

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

88-010371



**" MECANISMOS DE REORDENAMIENTOS MOLECULARES
EN QUIMICA ORGANICA "**

Trabajo de Graduación presentado por

SALVADOR FLORES APARICIO

**Para Optar al Grado de
LICENCIADO EN QUIMICA**

FEBRERO DE 1988



SAN SALVADOR,

EL SALVADOR

CENTROAMERICA

T
547.1224
F634m

EJ-1

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR : LIC. LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO: ING. RENE MAURICIO MEJIA MENDEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO : DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO SAMAYOA

SECRETARIA : DRA. AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

ASESOR : DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO SAMAYOA

JURADOS : DRA. EVA AIDA BELLEGARRIGUE DE RODRIGUEZ

DRA. CARMEN ELIZABETH GUZMAN DE NAVARRETE

LIC. MARINA HORTENSIA CHACON RUIZ

SAN SALVADOR,

EL SALVADOR

CENTRO AMERICA

DEDICATORIA

A DIOS EL PADRE, DIOS EL HIJO, DIOS EL ESPÍRITU SANTO,
YA QUE EL PRINCIPIO DE LA SABIDURÍA ES EL TEMOR A
DIOS.

CON EL MÁS GRANDE AMOR A MIS PADRES
MANUEL ANTONIO GÁLVEZ
CONCEPCIÓN APARICIO DE GÁLVEZ

A MI HERMANA
REYNA CORINA FLORES DE BENAVIDES

A MI ESPOSA
ANA LOZANO DE FLORES

A MI HIJO
SALVADOR ANTONIO FLORES

CON GRATITUD
A MIS PROFESORES

CON CARIÑO
A MIS COMPAÑEROS DE ESTUDIO

CON RESPETO
A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO, AMIGOS Y HERMANOS EN
CRISTO.

AGRADECIMIENTOS

AL SEÑOR JESUCRISTO, QUIEN ES MI SALVADOR PERSONAL, POR SU FORTALEZA EN CADA MOMENTO DE MIS ESTUDIOS.

A MI ASESOR DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO SAMAYOA,
• QUIEN POR MUCHO TIEMPO EN FORMA DESINTERESADA ME AYUDÓ EN LA ELABORACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

AL JURADO EXAMINADOR, POR SU ESmero, DEDICACIÓN Y COLABORACIÓN EN LA REVISIÓN Y EXAMEN DEL TRABAJO.

A MIS FAMILIARES, POR SER EL CANAL QUE DIOS USO PARA CULMINAR MI PROCESO DE ESTUDIO.

A MIS MAESTROS, POR LOS CONOCIMIENTOS IMPARTIDOS POR ELLOS.

A MIS HERMANOS EN LA FE POR SUS ORACIONES AL SEÑOR PARA CULMINAR MIS ESTUDIOS.

SINCERAMENTE

SALVADOR FLORES APARICIO.

INDICEPAGINA N°

INTRODUCCION

CAPITULO 1

GENERALIDADES SOBRE LOS REORDENAMIENTO MOLECULARES 1

Concepto y Tipos de Reordenamientos Moleculares.....	1
Reordenamiento Intramolecular.....	2
Reordenamiento Anionico	3
Reordenamiento Catonico	4
Reordenamiento de Radicales Libres	5
Reordenamiento de Dobles Enlaces	5
Reordenamiento en Anillos Aromáticos	6

FACTORES QUIMICOS ESTRUCTURALES QUE INTERVIENEN EN LOS REORDENAMIENTOS	6
---	---

Efectos de grupos vecinos.....	7
--------------------------------	---

Aptitudes Migratorias	7
-----------------------------	---

Ayuda Anquimerica o Asistencia Anquimerica	8
--	---

CAPITULO 2

CLASIFICACION GENERAL DE LOS REORDENAMIENTO MOLECULARES	9
--	---

REORDENAMIENTOS HACIA ESPECIES DEFICIENTES DE ELECTRONES. REORDENAMIENTOS ANIONICO	10
---	----

REORDENAMIENTO HACIA CARBONO DEFICIENTES DE ELECTRONES.

El Reordenamiento del Pinacol	14
Reordenamientos que hacen uso de diazometano ...	17
Reordenamiento de Aldehidos para dar un producto Carbonilo con un Carbono Adicional.....	17
Reordenamiento de Wolff.....	18

REORDENAMIENTO HACIA NITROGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES.....

Reordenamiento de Hofmann	20
Reordenamiento de Curtius	21
Reordenamiento de Schmidt	21
Reordenamiento de Lossen	23
Reordenamiento de Beckman	24

REORDENAMIENTOS HACIA OXIGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES

Reordenamiento de Baeyer - Vileger	24
Reordenamiento de Hidroperoxidos	25
Reacción de Dakin	26

REORDENAMIENTO HACIA CARBONO RICOS DE ELECTRONES

Reordenamiento de Stevens	27
Reordenamiento de Wittig	28
Reordenamiento de Favorskii	29

REORDENAMIENTOS AROMATICOS	29
REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES	30
Reordenamiento de N-Clorocetanilida	30
Reordenamiento de Fries	31
REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES	31
Reordenamiento de Fenilnitroaminas	31
Reordenamiento de N-Alquil-N-Nitrosoanilina...	32
Reordenamiento de N-Arihidroxilamina	32
Reordenamiento del Acido Fenilsulfánico	33
Reordenamiento de Hidrazobenceno	33
Reordenamiento de Claissen	34

CAPITULO 3

ESTUDIO ESPECIFICO DE LOS DIFERENTES MECANISMOS DE REORDENAMIENTOS MOLECULARES.....	36
REORDENAMIENTOS HACIA CARBONOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	36
Reordenamiento Pinacólico.....	36
Reordenamiento que hacen uso del Diazometano...	39
Reordenamiento de Woff	40
REORDENAMIENTOS HACIA NITROGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	43
Reordenamiento de Hofmann	44
Reordenamiento de Curtius	46
Reordenamiento de Schmidt	48

	<u>PAGINA N°</u>
Reordenamiento de Lossen.....	53
Reordenamiento de Beckman	54
REORDENAMIENTO HACIA OXIGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	57
Reordenamiento de Baeyer-Villiger	57
Reacción de Dakin	58
Reordenamiento de Hidroperoxidos	60
REORDENAMIENTO HACIA CARBONOS RICOS DE ELECTRONES	62
Reordenamiento de Favorskii	62
Reordenamiento de Stevens	64
Reordenamiento de Wittig	67
REORDENAMIENTO EN COMPUESTOS AROMATICOS.....	69
REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES	69
Migración del Nitrógeno al Carbono	69
Reordenamiento de n-cloroacetanilida	69
Obtención de p-Nitroso-Metilanilina	71
Obtención de n-Arilhidroxilamina	71
Migración del Oxígeno al carbono	72
Reordenamiento de Fries	72
REORDENAMIENTOS INTRAMOLECULARES	73
Migración de Nitrógeno a Carbono	73

	<u>PAGINA N°</u>
Reordenamientos de Fenilnitroaminas.....	73
Reordenamiento del Acido Fenilsulfurico.....	74
Reordenamiento de Hidrazobenceno.....	75
Reordenamiento del Oxígeno al Carbono.....	78
Reordenamiento de Fenilalil éter.....	78
 MIGRACION DE DOBLES Y TRIPLES ENLACES.....	 79
Reordenamiento del Metilciclohexano.....	80
 <u>CAPITULO 4</u> 	
PARTE EXPERIMENTAL.....	82
Reordenamiento Pinacolico.....	82
Síntesis de Benzopinacolona.....	82
Reordenamiento de Hofmann	85
Síntesis del Acido Antranilico.....	85
Reordenamiento Beckman.....	88
Síntesis de la Benzanilida	88
Síntesis de ϵ -Caprolactama	91
Reordenamiento Aromático.....	94
Síntesis o-Alilfenol	94
Síntesis del Aminoazobenceno	97
Reordenamiento Bencílico	100
Síntesis del Acido Bencílico	100
OBSERVACIONES.....	103

APENDICE

CLASIFICACION GENERAL DE LOS REORDENAMIENTOS MOLECULARES.....	104
CUADRO RESUMEN DE LAS REACCIONES GENERALES	105

INTRODUCCION

En esta primera parte se desarrollará una introducción con respecto a los aspectos teóricos de los reordenamientos moleculares, en los cuales se incluirán conceptos que nos servirán en este trabajo, y que serán utilizados, tanto por estudiantes de Química, como para las personas interesadas en este tópico de la Química Orgánica.

Como toda reacción química, los reordenamientos moleculares se llevan a cabo bajo condiciones específicas de temperatura, concentración de reactivos y otros factores, los cuales dan una información de los productos que se esperan obtener.

Debido a que es necesario que el lector conozca de aspectos elementales, se dan conceptos preliminares para que a medida se vaya profundizando en el tema, el lector pueda tener una visión más clara de estas reacciones, de tal forma, que se empieza con algunos conceptos de reordenamiento, los diferentes tipos que existen, hasta llegar a los factores que determinen estas reacciones, y así tener un criterio más exacto de los productos que en una reacción dada se obtendrán.

Es así como se hace una división de los distintos reordenamientos para tener una información clara y comprensible de las reacciones que se presentan en este trabajo.

CAPITULO I
GENERALIDADES SOBRE LOS REORDENAMIENTOS
MOLECULARES.

CONCEPTO Y TIPOS DE REORDENAMIENTOS MOLECULARES

Este término tiene una gran amplitud y por lo tanto se tiene una diversidad de definiciones que nos dan un enfoque general con respecto a estas reacciones; sin embargo, en el presente trabajo se darán las siguientes: "Es la migración que un átomo o grupo de átomos efectúa hacia otros átomos dentro de la molécula misma". 1/

"Es una reacción química en la que se produce un cambio en la estructura molecular, debido a la migración que se efectúa". 2/

"Es una migración que nos dará como resultado una función química distinta de las originales o la misma función química".

Existen dos formas generales de reordenamiento, dependiendo de la forma en que reaccionen las estructuras: reordenamientos intermoleculares y reordenamientos intramoleculares.

REORDENAMIENTO INTERMOLECULAR

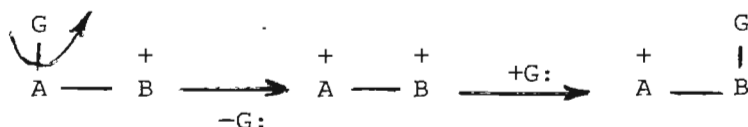
Es aquel en el que el grupo que realiza la migración primero sale de la estructura y luego vuelve a atacar en otro --

1/ Hendrickson, J.B., Donal, J.C., Hammon, G.S. "Organic Chemistry" - Mc Graw-Hill Book Company. 3a. Edición.

2/ Norman, R.O.C. "Principles of Organic Synthesis". London . Pág. 43. 1968.

punto de la estructura original en la que se realiza la migración.

A continuación se esquematiza un proceso general de esta reacción:



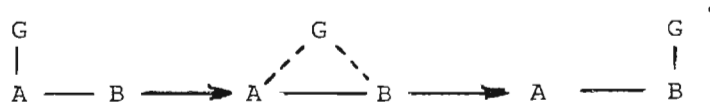
Como se puede apreciar A y B son los átomos en que se realiza la migración, "G" es un grupo que migra.

Según este proceso "G" abandona la estructura y vuelve a atacar a la misma en otro punto. En el curso de este trabajo se verá que la mayoría de reacciones se verifican bajo este proceso.

REORDENAMIENTO INTRAMOLECULAR

Esta reacción se verifica de tal manera que el grupo que realiza la migración no sale totalmente de la estructura, sino que se forma un intermediario primario para luego ubicarse en otro átomo dentro de la misma.

Así se tiene una representación general de esta reacción:



"G" es el grupo que realiza la migración y A y B son los átomos en los que se realiza la migración.

Como se ha observado en los dos tipos de reacción anteriores, éstas solamente informan si el grupo que realiza la

migración sale o no completamente de la estructura en la que se realiza el reordenamiento, pero no informa el tipo de especies químicas que realiza la migración. Como todo proceso químico para que se realice, debe ser originado -- por especies químicas reactivas y no por especies inactivas, así también tenemos que, un reordenamiento en una molécula se vea inducido por especies químicas que posean deficiencia de electrones o tenga exceso de electrones. Es decir que los reordenamientos moleculares, están orientados por reactivos nucleofílicos y electrofílicos que se generan en el seno de la reacción y como es lógico, los productos que se obtienen serán aquellos provenientes de estructuras químicas con mayor estabilidad.

De una manera más específica, y tomando en consideración - la clasificación anterior, los reordenamientos se pueden - dividir dependiendo de las especies participantes en el mecanismo. Así:

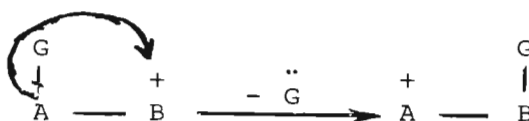
- a. Reordenamiento aniónico o aniotrópico.
- b. Reordenamiento catiónico o cationotrópico.
- c. Reordenamiento protónico.
- d. Reordenamiento de radical libre.
- e. Reordenamiento en anillos aromáticos.

REORDENAMIENTO ANIONICO (Hacia especies deficientes de electrones)

Para que se realice este reordenamiento, se necesita que - el grupo que sale o que realiza la migración sea un reactivo

que posea exceso de electrones; y por supuesto, éste llegará a un átomo deficiente de electrones.

A continuación se esquematiza un proceso general de este tipo de reacción:

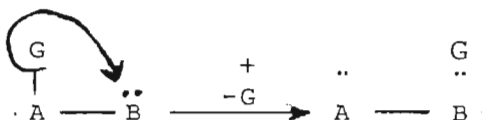


"G" es el grupo que realizará la migración. En este tipo de reacción G sale con exceso de electrones es decir que debe de ser un reactivo nucleofílico. Es cualquier átomo del cual empieza la reacción. "B" es el átomo en donde finaliza la reacción, el cual es un reactivo electrofílico.

REORDENAMIENTO CATIONICO

Esta reacción ocurre cuando el grupo que sale lo hace sin electrones es decir que es un reactivo electrofílico y lógicamente éste migrará a una especie química que tiene -- electrones en exceso.

A continuación se esquematiza un proceso general de este tipo de reacción.

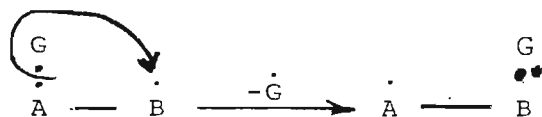


En esta reacción G es un grupo que migrará deficiente de electrones. "A" es una especie en la que se comienza la reacción y "B" es una especie química que tiene electrones, hacia la cual se dirigirá el grupo migratorio.

REORDENAMIENTO DE RADICALES LIBRES

En este tipo de reacción ocurre reordenamiento, cuando el grupo que realiza la migración sale con sólo un electrón. Este se va a dirigir hacia una especie química que solamente tiene un electrón.

A continuación se esquematiza un proceso general de este tipo de reordenamiento.



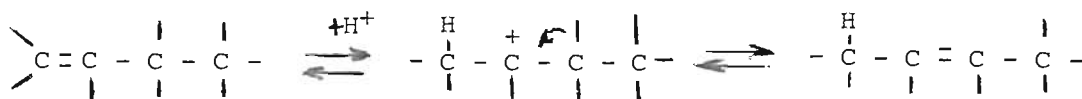
G es el grupo que migra, el cual sale con sólo un electrón. A y B son los átomos en los que se realiza la migración. Existen otros tipos de reordenamientos los cuales pueden incluirse en los anteriormente mencionados, como son:

- Reordenamientos de dobles enlaces.
- Reordenamientos en compuestos aromáticos.

REORDENAMIENTOS DE DOBLES ENLACES

Este tipo de reacción se da cuando un doble enlace migra en una molécula. Este tipo de reordenamiento es poco común.

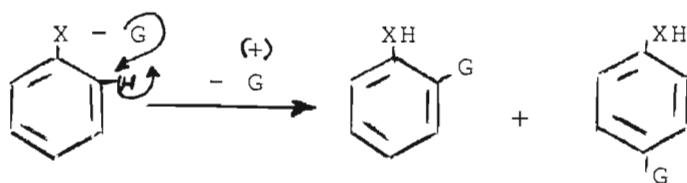
Esquema de un proceso general de este tipo de reacción, es el siguiente:



REORDENAMIENTO EN ANILLOS AROMATICOS

Esta reacción se va a verificar en compuestos aromáticos - en el que el grupo que realiza la migración sale de un heteroátomo presente en el anillo y ataca al anillo aromático en otras posiciones. En esta reacción se tiene una -- gran variedad de reordenamientos intermoleculares y reordenamientos intramoleculares..

Se presenta un esquema general de esta reacción:



G es el grupo que migra el cual es deficiente de electrones.

FACTORES QUIMICOS ESTRUCTURALES QUE INTERVIENEN EN LOS REORDENAMIENTOS

A continuación se presentan algunos factores que en última instancia son los que darán el conocimiento del producto - que se obtendrá. Entre los factores fundamentales se mencionan los siguientes:

- a. Efectos de grupos vecinos.
- b. Aptitudes migratorias.
- c. Ayuda anquimérica.

EFFECTOS DE GRUPOS VECINOS

Los grupos que se encuentran presentes en una estructura molecular, influirán en la estabilidad de las mismas. Es decir, para que se lleve a cabo un reordenamiento se debe conocer la naturaleza de los grupos presentes si son atractores o donadores de electrones. Con esta información, se puede saber qué el efecto que ejercen los grupos vecinos, serán los efectos intramoleculares que influirán en una reacción en forma directa por un grupo cercano al centro de la reacción, o sea donde la reacción se está verificando.

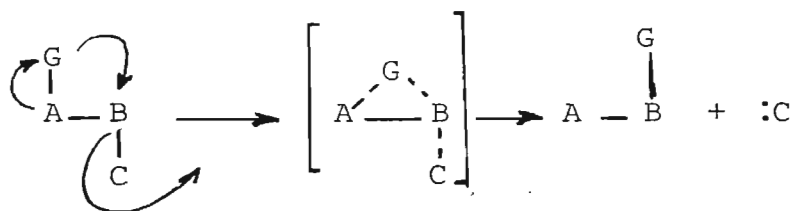
APTITUDES MIGRATORIAS

El poder migratorio del grupo va a depender de varios factores: el exceso o deficiencia de electrones que tengan los átomos en los que se realiza la migración; de lo anterior se puede deducir que existen grupos que tienen mayor o menor capacidad de migrar, surgiendo de esto un concepto que se llama aptitud migratoria que no es más que la capacidad que tiene un grupo de migrar de un átomo a otro en una estructura que se considera en forma particular. Es decir, que en una estructura molecular habrá diferentes grupos que tendrán la capacidad de migración. Sin embargo, el grupo que migrará es el que dá a la estructura más estable. Así se tiene por ejemplo que en un reordenamiento de grupos con

exceso de electrones y que formará iones carbonio, el grupo que migrará es el que dé iones carbonios más estables.

AYUDA ANQUIMERICA O ASISTENCIA ANQUIMERICA

Es la expulsión de un grupo (c) de la estructura, llevado a cabo por otro que está dentro de la misma estructura -- (G), el cual es el grupo que migra y da el paso para el reordenamiento.



A y B son los átomos entre los que se realiza el reordenamiento. G es el grupo que realiza la migración y C es el grupo que sale de la molécula.

Esta ayuda a la expulsión de cualquier grupo se verá afectada dependiendo del tipo de sustancias que estén involucradas. Es decir, si la sustancia que ayuda a la molécula tiene electrones en exceso o es deficiente de electrones. También tiene que ver cada uno de los grupos presentes cerca de la reacción, es decir el átomo al cual llegará el grupo que migrará. En la mayoría de los reordenamientos, éstos se verán influidos para que se verifiquen con la ayuda anquimérica.

CAPITULO 2

CLASIFICACION GENERAL DE LOS REORDENAMIENTOS

MOLECULARES

En esta parte del trabajo, se desarrollará una explicación de cada una de las reacciones que se incluyen, las cuales presentan características peculiares que hacen de ellas un caso especial de consideración. En términos generales, se tienen tres tipos de reacción:

- a. Reordenamiento hacia especies deficientes de electrones.
- b. Reordenamiento hacia especies ricas de electrones.
- c. Reordenamientos aromáticos.

En las reacciones hacia especies deficientes de electrones, se analizará si el grupo migratorio se dirige hacia carbonos, nitrógeno u oxígeno. De la misma manera, en las reacciones hacia especies ricas de electrones sólo se incluye la migración hacia carbonos. Por último, los reordenamientos aromáticos se agruparán en dos clases: intermoleculares o intramoleculares. En el caso de los antes mencionados, se incluye una reacción específica.

En este capítulo se dará una información de las características de cada tipo de reacción, así como las condiciones en

las que se verifican dichas reacciones, de acuerdo al orden de los literales mencionados en el índice..-

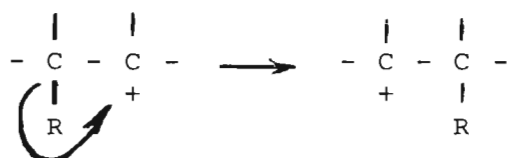
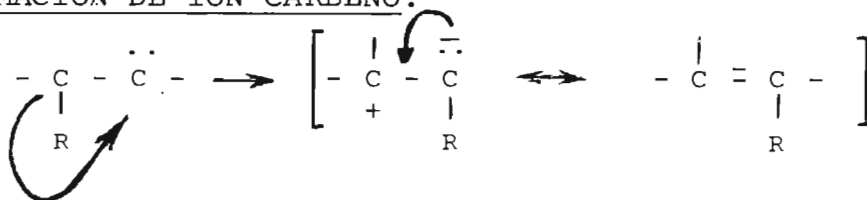
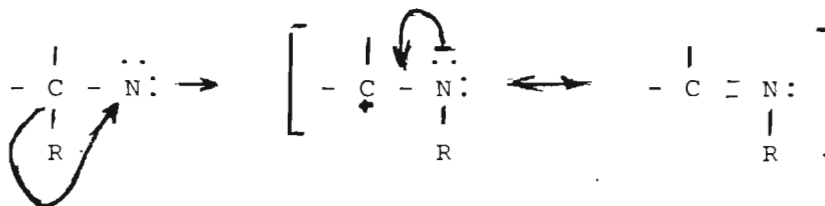
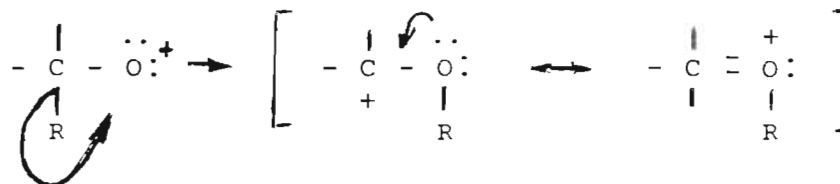
REORDENAMIENTO HACIA ESPECIES DEFICIENTES DE ELECTRONES.

