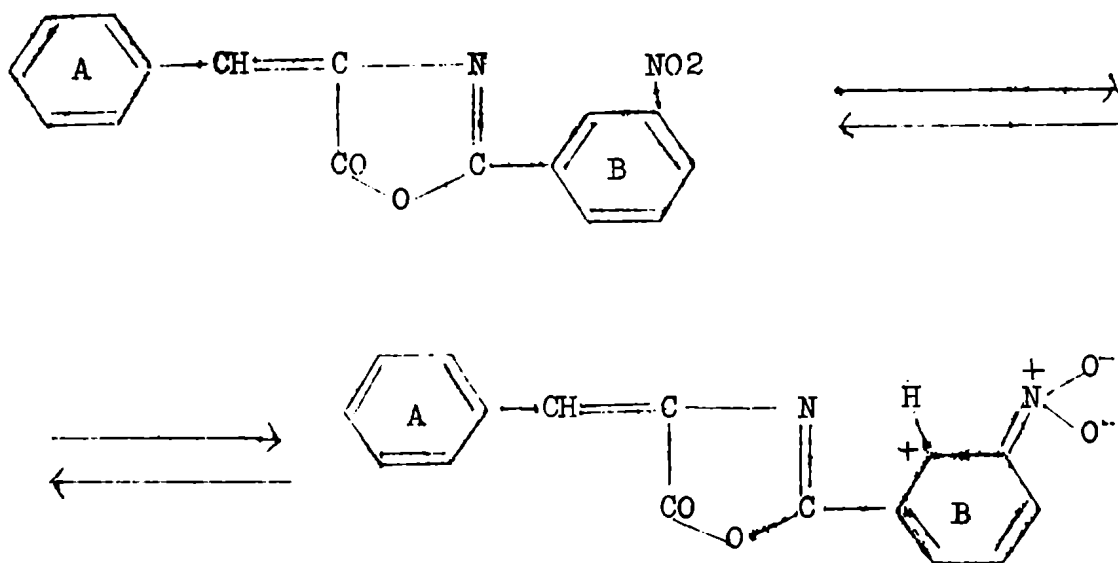
En el caso de las az-lactonas, la introducción de un grupo nitro en el núcleo bencénico E determina modificaciones en el espectro. Conviene señalar que la sustitución en orto y para aumentan la posibilidad de resonancia en la molécula de az-lactona, no así en el caso de la sustitución en meta :



Resonancia con el nitro en posición orto en el núcleo B .



Resonancia con el nitro en posición para en el núcleo B .



Con el nitro en posición meta la posibilidad de resonancia queda reducida al ciclo B .

Sin embargo la acción del grupo nitro en para es diferente de los otros dos: Produce un desplazamiento batocrómico más acentuado de la banda principal que la sustitución en orto y meta que determinan tan sólo un leve desplazamiento. Además el valor de ξ máx. del derivado orto es inferior al de los otros dos.

La introducción del grupo nitro en para determina una nueva banda en 280 μ , que Doub y Vandenbelt clasificarían como segunda banda primaria, que seguramente proviene del desplazamiento de la segunda banda de absorción de las az-lactonas que está en 260 μ , aunque la estructura fina poco acentuada de ésta (dos máximos), desaparece.

Esto se observa también en las curvas de absorción del estireno y de los nitro estirenos (Pestemer, Langer y Manchen) pues en estos últimos la estructura fina que el primero presenta alrededor de 285 μ , desaparece.

En los derivados nitrados en posición meta y orto este máximo, si existe, se encuentra en la zona ultravioleta no observable por no poder utilizar un disolvente adecuado, dada la reactividad de las sustancias con etanol, pero es evidente que el máximo en 260 μ no se ha desplazado mayormente hacia el visible,

INFLUENCIA DE LA SUSTITUCION EN EL NUCLEO A

1ª.- Influencia de los grupos nitro :

Si se introduce un grupo nitro en el núcleo A, y se lo desplaza sucesivamente a las posiciones orto, meta y para, se observa que el grupo situado en posición orto o meta produce, para cualquier posición del grupo nitro en el núcleo B, un efecto hipsocrómico e hipocrómico bien visible en la banda principal, y un efecto hipsocrómico pero hiperocrómico en la banda en 260 μ en el caso del para nitro derivado en B. Cuando en la az-lactona con el grupo nitro en posición meta en el núcleo B, se introduce un nuevo nitro grupo en posición meta en el núcleo A, la acción hipsocrómica mencionada aunque visible, es muy débil. Cuando el grupo nitro en el núcleo A se desplaza a la posi-

ción para, existe un efecto batocrómico e hipercrómico débil cualquiera sea la posición del grupo nitro en el núcleo B .

Es interesante señalar que el efecto que producen sobre el desplazamiento de la banda principal los grupos nitro sustituidos en orto o meta en el núcleo A, es aproximadamente el mismo, a pesar que el grupo sustituido en orto está, de acuerdo a sus propiedades químicas, mucho más cerca del grupo nitro en para que del grupo nitro sustituido en meta.

En todos los casos observados la banda en 260 - 280 μ sólo aparece en los derivados con grupos nitro sustituidos en para del núcleo B .

Debe observarse que la az-lactona con grupos nitro en posición para en los núcleos A y B , tiene una banda en 260 μ , que si bien está más desplazada hacia el visible que en los compuestos con o-nitro en A y p-nitro en B y m-nitro en A y p-nitro en B , es hipocrómica con respecto a estos últimos .

2º.- Influencia del grupo metoxilo :

La introducción de un grupo metoxilo en el núcleo bencénico A, determina en todos los casos un desplazamiento hacia el visible del máximo principal de absorción. Este desplazamiento es casi el mismo para el grupo metoxilo

sustituído en posición orto o para, pero es mayor que para el grupo metoxilo en posición meta, cualquiera sea la posición del grupo nitro en el núcleo B .

Este desplazamiento es superior al que produce en todos los casos un grupo nitro. Es decir que a pesar de la circunstancia de que el grupo nitro suele favorecer la resonancia en una molécula más fácilmente que el grupo metoxilo, por razones de su propia estructura, existen casos como los comentados en que la diferencia de niveles energéticos entre el estado fundamental y el activado es superior para un nitroderivado que para un metoxiderivado en la misma posición y el máximo de absorción está más desplazado hacia las mayores longitudes de onda en el compuesto conteniendo el metoxilo.

3º.- Influencia de la acumulación de grupos metoxilos :

La acumulación de metoxilos en el núcleo A produce un efecto muy particular : Cuando un metoxilo está en posición orto y el otro en meta como en las condensaciones del 2-3 dimetoxibenzaldehido, el desplazamiento del máximo de absorción es casi idéntico al del compuesto con un sólo metoxilo en meta y como el metoxilo en posición orto determina un desplazamiento mayor, podría decirse que en este caso predomina un efecto meta .

En cambio cuando un metoxilo está en posición meta y el otro en para como en las condensaciones del alde-

hído vefátrico, entonces el desplazamiento se acerca al que da el grupo metoxilo sustituido en para solamente. Predomina, en este caso, un efecto para.

También predomina un efecto para en los compuestos que poseen sustituidos dos metoxilos en meta y uno en para como en el caso de las az-lactonas derivadas del trimetoxibenzaldehido.

Conviene señalar aquí que Doub y Vandenbelt encontraron que cuando dos grupos diferentes pero que determinan el mismo tipo de orientación se sustituyen en posición p y p' en un mismo núcleo bencénico, el desplazamiento que producían con referencia a las bandas de absorción del benceno no era la resultante de la suma de los desplazamientos producidos por los correspondientes derivados monosustituidos, sino que era casi el mismo que el producido por el grupo más activo. En nuestro caso no ocurre así sino que depende de la posición de los dos sustituyentes en el núcleo bencénico.

4º.- Influencia del grupo dioximetilénico :

Un grupo dioximetilénico en posición meta-para en el núcleo A determina un desplazamiento similar al de dos grupos metoxilos colocados en esa misma posición. Esto se puede observar en las condensaciones derivadas del piperonal .

5º.- Influencia de los grupos etoxilos :

El grupo etoxilo determina un desplazamiento batocrómico mayor que el grupo metoxilo . Esto ya se nota en los compuestos derivados del 3-etoxi 4-metoxi benzaldehido , pero en este caso está poco acentuado por estar el grupo etoxilo en posición meta, pero la influencia se hace bien neta al pasar éste a la posición para como en las az-lactonas derivadas del 3-metoxi 4-etoxi benzaldehido y del 3-4 dietoxi benzaldehido. Se nota por lo tanto, también en este caso, la existencia de un efecto para .

6º.- Influencia de los grupos acetoxilos :

Los grupos acetoxilos tienen una influencia batocrómica, pero inferior a los grupos metoxilos o etoxilos. Doub y Vandenbelt (1947) habían señalado que el grupo fenólico es menos batocrómico que el metoxilo y nuestras experiencias confirman que esa condición se cumple también cuando está acetilado . La comparación entre los espectros de las az-lactonas del p-metoxi- y m-metoxi benzaldehido con los del p-acetoxi- y m-acetoxi benzaldehido prueba lo anteriormente expresado .

Los dos casos estudiados en que se encuentran simultáneamente presentes grupos metoxilos y acetoxilos pueden explicarse admitiendo un efecto para, similar al señalado anteriormente, pero haría falta disponer de una serie mayor de compuestos para poder afirmarlo con seguridad.

En el caso de las az-lactonas derivadas de la vainillina que tienen un acetoxilo en para y un metoxilo en meta, los máximos de la banda principal se encuentran en 380 , 380 y 385 mu para las tres az-lactonas derivadas de los ácidos o- , m- y p-nitro hipúricos respectivamente, que puede interpretarse como una influencia para (las az-lactonas derivadas del p-hidroxi benzaldehido tienen máximos en 365 , 365 y 385 mu) o meta (las derivadas del m-metoxi benzaldehido tienen máximos en 370 , 365 y 385 mu) con la suma del efecto del otro sustituyente , y por lo tanto la interpretación es ambigua. Pero al estudiar las az-lactonas derivadas de la isovainillina , con un grupo metoxilo en para y un acetoxilo en meta, se nota claramente el efecto para, pues se desplaza el máximo de la banda principal a 390 , 390 y 410 mu respectivamente, siendo los valores para las az-lactonas derivadas del p-metoxi benzaldehido , 395, 395 y 410 mu , y las del m-acetoxi benzaldehido , 360 y 370 mu para los derivados del ácido m- y p-nitro hipúrico respectivamente , y por lo tanto hay una influencia nula o ligeramente hipsocrómica del grupo acetoxilo .

ORDEN DE INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS SUSTITUYENTES

De acuerdo a los resultados anteriores en la serie de az-lactonas que derivan de los ácidos o- , m- y p-nitro hipúricos se puede afirmar que la influencia batocró-

mica de los sustituyentes en el núcleo bencénico A , crece en el siguiente orden :

o-nitro < m-nitro < m-acetoxi < hidrógeno \approx p-acetoxi \approx
 \leq p-nitro < m-metoxi < o-metoxi < p-metoxi < etoxi

En los pocos casos estudiados con dos sustituyentes en el núcleo A se observa , en aquellos en que el fenómeno puede analizarse mejor , un predominio de la influencia del grupo sustituyente en posición para , al cual puede sumarse un efecto del otro sustituyente .

PARTE EXPERIMENTAL

a) Preparación de los ácidos o-, m- y p-nitrohipúricos:

Estos ácidos fueron preparados condensando glicocola con los cloruros de los ácidos o-, m- y p-nitrobenzoicos .

Las variaciones de la técnica de condensación son muy numerosas . Como tuvimos algunas dificultades ensayamos algunas de ellas y encontramos que nos ha dado resultados adecuados la que transcribimos a continuación:

4 gramos de glicocola se disuelven en la cantidad necesaria para neutralizarla de HONa normal (55 cc.). Se va añadiendo lentamente y con fuerte agitación 5 gramos del cloruro de ácido hasta que se disuelva totalmente cuidando que la reacción se mantenga alcalina. Al finalizar el agregado del cloruro de ácido se acidifica al rojo Congo con ClH 6 normal. Se deja en heladera y cristaliza el ácido nitrohipúrico lo suficientemente puro como para no necesitar otra recristalización .

Hemos obtenido ácido p-nitrohipúrico con rendimiento de 85% y punto de fusión 132-133° y ácido o-nitrohipúrico de p.f. 188° con 71% de rendimiento. El ácido m-nitrohipúrico ya se encontraba preparado en el laboratorio .

b) Preparación de las az-lactonas :

Todas las az-lactonas fueron preparadas por acción de los ácidos nitrohipúricos con los aldehidos correspondientes en medio de anhídrido acético y en presencia de acetato de sodio recientemente fundido ;

Se mezclan íntimamente 1,07 moles del ácido nitrohipúrico con 0,96 moles del aldehido aromático . Se colocan en un tubo de ensayos y se añaden 3 moles de anhídrido acético y 0,96 moles de acetato de sodio .

Se calienta a baño maría durante una hora. En el transcurso de este calentamiento se producen cambios de colores , precipitados y disoluciones según los compuestos . Terminado el calentamiento se deja enfriar, se añaden 2 cc. de alcohol y se deja unas horas. Luego se filtra, se lava con alcohol frío, agua hirviente y alcohol frío. Se seca y se obtiene el producto bruto que luego es recristalizado varias veces de ácido acético .

Todos los aldehidos que hemos empleado en estas condensaciones se encontraban en el laboratorio excepto el m-hidroxibenzaldehido que preparamos según la técnica de Woodward (1945) y el m-metoxibenzaldehido que obtuvimos por metilación del m-hidroxibenzaldehido con sulfato de metilo :

5 gramos de m-hidroxibenzaldehido se disuelven en 20 cc. de HONa 10% y se añaden 4 cc. de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$.