REORDENAMIENTO ANIONICO

Este tipo de reacción se lleva a cabo cuando un grupo realiza una migración de un átomo a otro que es deficiente de electrones. En estas reacciones, el grupo que realiza la migración puede ser hidrógeno, carbono, halógenos, oxígeno, azufre o nitrógeno. Las especies químicas deficientes de electrones que se forman son los iones carbonio, carbeno, nitreno y oxígeno deficientes. Puede ocurrir migraciones o desplazamientos 1,2 y éstos son los más conocidos; sin embargo, existen desplazamientos 1,3 y 1,4, que son raros.

La mayoría de los desplazamientos 1,2 son intramoleculares, esto es que el grupo que realiza la migración no sale totalmente libre, sino que sale siempre y permanece unido en cierta forma al sustrato.

En las siguientes reacciones se presentan sistemas en que se realiza un reordenamiento hacia estructuras deficientes de electrones y la migración es del tipo 1,2.

ECUACION GENERAL:FORMACION DE ION CARBONIO:FORMACION DE ION CARBENO:FORMACION DEL ION NITRENO:FORMACION DE OXIGENO DEFICIENTE DE ELECTRONES:

En los esquemas anteriores se puede observar la formación de iones: carbonio, carbeno, nitreno y oxígenos deficientes. En cada una de las reacciones "R" es el grupo que realiza la migración, el cual es un reactivo nucleofílico, por lo que se puede considerar que la reacción es una sustitución

nucleofílica intramolecular. En esta reacción se verifican tres pasos importantes:

- a. Formación de la especie deficiente de electrones (iones carbonio, nitreno, carbeno y oxígeno deficiente).
- b. La migración del grupo nucleofílico.
- c. Distintos tipos de reordenamiento y formación de productos esperados.

Estas reacciones se pueden presentar en tres etapas generales y en algunas reacciones, sólo llevan dos pasos y también se puede tener el caso en que las tres reacciones actúen simultáneamente.

El grupo migratorio verifica reacciones de tipo intramolecular; esto se comprueba con experimentos de cruzamiento y la mayor evidencia es que cuando el grupo que realiza la migración es óptimamente activo ya que la configuración es retenida en el producto.

Existen algunas reacciones en las que se ha comprobado que en los átomos en que se realiza el reordenamiento, hay inversión de la configuración o formación de una mezcla racémica. Con respecto a este tipo de reordenamiento se puede concluir lo siguiente:

- a. Se lleva a cabo una migración S_N1 cuando el átomo al que llega el grupo migratorio es terciario o tiene un

grupo alilo, y al menos otro grupo alquilo. Si estos grupos no se encuentran presentes, la reacción puede proceder según la SN2.

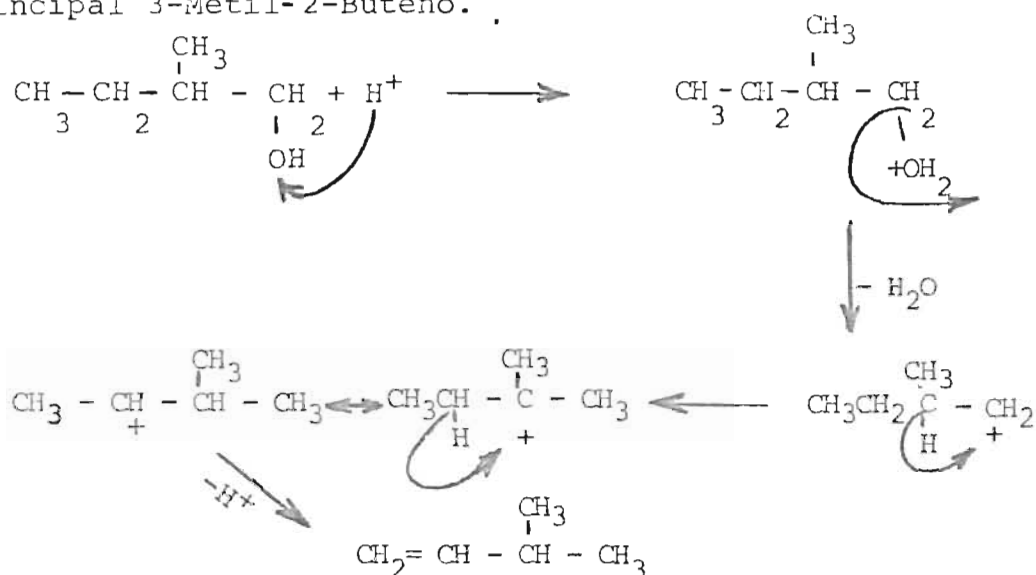
- b. Si el grupo migratorio es venilo o arilo, se forma un intermediario, pero si éste es alquilo se genera un estado de transición.
- c. La migración que puede realizar el hidrógeno tiene discusión, en el sentido de que si se forma un intermedio o un estado de transición.

Al observar una reacción general de un reordenamiento, fácilmente se puede detectar cual es el grupo que migra y debido a esto, se puede hacer un cuadro de comparación de velocidades de los grupos que realicen la migración. En algunas reacciones se tienen dos o más grupos que están en capacidad de poder migrar, pero el que lo haga lo establecerá la estructura de la molécula.

La migración se realizará con la formación de la estructura más estable.

Todo lo expuesto anteriormente sólo tiene que ver con migraciones del tipo 1,2; sin embargo en esta parte se harán algunas observaciones sobre migraciones 1,3; 1,4, etc., de las cuales se tienen muchas controversias. Se han encontrado varios desplazamientos aparentes 1,3, pero han tenido la

varios desplazamientos aparentes 1,3 pero han tendido la ob-
 jeción, si este desplazamiento puede realizarse por dos des-
 plazamientos 1,2 sucesivos, a pesar de llevarse a cabo va-
 rios experimentos con el propósito de identificar si es un
 desplazamiento 1,3, o se lleva a cabo por dos desplazamien-
 tos 1,2 en forma sucesiva. Lo anterior, sólo han sido obje-
 ciones que no se han podido eliminar. Se tiene por ejemplo,
 la reacción del 2-Metil-1-Butanol en presencia de KOH, lo -
 cual da como producto 3-Metil-1-Buteno, en poco porcentaje
 teniendo en cuenta los dos desplazamientos. Y como producto
 principal 3-Metil-2-Buteno.



Dados los aspectos anteriores que involucran a todos los -
 reordenamientos aniónicos. A continuación se llevará una -
 secuencia de cada una de las reacciones que se incluyen en
 este trabajo, dando una explicación breve de cada una.

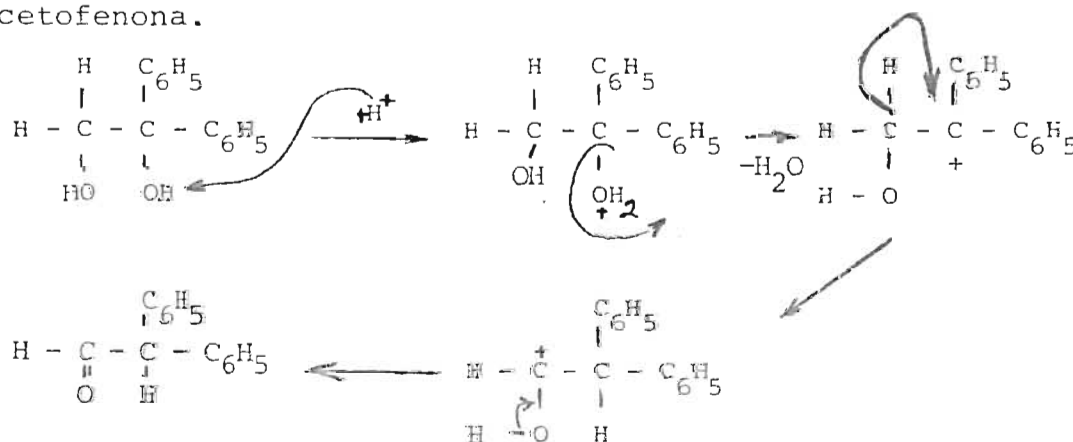
REORDENAMIENTO HACIA CARBONO DEFICIENTE DE ELECTRONES EL REORDENAMIENTO DEL PINACOL

En esta reacción se obtienen como productos aldehídos o ce-
 tonas a partir de dioles o glicoles, los cuales se reordenan

para dar el producto ya mencionado. La reacción toma su nombre debido a la sustancia comúnmente conocida como pinacol $(\text{CH}_3)_2\text{COH COH}(\text{CH}_3)_2$, dicho compuesto se reordena a pinacolona $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_3$. La reacción se verifica con grupos alquilo, arilo y el hidrógeno como grupos migratorios.

Por lo general, cada carbono tiene por lo menos un grupo -- arilo o alquilo. El mecanismo de esta reacción se desarrolla por un desplazamiento 1,2, en el cual la característica es la de estabilización del nuevo ión carbonio, por eliminación de un protón, a partir de un grupo OH.

Con respecto a la aptitud migratoria del grupo OH, en caso del pinacol, tiene las mismas oportunidades de migración; sin embargo, dependerá de los sustituyentes presentes que tenga la estructura pinacólica, para dar el grupo que realizara la migración. En todos los casos el OH que migra es el que da el ión carbonio más estable. Así, se tiene el 1,1-Difenil etanodiol que da difenilacetaldehído y no fenil acetofenona.



En este ejemplo el hidrógeno es el que migra. La estabilidad de los iones carbonio se ve incrementada por los siguientes grupos en el orden siguiente: arilos > alquilos > hidrógenos.

Los reordenamientos de este tipo no se desarrollan cuando - los efectos inductivos de los grupos presentes en la estructura actúan para disminuir la estabilidad del ion carbonio.

Las aptitudes migratorias se verán afectadas generalmente por el tipo de sustrato que se va a usar. En el caso del pinacol se forma el mismo ión carbonio y no hay preferencia por cual grupo es el que realizara la migración y la salida, ya que la molécula es simétrica.

El orden de migración se establece así: alquilo < arilo < hidrógeno; sin embargo, este orden se verá afectado en algunos casos. En los grupos arilos la migración tiene algunas variaciones dependiendo de los sustituyentes que tenga el anillo. Los sustituyentes donadores de electrones en posición para y meta incrementan las aptitudes migratorias y los sustituyentes que se encuentran en posición orto, las disminuye.

Los grupos atradores de electrones decrecen la posibilidad de migración que puede haber en las tres posiciones. En este reordenamiento la migración del hidrógeno es en posición -- trans.

REORDENAMIENTOS QUE HACEN USO DE DIAZOMETANO

Esta reacción comprende dos tipos especiales:

- Reordenamientos de aldehídos y cetonas para dar un compuesto carbonilo pero con un átomo de carbono adicional.
- El reordenamiento de Wolff.

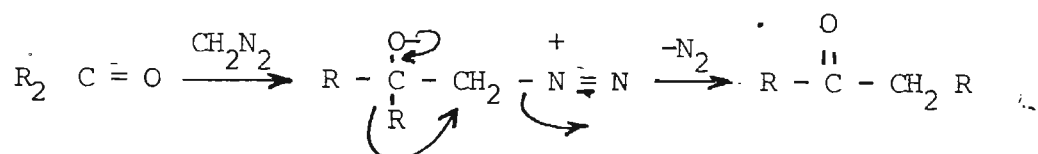
El Diazometano es un reactivo nucleofílico $(\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{-}{\text{N}} \leftrightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2=\overset{-}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}})$ lo cual permite precisamente el reordenamiento hacia un átomo deficiente de electrones. En esta reacción hay migración de un grupo R que puede ser alquilo o arilo. El átomo hacia el que se realiza la migración es carbono.

Este reordenamiento que hace uso de diazometano como se ha mencionado anteriormente consta de dos reacciones, las cuales se verán en una forma detallada.

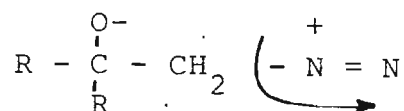
REORDENAMIENTO DE ALDEHIDOS Y CETONAS PARA DAR UN PRODUCTO CARBONILO CON UN CARBONO ADICIONAL

El grupo migratorio en esta reacción puede ser alquilo u otro el cual sufre una migración muy similar a la del pinacol y ésta es hacia un carbono deficiente de electrones. Como en este caso se tiene una estructura $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}\equiv\overset{-}{\text{N}}$ la que es inestable y sale en forma de $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

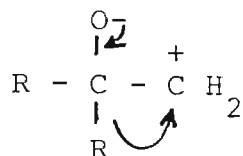
La reacción general es la siguiente:



Salida del $-\overset{+}{N} \equiv N$

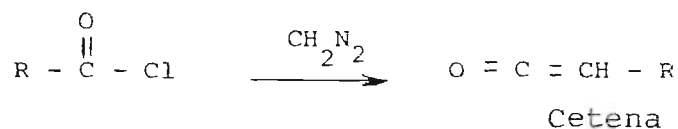


El grupo R se ve obligado a migrar hacia un carbono que es deficiente de electrones debido a la salida de N_2 y el par de electrones provenientes del oxígeno.



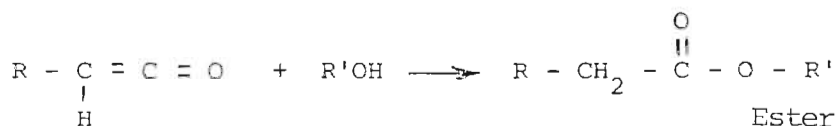
EL REORDENAMIENTO DE WOLFF

La reacción general es la siguiente:



En esta reacción se obtiene una estructura conocida como cetena, la cual se forma de la siguiente manera: primero se hace reaccionar el cloruro de ácido y el diazometano. Esto da como resultado una diazocetona que al ser calentada en presencia de óxido de plata da la cetena. Como en toda reacción, donde hay un reordenamiento, hay un grupo migratorio que en este caso puede ser alquilo, arilo o grupos -

funcionales, el cual migra hacia un carbono deficiente de -- electrones y se obtiene la estructura de una cetena. Si se realiza la reacción en presencia de agua dará un ácido y en presencia de alcohol da un éster. La reacción de una cetena en presencia de alcohol, es la siguiente:

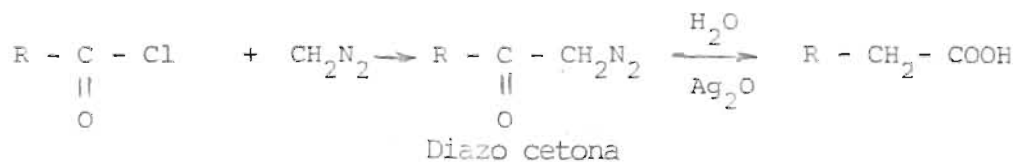


Reacción de una cetena en presencia de agua es la siguiente:



Existe una síntesis conocida como ARNDT-EISTER que hace uso de este reordenamiento para obtener ácidos carboxílicos con un carbono adicional del cloruro de ácido del cual provienen.

La reacción general de la síntesis de ARNDT-EISTER, es la siguiente:



Esta reacción comprende los siguientes pasos:

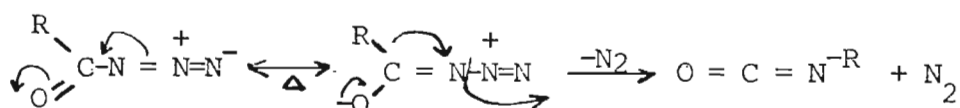
- a. Formación de un carbeno.
- b. Reordenamiento propiamente dicho, que es la reacción de diazocetona con agua y óxido de plata.

En esta reacción el grupo migratorio puede ser alquilo o arilo. El grupo saliente es el bromo, el cual sale para dar lugar a la migración de R. Los pasos que comprende esta reacción son los siguientes:

- Halogenación de una amida.
- Formación del nitreno.
- Reordenamiento.
- Formación de aminas.

REORDENAMIENTO DE CURTIUS

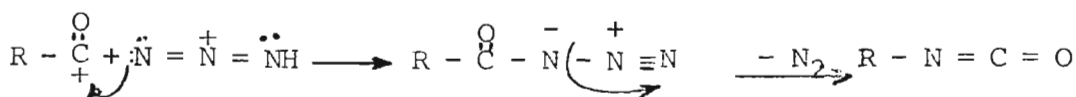
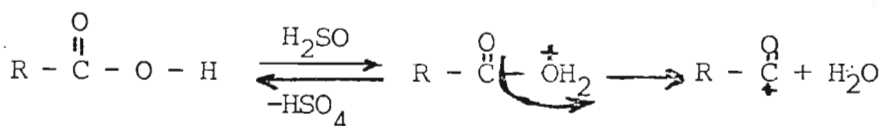
La reacción general es la siguiente:



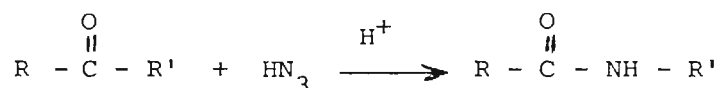
Para esta reacción se hace uso de azidas de acilo, las cuales se descomponen en presencia de calor para dar isocianatos. Este producto se obtiene en condiciones anhidras. En presencia de agua o alcohol se obtendrán otros productos: aminas, carbamatos o acilureas. Se hace uso de ácidos de Lewis como catalizadores.

REORDENAMIENTO DE SCHMIDT

La reacción general es la siguiente:



La anterior se trata de una reacción entre un ácido carboxílico y el ácido hidrazoico, pero cuando se trata de la reacción de una cetona y el ácido hidrazoico se tiene la siguiente reacción general:



Esta reacción de Schmidt como se ve, está constituida de dos reacciones con el ácido hidrazoico:

- a. Con ácidos carboxílicos en presencia de ácidos inorgánicos y da como resultado isocianatos y aminas.
- b. Con cetonas en presencia de ácidos para dar como resultado amidas.

Las cuales son la mayor importancia; debido a los productos que se obtienen de ellas.

Con respecto al grupo migratorio, cuando se trata de la reacción con un ácido carboxílico, éste puede ser alquilo o arilo. Se obtiene mejores resultados cuando el grupo migratorio es alifático, que cuando el grupo es arilo, los productos son variados. Este grupo migra de un carbono hacia un nitrógeno deficiente de electrones. El grupo que sale es N_2 .

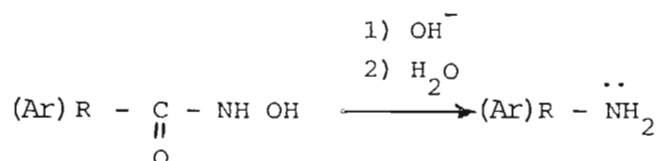
Si esta reacción se verifica usando una cetona se tendrá el orden siguiente de reactividad: cetonas dialifáticas, cetonas

cíclicas > cetonas alifáticas aromáticas >> cetonas dialifáticas. Con respecto al grupo que realiza la migración en una alquil arilcetona, es el grupo arilo el que realiza la migración.

REORDENAMIENTO DE LOSSEN

Esta reacción se realiza en presencia de ácido hidroxámico o sus derivados acílicos cuando se tratan con bases en presencia de calor. El mecanismo de esta reacción es similar al de Curtius y al de Hofmann sin embargo, esta reacción es la menos útil en la síntesis de aminas porque el ácido hidroxámico es inestable.

La reacción general es la siguiente:



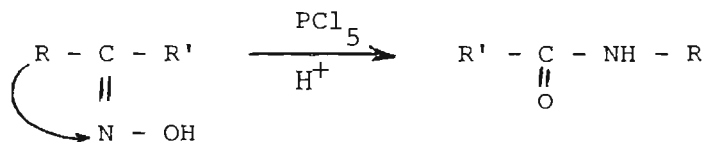
El grupo migratorio por lo general es arilo y éste pasa del átomo del carbono al nitrógeno (nitreno).

Estas cuatro reacciones anteriores tienen aspectos importantes en común: en que el carbono migra de un átomo de carbono a nitrógeno.

Tienen en común que se obtienen aminas a partir de derivados de ácido.

REORDENAMIENTO DE BECKMAN

La reacción general es la siguiente:



Esta reacción consiste en hacer reaccionar una oxima en presencia de ácido que se utiliza como catalizador; las sustancias que se utilizan más comúnmente son ácido sulfúrico, -- pentacloruro de fósforo y otras sustancias. El producto -- que se obtiene es una amida. Con respecto al grupo migrato_ rio éste puede ser alquilo, arilo o hidrógeno, pero el hi-- drógeno casi no verifica migración. Por lo general el gru_ po migratorio está en posición trans al grupo hidroxilo, -- aunque en algunas reacciones el grupo está en posición cis. La migración en posición trans es un método para determinar la configuración de la oxima.

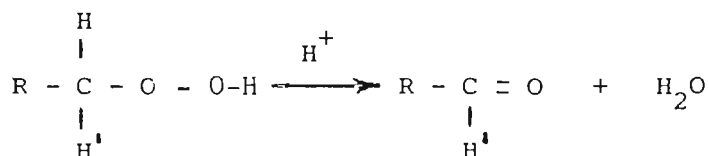
REORDENAMIENTO HACIA OXIGENOS DEFICIENTES
DE ELECTRONES

En este grupo se colocarán aquellas reacciones en las que se realiza la migración de un carbono hacia un oxígeno defi_ ciente de electrones.

REORDENAMIENTO DE BAEYER-VILLIGER

Esta reacción consiste en la conversión de cetonas a ésteres

migración del arilo predomina. La reacción para un hidropéroxido primario es así:

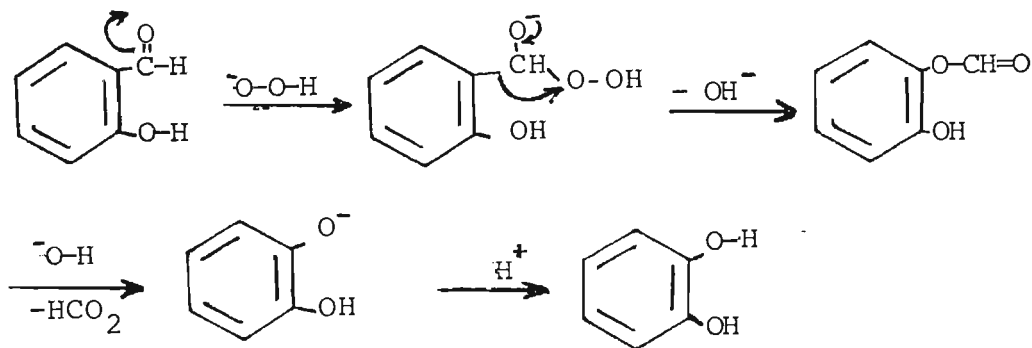


En esta reacción el grupo migratorio es el hidrógeno.

REACCION DE DAKIN

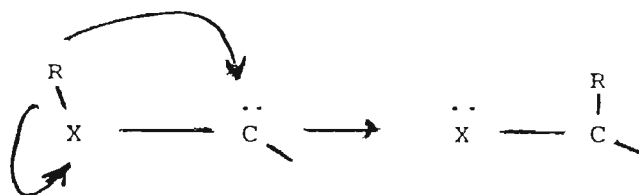
Es la reacción entre benzaldehídos que contienen grupos OH en posición orto y para y da como resultado catecol y quino nas. El grupo migratorio en esta reacción es un anillo aró mático que pasa de carbono a oxígeno.

La reacción general es la siguiente:



REORDENAMIENTOS HACIA CARBONOS RICOS DE ELECTRONES

La reacción general de estas reacciones es:



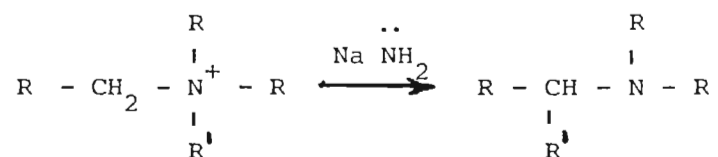
En estas reacciones R es el grupo migratorio, que puede -- ser alquilo, arilo, hidrógeno, el cual pasa hacia átomos -- que poseen exceso de electrones. El átomo X puede ser N⁺, S⁺ u Oxígeno.

En estas reacciones el estado de transición es una estructura rica en electrones, con dos electrones adicionales. Esta serie de reacciones es iniciada por reactivos básicos que remueven un átomo o grupo. El anión se estabiliza por reordenamiento.

Este tipo de reacción tiene menor importancia que los reordenamientos hacia estructuras deficientes de electrones. A continuación se presentan algunos detalles característicos de cada una de las reacciones que se mencionarán en este - trabajo.

REORDENAMIENTO DE STEVENS

La reacción general es la siguiente:

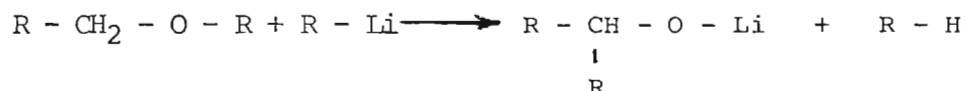


El grupo migratorio R puede ser: alilo , benzidrilo o metilo . La reacción se verifica en los siguientes pasos importantes:

- a. Remoción de un protón ácido para dar un ilido.
- b. Reordenamiento propiamente dicho el cual puede tomar -- dos vías posibles: con el grupo migratorio llevando -- dos electrones o sacándolos.

REORDENAMIENTO DE WITTIG

La reacción general de este reordenamiento es la siguiente:



Esta reacción se verifica con éteres alílicos o bencílicos en presencia de catalizadores básicos, para obtener una sal de un alcohol terciario y luego como producto final el alcohol correspondiente. El catalizador que se utiliza es el fenilitio o sodamida, los cuales son bases fuertes.

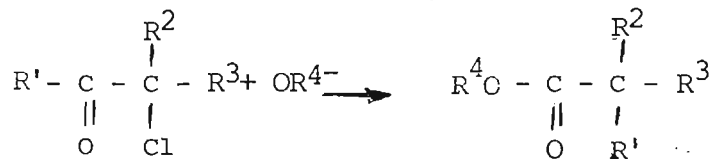
Los grupos "R" pueden ser alquilos o arilos. Uno de los hidrógenos presentes puede ser alquilo o arilo. Las aptitudes migratorias podrán tener el siguiente orden de reactividad: alilos, bencilos > metilos, etilos > fenilos.

Los pasos más importantes de esta reacción son los siguientes:

- a. Formación de carbono con exceso de electrones.
- b. Reordenamiento propiamente dicho.
- c. Formación de productos.

REORDENAMIENTO DE FAVORSKII

La reacción general es la siguiente:

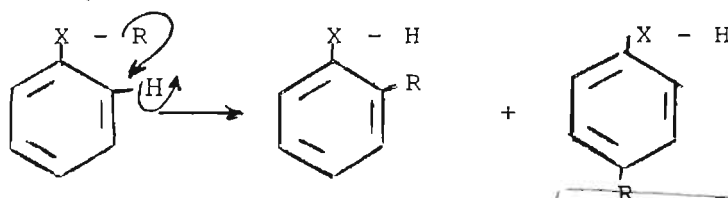


Las alfa halocetonas sufren reordenamiento para obtener como producto final ésteres. Y para que se verifique esta reacción se necesita de una base. El átomo de halógeno es el grupo saliente y el grupo migratorio es un carbono que pasa a otro carbono.

REORDENAMIENTOS AROMATICOS

En este reordenamiento se consideran aquellas reacciones en las que se involucran estructuras conocidas como aromáticas, en el cual las reacciones características son de sustitución aromática electrofílica. Un grupo migra de un heteroátomo - sustituido y llega a ocupar las posiciones orto y para del núcleo aromático.

La reacción general de este tipo es la siguiente:



"R" es el grupo migratorio que pasa de un heteroátomo a un carbono en posición orto y para del núcleo aromático. Este grupo migratorio puede ser alquilo o cualquier grupo funcional. El elemento "X" puede ser un nitrógeno y a veces oxígeno. Estas reacciones son catalizadas por ácidos. Este tipo de reordenamiento se verifica en dos formas:

- a. Reordenamiento intermolecular.
- b. Reordenamiento intramolecular.

Reordenamiento Intermolecular

El grupo migratorio sale del sistema aromático durante la reacción y luego vuelve a atacar al núcleo aromático en otra posición.

Reordenamiento Intramolecular

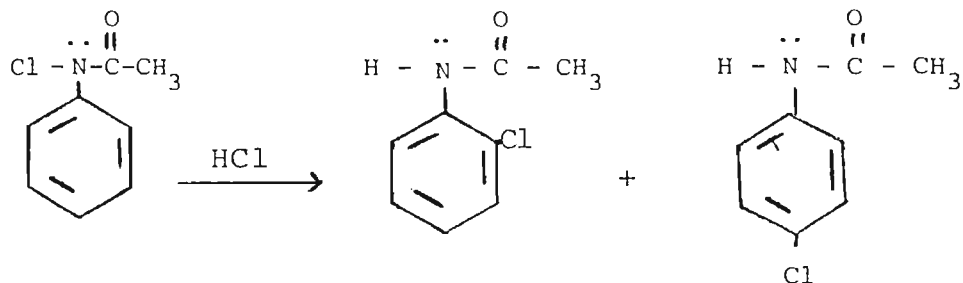
El grupo migratorio no sale totalmente del sistema aromático y lo ataca en otras posiciones del anillo aromático.

A continuación se mencionará en detalle cada una de las reacciones de este tipo, incluidas en este trabajo.

REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES REORDENAMIENTO DE UNA N-CLOROACETANILIDA PARA OBTENER o-y p - CLOROACETANILIDA

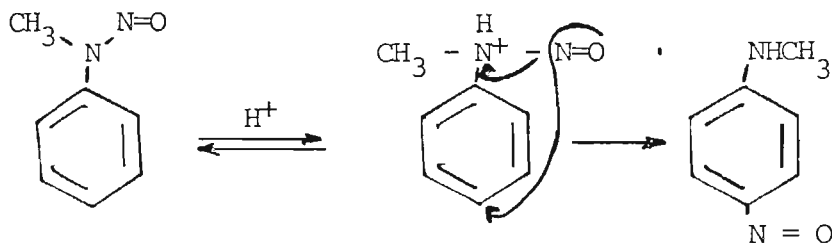
En esta reacción el cloro es el grupo migratorio y éste pasa del nitrógeno al carbono en las posiciones orto y para. La reacción que se verifica es una sustitución electrofílica.

La reacción general es la siguiente:



REORDENAMIENTO DE LA N-ALQUIL-N-NITROSOANILINA

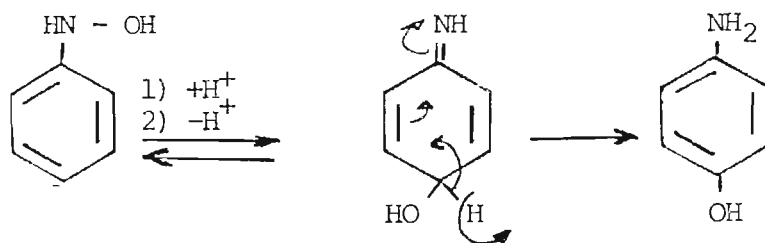
La reacción general es:



El grupo migratorio es el $\text{N}=\text{O}$ que sale deficiente de electrones y ataca a la posición para.

REORDENAMIENTO DE N-ARILHIDROXILAMINA

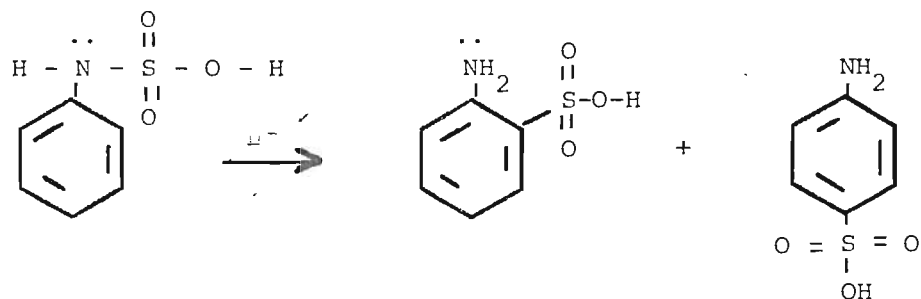
La reacción general es la siguiente:



El grupo migratorio es OH que ataca con preferencia a la posición para.

en posición para. El grupo migratorio en esta reacción es el NO_2 que pasa del nitrógeno al carbono a las posiciones orto y para.

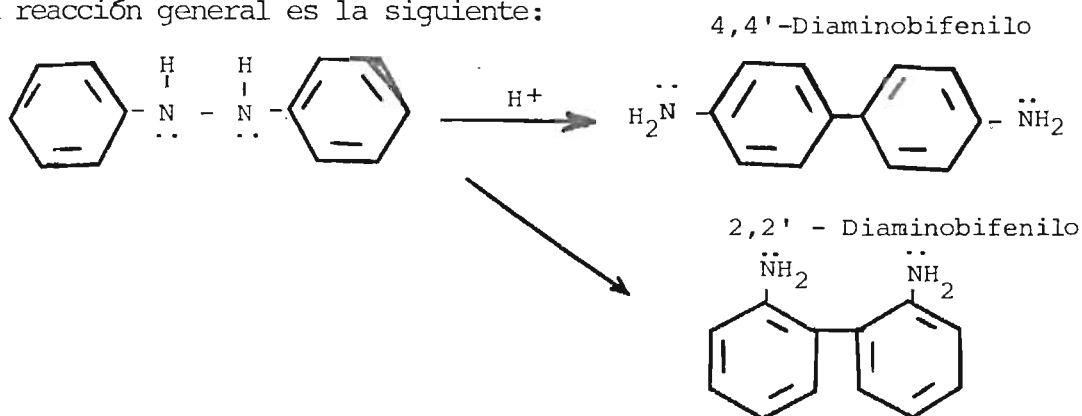
REORDENAMIENTO DEL ACIDO FENILSULFAMICO

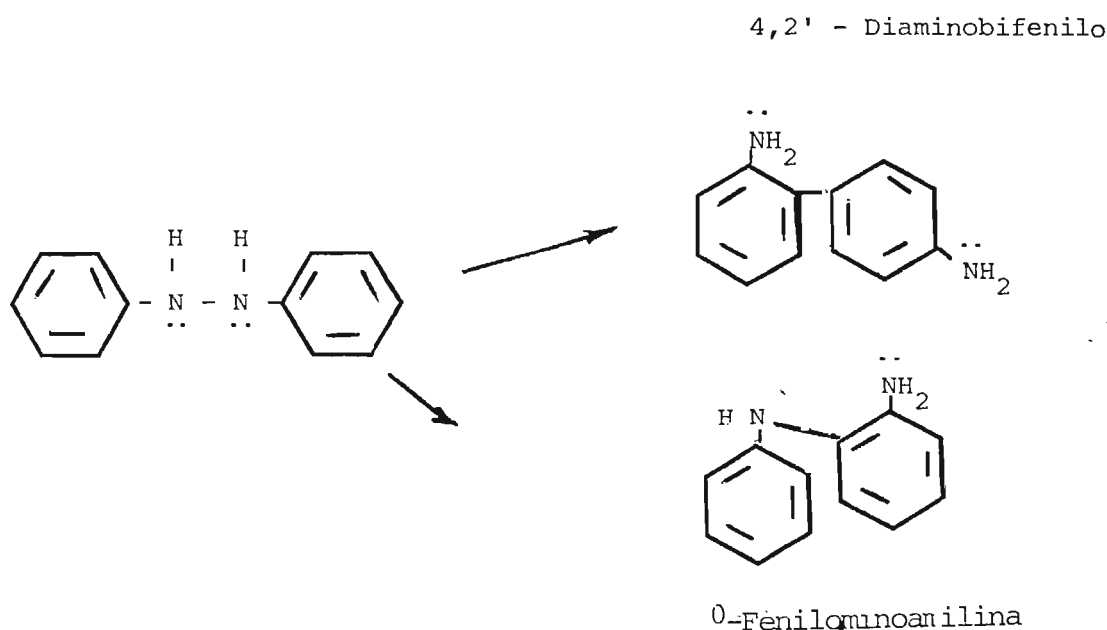


Se realiza la reacción entre ácido fenilsulfámico que a altas temperaturas da como producto ácido ortanílico y ácido sulfanílico. El grupo migratorio es $\text{O} = \underset{\text{O-H}}{\text{S}} = \text{O}$, el cual pasa del nitrógeno al carbono en la posición orto y para.

REORDENAMIENTO DE HIDRAZOBENCENO

La reacción general es la siguiente:

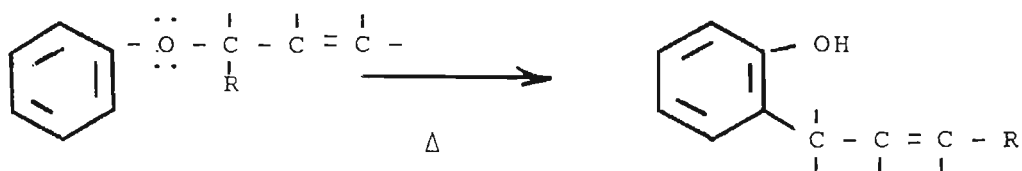




En esta reacción el hidrazobenceno es tratado con ácidos para dar productos 4,4' - Diaminobifenilo; 2,2' - Diaminobifenilo; 4,2 - Diaminobifenilo y la o y p 2,1'-Diaminobifenil. Sobre esta reacción se han propuesto muchos mecanismos. En este trabajo se incluirá en la parte III un mecanismo conocido como el estado de transición polar.

REORDENAMIENTO DE CLAISSEN. REORDENAMIENTO DE FENIL ALIL ETERES

La reacción general es la siguiente:



Es una reacción que se da por los eteres alílicos arílicos, que al ser calentados se reordenan para dar como producto -

o - alil fenoles. En el caso de que las dos posiciones orto se ocupan, el grupo alilo migra a la posición para. En este caso se tiene el reordenamiento conocido como para-Claissen. Para este reordenamiento no se ha observado migración a la posición meta. El grupo migratorio es el alilo.

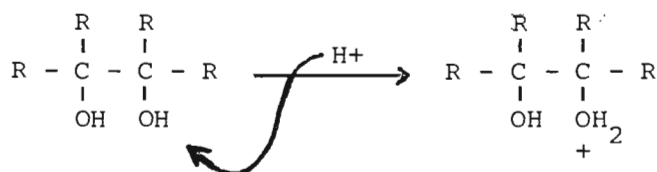
CAPITULO 3

ESTUDIO ESPECIFICO DE LOS DIFERENTES MECANISMOS
DE REORDENAMIENTOS MOLECULARES

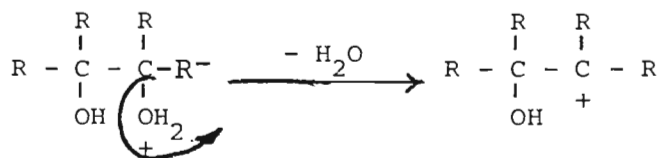
REORDENAMIENTO HACIA CARBONOS DEFICIENTES DE ELECTRONES

REORDENAMIENTO PINACOL A PINACOLONA

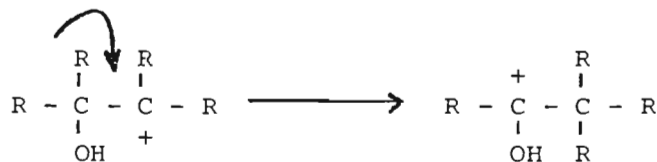
La transformación a un aldehído o una cetona, catalizada por ácidos, es una reacción general para compuestos que contienen grupos hidroxilo en posición 1,2. Esta reacción lleva como paso importante la formación del ión carbonio. La reacción en términos generales es la siguiente:



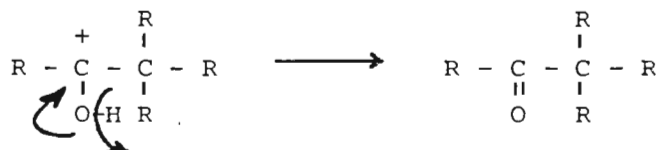
Generación de un ión carbonio terciario, por pérdida de H₂O



Migración de un grupo "R" al carbonio que se formó

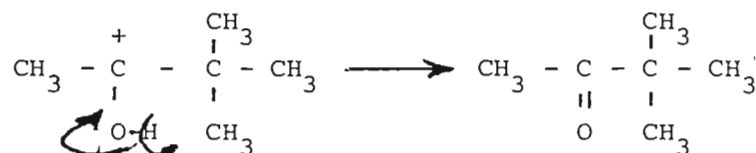
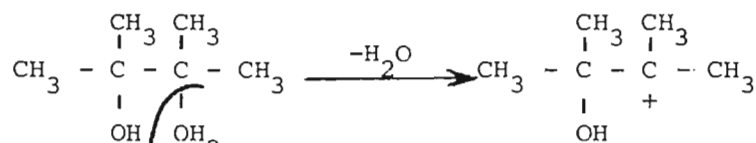
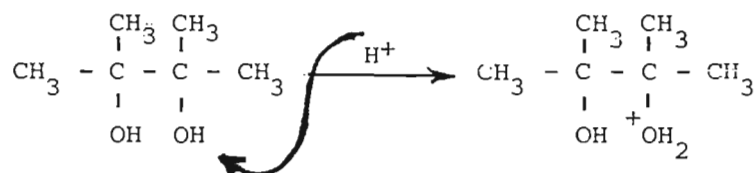


Formación de cetona, por pérdida de H



Los distintos grupos R que se encuentran pueden ser grupos alquilos, arilos, etc.. Dependiendo de los distintos grupos R que se encuentran como sustituyentes, así será el tipo o clase de sustancias que tendremos como productos. Si se tienen grupos R que son idénticos, y la estructura es simétrica, no habrá problema en saber cuál es el grupo que migrará.

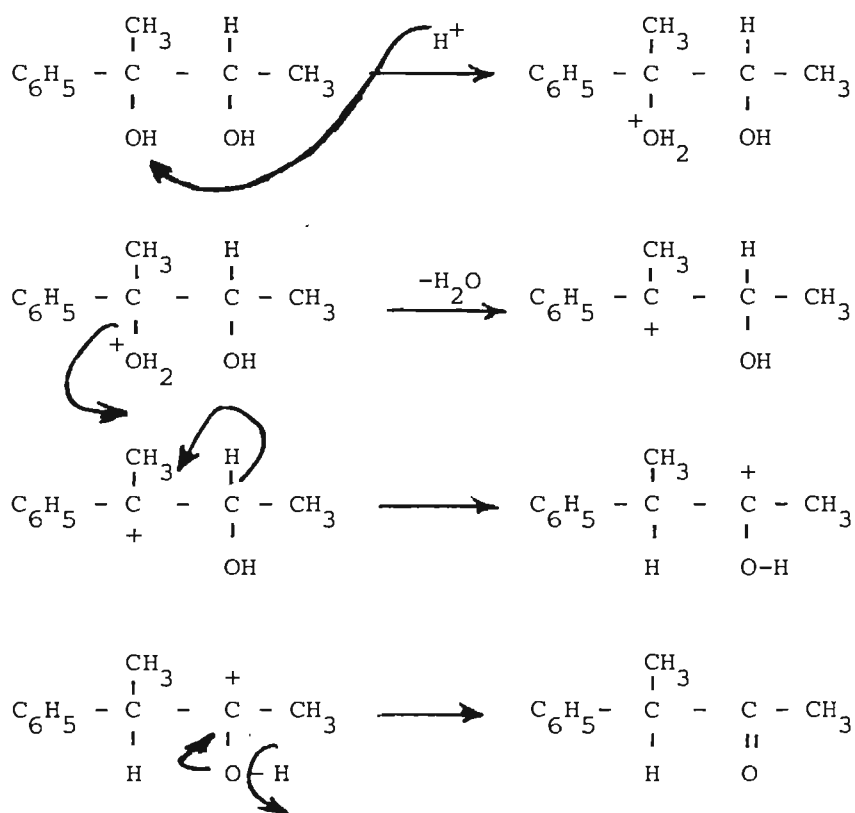
Así se tiene un ejemplo específico de moléculas simétricas con los mismos sustituyentes CH_3 , como el caso del reordenamiento del 2,3-dimetil-2,3-butanodiol para formar 3,3-dimetil-2-butanona.



3,3-Dimetil-2-butanona

Como se observa en el mecanismo anterior, cualquiera de los dos grupos hidroxilo pueden migrar para formar el ion carbono, que en este caso siempre es terciario y dará el mismo resultado ya que la molécula es simétrica.

Se presenta algún tipo de dificultad, cuando los grupos R -- que se encuentran como sustituyentes son distintos y por -- consiguiente la molécula no es simétrica. Este reordenamiento dará como resultado más de un compuesto, y ésto estará -- determinado por el grupo OH que se pierde y el átomo o grupo de átomos que realizarán la migración al carbono formado.



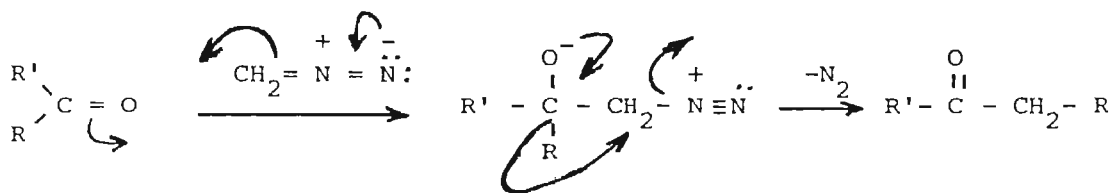
Con respecto a este reordenamiento se concluye lo siguiente:

- Los grupos alquilo, arilo y el hidrógeno pueden realizar la migración.
- El grupo saliente es el que da el ión carbonio más estable.