Se calienta a baño maría varias horas cuidando que la reacción se mantenga levemente alcalina . De vez en cuando conviene agregar un exceso de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ hasta reacción ácida neutralizando nuevamente con HONa .

Se deja enfriar y se extrae el producto dos veces con éter; se lava la solución etérea con HONa 5% y luego con agua; se evapora el éter y se seca el líquido obtenido con unos gránulos de Cl_2Ca . Rinde 3,09 gr. (55%) del producto metilado levemente coloreado y de densidad 1,12 que consideramos suficientemente puro como para condensar con los ácidos nitrohipúricos .

c) Determinación de los espectros de absorción :

1.- Preparación de las soluciones :

Estas fueron hechas pesando una pequeña cantidad de sustancia bien seca y añadiendo ácido acético glacial hasta la concentración 0,00005 molar .

2.- Mediciones espectrofotométricas :

Hemos utilizado un espectrofotómetro de prisma de cuarzo Beckmann modelo D.U. con celdas de 1 cm. de espesor . Para los espectros en visible se empleó una lámpara de tungsteno y para el ultravioleta una lámpara de descarga de hidrógeno .

Las lecturas en el ultravioleta no pudieron

ser llevadas a longitudes de onda menores de 250 μ debido al uso de ácido acético como disolvente .

En todas las curvas de los espectros de absorción los valores de la extinción molecular ξ , están dados en función de las longitudes de onda (λ) en μ y de los números de onda por cm. , que denominaremos $\tilde{\nu}$, y que está expresado en cm.^{-1} .

La extinción molecular $\xi = k \frac{P_m}{c_m} \xrightarrow{\text{Beer y Lambert}} \frac{E}{c_m}$
siendo E según la ley de Beer y Lambert:

$$E = \log \frac{I}{I_0} = k c d \quad \text{donde}$$

k = extinción específica (valor de E para $d=1$ cm. y $c=1$ gr. por litro).

P_m = peso molecular

E = extinción

c_m = concentración molar

I = intensidad de luz transmitida

I_0 = intensidad de luz incidente

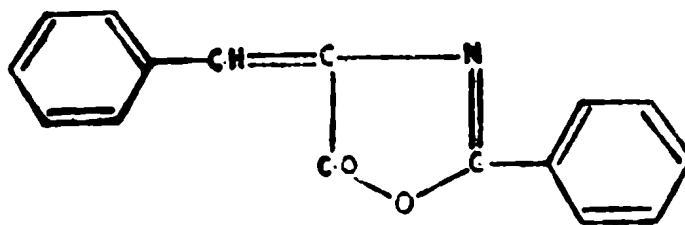
c = concentración en gramos por litro

d = espesor de la celda en centímetros

A continuación detallaremos la preparación de cada az-lactona indicando rendimiento, punto de fusión y los valores experimentales, con sus gráficos correspondientes, de los espectros de absorción :

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL BENZALDEHIDO

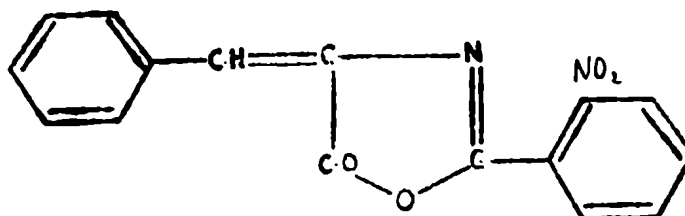
- 1.- Az-lactona del benzaldehido con el ácido hipúrico .
2-fenil-4-benciliden-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



El producto de la condensación recristalizado se presenta como agujas amarillas de p.f. 164° que coincide con el de la literatura. El espectro de absorción fué determinado en medio alcohólico y acético.

CURVAS 1-al y 1-ac respectivamente.

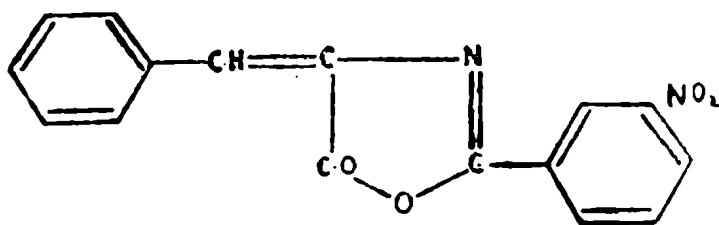
- A.- Az-lactona del benzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico
2(2-nitrofenil)-4-benciliden-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repitiendo la preparación de Ortega obtu-
vimos un producto de p.f. 147° con un rendimiento de 43%.
Recristalizado varias veces de ácido acético se presen-
ta como agujas amarillas de p.f. 148°. CURVA 2-A
Ortega señala p.f. 143°.

ANALISIS : Calculado para C₁₆ H₁₀ O₄ N₂ . . N%: 9,52
Hallado : 9,81

B.- Az-lactona del benzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico.
2(3-nitrofenil)-4-benciliden-4,5-dihidrooxazol-5-ona .

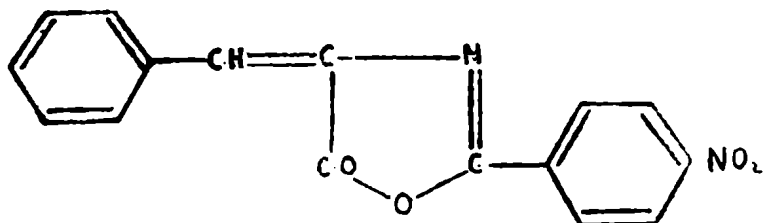


Hemos repetido la preparación de Ortega y ob-
tuvimos un producto de p.f. 217° con rendimiento de 80%.
Recristalizado de acético se presenta como agujas amari-
llas de p.f. 218° (Ortega , 218°). . CURVA 2-B

ANALISIS : Calculado para C₁₆ H₁₀ O₄ N₂ . . N% ; 9,52
Hallado : 9,90

C.- Az-lactona del benzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico.

2(4-nitrofenil)-4-benciliden-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repetiendo la preparación de Ortega obtenemos un producto de p.f, 226º con rendimiento de 62% .

Recristalizado de acético se presentan agujas amarillas de p.f. 229º (idéntico al de Ortega). . CURVA 2-C

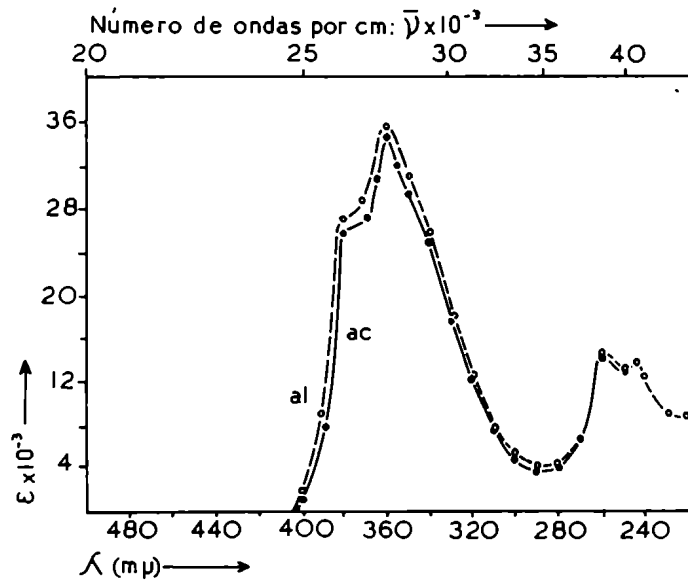
ANALISIS : Calculado para C16 H10 O4 N2 . N% ; 9,52

Hallado : 9,82

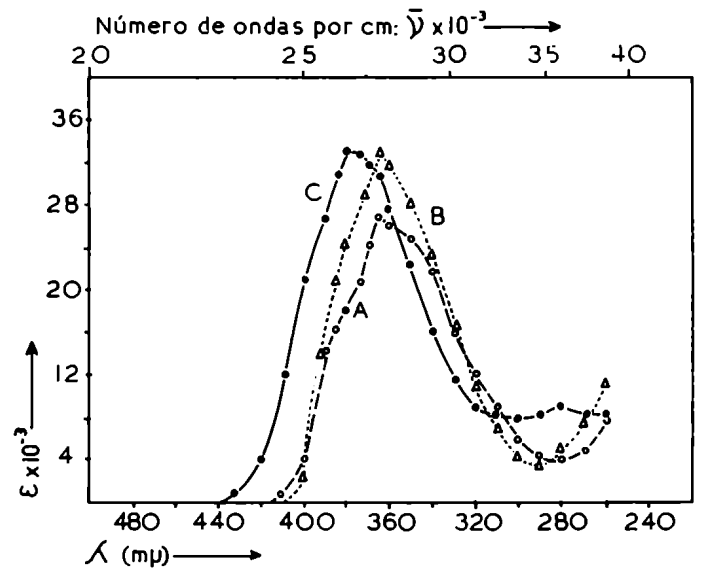
Cuadro de valores experimentales :

Azlactona	λ_1	$\bar{\nu}_1$	E_1	ϵ_1	λ_2	$\bar{\nu}_2$	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
1-al	360	27700	1,78	35600	260	38400	0,70	14000	1,38	0,39 (1)
1-ac	360	27700	1,72	34400	260	38400	0,73	14700	1,38	0,42
2-A	365	27400	1,33	26600	-	-	-	-	-	-
2-B	365	27400	1,66	33200	-	-	-	-	-	-
2-C	380	26300	1,65	33000	280	35700	0,45	9000	1,35	0,27

(1) El espectro de absorción de este compuesto presenta además una tercer banda con máximo en 246 m μ y $\epsilon=13300$.



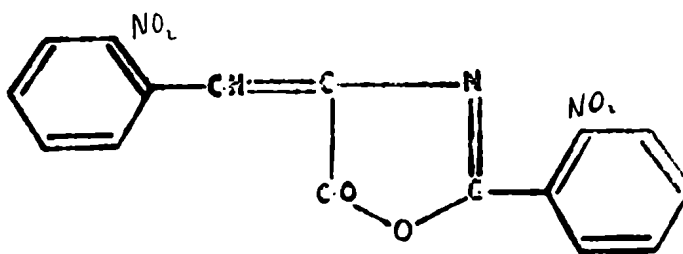
- 1
- ac: Benzaldehido-hipúrico (Acético)
 - al: Benzaldehido-hipúrico (Alcohol)



- 2
- A: Benzaldehido-o-nitro hipúrico
 - B: Benzaldehido-m-nitro hipúrico
 - C: Benzaldehido-p-nitro hipúrico

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL o-NITROBENZALDEHIDO

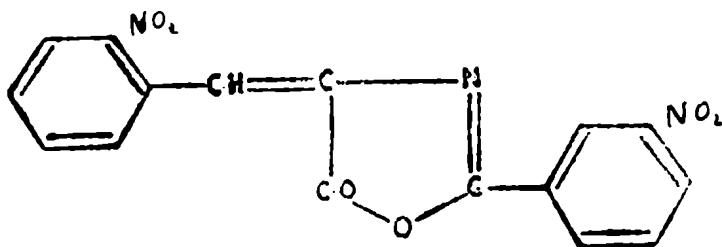
A.- Az-lactona del o-nitrobenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(2'-nitrobenciliden)-4,5-dihidroxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 210° con un rendimiento de 57%. Recristalizado varias veces de ácido acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 210° . Ortega señala un p.f. de 189° CURVA 3A .

ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3. . N% : 12,38
Hallado 12,37

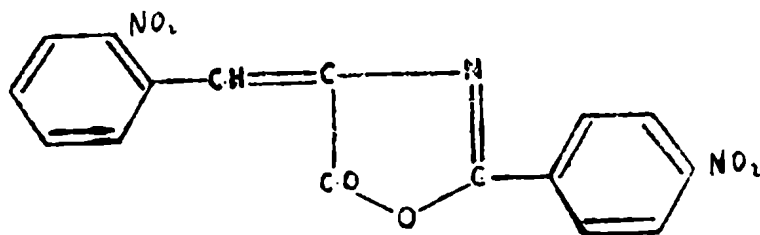
B.- Az-lactona del o-nitrobenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(2'-nitrobenciliden)-4,5-dihidroxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos un producto amarillo de p.f. 194° con un rendimiento de 36% que recristalizado de ácido acético se presenta como pequeños prismas amarillos de p.f. 196° . (Ortega, 208°).CURVA 3B .

ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3N%:12,38
Hallado :12,45

C.- Az-lactona del o-nitrobenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(2'nitrobenziliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Obtuvimos de la condensación , con un rendimiento de 71% , un producto amarillo de p.f. 235° que recristalizado de acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 237°. (Ortega, 233°) CURVA 3C .

ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3 . . N% : 12,38
 Hallado : 12,34

-----x-----

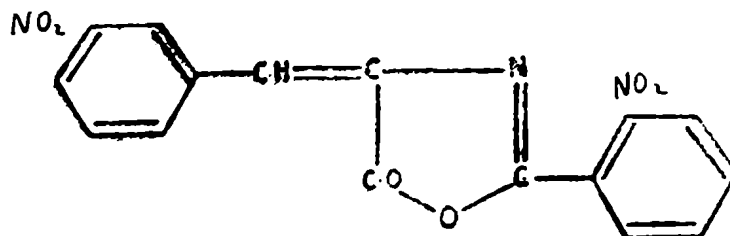
En la tabla siguiente presentamos los valores experimentales hallados por nosotros para estas tres azlactonas cuyas curvas de absorción se pueden ver en el gráfico correspondiente:

Azlactona	λ_1	E_1	E_2	\bar{D}_1	λ_2	E_2	E_3	\bar{D}_2	λ_1/λ_2	E_1/E_2
3A	355	0,94	18800	28100	-	-	-	-	-	-
3B	350	1,08	21600	28500	-	-	-	-	-	-
3C	360	1,20	24000	27700	265	0,73	14500	37700	1,35	1,63

-----x-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL m-NITROBENZALDEHIDO

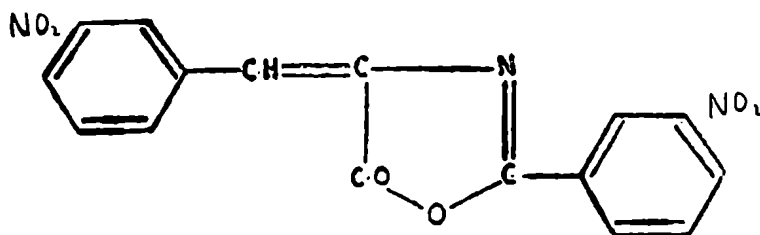
A.- Az-lactona del m-nitrobenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repetimos la condensación de Ortega y obtuvimos 60% de un producto de p.f. 185° que recristalizado de ácido acético se presenta como prismas cortos amarillos de p.f. 188° (Ortega , 190°). CURVA 4-A

ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3 . . N% :12,38
Hallado :12,46

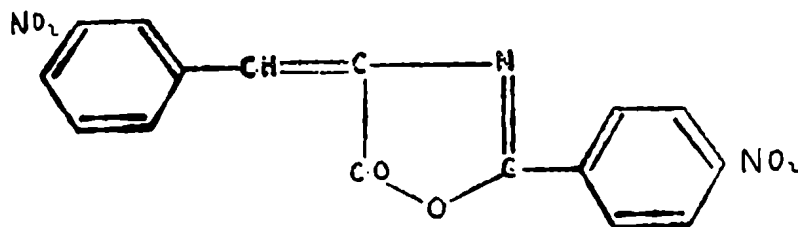
B.- Az-lactona del m-nitrobenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Obtenida por Ortega con p.f.241º , hemos repetido su preparación y nos da 83% de un producto de p. f. 241º que recristalizado de acético se presenta como agujas incoloras de p.f. 243º . CURVA 4-B

ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3 . N% ; 12,38
Hallado (Ortega) . : 12,16

C.- Az-lactona del m-nitrobenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Ortega la preparó y aisló un producto de p. f. 259° . Nosotros hemos obtenido un producto de p.f. 257° con 85% de rendimiento . Recristalizado de acético se presentan agujas finas amarillas de p.f. 258° .

. CURVA 4-C

ANALISIS : Calculado para C₁₆ H₉ O₆ N₃. N% ; 12,38
 Hallado (Ortega). . . : 12,02

-----x-----

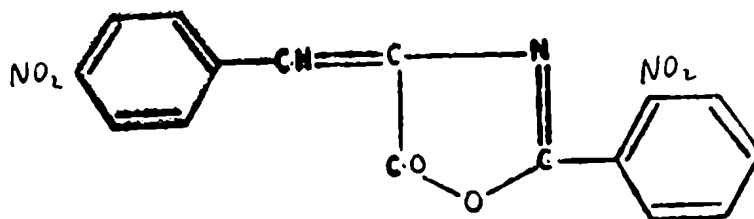
Datos experimentales :

Azlac- tona	λ_1	$\bar{\mu}_1$	E_1	ϵ_1	λ_2	$\bar{\mu}_2$	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
4-A	350	28500	1,20	24000	-	-	-	-	-	-
4-B	360	27700	1,38	27600	-	-	-	-	-	-
4-C	365	27400	1,46	29200	270	37000	0,80	16000	1,35	0,54

-----x-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL p-NITROBENZALDEHIDO

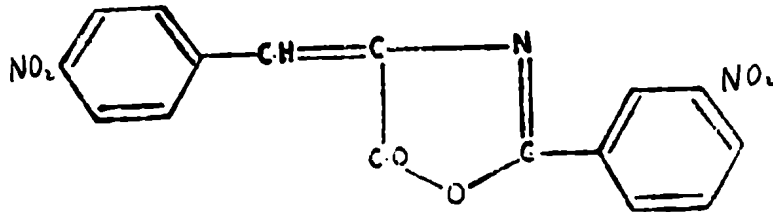
A.- Az-lactona del p-nitrobenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(4'-nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Preparada por Ortega con 50% de rendimiento. La hemos recristalizado de ácido acético y obtuvimos agujas amarillas de p.f. 248° . (Ortega , 242°). CURVA 5A.

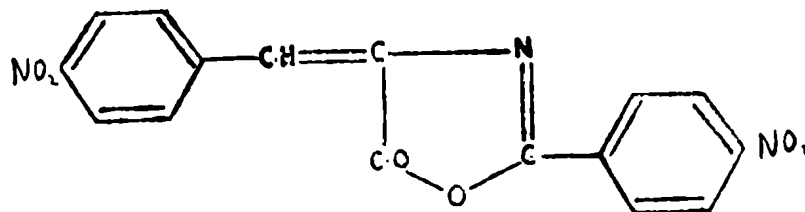
ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3. . . N% :12,38
Hallado (Ortega) :12,39

B.- Az-lactona del p-nitrobenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(4'-nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos un producto amarillo de p.f. 248° con 72% de rendimiento que recristalizado de acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 251° (Ortega , 251°) . . . CURVA 5B
ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3 . N% : 12,38
Hallado (Ortega) . . . : 11,78

C.- Az-lactona del p-nitrobenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(4'-nitrobenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Preparada por Ortega con un rendimiento de 60%
 Recristalizada de ácido acético se presenta como agujas
 amarillas de p.f. 295° CURVA 5C .

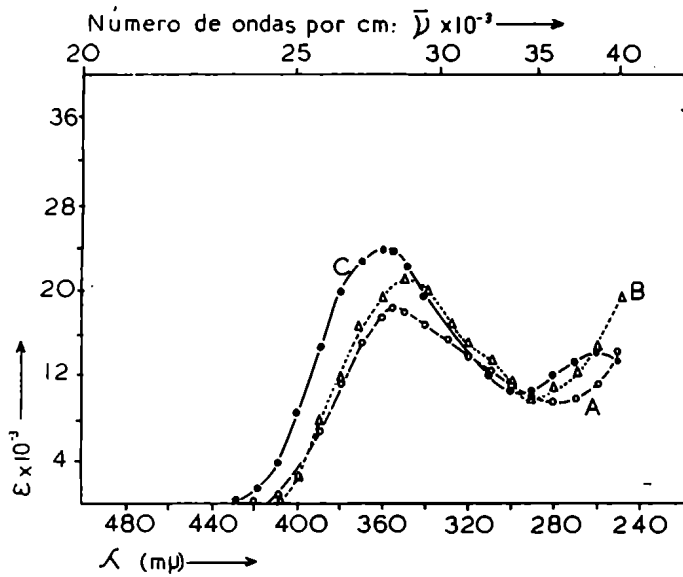
ANALISIS : Calculado para C16 H9 O6 N3 N%: 12,38
 Hallado (Ortega) : 12,68

-----X-----

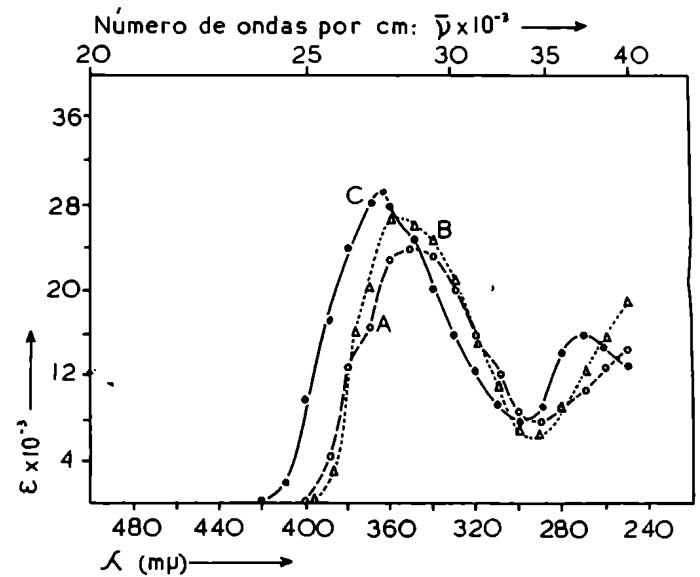
Datos experimentales :

Azlac- tona	λ	\bar{D}	E_1	S_1	λ	A_L	E_2	ϵ_2	λ_1 / λ_2	ϵ_1 / ϵ_2
5A	370	27000	1,47	29400	-	-	-	-	-	-
5B	370	27000	1,72	34400	-	-	-	-	-	-
5C	380	26300	1,82	36400	280	35700	0,49	9800	1,36	0,27

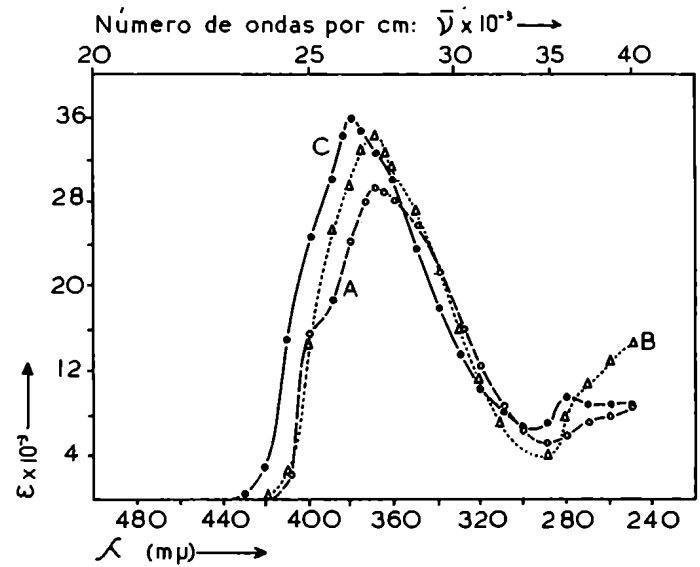
-----X-----



3
 A: o-nitrobenz-o-nitrohip.
 B: o-nitrobenz-m-nitrohip.
 C: o-nitrobenz-p-nitrohip.



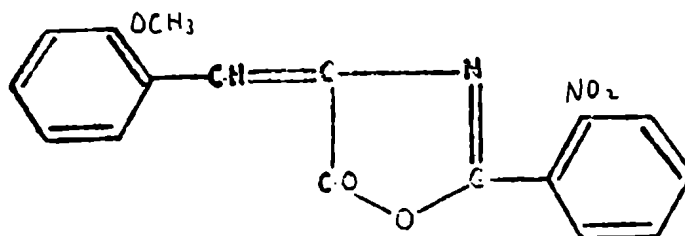
4
 A: m-nitrobenz-o-nitrohip.
 B: m-nitrobenz-m-nitrohip.
 C: m-nitrobenz-p-nitrohip.



5
 A: p-nitrobenz-o-nitrohip.
 B: p-nitrobenz-m-nitrohip.
 C: p-nitrobenz-p-nitrohip.

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL o-METOXIBENZALDEHIDO

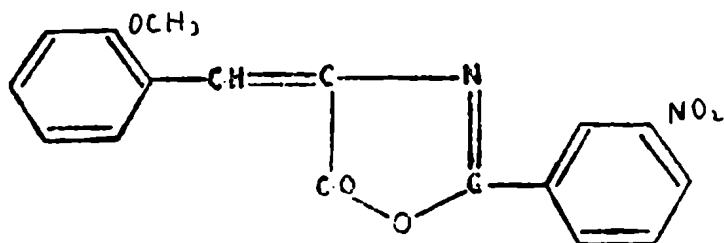
A.- Az-lactona del o-metoxibenzaldehido con el ácido o-nitro hipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(2'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Siguiendo el método general obtuvimos un producto anaranjado de p.f. 191° con un rendimiento de 38% . Recristalizado de ácido acético se presenta como agujas anaranjadas, no variando su punto de fusión . CURVA 6A .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . N% : 8,65
Hallado : 8,61

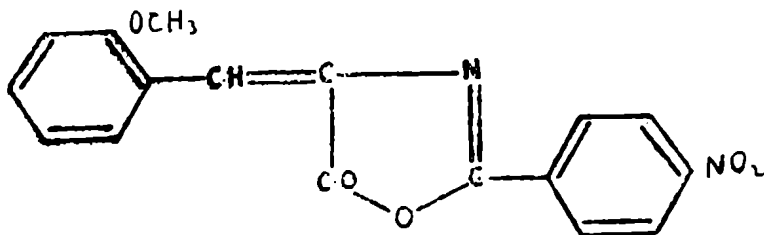
B.- Az-lactona del o-metoxibenzaldehido con el ácido m-nitro hipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(2'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación rinde 72% de un producto amarillo de p.f. 228° que recristalizado varias veces de ácido acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 232°CURVA 6B .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . N% : 8,65
Hallado : 8,65

C.- Az-lactona del o-metoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico . 2(4-nitrofenil)-4(2'-metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto anaranjado de p.f. 246° que recristalizado de ácido acético se presenta en forma de agujas anaranjadas de p.f. 248°. El rendimiento de la condensación fué de 87%. CURVA 6C .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 N% :8,65
Hallado :8,69

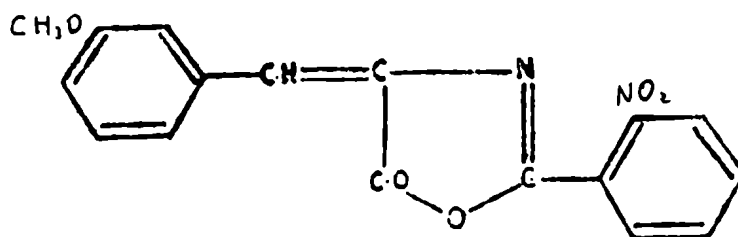
-----X-----

Datos experimentales :