REORDENAMIENTOS QUE HACEN USO DE DIAZOMETANO

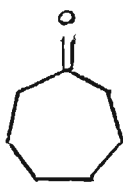
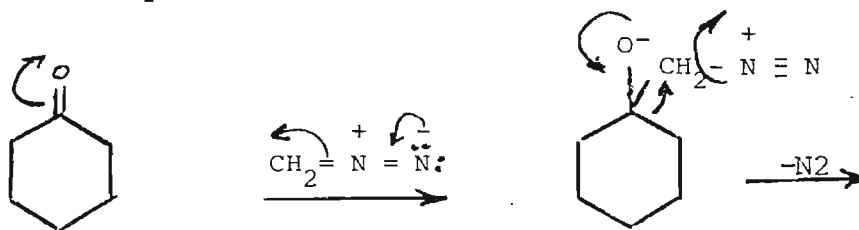
El diazometano toma parte en dos tipos de reacción, como -- ejemplo se tiene el reordenamiento de aldehídos y cetonas -- para dar como resultado una cetona con un átomo de carbono más.

La reacción general es la siguiente:



En esta reacción la migración es similar a la del reordenamiento del pinacol. Sin embargo presenta dos desventajas: primero, las cetonas asimétricas dan una mezcla de dos productos, y segundo, un epóxido es formado como un producto --

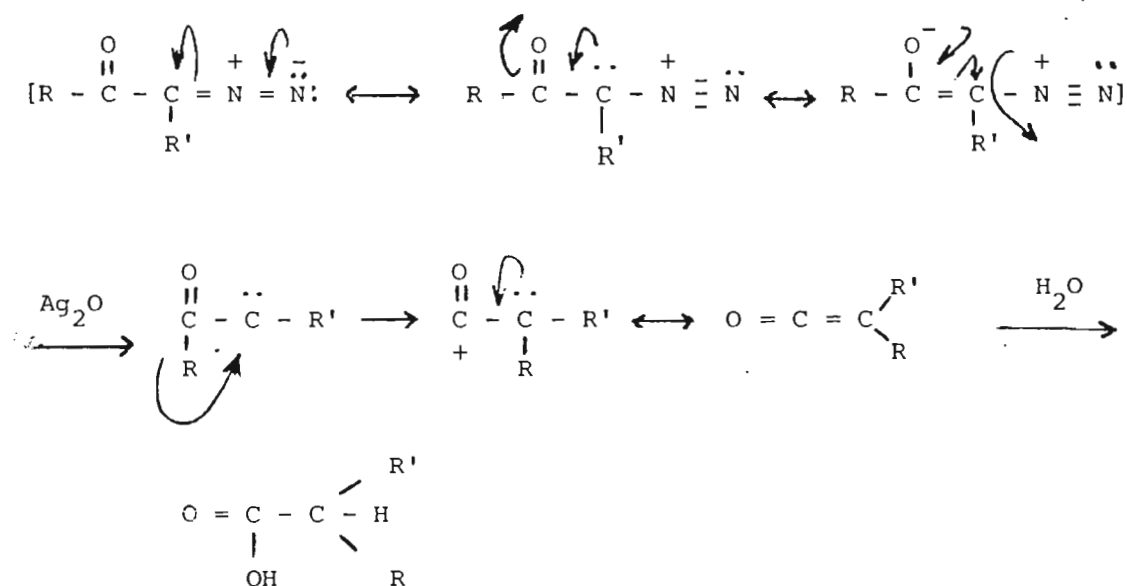
secundario y en algunos casos como un producto principal. Sin embargo, la reacción en algunos casos da productos de difícil obtención. Así se tiene que la ciclohexanona da un 36% de cicloheptanona.



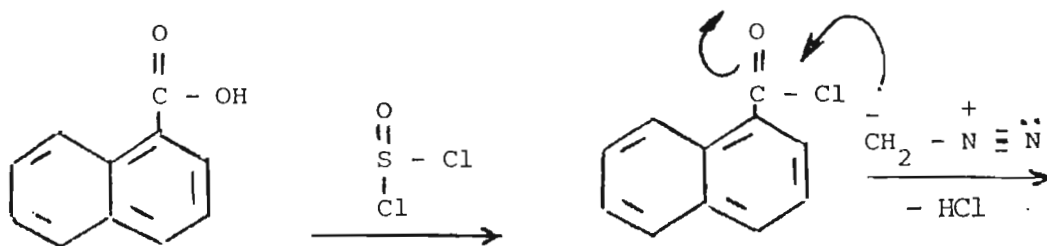
REORDENAMIENTO DE WOLFF

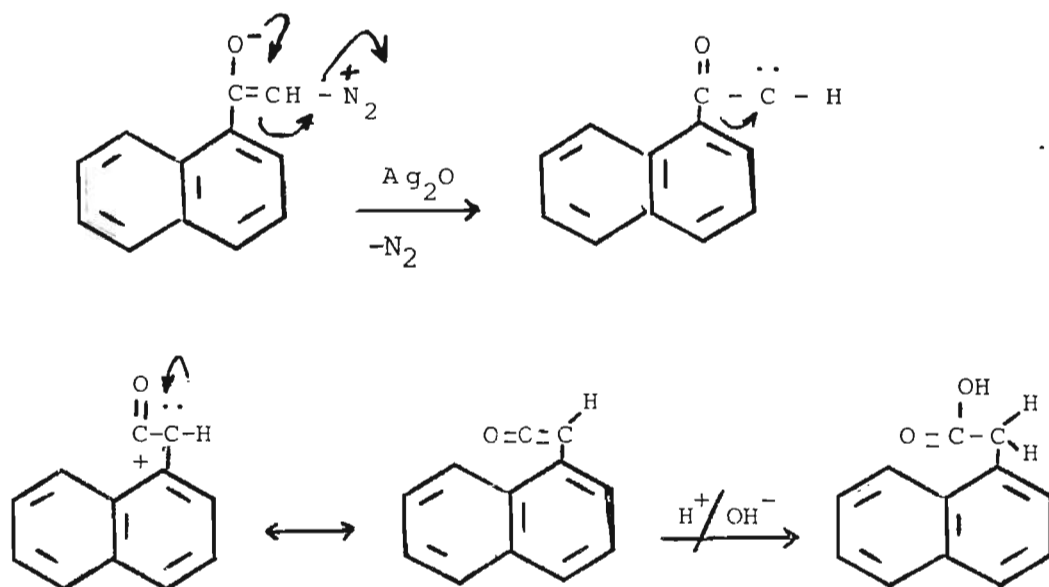
Esta reacción se verifica entre el diazometano con cloruro de ácido dando como producto una diazocetona; este proceso se verifica con calentamiento y en presencia de óxido de plata y H_2O . Este reordenamiento sirve de base para la síntesis de ARNDT-EISSERT que no es más que la conversión de un haluro de acilo a un ácido carboxílico con un carbono adicional. Si esta reacción usa un alcohol en lugar de agua se aísla un éster en forma directa. También se hace

uso de amoníaco el cual dá como resultado una amida. Además se usan otros catalizadores como platino coloidal, cobre, etc., pero en algunas reacciones solamente se hace uso de calor. El mecanismo general de esta reacción es el siguiente:

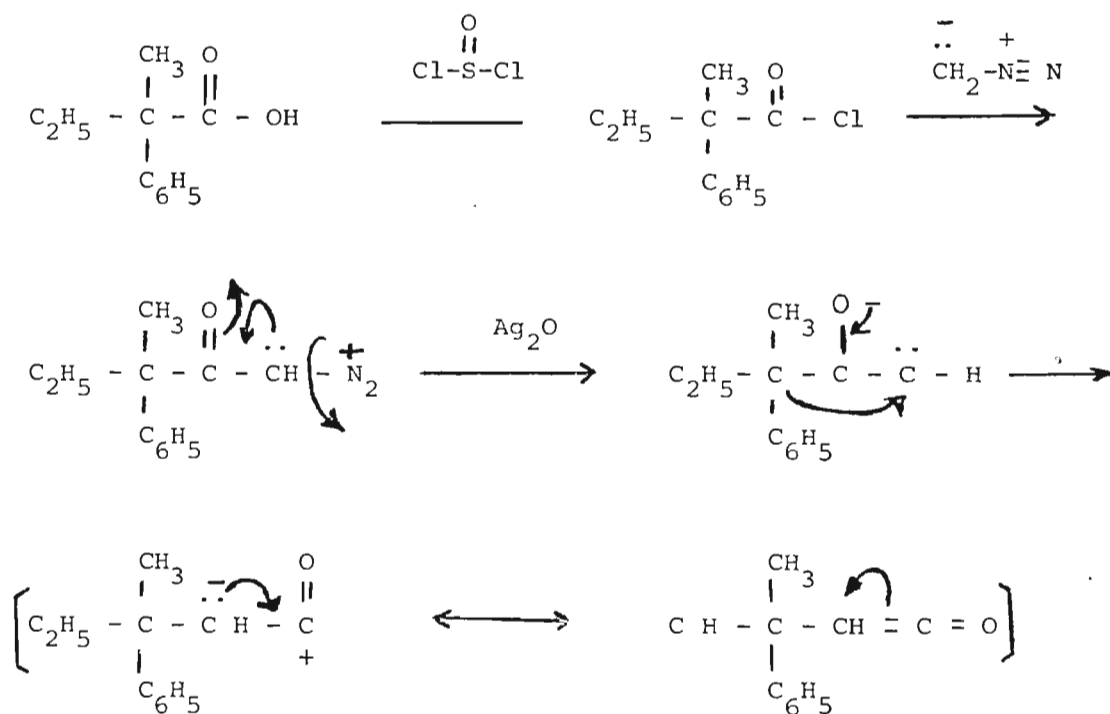


A continuación se presenta una reacción en la que se pone de manifiesto la síntesis de ARNDT-EISSERT que es una aplicación de este reordenamiento y es la conversión del ácido α -naftilacético.





También se tiene la reacción del ácido 2-metil-2-fenilbutírico para dar como resultado el ácido 3-metil-3-fenil-caproico.

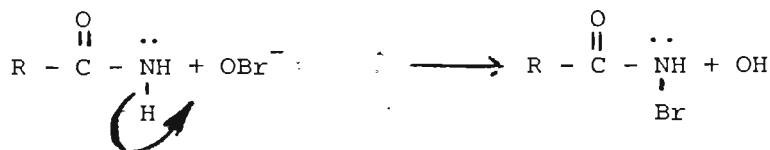


A continuación se expone un mecanismo para cada uno de los reordenamientos mencionados anteriormente.

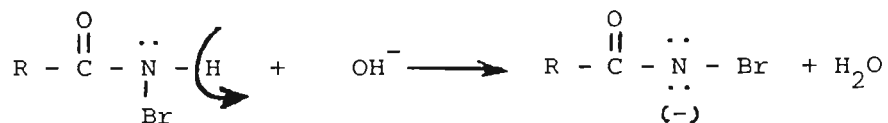
REORDENAMIENTO DE HOFFMAN: Este tipo de reordenamiento nos es útil para la transformación de amidas a aminas que contendrán un carbono menos que la amida de donde proviene.

La amida es tratada con hipobromito de sodio o bromo en álcali. Se aísla un isocianato en condiciones anhidras, pero la reacción es normalmente realizada en solución acuosa o -alcohólica en la que el isocianato se convierte en una amina. El mecanismo general consta de los pasos siguientes:

1) Halogenación de una Amida:



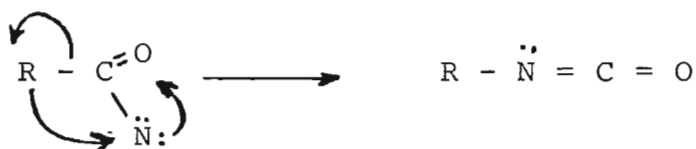
2) Pérdida de un Protón y Formación de un Anión



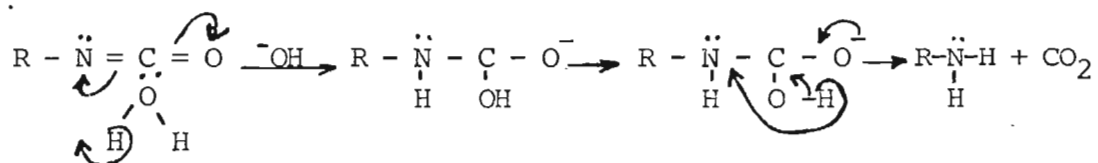
3) Separación del ión Halogenuro.



4) Reordenamiento:

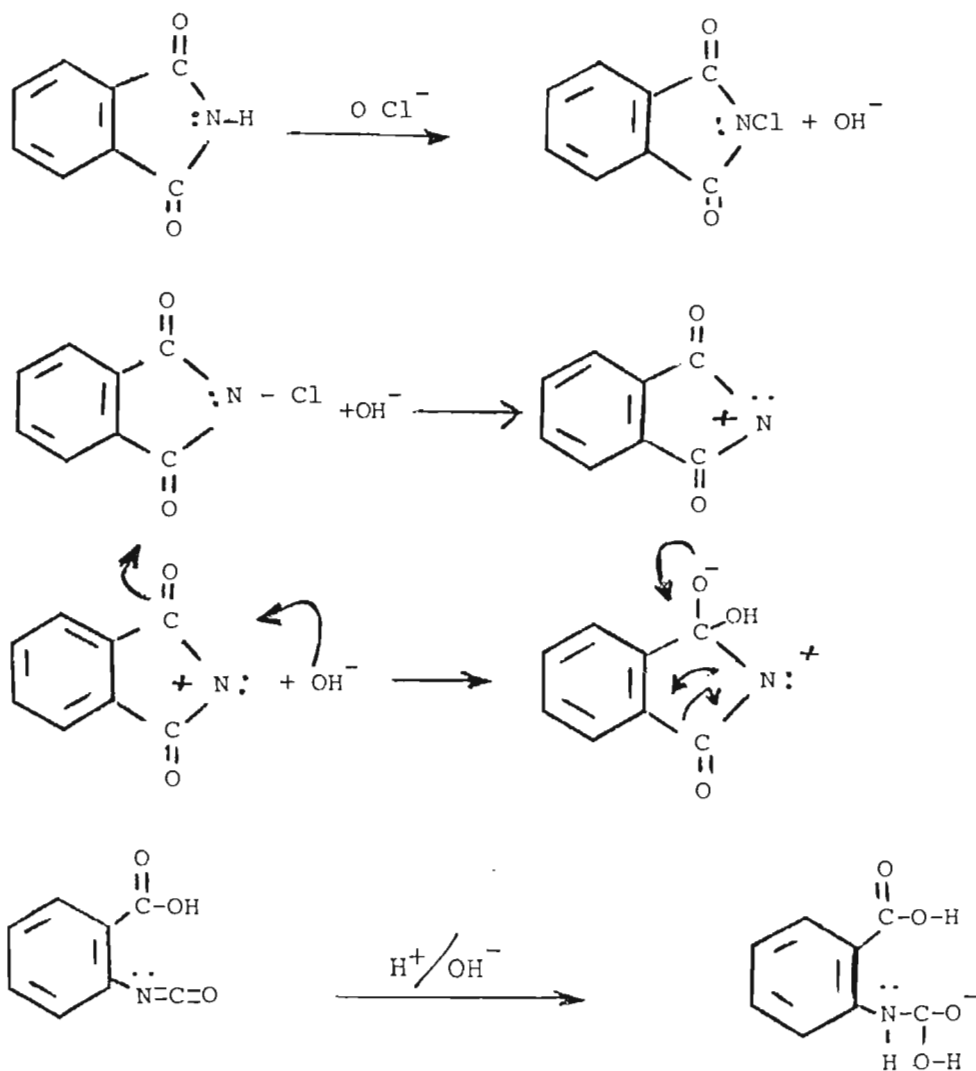


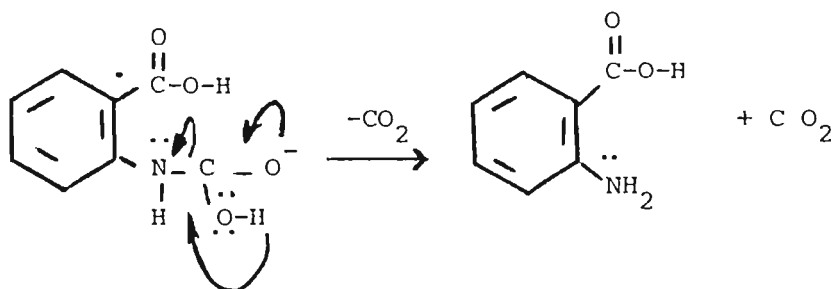
5) Hidrolisis de un isocianato.



Los pasos 3 y 4 son simultáneos.

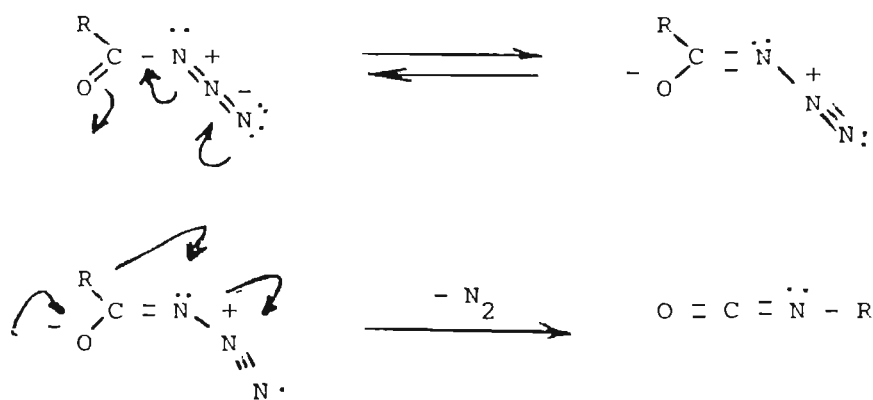
Un ejemplo específico de esta reacción se tiene en la obtención del ácido antranílico a partir de la ftalimida.





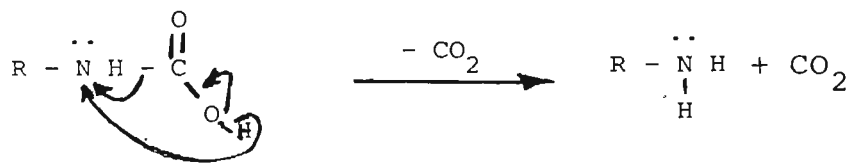
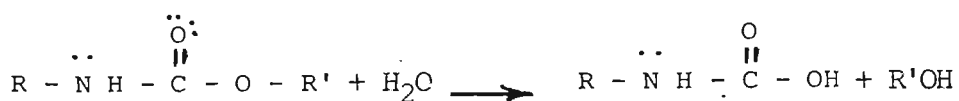
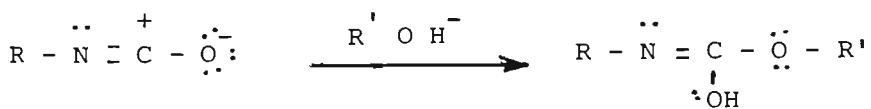
Este producto se encuentra formando quelato.

REORDENAMIENTO DE CURTIUS: Las azidas de ácido se descomponen cuando se calientan para dar isocianatos.

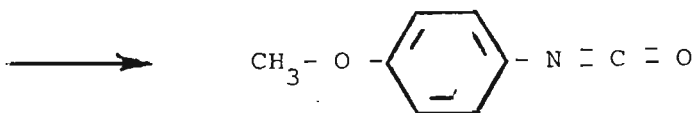
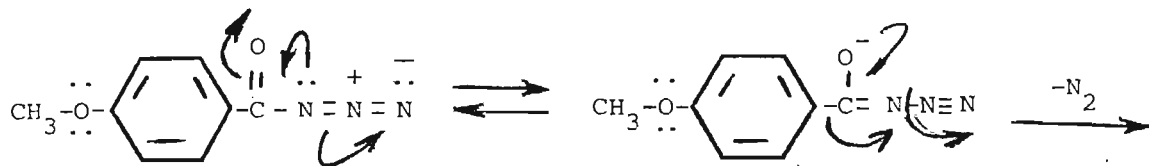
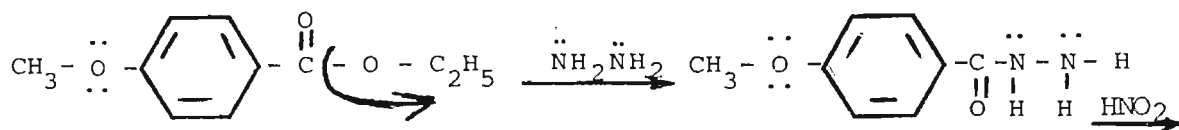


El isocianato puede aislarse llevando a cabo la reacción en un solvente aprótico como el cloroformo, pero se prefiere usar un solvente alcohólico con el cual el isocianato reacciona para dar un uretano. Durante la hidrólisis ácida da la correspondiente amina.

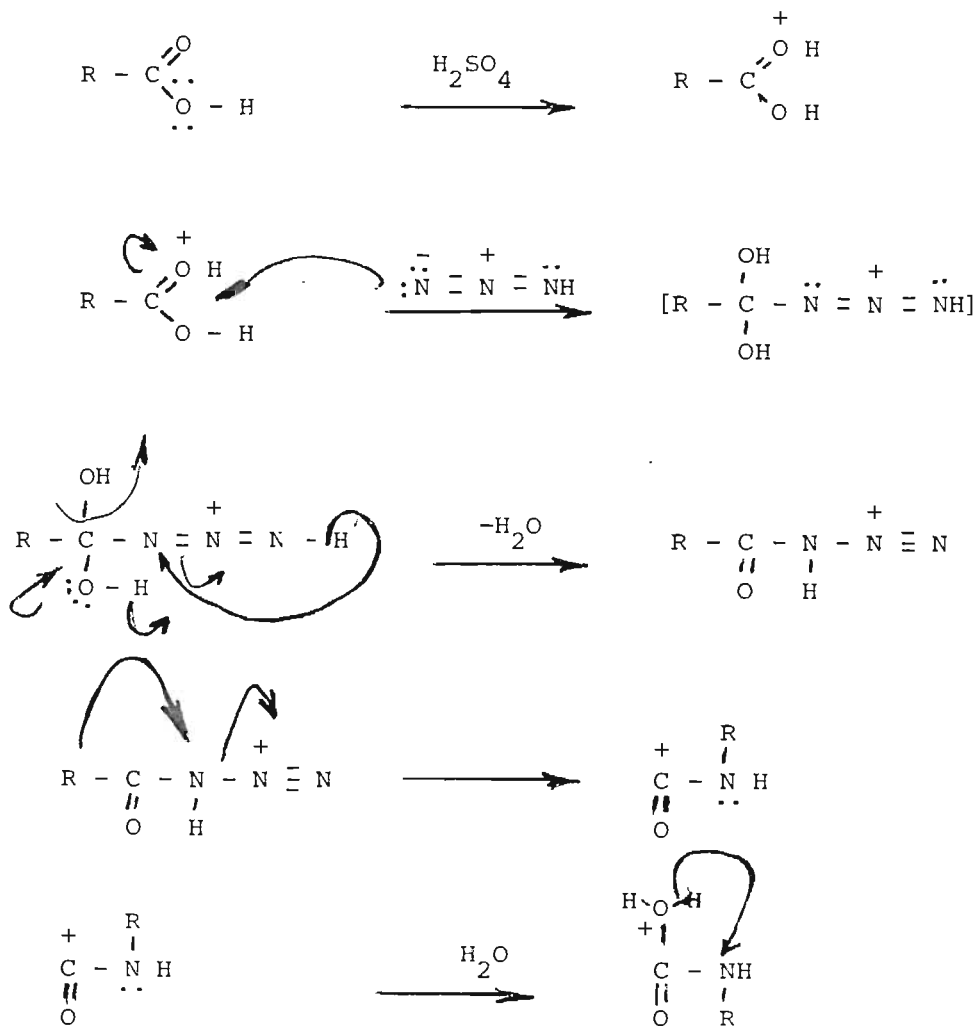


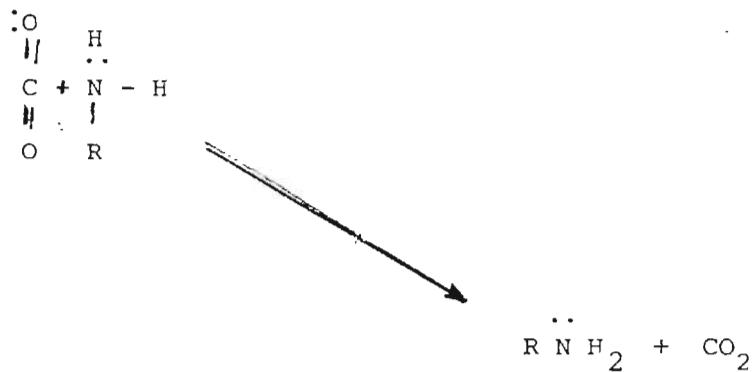


Un ejemplo específico de esta reacción se tiene con el -- anisato de etilo para tener el isocianato de anisilo.

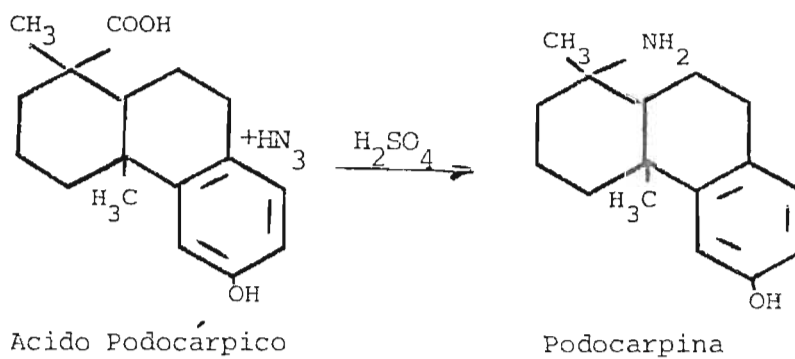


REORDENAMIENTO DE SCHMIDT: Los ácidos carboxílicos reaccionan con ácido hidrazoico en presencia de H_2SO_4 concentrado para dar directamente isocianatos. La reacción ocurre a través de azidas de ácido, pero en condiciones fuertemente ácidas, éste está presente como un ácido conjugado del cual el nitrógeno se pierde sin calentamiento.

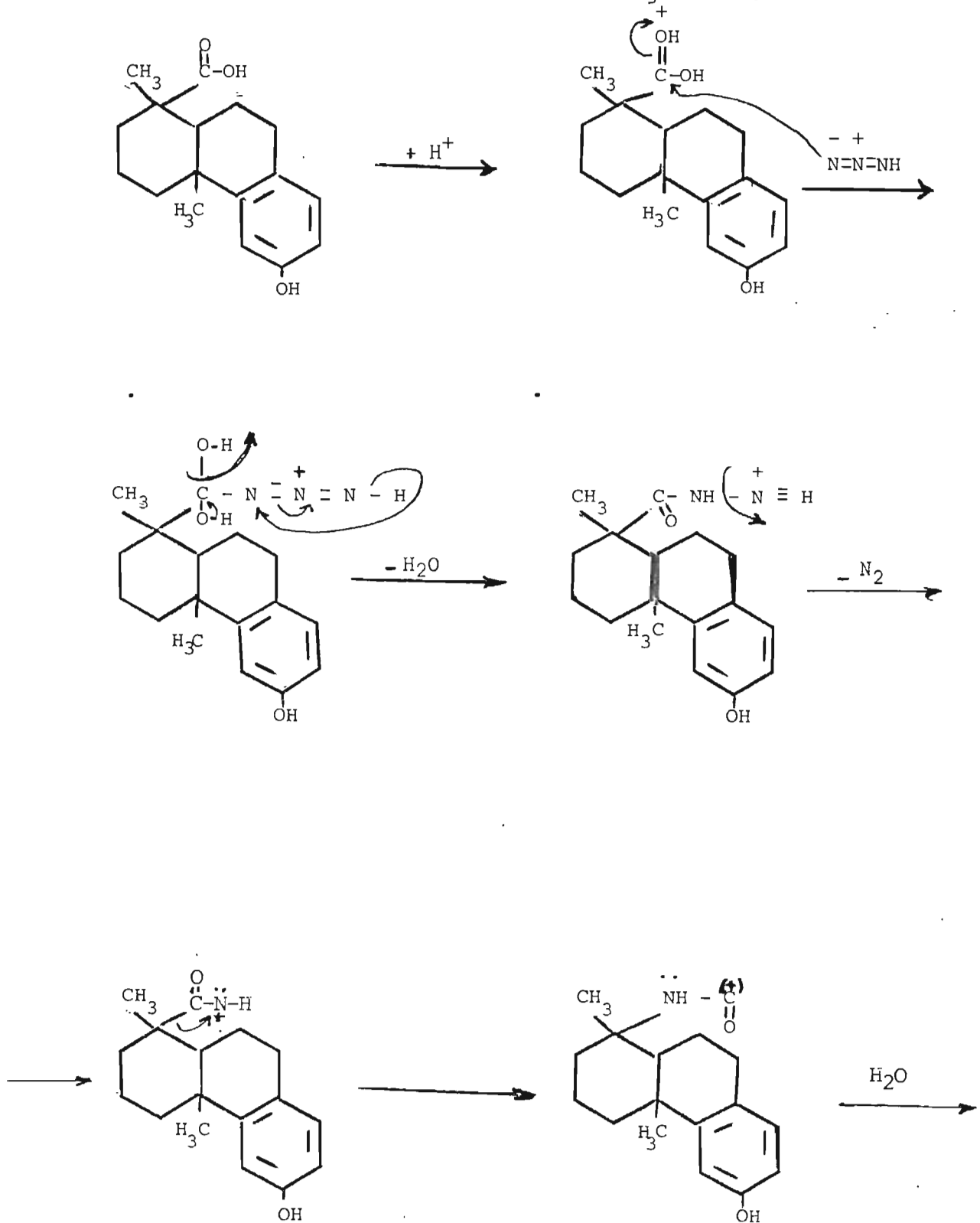


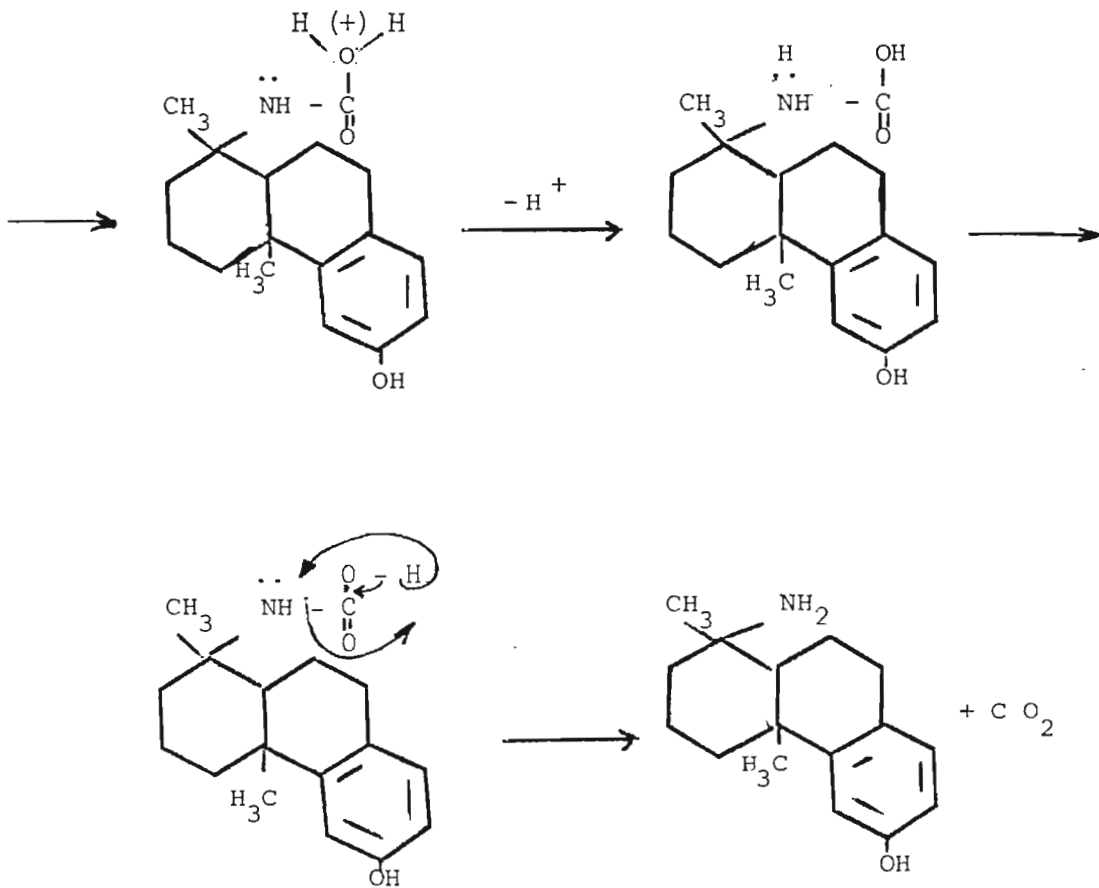


Un ejemplo específico de la reacción de Schmidt entre un ácido carboxílico y el ácido hidrazoico, es la reacción del ácido podocárpico para obtener como resultado la podocarpina.

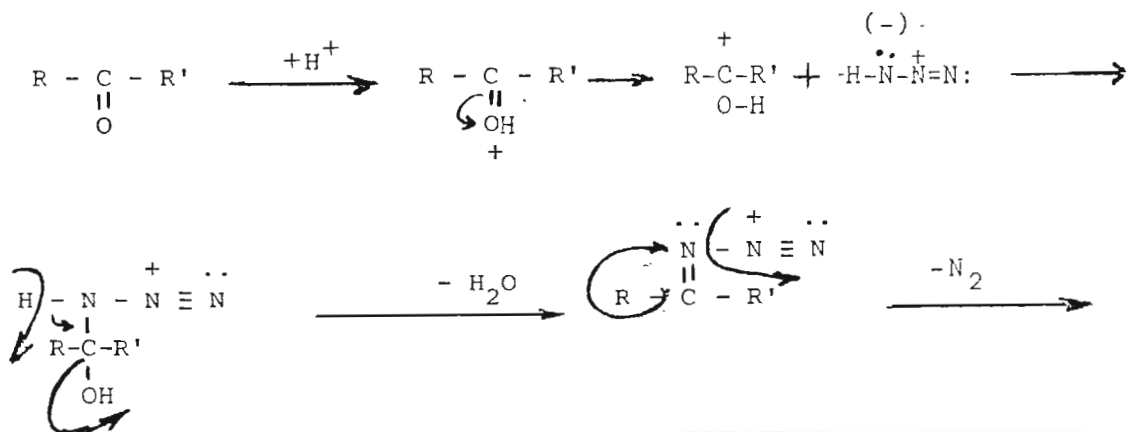


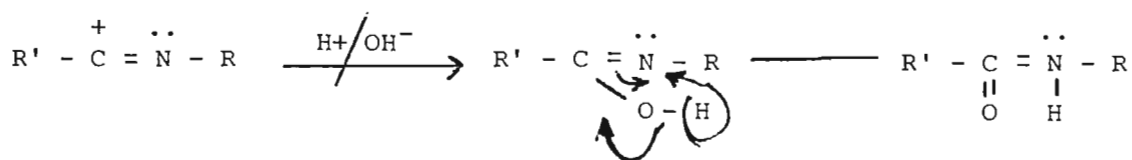
El mecanismo de esta reacción es el siguiente:



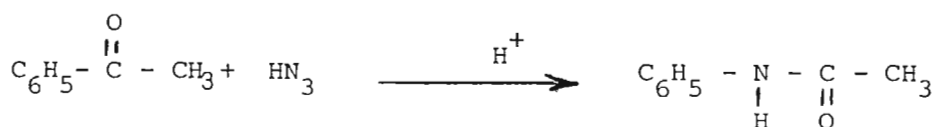


También la reacción de Schmidt se realiza entre una cetona y en medio ácido para dar como resultado una amida.





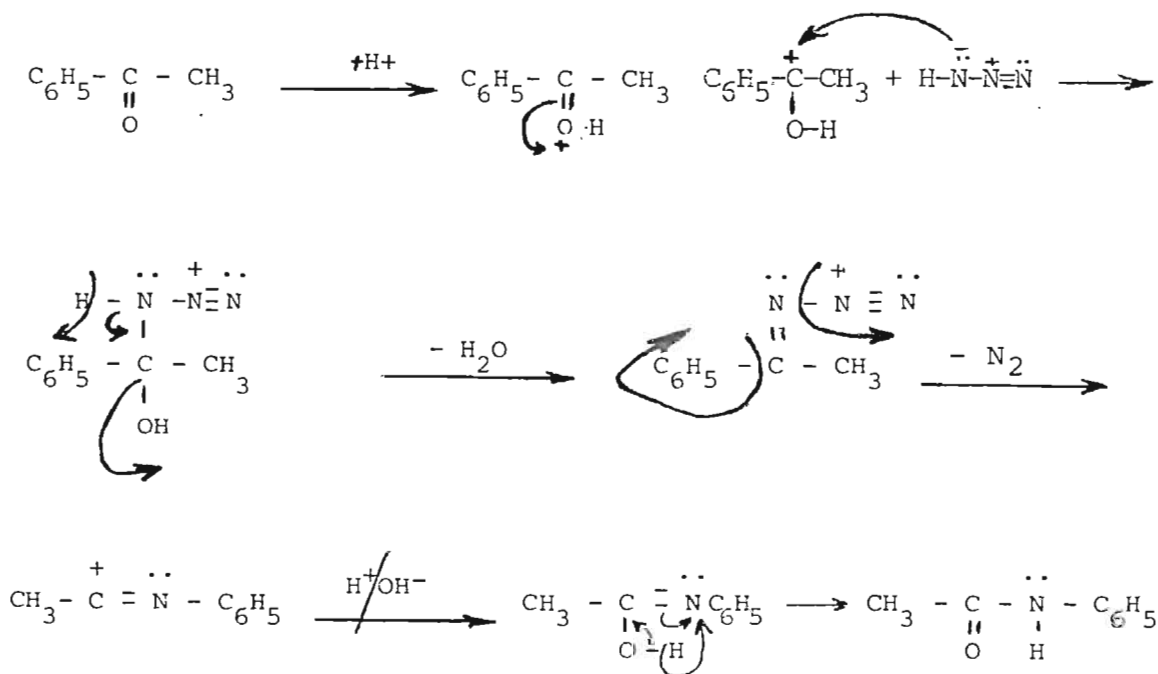
Un ejemplo específico de esta reacción es el reordenamiento de la acetofenona para dar como producto acetanilida.



Acetofenona

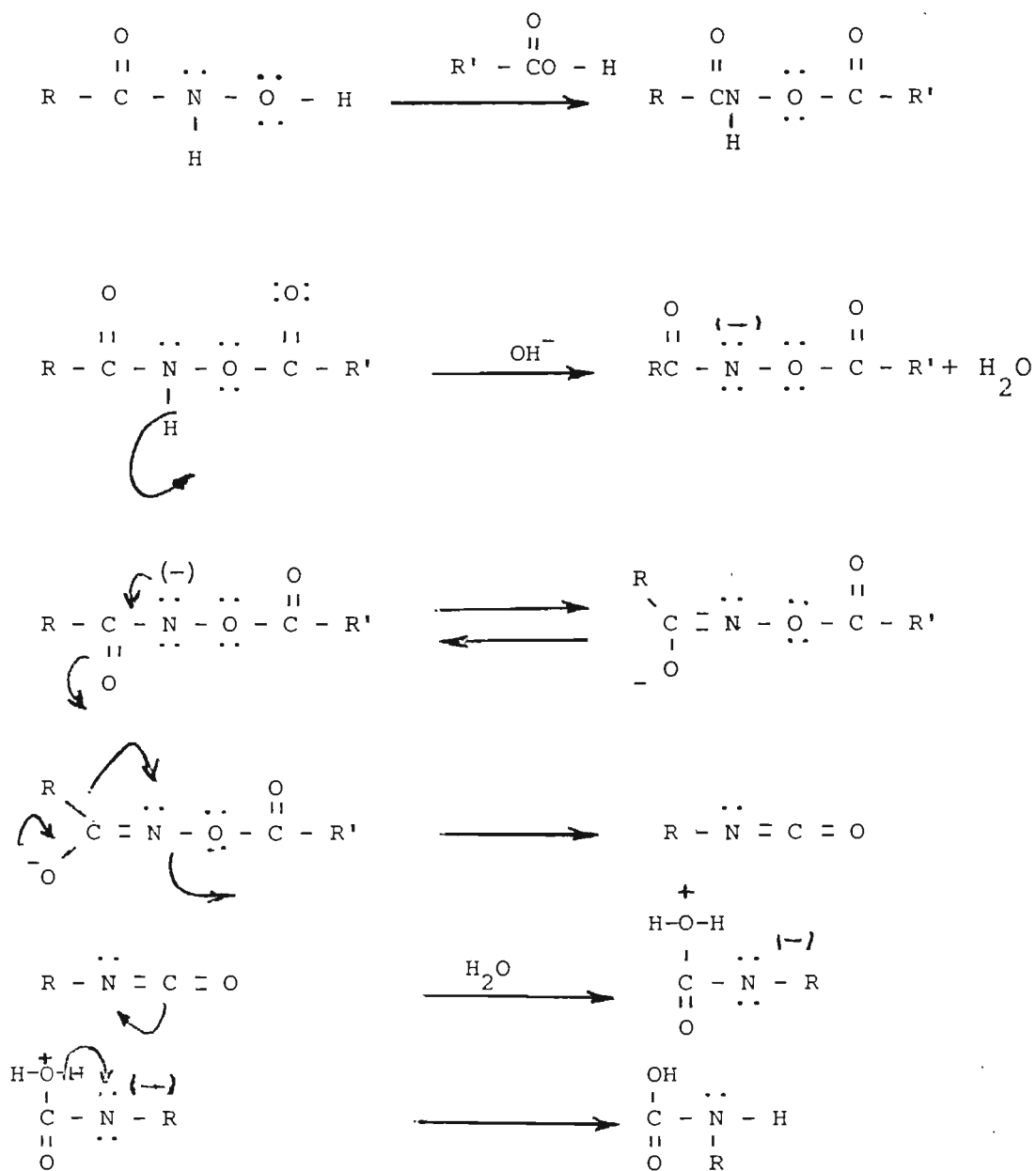
Acetanilida

El mecanismo de esta reacción es el siguiente:



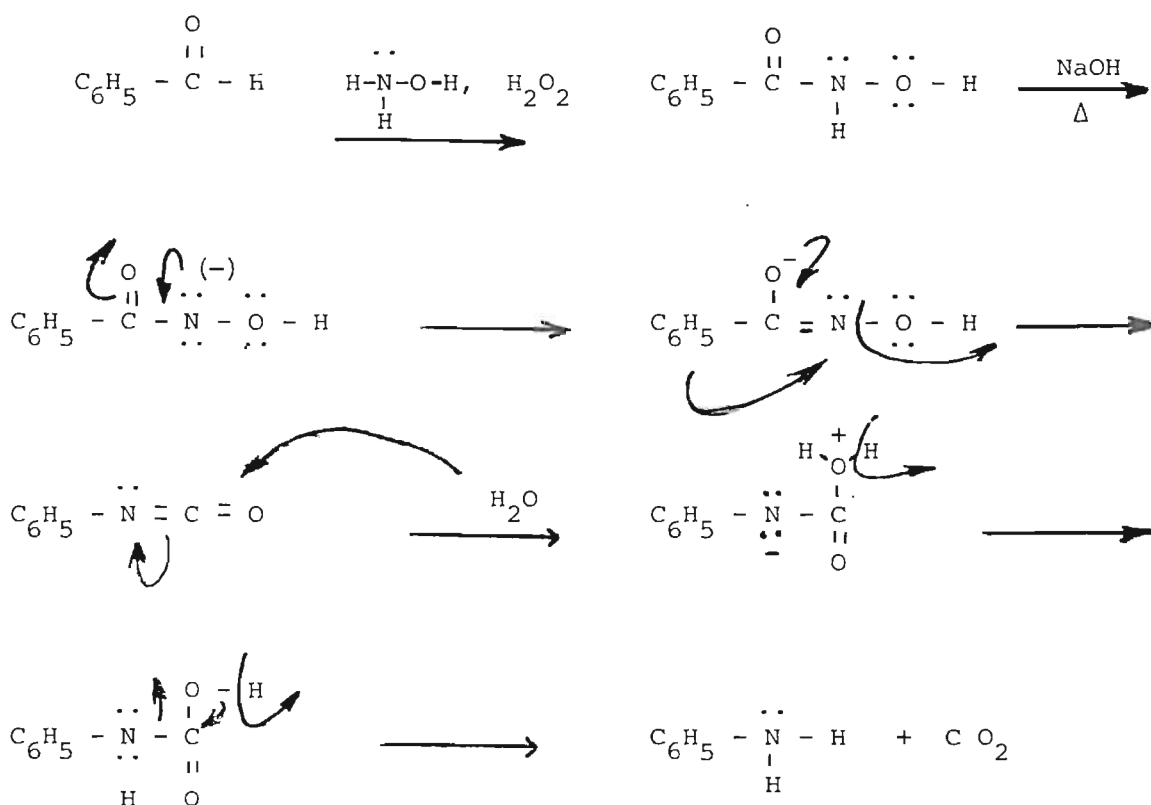
REORDENAMIENTO DE LOSSEN

Esta reacción difiere de la de Hoffman solamente en que el grupo que sale es un anión carboxilato. El reactante inicial es el éster de un ácido hidroxámico. Véase el ejemplo siguiente:





Un ejemplo específico de esta reacción se tiene en la reacción entre el benzaldehído en presencia de bases para dar como producto la anilina.