Azlac- tona	λ_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
6A	390	25600	1,15	23000	-	-	-	-	-	-
6B	390	25600	1,31	26200	-	-	-	-	-	-
6C	410	24300	1,40	28000	285	35000	0,42	8400	1,44	0,30

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL m-METOXIBENZALDEHIDO

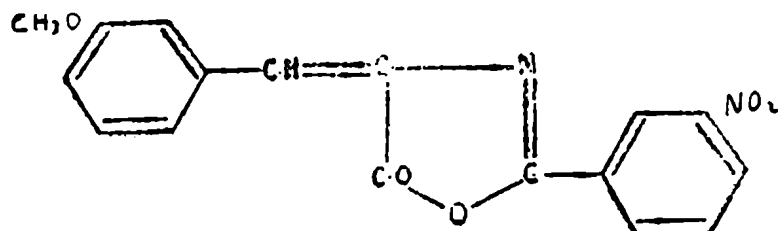
A.- Az-lactona del m-metoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos un producto amarillo de p.f. 184° con un rendimiento de 53% . A través de las sucesivas recristalizaciones no ha variado el p. de f. de las láminas amarillas. . . . CURVA 7A .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . . N% :8,65
Hallado :9,01

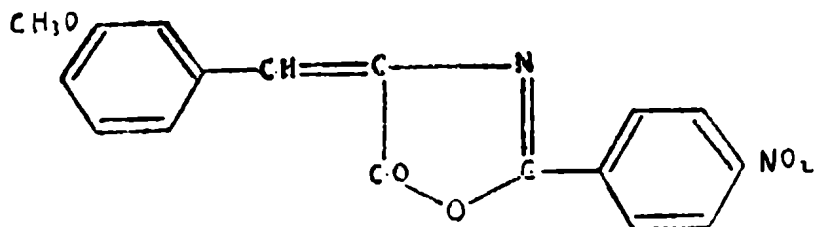
B.- Az-lactona del m-metoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Obtuvimos de la condensación, con rendimiento de 78%, un producto amarillo de p.f. 194° que recristalizado de ácido acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 194° CURVA 7B .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . N% : 8,65
Hallado : 8,97

C.- Az-lactona del m-metoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'metoxibenciliden)-4,5-dihidroxazol-5-ona .



La condensación nos rinde 87% de un producto anaranjado de p.f. 225° que recristalizado de acético se presenta como prismas anaranjados de p.f. 226° .

CURVA 7C .

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . N% : 8,65
Hallado : 8,98

-----X-----

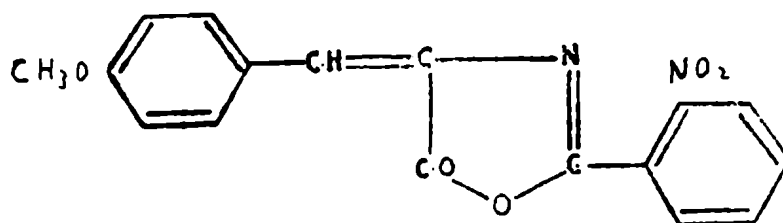
Valores experimentales :

Azlactona	λ_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
7A	370	27000	1,08	21600	-	-	-	-	-	-
7B	365	27400	1,45	29000	-	-	-	-	-	-
7C	385	25900	1,27	25300	275	36300	0,65	13000	1,4	0,51

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL p-METOXIBENZALDEHIDO

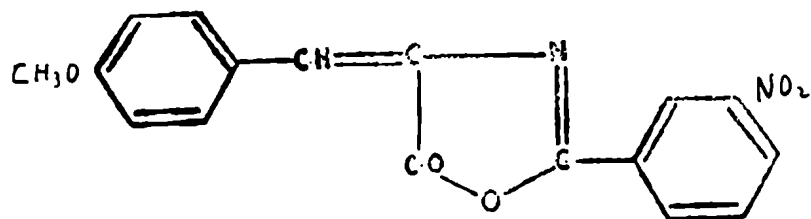
A.- Az-lactona del p-metoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación nos da un producto anaranjado de p.f. 178° con 38% de rendimiento . Recristalizado de ácido acético se presenta como agujas anaranjadas de p. de fusión 179° CURVA 8A .

ANALISIS : Calculado para C₁₇ H₁₂ O₅ N₂ . . N% : 8,65
Hallado : 8,47

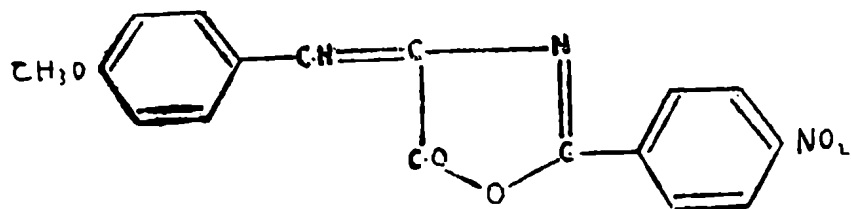
B.- Az-lactona del p-metoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general la condensación rinde 72% de un producto amarillo de p.f. 211° que recristalizado de acético se presenta como tablitas amarillas de p.f. 214° CURVA 8B

ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . . N%: 8,65
Hallado : 8,69

C.- Az-lactona del p-metoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-onas. .



Obtuvimos de la condensación un producto anaranjado de p.f. 248° con 86% de rendimiento . Recristalizado de acético se presentan agujas anaranjadas de p. de fusión 250° CURVA 8C

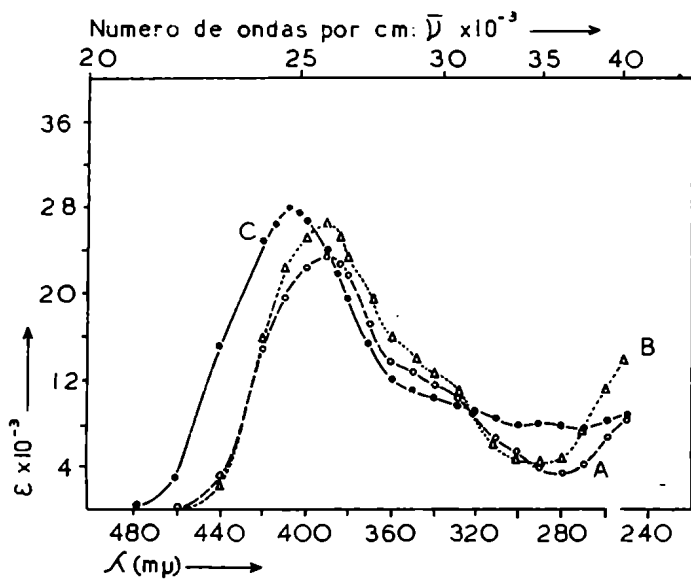
ANALISIS : Calculado para C17 H12 O5 N2 . . N%: 8,65
Hallado : 8,55

-----X-----

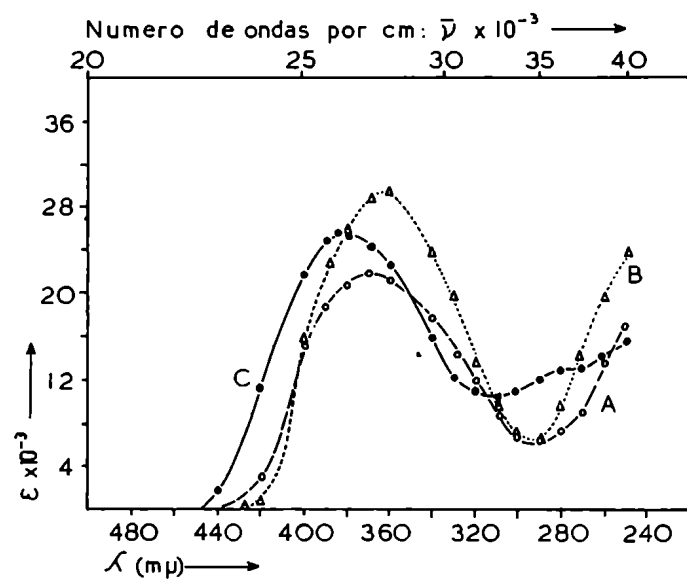
Valores experimentales :

Azlac- tona	K_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ	K_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	K_1/K_2	ϵ_2/ϵ_1
8A	395	25300	1,62	32400	-	-	-	-	-	-
8B	395	25300	2,00	40000	-	-	-	-	-	-
8C	410	24300	1,69	33800	300	33300	0,65	13000	1,37	0,38

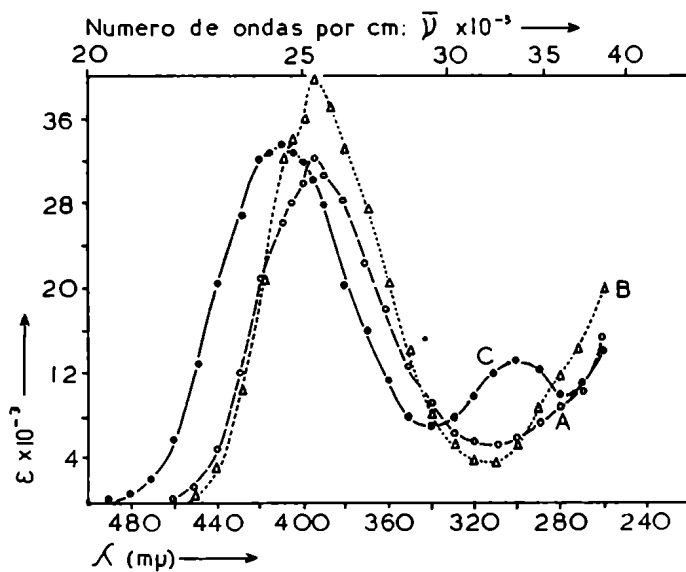
-----X-----



6
 A: o-metoxibenz-o-nitrohip.
 B: o-metoxibenz-m-nitrohip.
 C: o-metoxibenz-p-nitrohip.



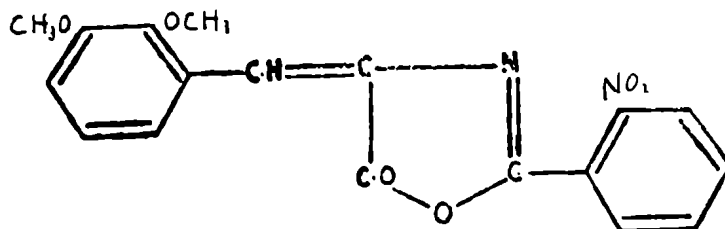
7
 A: m-metoxibenz-o-nitrohip.
 B: m-metoxibenz-m-nitrohip.
 C: m-metoxibenz-p-nitrohip.



8
 A: p-metoxibenz-o-nitrohip.
 B: p-metoxibenz-m-nitrohip.
 C: p-metoxibenz-p-nitrohip.

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 2-3 DIMETOXIBENZALDEHIDO

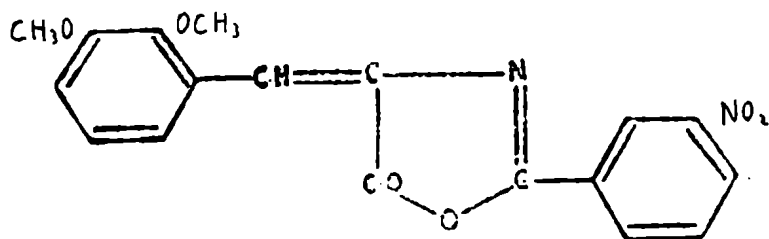
A.- Az-lactona del 2-3 dimetoxibenzaldehido con el ácido o-nitro hipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(2'-3'-dimetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 144° con un rendimiento de 19% . Recristalizado de ácido acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 145° CURVA 9A .

ANALISIS : Calculado para C18 H14 O6 N2 . N% : 7,91
Hallado : 8,22

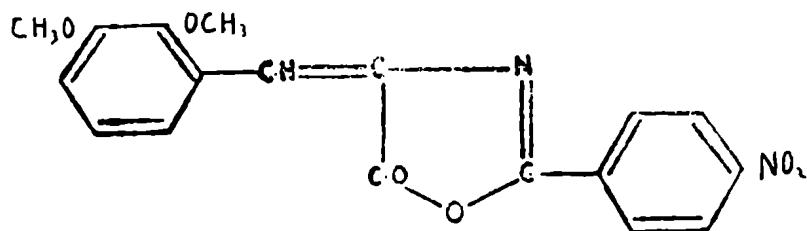
B.- Az-lactona del 2-3 dimetoxibenzaldehido con el ácido m-nitro hipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(2'-3'-dimetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos, con 68% de rendimiento, un producto amarillo de p.f. 195° que recristalizado de acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 195°. CURVA 9B .

ANALISIS : Calculado para C₁₈ H₁₄ O₆ N₂ . N%: 7,91
Hallado : 7,65

C.- Az-lactona del 2-3 dimetoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(2'-3'dimetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación rinde 72% de un producto amarillo de p.f. 214° que no varía luego de varias recristalizaciones de ácido acético presentándose como láminas prismáticas amarillas CURVA 9C .