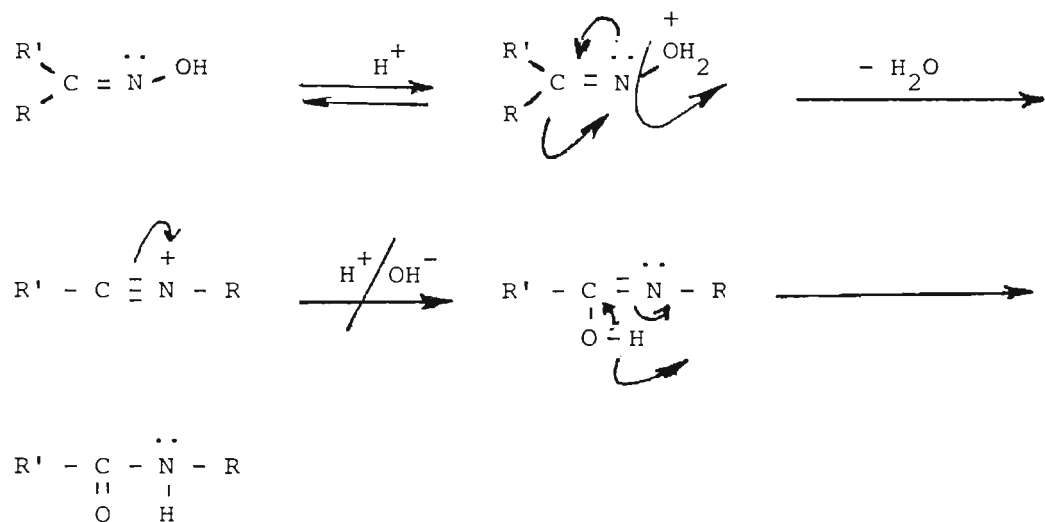


REORDENAMIENTO DE BECKMAN

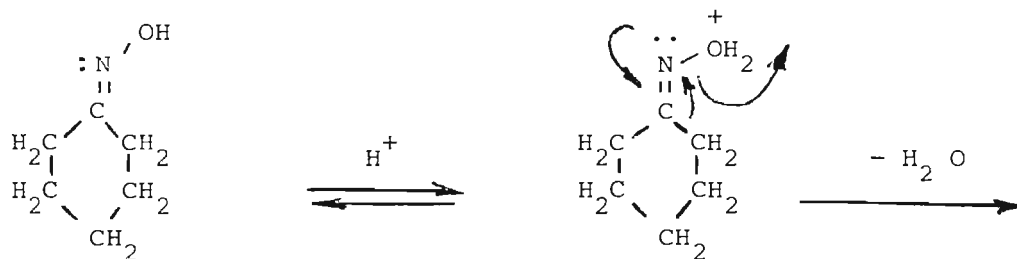
Esta reacción se verifica cuando oximas se tratan con PCl_5 , ácido sulfúrico concentrado u otros reactivos. Estas se -

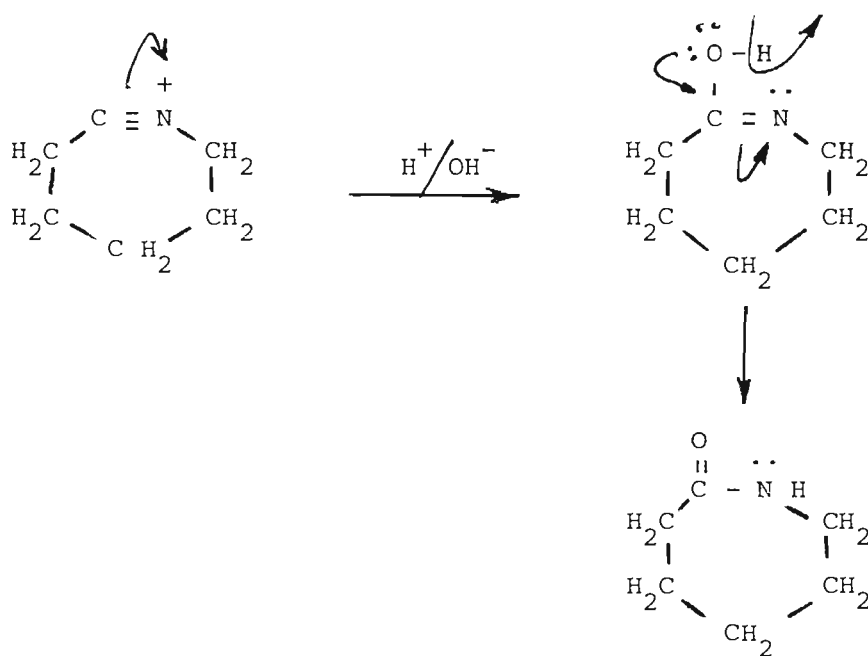
reordenan a amidas sustituidas. El grupo que realiza la migración por lo general tiene posición trans con respecto al grupo hidroxilo, y éste es un método usado para la determinación de la configuración de una oxima.

El mecanismo general que verifica esta reacción es el siguiente:



Una aplicación de esta reacción es la obtención del ϵ -caprolactama, a partir de ciclohexanona oxima y ácido sulfúrico concentrado. En esta reacción se lleva a cabo una expansión del anillo de forma similar a la formación de cicloheptatona.



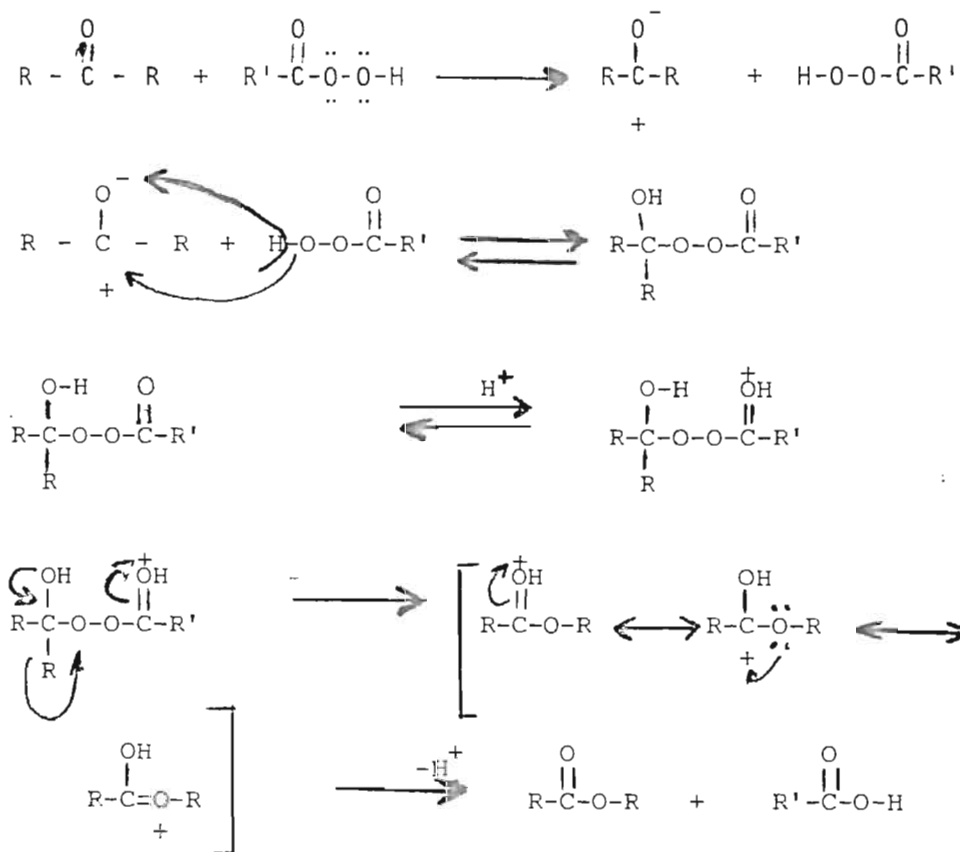


REORDENAMIENTOS HACIA OXIGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES

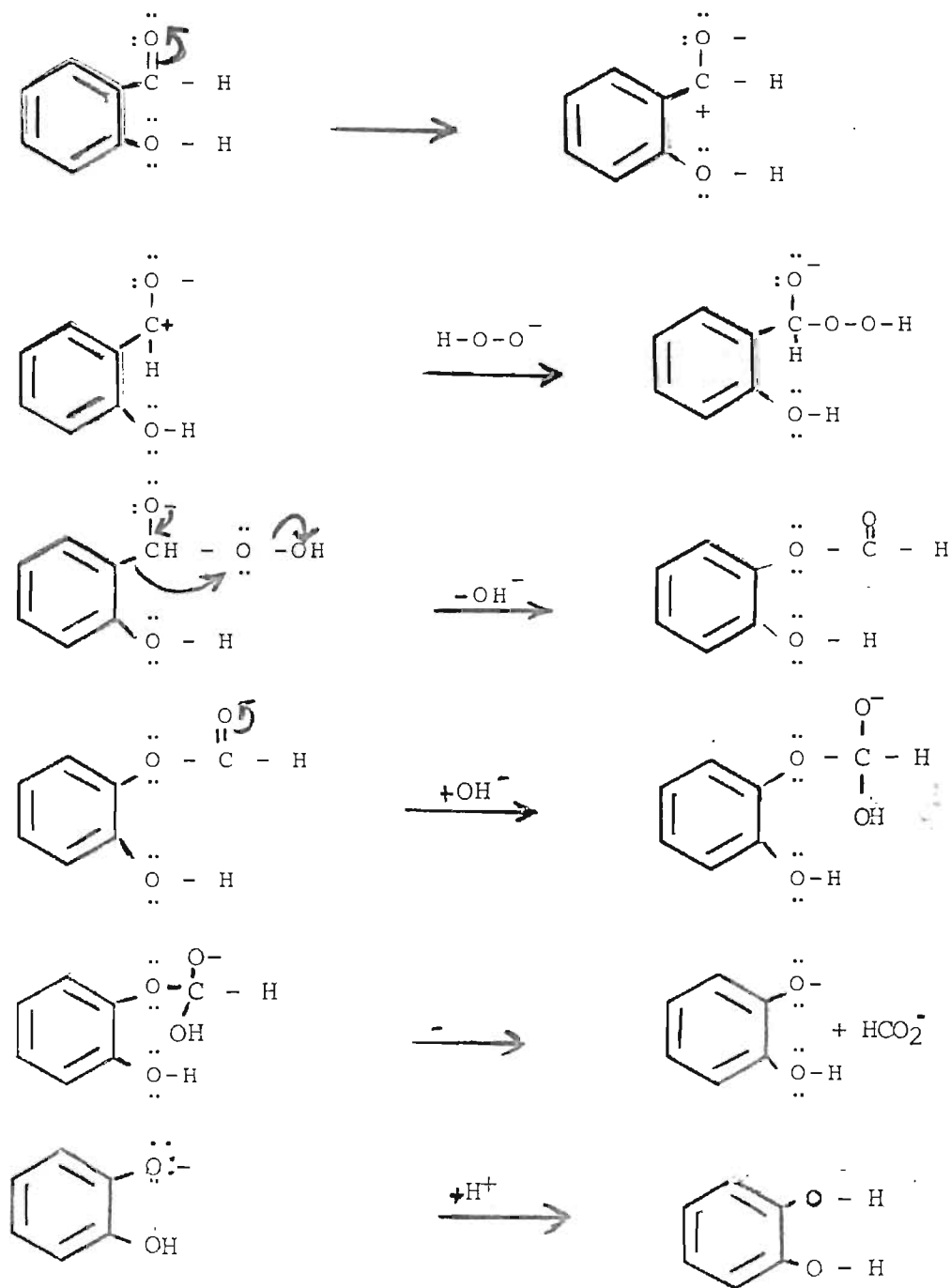
REORDENAMIENTO DE BAEYER-VILLIGER

Esta reacción es una oxidación, una cetona es convertida a un éster por reacción con un perácido. De esta reacción se tiene la evidencia de que la clave de su mecanismo está en la disociación heterolítica del enlace O-O en un aducto formado a partir de un perácido y un compuesto carbonilo.

El mecanismo general de esta reacción es el siguiente:



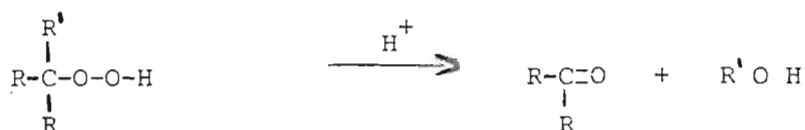
El catecol se puede obtener en un 70% a partir del benzaldehído. El mecanismo es similar al de la reacción de Baeyer-Villiger.



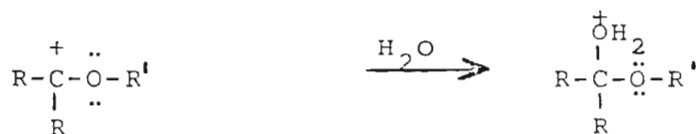
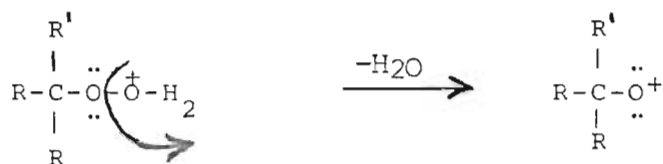
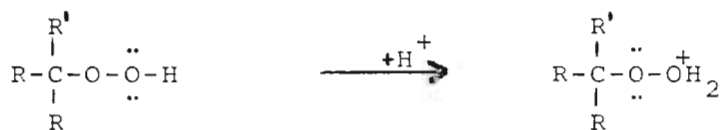
REORDENAMIENTO DE HIDROPEROXIDOS

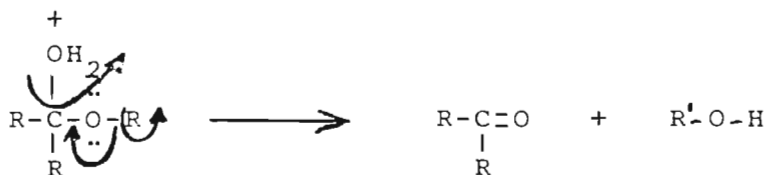
Hidroperóxidos secundarios y terciarios pueden ser rotos por protones o ácidos de Lewis, en una reacción cuyo principal paso es un reordenamiento.

La reacción ha sido aplicada a peroxi ésteres. Al estar presente los grupos arilos y alquilos, el grupo arilo es el que predominará en la migración. El mecanismo general de esta reacción es el siguiente:

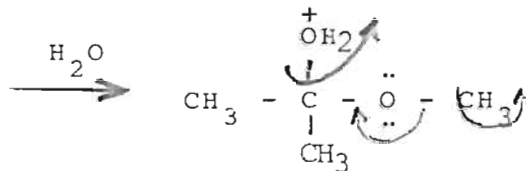
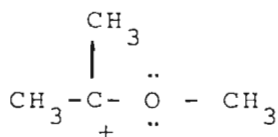
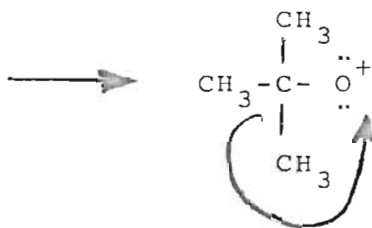
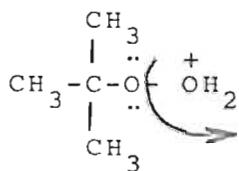
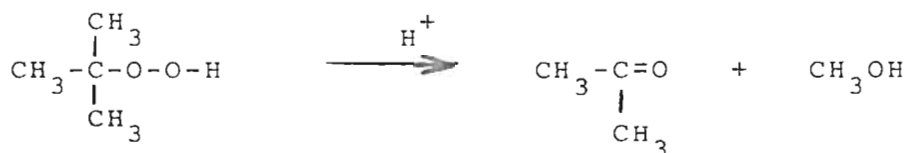


Los pasos que se verifican en esta reacción:

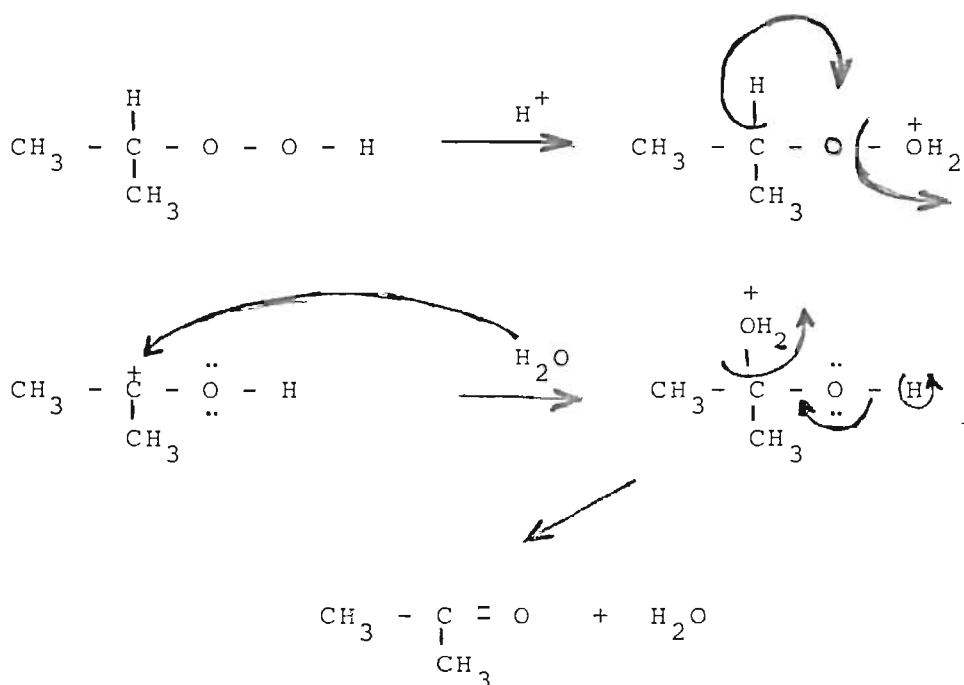




Un ejemplo específico de esta reacción se tiene cuando se hace reaccionar un hidroperóxido en presencia de ácido para dar como producto una cetona.



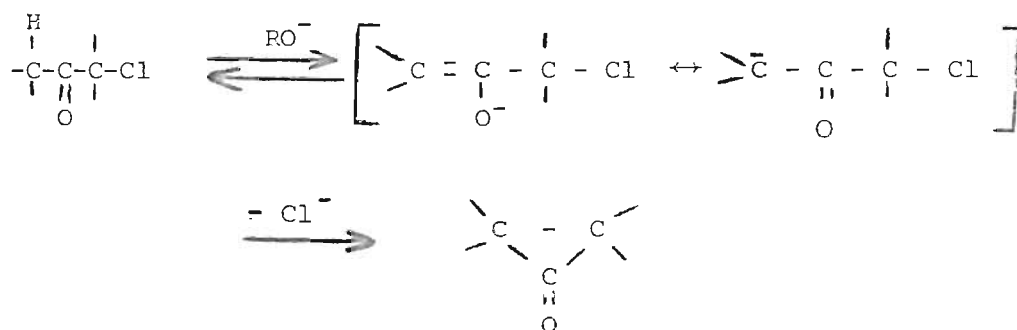
Este tipo de reordenamiento también se da en presencia de hidroperóxidos secundarios para dar como productos también cetonas.

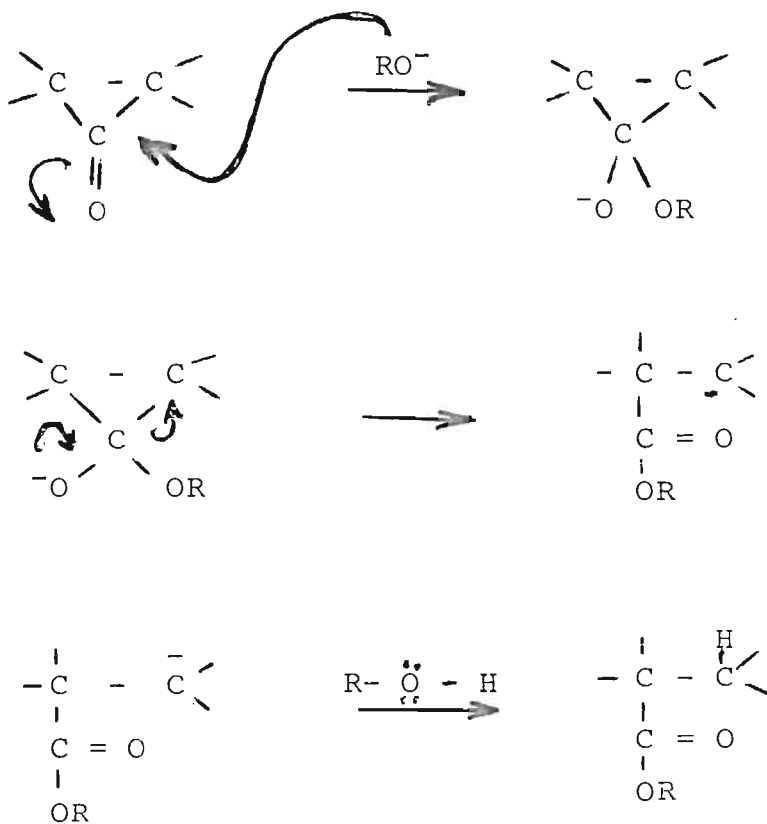


REORDENAMIENTOS HACIA CARBONOS RICOS EN ELECTRONES

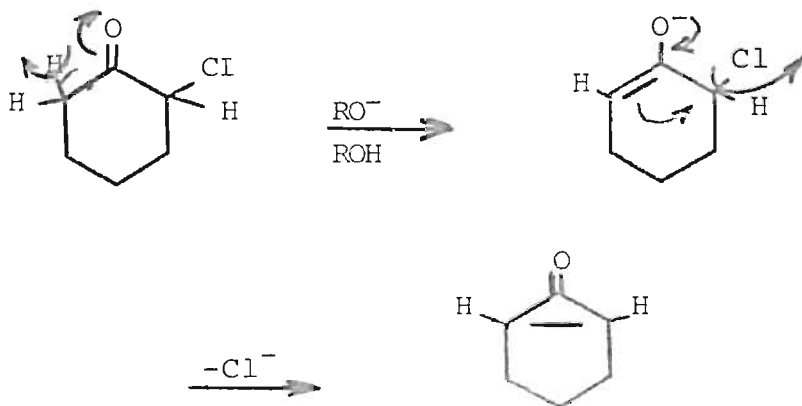
REORDENAMIENTO DE FAVORSKII

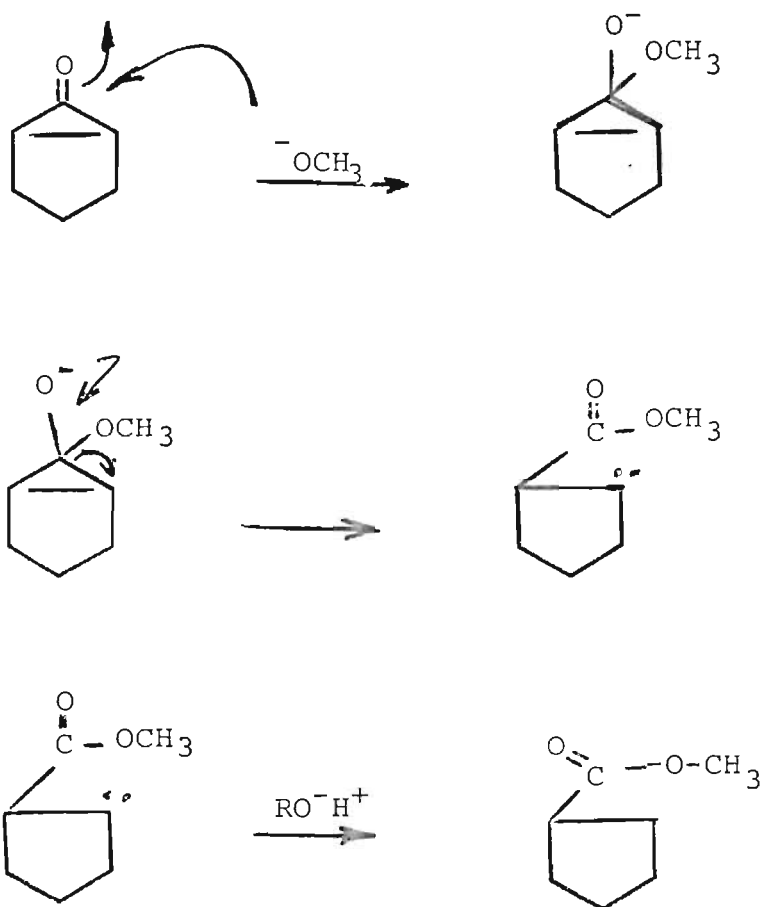
En este tipo de reacción los alfa-halocetonas reaccionan con bases para dar carbaniones que se reordenan para originar es teres. Este reordenamiento se verifica con la formación de un intermediario (ciclopropanona). En sistemas cíclicos la reacción se verifica por la contracción de un anillo. El me ca ni smo general es el siguiente:





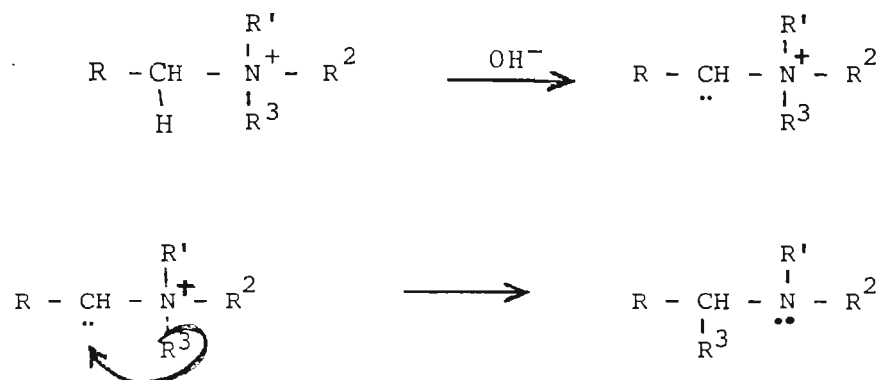
Una reacción específica de este tipo de reordenamiento se tiene en la reacción para obtener el ciclopentano carboxilato a partir de la 2-clorociclohexanona haciendo uso del ión metóxido como una base:



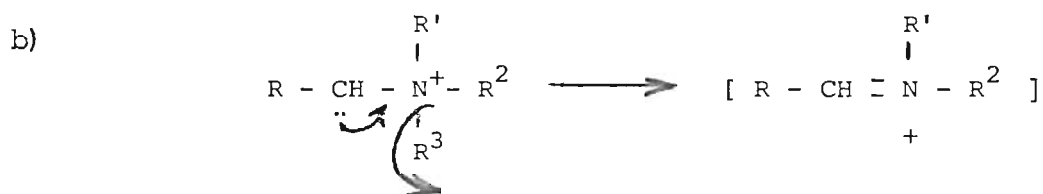
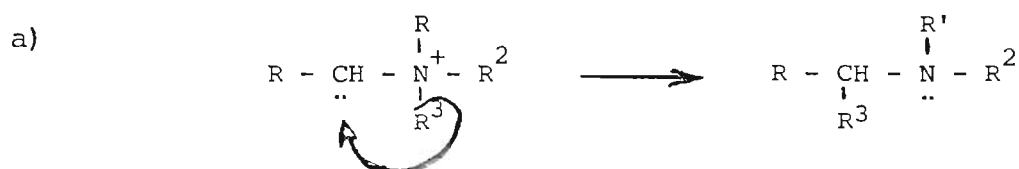


REORDENAMIENTO DE STEVENS

Este tipo de reordenamiento que se verifica de nitrógeno a carbono, las sales de amonio cuaternarias o sales de sulfonio contienen grupos donadores de electrones en uno de los carbonos unidos al nitrógeno. Son tratados con bases fuertes como el NaNH_2 para dar una amina terciaria reordenada. Entre estos grupos se tiene RCO , ROOC , fenilo, etc. Los grupos más comunes que realizan migración son los alilos, benzidrilos. El producto final de esta reacción son las aminocetonas. El mecanismo de esta reacción es el siguiente:



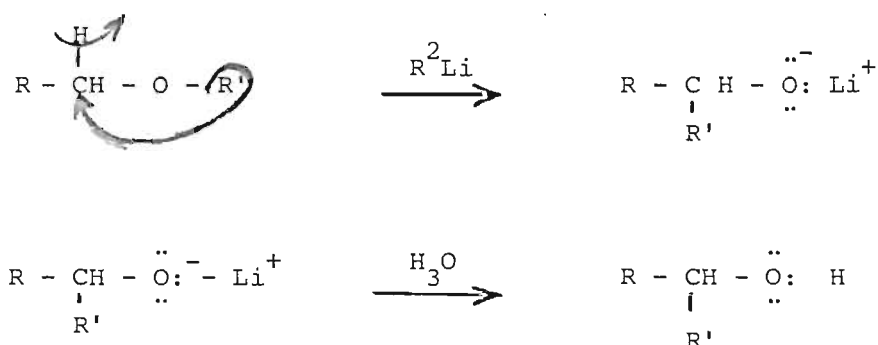
En esta reacción R es un grupo donador de electrones. Esta reacción se puede realizar mediante dos vías.



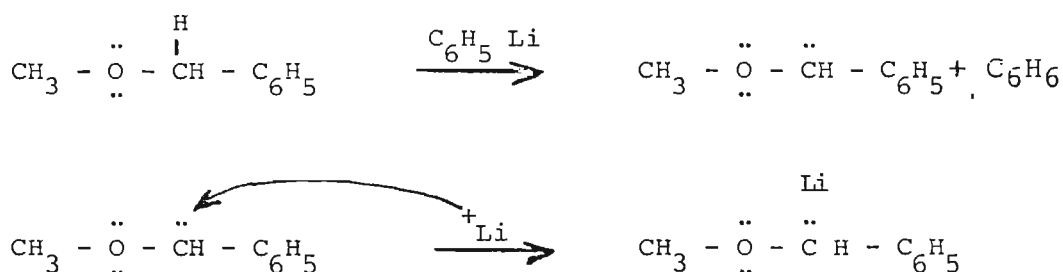
Un ejemplo específico de esta reacción es en la que un grupo carbonilo se encuentra en posición beta y un hidrógeno en posición alfa, el cual es removido por una base para --

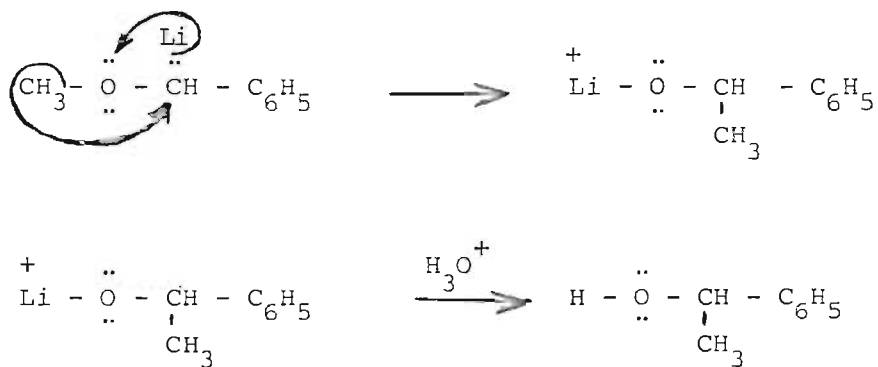
REORDENAMIENTO DE WITTIG

Este reordenamiento se verifica haciendo uso de éteres bencílicos y alfílicos, los cuales se reordenan para dar como resultado un alcohol. Los grupos R y R' pueden ser alquilos o arilos, y uno de los hidrógenos presentes puede ser alquilo o arilo. Esta reacción tiene que hacer uso de una base fuerte como el alquillitio, fenillitio o la soda amida. El esquema general de esta reacción es el siguiente:



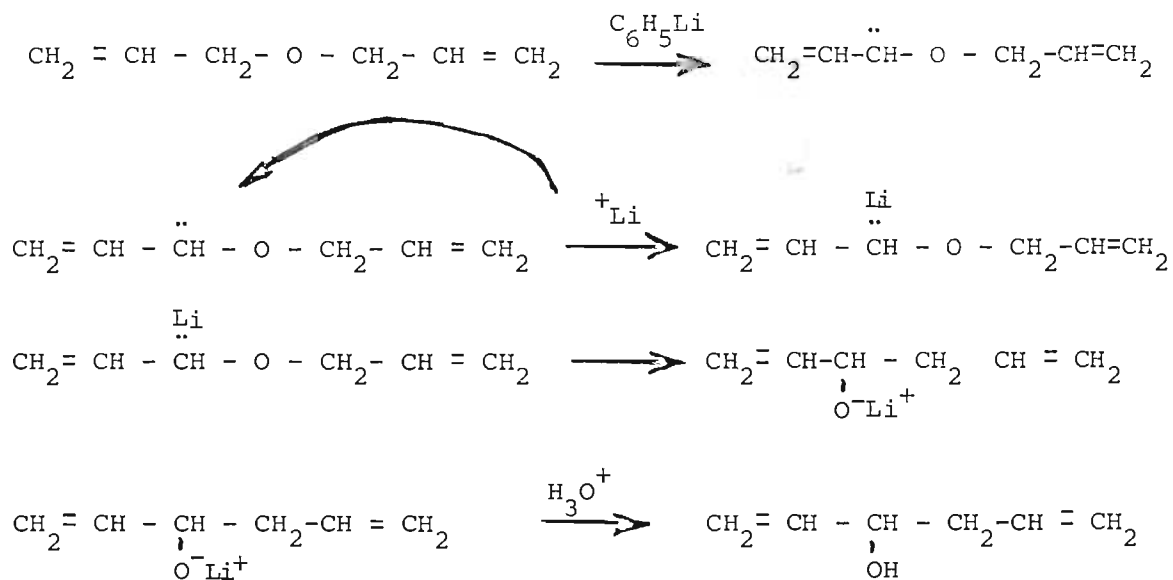
A continuación se presenta la reacción del eter metil bencilico en presencia de fenillitio para dar como resultado 1-feniletanol.





En la reacción anterior un carbanion benzílico o alílico es generado por la acción de una base fuerte. En este caso el fenillitio y la migración del carbono da el oxi anión más estable.

El reordenamiento de Wittig también se da entre un éter alílico. Como ejemplo se tiene el éter dialílico el cual se reordena dando como resultado el 1,5-hexadien-3-ol.



REORDENAMIENTO EN COMPUESTOS AROMATICOS

Esta reacción se puede obtener en las dos formas mencionadas con anterioridad: reordenamiento intermolecular e intramolecular.

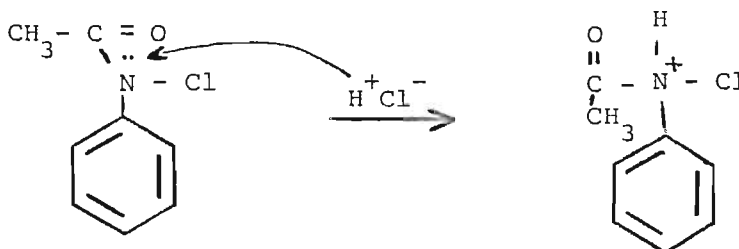
REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES

Se produce cuando un grupo migra de un heteroatomo sustituido y ataca directamente a las posiciones orto y para del anillo aromático. La reacción por lo general se realiza en presencia de un catalizador ácido. El ataque del grupo migratorio al anillo aromático tiene el carácter de una reacción de sustitución aromática electrofílica.

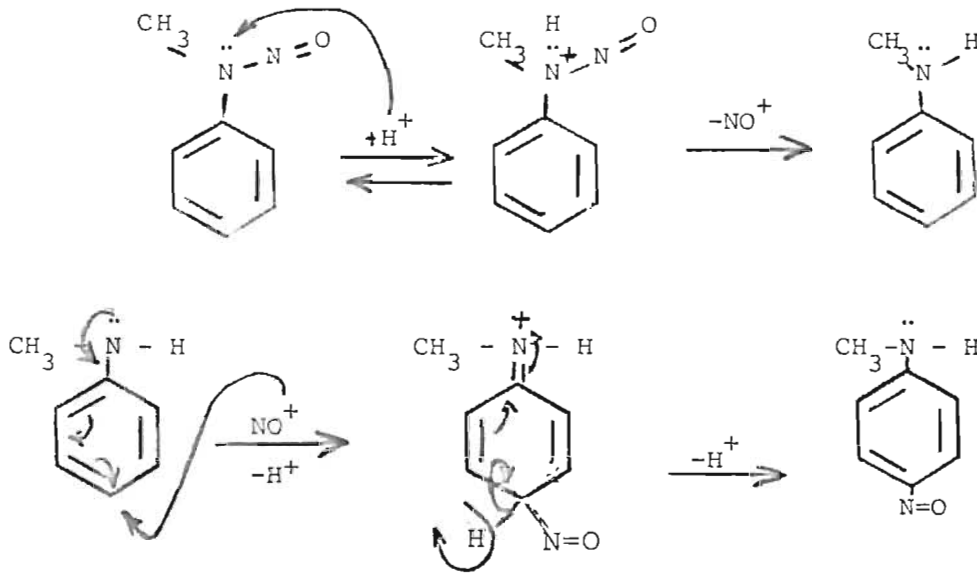
MIGRACION DEL NITROGENO AL CARBONO

Obtención de la o y p-cloroacetanilida a partir de la N-cloroacetanilida usando el ácido clorhídrico.

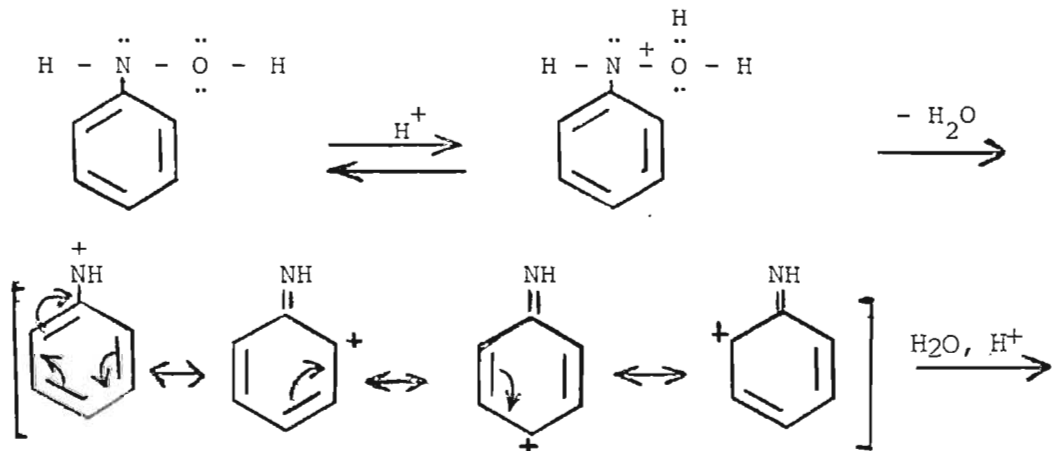
A) o-Cloroacetanilida

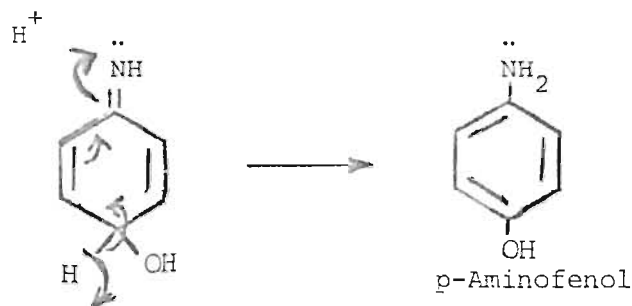


OBTENCION DEL P-NITROSO - N-METILANILINA. El ión nitroso--nio es eliminado a partir del ácido conjugado de la amina y nitrosatos, dando como resultado principal el compuesto p-nitroso.



REORDENAMIENTO DE N-ARILHIDROXILAMINAS. En esta reacción se tiene como producto p-amino fenol. El mecanismo de esta reacción es diferente: el ácido conjugado de la hidroxilamina realiza un ataque nucleofílico por el solvente.



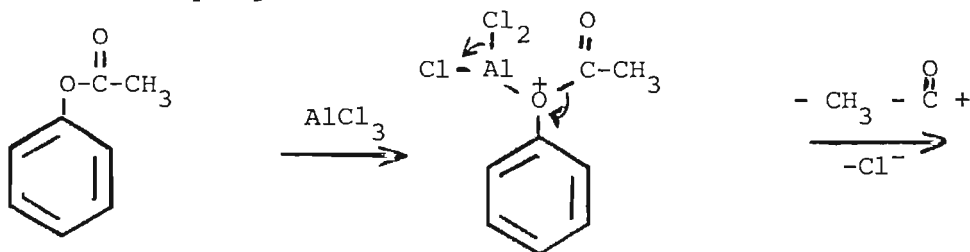


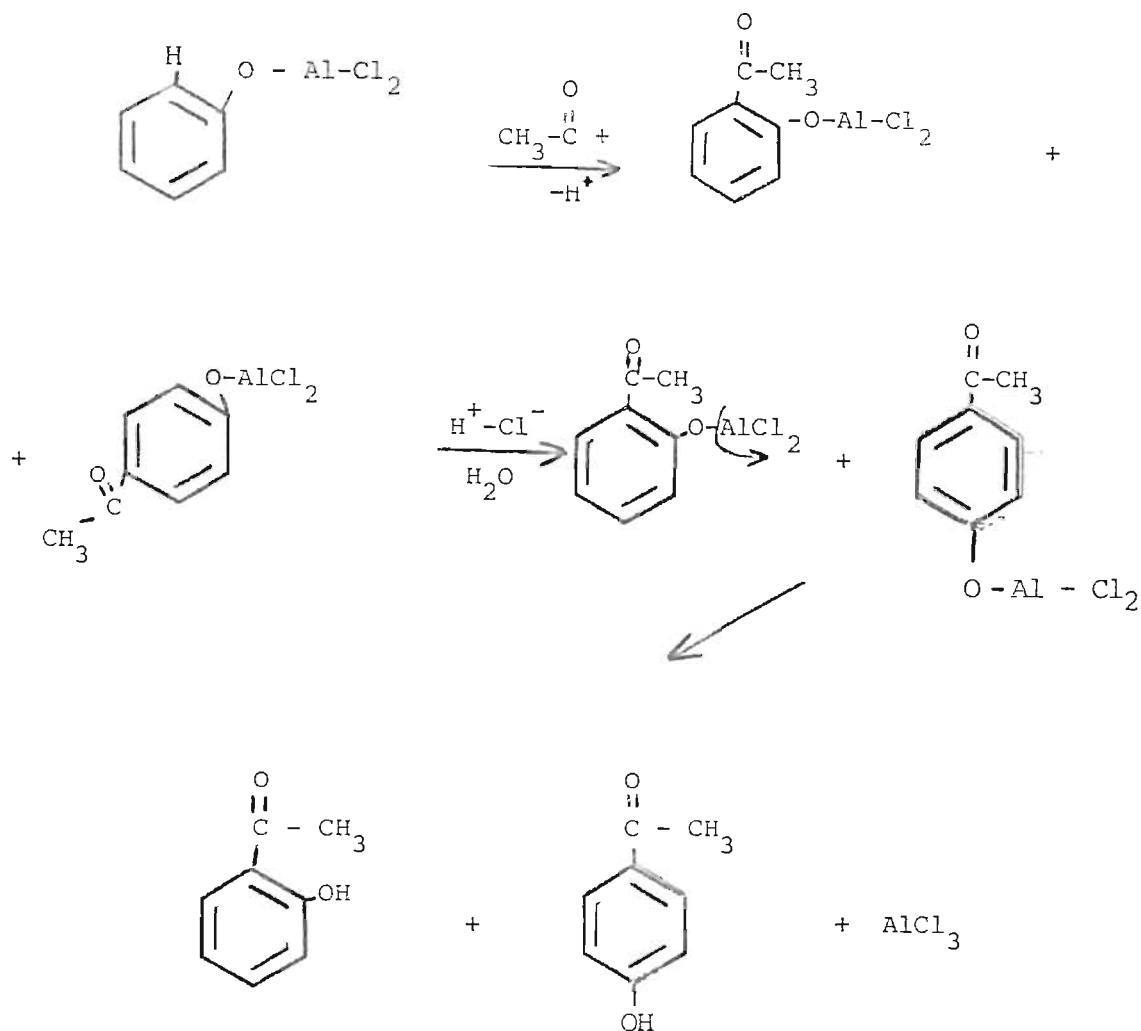
Este reordenamiento es útil en síntesis, a partir de la hidroxilamina normalmente hecha para reducción del correspondiente nitro compuesto. La reducción electrofílica del nitro compuesto en presencia de ácido sulfúrico lleva a la formación directa de amino fenol.

MIGRACION DEL OXIGENO AL CARBONO

REORDENAMIENTO DE FRIES

En esta reacción los ésteres arílicos son tratados con ácidos de Lewis como AlCl_3 para dar como resultado o-p-hidroxicetonas. Esta reacción se cree que ocurre como una transferencia intermolecular. Puede ocurrir por ataque electrofílico de un cloruro de ácido o de un catión acílico sobre el éster fenílico o el alcóxido de aluminio derivado del fenol, y se cree que la transferencia intramolecular se verifica a través de un complejo.