ANALISIS : Calculado para C18 H14 O6 N2N%: 7,91
Hallado : 8,15

-----X-----

Datos experimentales :

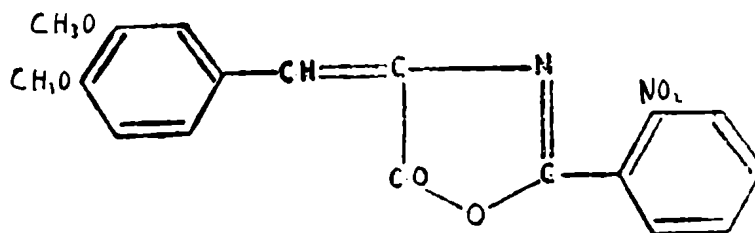
Azlac- tona	λ_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
9A	370	27000	1,31	26200	-	-	-	-	-	-
9B	370	27000	1,55	31000	-	-	-	-	-	-
9C	385	25900	1,50	30000	280	35700	0,52	10400	1,37	0,35

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-4-DIMETOXIBENZALDEHIDO

(aldehido verátrico)

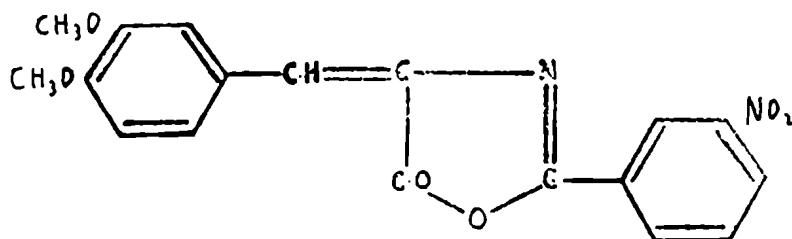
A.- Az-lactona del 3-4-dimetoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-4'dimetoxibencili-den)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación rinde 34% de un producto anaranjado de p.f. 175° que recristalizado de acético se presenta como prismas anaranjados de p.f. 177° .(Ortega , 176°) CURVA 10-A .

ANALISIS : Efectuado por Ortega .

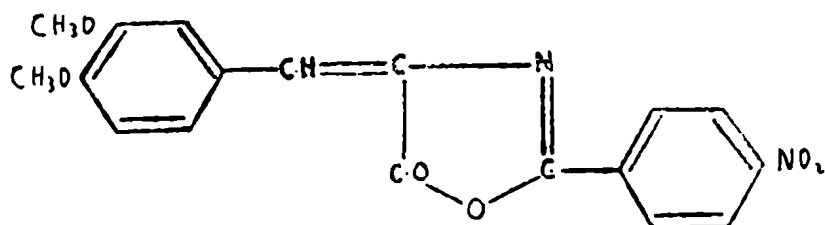
B.- Az-lactona del 3-4 dimetoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-4'dimetoxibencili-den)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repitiendo la preparación realizada por Ortega, obtuvimos un producto amarillo de p.f. 191° con rendimiento de 63% . REcrystalizada de ácido acético nos da agujas amarillas de p.f. 191° que coincide con el señalado por Ortega CURVA 10-B .

El análisis fué efectuado por Ortega .

C.- Az-lactona del 3-4-dimetoxibenzaldehído con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-4'dimetoxibencilidén)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Este compuesto fué obtenido por Ortega (p.f. 267°) . Repetimos su preparación rindiéndonos 63% del producto que una vez recrystalizado se presenta como agujas rojas de p.f. 267° . . . CURVA 10-C

ANALISIS : Ver Ortega (1946)

-----x-----

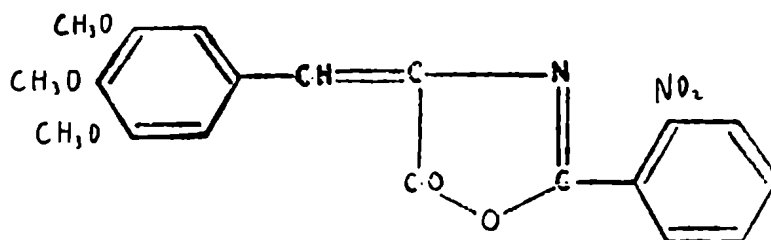
Datos experimentales :

Azlac- tona	K_1	\bar{N}_1	E_1	ϵ_1	K_2	\bar{N}_2	E_2	ϵ_2	K_1/K_2	E_2/ϵ_1
10-A	415	24000	1,51	30200	-	-	-	-	-	-
10-B	410	24300	1,64	32800	-	-	-	-	-	-
10-C	425	23500	1,69	33800	310	32200	0,65	13000	1,37	0,38

-----x-----

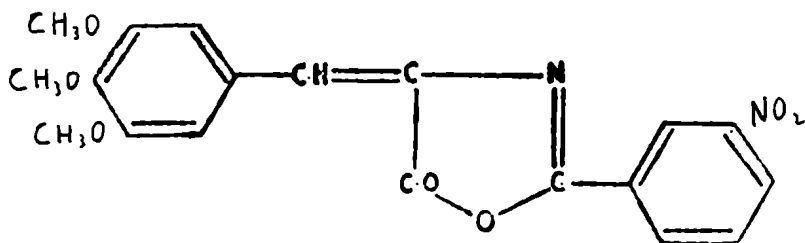
AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-4-5-TRIMETOXIBENZALDEHIDO

A.- Az-lactona del 3-4-5-trimetoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-4'-5'trimetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Ortega obtuvo, con 28% de rendimiento , agujas anaranjadas de p.f. 209° . Nosotros hemos recristalizado el producto varias veces de ácido acético no variando el p.f. CURVA 11-A
Para el análisis ver Ortega (1946) .

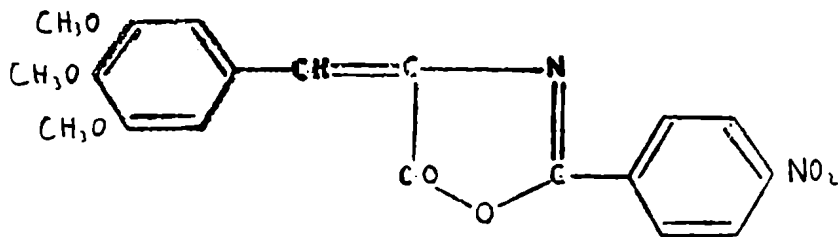
B.- Az-lactona del 3-4-5-trimetoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-4'-5'trimetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Fué obtenida por Ortega con 50% de rendimiento como agujas amarillo-anaranjadas de p.f. 219°. Recristalizada varias veces de ácido acético no varía su punto de fusión CURVA 11-B

Analizada por Ortega .

C.- Az-lactona del 3-4-5-trimetoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-4'-5'trimetoxiben-
ciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Recristalizamos el producto preparado por Ortega con 54% de rendimiento y p.f. 229° y obtuvimos agujas anaranjadas de p.f. 230° . . . CURVA 11-C
Analizada por Ortega .

-----X-----

Valores experimentales :

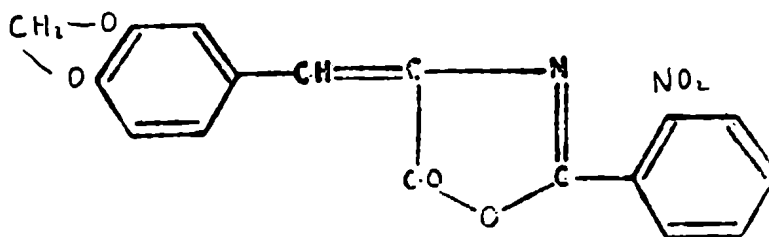
Azlac- tona	λ_1	\bar{N}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{N}_2	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
11-A	400	25000	1,28	25700	-	-	-	-	-	-
11-B	400	25000	1,41	28200	-	-	-	-	-	-
11-C	410	24300	1,38	27600	310	32200	0,71	14200	1,32	0,52

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-4-DIOXIMETILENBENZALDEHIDO

(piperonal)

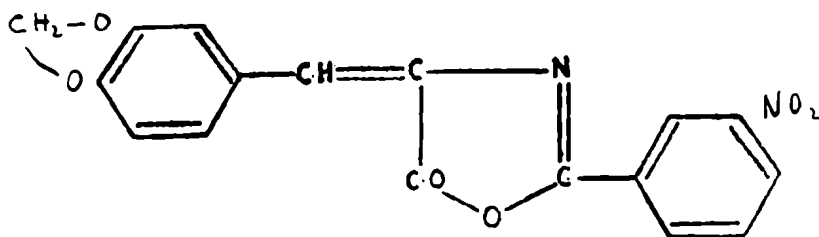
A.- Az-lactona del 3-4-dioximetilenbenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-4'dioximetilenbenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Hemos repetido la preparación de Ortega y obtuvimos con 35% de rendimiento un producto de p.f. 188° que recristalizado de acético se presenta como agujas anaranjadas de p.f. 188°. (Ortega, 188°).

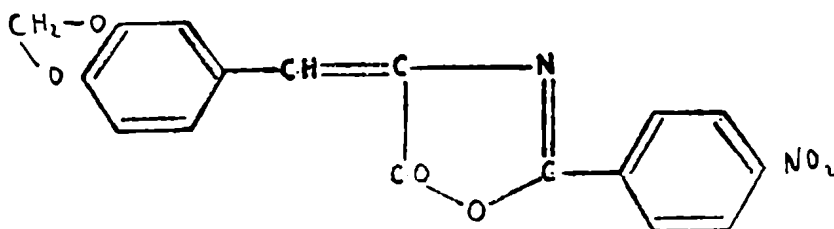
. CURVA 12-A .
Analizada por Ortega .

B.- Az-lactona del 3-4-dioximetilenbenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-4'dioximetilenbenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Obtenida por Ortega, (p.f. 195^o), repetimos la condensación que nos rinde 69% de un producto que recristalizado de ácido acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 196^o . . . CURVA 12-B
Analizada por Ortega .

C.- Az-lactona del 3-4-dioximetilenbenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-4'dioximetilenbenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



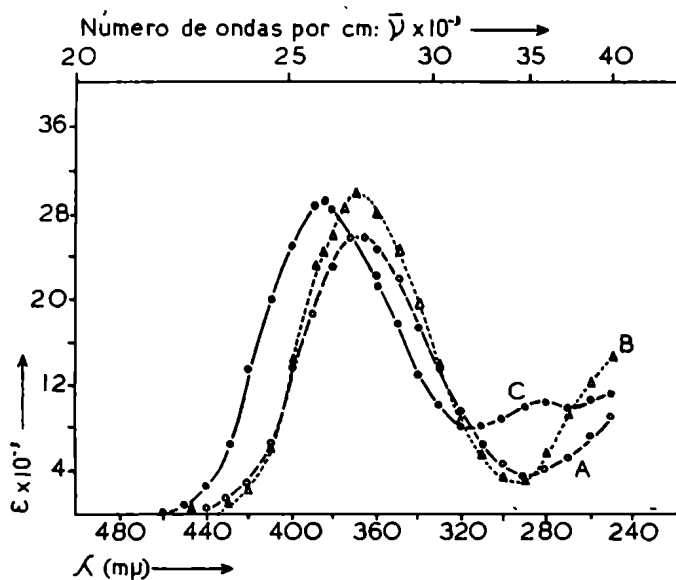
Ortega obtuvo láminas anaranjadas de p.f.
 248° con rendimiento de 71% . Recristalizamos varias ve-
 ces este producto de ácido acético y nos da un punto
 de fusión de 245° CURVA 12-C
 Analizada por Ortega .

-----X-----

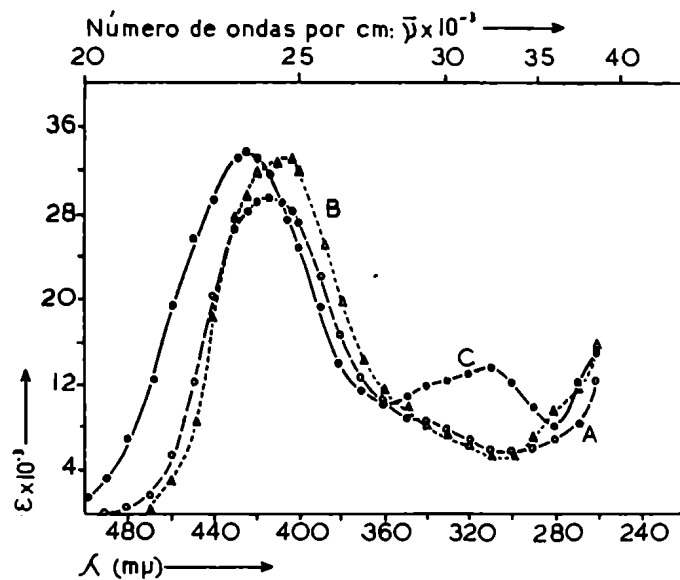
Valores experimentales :

Azlac- tona	λ_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
12-A	405	24700	1,41	28800	-	-	-	-	-	-
12-B	405	24700	1,64	32800	-	-	-	-	-	-
12-C	420	23800	1,47	29400	310	32200	0,58	11700	1,35	0,54

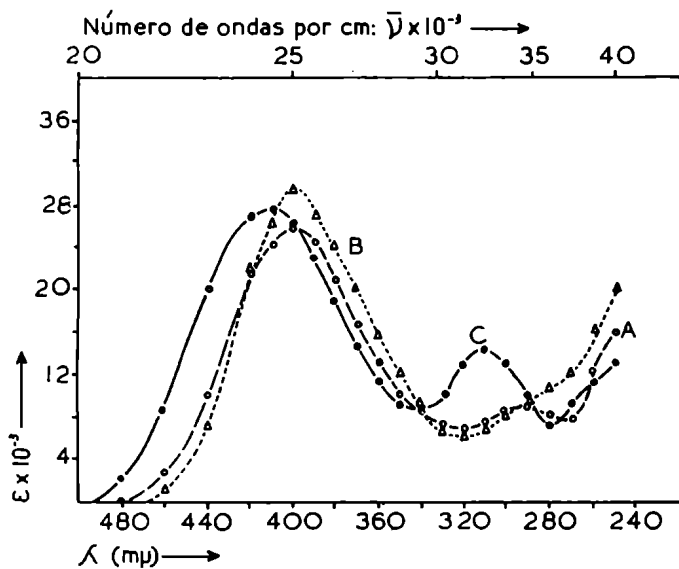
-----X-----



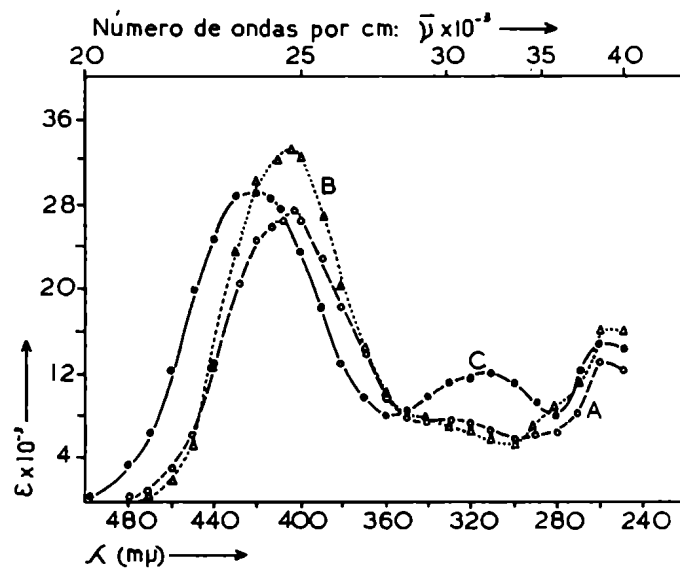
- A: 2-3 dimetoxi benz - o-nitro hip.
 9 B: 2-3 dimetoxi benz - m-nitro hip.
 C: 2-3 dimetoxi benz - p-nitro hip.



- A: 3-4 dimetoxi benz - o-nitro hip.
 10 B: 3-4 dimetoxi benz - m-nitro hip.
 C: 3-4 dimetoxi benz - p-nitro hip.



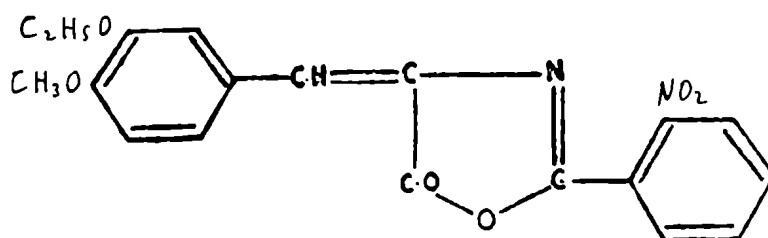
- A: 3-4-5 trimetoxi benz - o-nitro hip.
 11 B: 3-4-5 trimetoxi benz - m-nitro hip.
 C: 3-4-5 trimetoxi benz - p-nitro hip.



- A: 3-4 dioximetilen benz - o-nitro hip.
 12 B: 3-4 dioximetilen benz - m-nitro hip.
 C: 3-4 dioximetilen benz - p-nitro hip.

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-ETOXI-4-METOXIBENZALDEHIDO

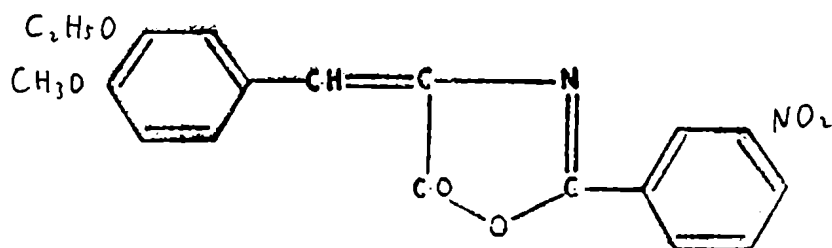
A.- Az-lactona del 3-etoxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-etoxi-4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto de p.f. 197° con un rendimiento de 41% . Re-cristalizado varias veces de ácido acético nos presenta prismas anaranjados de p.f. 197° . . . CURVA 13-A

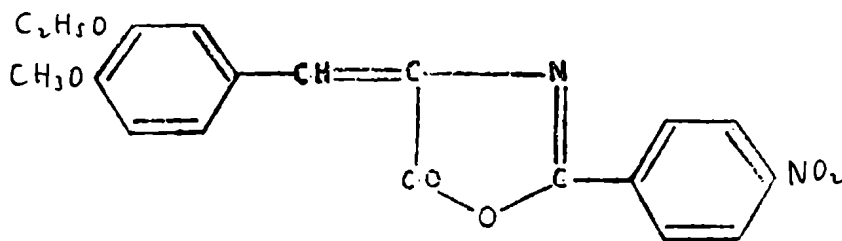
ANALISIS : Calculado para C19 H16 O6 N2 . . N%: 7,61
Hallado : 7,81

B.- Az-lactona del 3-etoxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-etoxi-4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación rinde 72% de un producto de p.f. 199° que recristalizado de ácido acético se presenta como agujas anaranjadas de p.f. 199°. CURVA 13-B
ANALISIS : Calculado para C₁₉ H₁₆ O₆ N₂ . . N%: 7,61
Hallado : 8,00

C.- Az-lactona del 3-etoxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-etoxi-4'metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtenemos un producto de p.f. 219° con un rendimiento de 67% . Recristalizado de ácido acético se presenta como agujas anaranjadas de p.f. 219-220° CURVA 13-C

ANALISIS : Calculado para C19 H16 O6 N2 . N% : 7,61
Hallado : 8,03

-----X-----

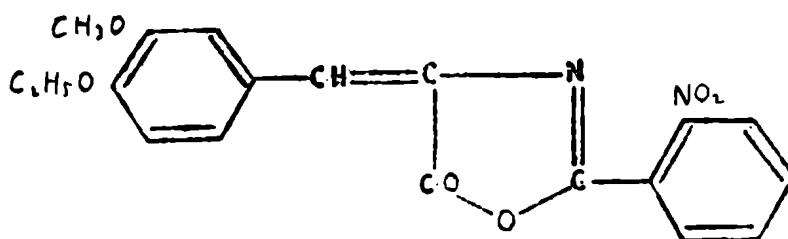
Datos experimentales :

Azlac- tona	k_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	k_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	k_1/k_2	ϵ_2/ϵ_1
13-A	415	24000	1,45	29000	-	-	-	-	-	-
13-B	415	24000	1,55	31000	-	-	-	-	-	-
13-C	425	23500	1,45	29000	310	32200	0,58	11800	1,37	0,41

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-METOXI-4-ETOXIBENZALDEHIDO

A.- Az-lactona del 3-metoxi-4-etoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'etoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



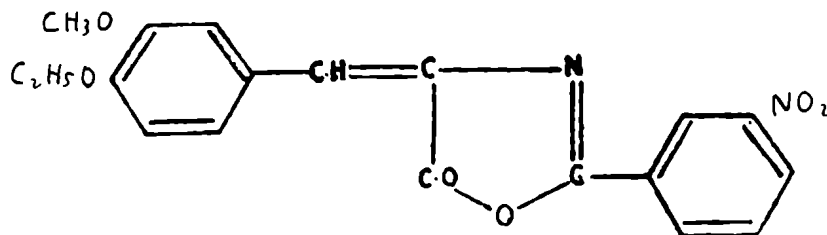
Obtuvimos de la condensación 33% de un producto de p.f. 155° que recristalizado de acético se presenta como prismas finos anaranjados de p.f. 162°.

. CURVA 14-A

ANALISIS : Calculado para C19 H16 O6 N2 . .N% : 7,61

Hallado : 8,20

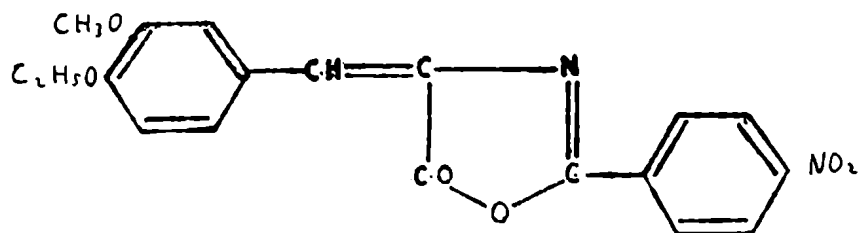
B.- Az-lactona del 3-metoxi-4-etoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'etoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Siguiendo el método general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 205° con un rendimiento de 69% .
Recristalizado de acético se nos presenta como agujas amarillas de p.f. 206° CURVA 14-B

ANALISIS : Calculado para C₁₉ H₁₆ O₆ N₂ N%: 7,61
Hallado : 8,29

C.- Az-lactona del 3-metoxi-4-etoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'etoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona ,



La condensación nos rinde 73% de un producto de p.f. 213°. Luego de varias recristalizaciones de ácido acético obtenemos prismas finos rojos de p.f. 213° .

. CURVA 14-C

ANALISIS : Calculado para C19 H16 O6 N2 . . N%: 7,61

Hallado : 8,21

-----X-----

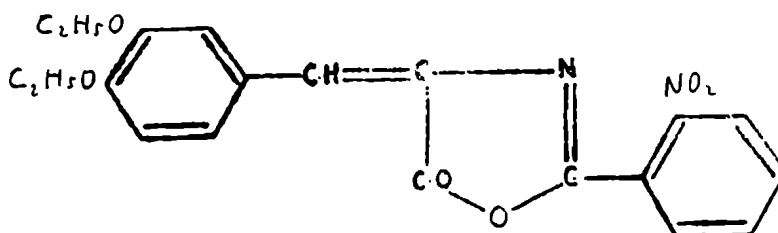
Valores experimentales :

Azlac- tona	K_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	K_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	K_1/K_2	ϵ_2/ϵ_1
14-A	415	24000	1,48	29600	-	-	-	-	-	-
14-B	415	24000	1,62	32400	-	-	-	-	-	-
14-C	430	23200	1,50	30000	310	32200	0,56	11300	1,38	0,38

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-4-DIETOXIBENZALDEHIDO

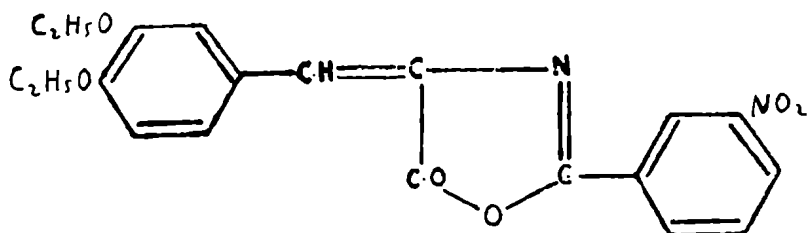
A.- Az-lactona del 3-4-dietoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-4'dietoxibencili-den)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación rinde 34% de un producto de p.f. 166° que recristalizado de ácido acético se presenta como láminas anaranjadas de p.f. 167°. CURVA 15-A

ANALISIS : Calculado para C₂₀ H₁₈ O₆ N₂ . . N%: 7,33
Hallado : 7,81

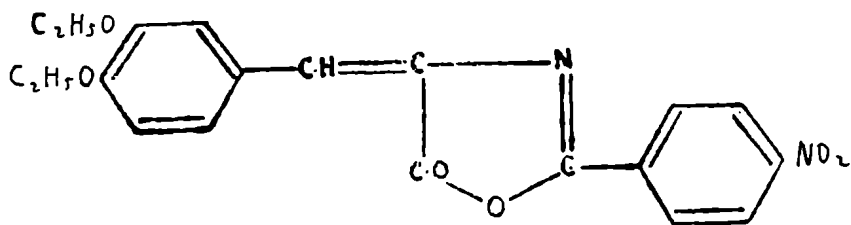
B.- Az-lactona del 3-4-dietoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-4'dietoxibencili-den)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 166° con un rendimiento de 69% que recristalizado de ácido acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 166° . . . CURVA 15-B

ANALISIS : Calculado para C20 H18 O6 N2 . N% ; 7,33
Hallado : 7,87

C.- Az-lactona del 3-4-dietoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-4'dietoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



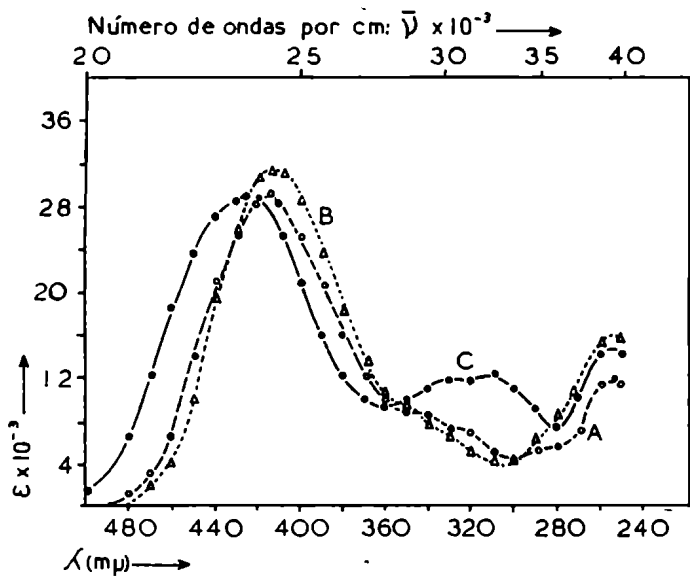
Con rendimiento de 71% obtuvimos un producto de p.f. 218° que hemos recristalizado varias veces de ácido acético presentándose como agujas rojas de punto de fusión 220° CURVA 15-C
 ANALISIS : Calculado para C20 H18 O6 N2 . . . N%: 7,33
 Hallado : 7,88

-----X-----

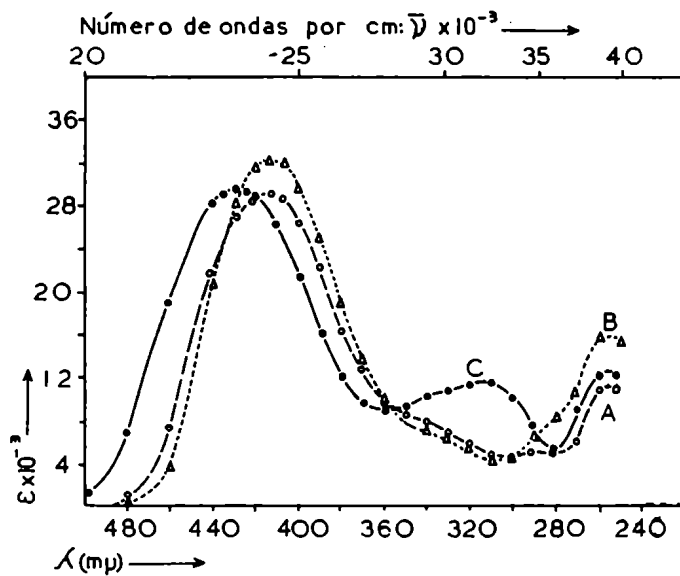
Valores experimentales :

Azlac- tona	k_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	k_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	k_1/k_2	ϵ_2/ϵ_1
15-A	415	24000	1,44	28800	-	-	-	-	-	-
15-B	410	24300	1,58	31600	-	-	-	-	-	-
15-C	430	23200	1,48	29600	310	32200	0,61	12300	1,38	0,41

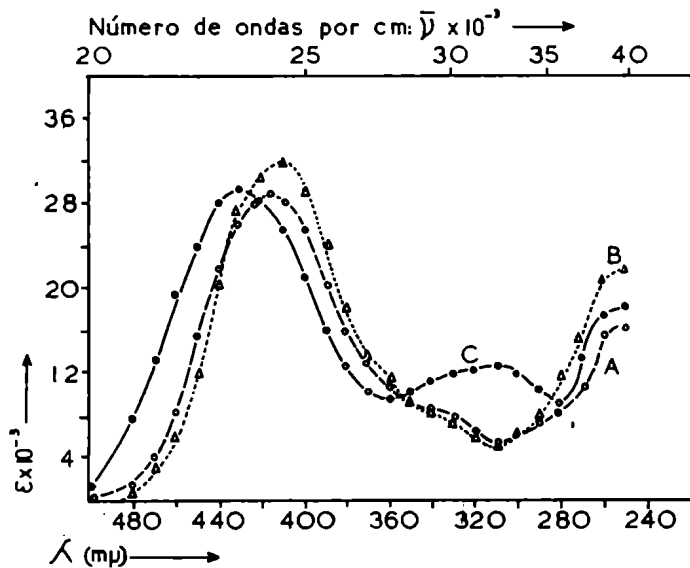
-----X-----



A: 3etoxi 4metoxi benz - o-nitro hip.
 13 B: 3etoxi 4metoxi benz - m-nitro hip.
 C: 3etoxi 4metoxi benz - p-nitro hip.



A: 3metoxi 4etoxi benz - o-nitro hip.
 14 B: 3metoxi 4etoxi benz - m-nitro hip.
 C: 3metoxi 4etoxi benz - p-nitro hip.

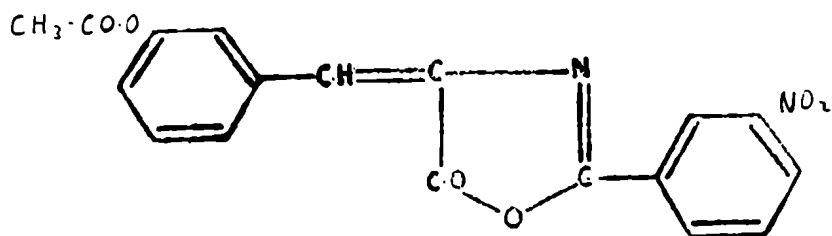


A: 3.4 dietoxi benz. -o-nitro hip.
 15 B: 3.4 dietoxi benz -m-nitro hip.
 C: 3.4 dietoxi benz -p-nitro hip.

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL m-HIDROXIBENZALDEHIDO

El producto de condensación del m-hidroxibenzaldehído con el ácido o-nitrohipúrico no se pudo obtener cristalino .

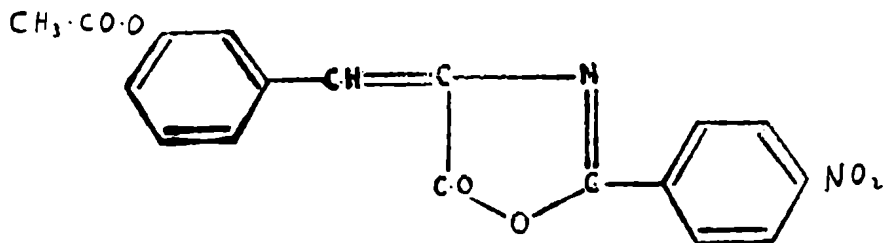
B.- Az-lactona del m-hidroxibenzaldehído con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Siguiendo el método general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 159° con rendimiento de 50%. Recristalizado de ácido acético se presenta como prismas finos amarillos de p.f. 175° .

ANALISIS : Calculado para C ₁₈ H ₁₂ O ₆ N ₂ .	% ; 7,95
Hallado	: 8,11

C.- Az-lactona del m-hidroxibenzaldehído con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos un producto de p.f. 178° con 75% de rendimiento . Recristalizado de acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 178°.

. CURVA 16-C

ANALISIS : Calculado para C18 H12 O6 N2 . N% ; 7,95

Hallado : 7,98

-----X-----

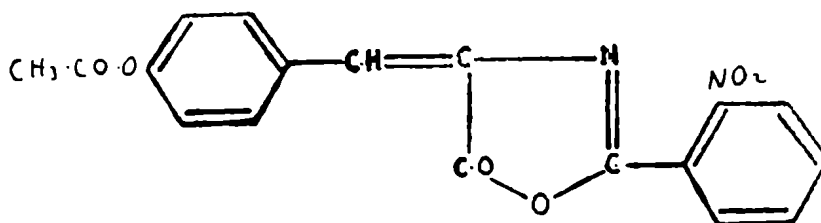
Datos experimentales :

Azlactona	λ_1	$\bar{\nu}_1$	E_1	ϵ_1	λ_2	$\bar{\nu}_2$	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_1/ϵ_2
16-B	360	27700	1,56	31200	-	-	-	-	-	-
16-C	370	27000	1,48	29600	280	35700	0,61	12200	1,32	0,41

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL p-HIDROXIBENZALDEHIDO

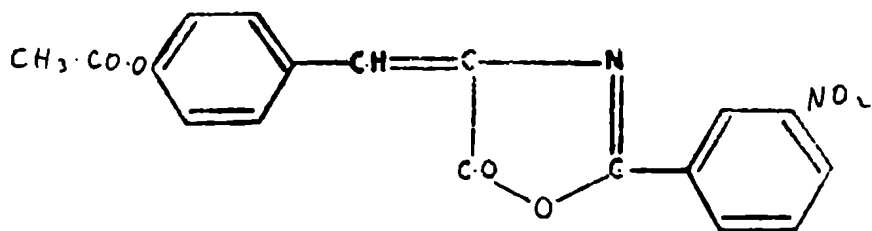
A.- Az-lactona del p-hidroxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(4'acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



La condensación nos da, con rendimiento de 36%, un producto de p.f. 177° que recristalizado de ácido acético se presenta como agujas finas amarillas de p.f. 178° CURVA 17-A

ANALISIS : Calculado para C18 H12 O6 N2 . . N%: 7,95
Hallado : 8,05

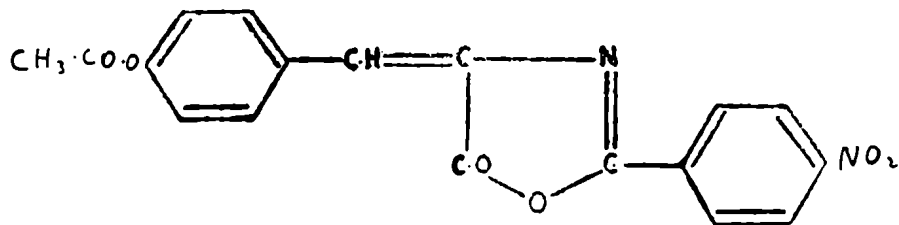
B.- Az-lactona del p-hidroxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(4'acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método de condensación general obtuvimos un producto amarillo de p.f. 197° que recristalizado de acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 200-201°. El rendimiento fué de 70%. CURVA 17-B

ANALISIS : Calculado para C₁₈ H₁₂ O₆ N₂ . N% : 7,95
Hallado : 8,20

C.- Az-lactona del p-hidroxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(4'acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-one .



La condensación rinde 84% de un producto de p.f. 233° que recristalizado de ácido acético se presenta como prismas anaranjados de p.f. 236°. CURVA 17-C

ANALISIS : Calculado para C18 H12 O6 N2 . . N%: 7,95
 Hallado : 8,05

-----X-----

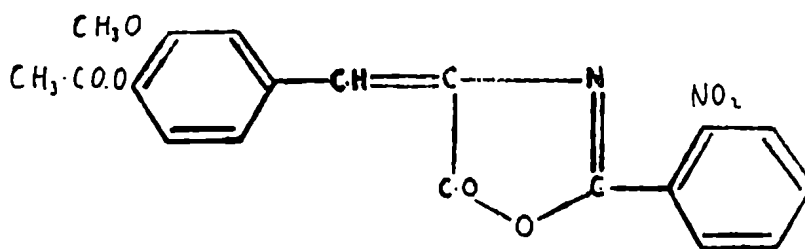
Valores experimentales :

Azlac- tona	λ	$\bar{\mu}_1$	E_1	ϵ_1	λ_2	$\bar{\mu}_2$	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
17-A	365	27400	1,38	27600	-	-	-	-	-	-
17-B	365	27400	1,65	33000	-	-	-	-	-	-
17-C	385	25900	1,63	32800	280	35760	0,69	13800	1,37	0,42

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-METOXI-4-HIDROXIBENZALDEHIDO
(vainillina)

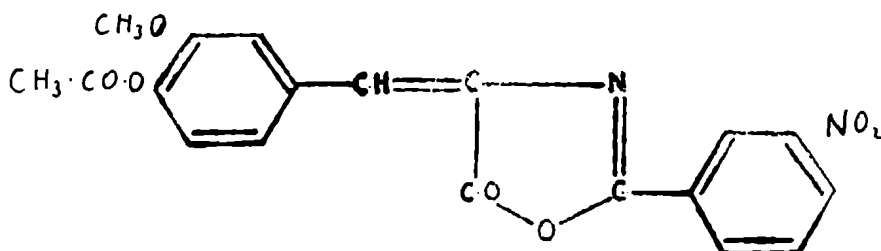
A.- Az-lactona del 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'-acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repetimos la preparación de Ortega y obtuvimos 51% de un producto de p.f. 187° que recristalizado de ácido acético se presenta como agujas amarillas de p.f. 190° .(Ortega , 189,5°) . . . CURVA 18-A

Analizada por Ortega .

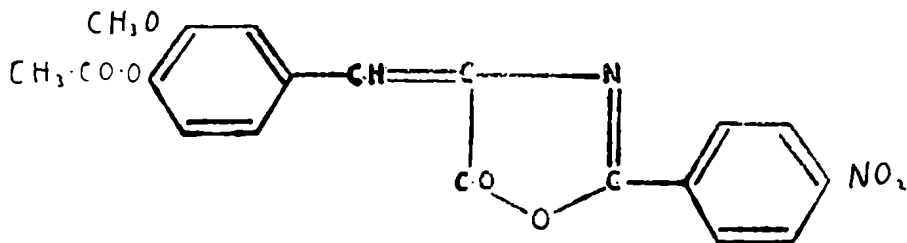
B.- Az-lactona del 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'-acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Obtenida por Ortega con 58% de rendimiento.
La hemos recristalizado de ácido acético y se nos presenta como agujas amarillas de p.f. 209°. Ortega indica 210° CURVA 18-B

Analizada por Ortega .

C.- Az-lactona del 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-metoxi-4'-acetoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



Repetimos la preparación de Ortega y obtu-
vimos un producto de p.f. 212° con un rendimiento de 71%.
Recristalizando de ácido acético se nos presentan agu-
jas anaranjadas de p.f. 215° (Ortega , 216°). CURVA 18-C

Analizada por Ortega .

-----X-----

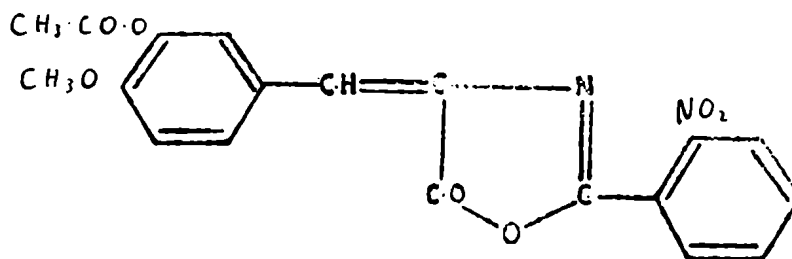
Datos experimentales :

Azlac- tona	λ_1	$\bar{\rho}_1$	E_1	ϵ_1	λ_2	$\bar{\rho}_2$	E_2	ϵ_2	λ_1/λ_2	ϵ_2/ϵ_1
18-A	380	26300	1,34	26800	-	-	-	-	-	-
18-B	380	26300	1,46	29200	-	-	-	-	-	-
18-C	395	25300	1,43	28600	290	34100	0,64	12900	1,36	0,45

-----X-----

AZ-LACTONAS DERIVADAS DEL 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHIDO
(isovainillina)

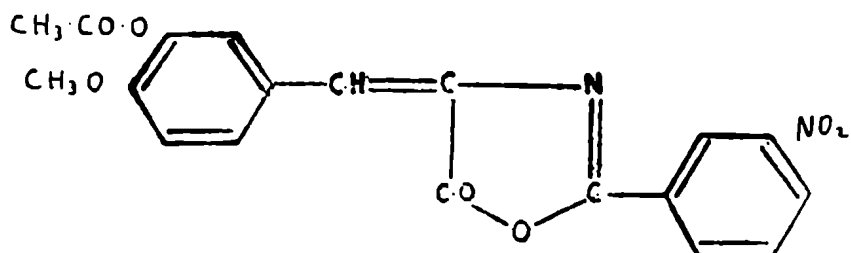
A.- Azlactona del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido o-nitrohipúrico : 2(2-nitrofenil)-4(3'-acetoxi-4'-metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



El producto obtenido de la condensación (rendimiento 21%) tiene p.f. 166° . Recristalizado de ácido acético se presenta como prismas amarillos de p.f. 169° CURVA 19-A

ANALISIS : Calculado para C₁₉ H₁₄ O₇ N₂ . .N% : 7,33
Hallado : 7,79

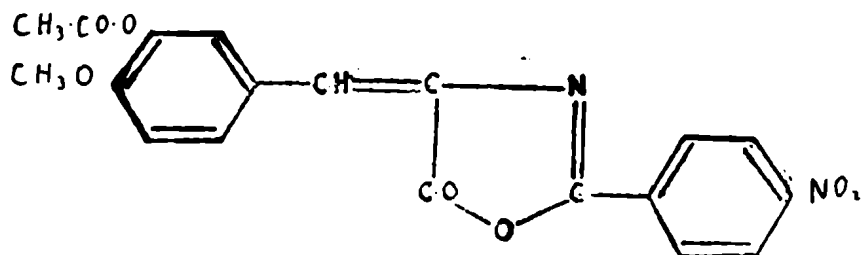
B.- Az-lactona del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido m-nitrohipúrico : 2(3-nitrofenil)-4(3'-acetoxi-4'-metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De la condensación obtuvimos un producto de p.f. 180° con un rendimiento de 57%. Recristalizado de ácido acético se presenta como láminas amarillas de p.f. 182° CURVA 19-B

ANALISIS : Calculado para C19 H14 O7 N2 N%: 7,33
Hallado : 7,77

C.- Az-lactona del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido con el ácido p-nitrohipúrico : 2(4-nitrofenil)-4(3'-acetoxi-4'-metoxibenciliden)-4,5-dihidrooxazol-5-ona .



De acuerdo al método general obtuvimos un producto de p.f. 198° que recristalizado de ácido acético nos presenta prismas anaranjados de p.f. 199° . El rendimiento de la condensación fué de 67%. CURVA 19-C

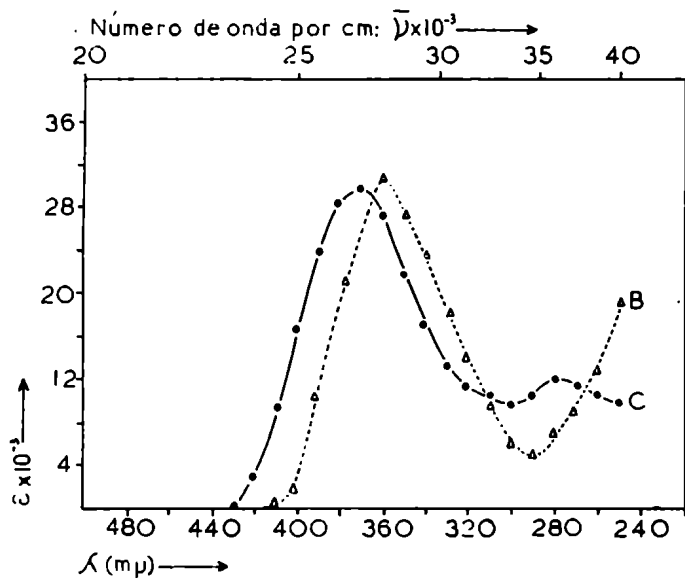
ANALISIS : Calculado para C19 H14 O7 N2 . N% ; 7,33
 Hallado : 7,70

-----X-----

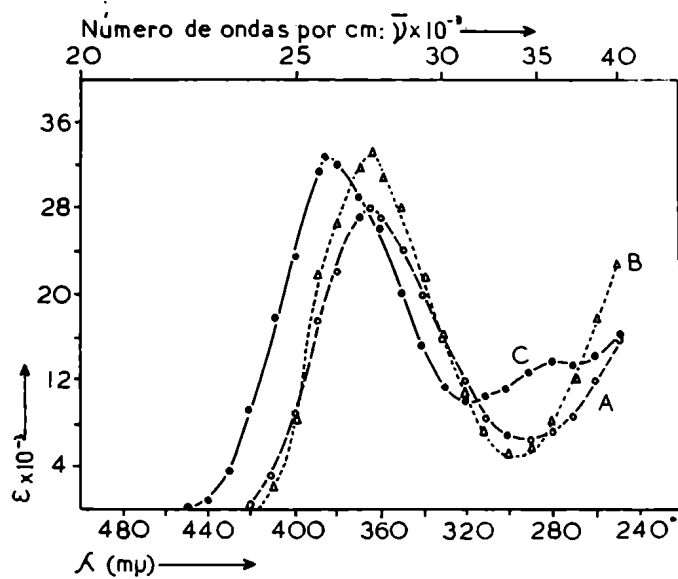
Valores experimentales :

Azlac- tona	λ_1	\bar{D}_1	E_1	ϵ_1	λ_2	\bar{D}_2	E_2	ϵ_2	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
19-A	390	25600	1,50	30000	-	-	-	-	-	-
19-B	390	25600	1,71	34200	-	-	-	-	-	-
19-C	410	24300	1,67	33400	295	33800	0,62	12400	1,38	0,37

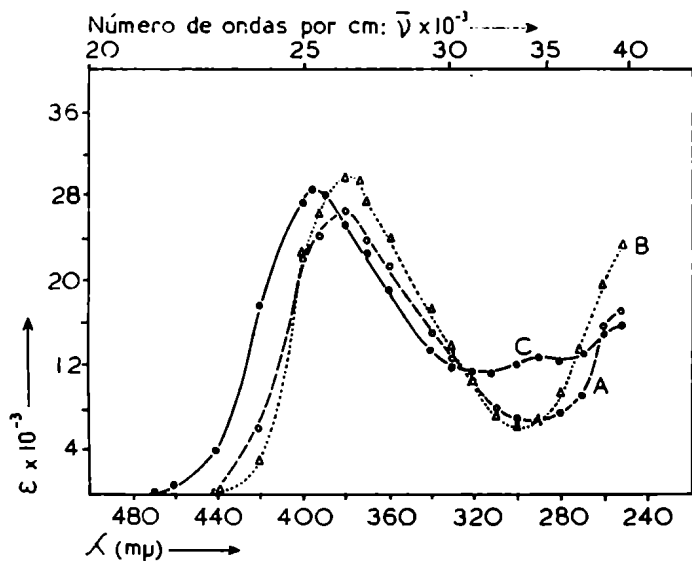
-----X-----



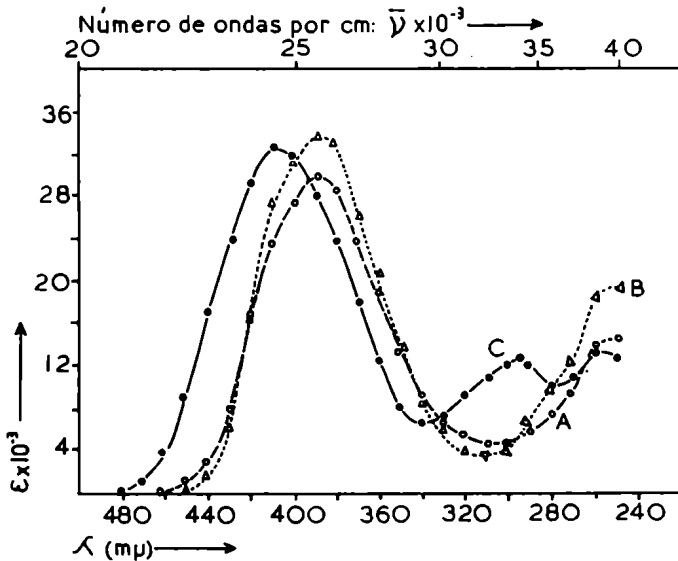
16 B: macetoxibenz-m-nitrohip.
C: macetoxibenz-p-nitrohip



17 A: pacetoxi benz-o-nitrohip
B: pacetoxi benz-m-nitrohip.
C: pacetoxi benz-p-nitrohip



18 A: 3 metoxi-4 acetoxi benz-o-nitro hip.
B: 3 metoxi-4 acetoxi benz-m-nitro hip.
C: 3 metoxi-4 acetoxi benz-p-nitro hip.



19 A: 3acetoxi-4metoxi benz-o-nitrohip
B: 3acetoxi-4metoxi benz-m-nitrohip
C: 3acetoxi-4metoxi benz-p-nitrohip

CONCLUSIONES

1º). Se han preparado nuevas az-lactonas derivadas de los ácidos o- m- y p-nitrohipúricos y los siguientes aldehidos :

m- y p-hidroxi benzaldehido
o- m- y p-metoxi benzaldehido
3-hidroxi-4-metoxi benzaldehido
2-3-dimetoxi benzaldehido
3-metoxi-4-etoxi benzaldehido
4-metoxi-3-etoxi benzaldehido
3-4-dietoxi benzaldehido

2º). Se han determinado los espectros de absorción en visible y ultravioleta, de las az-lactonas derivadas de los ácidos o- m- y p-nitrohipúricos y los siguientes aldehidos :

benzaldehido
o- m- y p-nitro benzaldehido
o- m- y p-metoxi benzaldehido
2-3-dimetoxi benzaldehido
3-4-dimetoxi benzaldehido (verátrico)
3-4-5-trimetoxi benzaldehido
3-4-dioximetilen benzaldehido (piperonal)
3-metoxi-4-etoxi benzaldehido

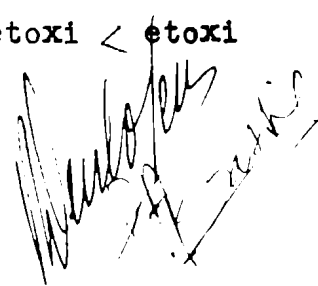
4-metoxi-3-etoxi benzaldehido
3-4-dietoxi benzaldehido
m- y p-hidroxi benzaldehido
3-metoxi-4-hidroxi benzaldehido (vainillina)
4-metoxi-3-hidroxi benzaldehido (isovainill.)

- 3^a). Todas las az-lactonas mencionadas presentan, en medio acético, una banda en el visible entre 350 y 430 μ . Además las derivadas del ácido p-nitrohipúrico presentan una banda en el ultravioleta entre 260 y 310 μ .
- 4^a). Se ha estudiado la influencia de diferentes sustituyentes en el núcleo bencilidénico (núcleo A) de las az-lactonas, sobre el desplazamiento de las bandas con respecto a las az-lactonas sin sustituyentes derivadas del benzaldehido con los ácidos o- m- y p-nitrohipúricos .
- 5^a). Los grupos nitro en posición orto y meta en el núcleo bencilidénico, como así también el grupo acetoxi en posición meta, presentan una acción hipsocrómica con respecto al núcleo no sustituido ; para todos los demás sustituyentes dicha acción es batocrómica .

El orden de influencia es el siguiente :

o-nitro < m-nitro < m-acetoxi < hidrógeno \cong p-acetoxi \cong
 \leq p-nitro \leq m-metoxi < o-metoxi < p-metoxi < etoxi

-----x-----



BIBLIOGRAFIA

- Asahina (1929) Bull.Chem.Soc.Japan 4, 202
- Asahina (1930) Bull.Chem.Soc.Japan 5, 354
- Calvin (1939) J. Org. Chem. 4 , 256
- Carter e Finmam (1949) J. Biol. Chem. 178 , 403
- Doub y Vandenbelt (1947) J. Am. Chem. Soc. 69, 2714
- Erlenmeyer (1893) Ann. 275 , 3
- Erlenmeyer (1904) Ann. 337 , 266
- Gillespie y Snyder (1943) Org. Synthesis, Coll.Vol. 2 , 489
- Henri (1919) Etudes de Photochimie,
Paris .(Citado por Pestemer,
Langer y Manchen).
- Katzenellenbogen y Branch(1947) J. Am. Chem. Soc. 69 , 1615
- Lewis y Calvin (1939) Chem. Rev. 25 , 273
- Ley y Dirking (1934) Ber. 67 , 1331
- Ley y Wingchen (1934) Ber. 67 , 501
- Mohler (1937) Helv. Chim. Acta 20 , 811
- Ortega (1946) Tesis para optar al título
de Doctor en Química . Fa-
cultad de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales. Buenos
Aires .

O'Shaughnessy y Rodebush (1940) J. Am. Chem. Soc. 62 , 2906
Pestemer , Langer y Manchen(1936) Monatsh. 68 , 326
Pestemer y Meyer-Pitsch (1937) Monatsh. 70 , 104
Pickett, Walter y France (1936) J. Am. Chem. Soc. 58 , 2296
Plöchl (1883) Ber. 13 , 2815
Radulescu y Alexa (1931) Ber. 64 , 2230
Raiford y Buurman (1943) J. Org. Chem. 8 , 466
Rebuffat (1889) Ber. 19 , 38
Remington (1945) J. Am. Chem. Soc. 67 , 1838
Russell, Todd y Wilson (1934) J. Chem. Soc. , 1940
Sandoval y Zechmeister (1947) J. Am. Chem. Soc. 69 , 553
Snyder , Buck e Ide (1943) Org. Synthesis , Coll. Vol.
2 , 333 .
Woodward (1945) Org. Synthesis , 25 , 55

-----x-----