REORDENAMIENTOS INTRAMOLECULARES

El mecanismo de este tipo de reacción no es comprensible - totalmente; sin embargo, en cada caso el grupo migratorio no sale totalmente del sistema aromático durante el reordenamiento.

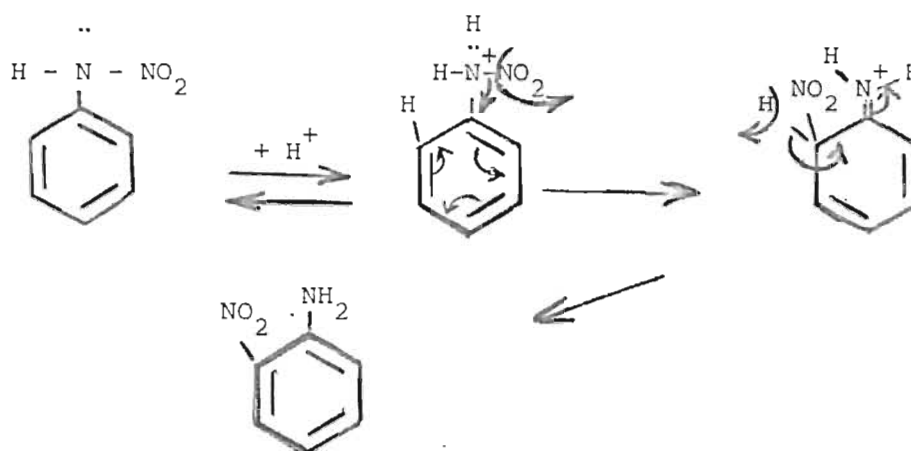
MIGRACION DE NITROGENO A CARBONO

REORDENAMIENTO DE FENILNITROAMINAS

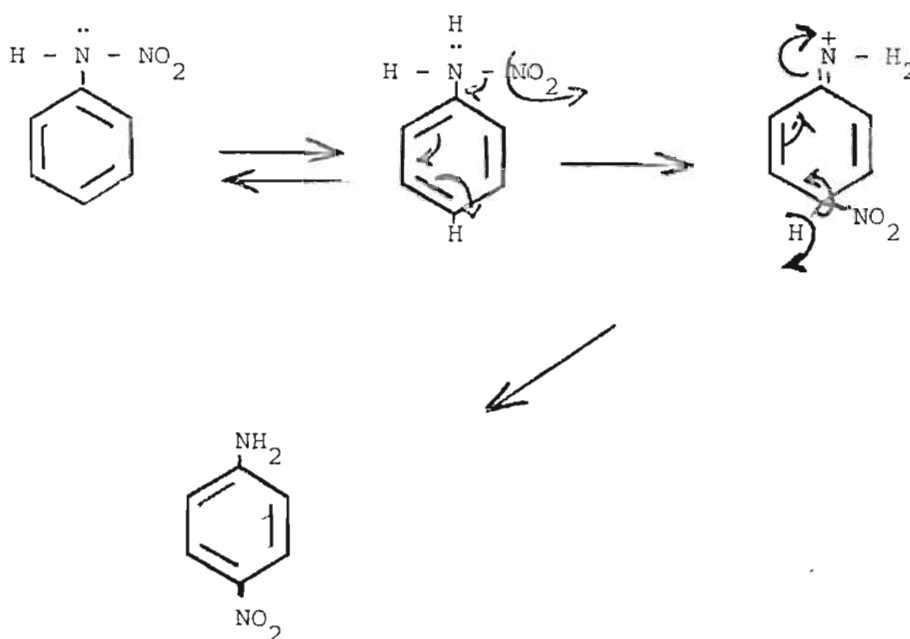
En este reordenamiento se obtienen como productos o y p-ni

troaminas, pero el compuesto orto es el que se obtiene en mayor porcentaje. Se utiliza un ácido en presencia de calor.

O-nitroamina



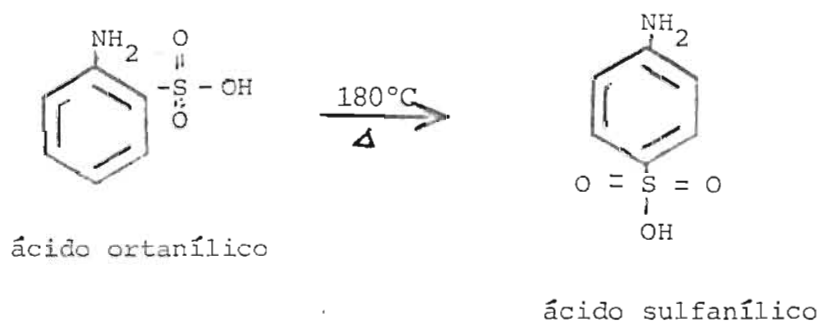
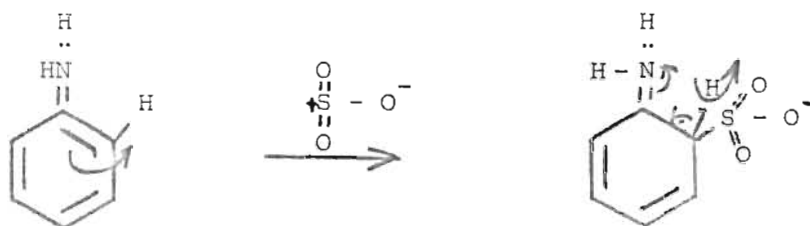
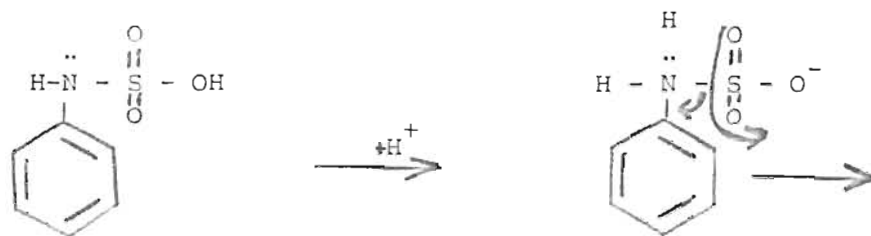
P-nitroamina



REORDENAMIENTO DE ACIDO FENILSULFAMICO.

El ácido fenilsulfámico realiza un reordenamiento cuando se calienta, dando como productos derivados de ácido o-sulfónico,

los cuales a altas temperaturas se convierten al correspondiente ácido p-sulfónico.



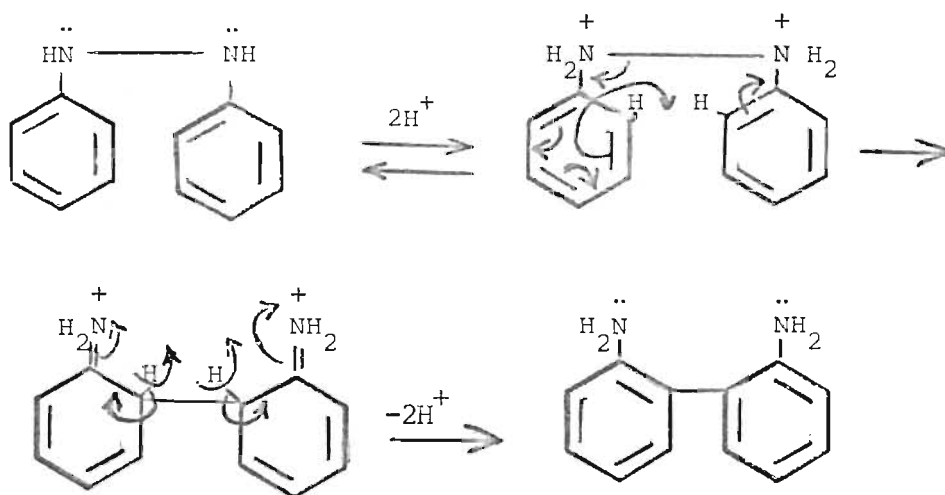
REORDENAMIENTO DE HIDRAZOBENCENO

Al tratar el hidrazobenceno con ácido, éste se reordena para dar los siguientes productos: 4,4'-diaminobifenilo (Benzidina) en un 70% y en un 30% el 2,4-diamino bifenilo. Esta reacción es general para N, N' diarilhidrazinas. Generalmente

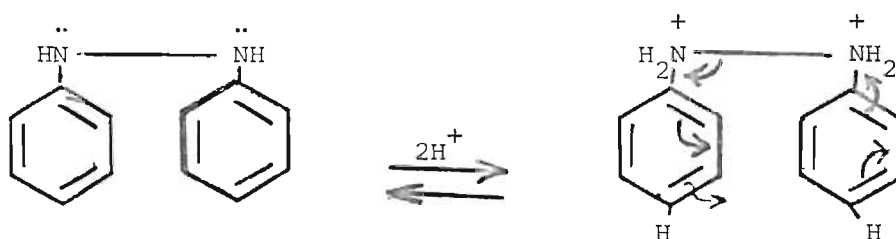
el producto que se obtiene en mayor cantidad es la benzidina, pero se obtienen otros cuatro productos. Estos son: el 2,4-diamino diaril y la o y p-arilaminoanilinas, llamadas -semidinas.

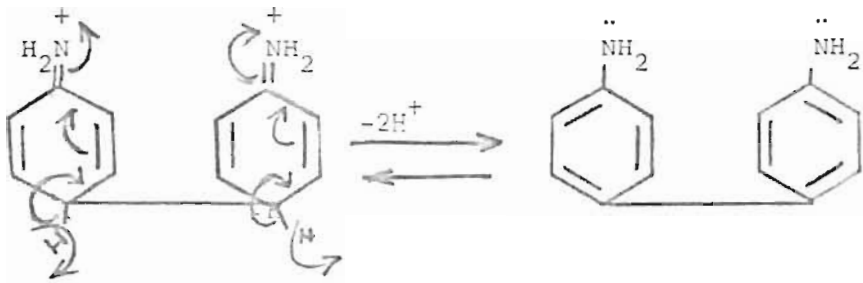
Se ha propuesto un mecanismo llamado estado de transición polar, el cual tiene los electrones moviéndose alrededor de un anillo.

2,2'-Diaminobifenilo

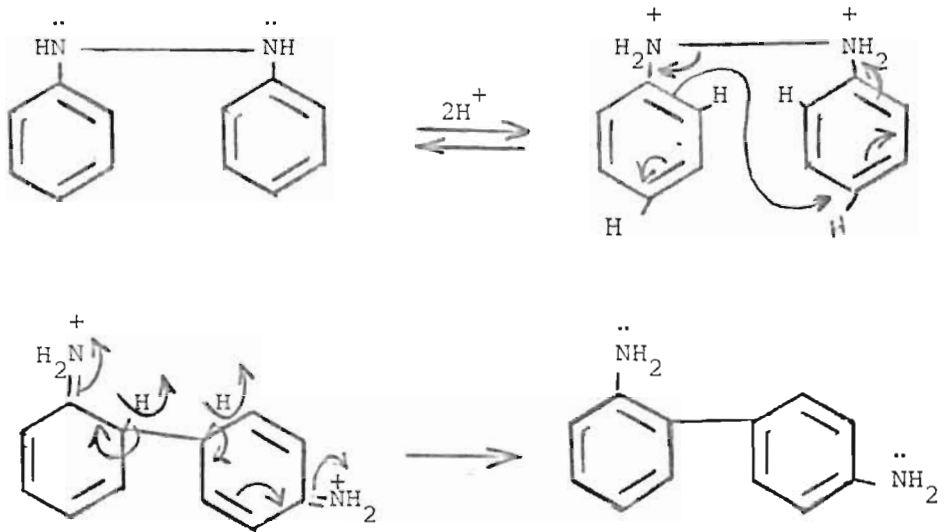


4,4'-Diaminobifenilo

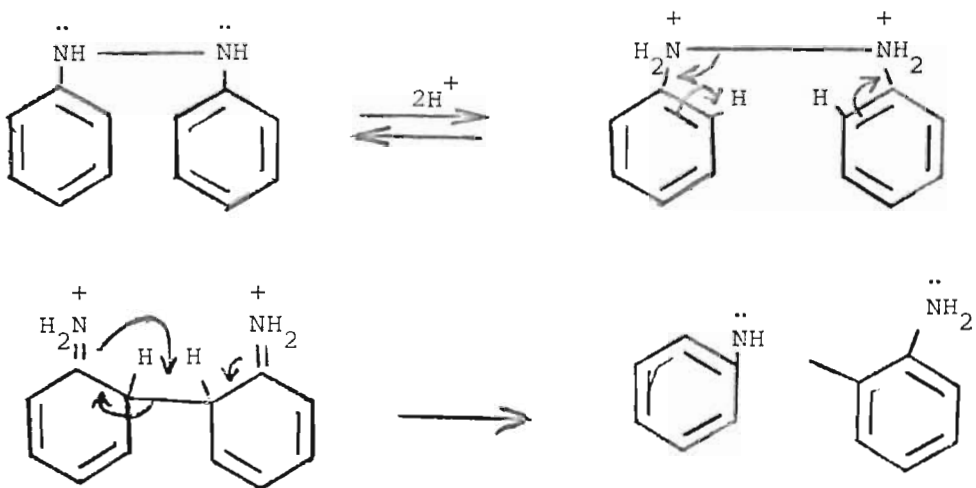




4,2'-Diaminobifenilo



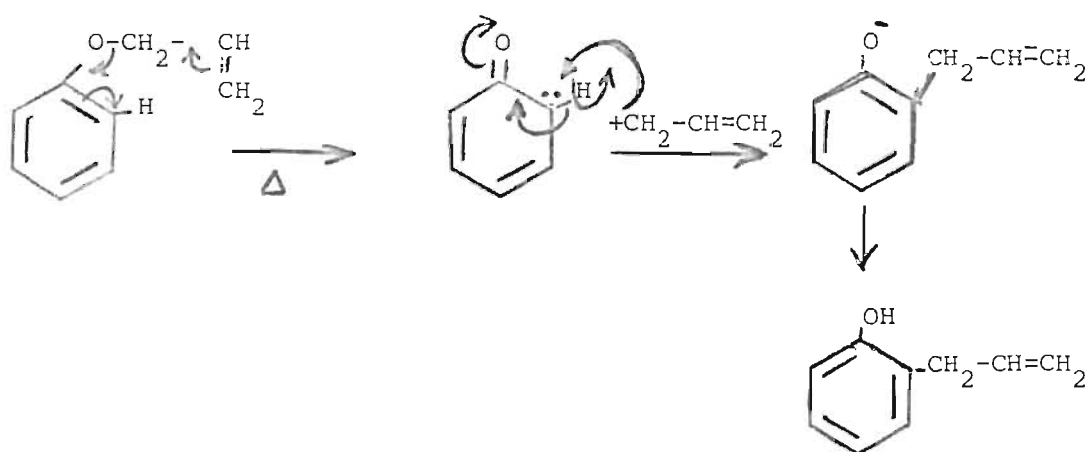
O - Fenilaminoanilina



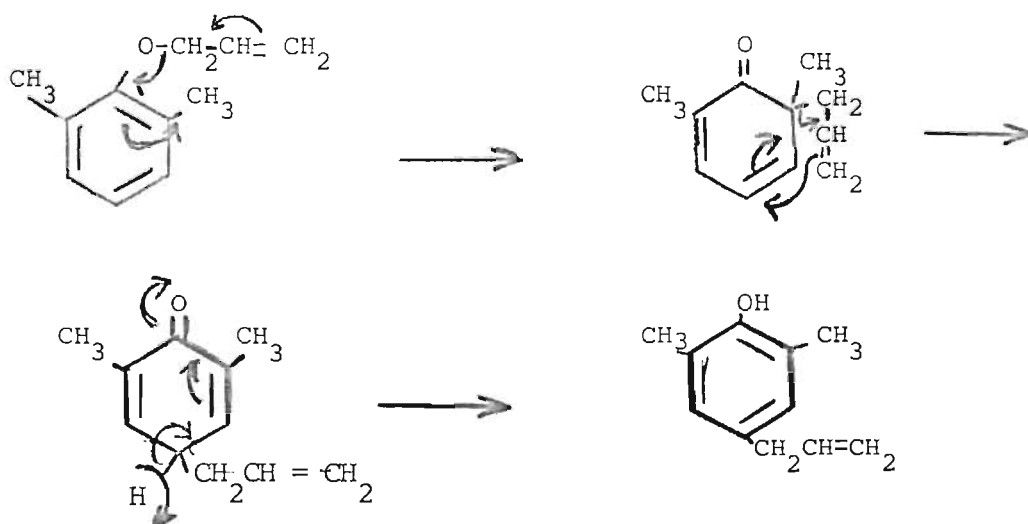
REORDENAMIENTO DE OXIGENO AL CARBONO

REORDENAMIENTO DE FENIL ALIL ETER

Esta reacción nos da como resultado o-alil fenoles a una temperatura de 200°C. La reacción ocurre por un mecanismo cíclico.



Si las posiciones orto ya se encuentran sustituidas se forma un compuesto p-alilfenol. La reacción ocurre a través de dos intermediarios.

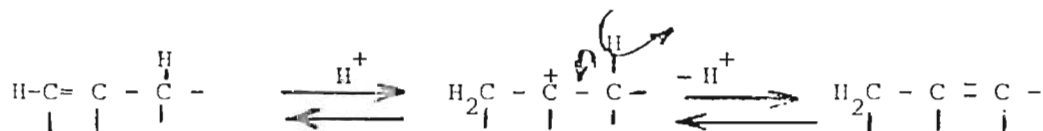


MIGRACION DE DOBLES Y TRIPLES ENLACES

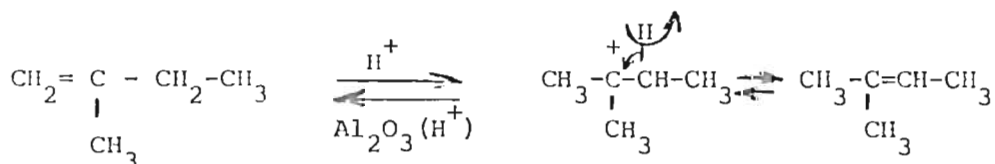
Un doble enlace puede migrar debido a la salida de un protón y la ganancia de otro o el mismo protón en otro átomo de carbono. En presencia de ácidos fuertes se establece un equilibrio y se observa la migración de dobles enlaces.

La migración tiende a producir el isómero más estable con doble enlace, en uno de los cuales el doble enlace es conjugado o el más fuertemente sustituido. Como en esta reacción hay una competición de reacciones de adición, polimerización, y reordenamiento de estructuras esto hace que la reacción presente limitaciones.

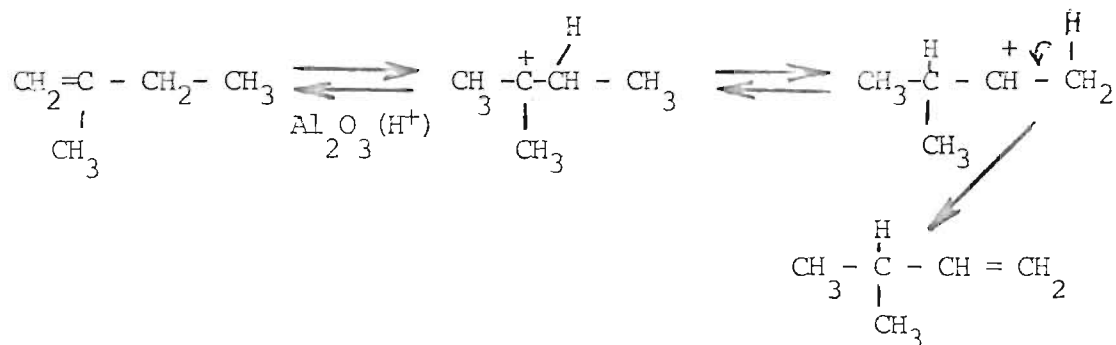
El mecanismo de esta reacción está en el siguiente ejemplo:



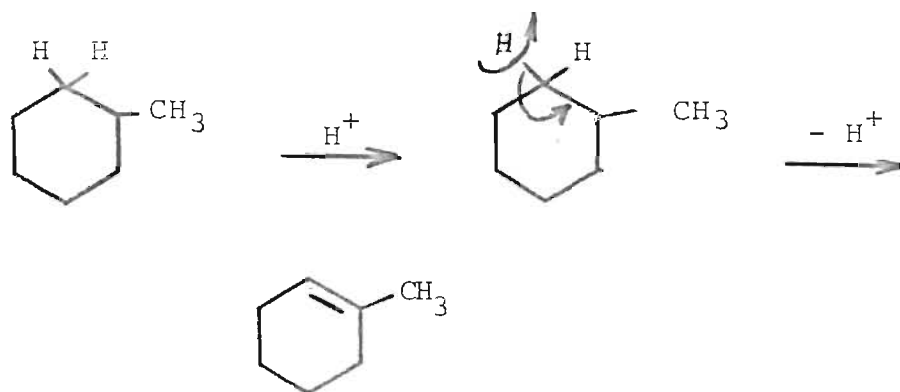
Una reacción específica se tiene en el reordenamiento de la 2-metil-1-buteno para dar como producto principal el 2-metil-2-buteno y como producto secundario 3-metil-1-buteno.



2-Metil-2-buteno

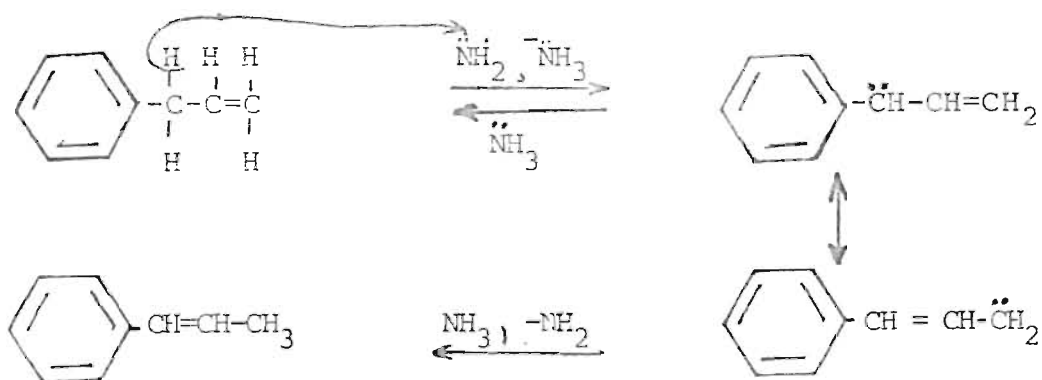


El reordenamiento del metil ciclohexano para dar como producto 1-metil ciclohexeno.



En presencia de bases fuertes, los dobles enlaces también realizan migración en el esqueleto carbonado por movimiento y readición de protones.

Las condiciones fuertes de la reacción requeridos para causar el cambio depende de los efectos de otros sustituyentes en la acidez del hidrógeno que debe ser primero removido. - Aquí el doble enlace tiende a moverse a la posición más estable.

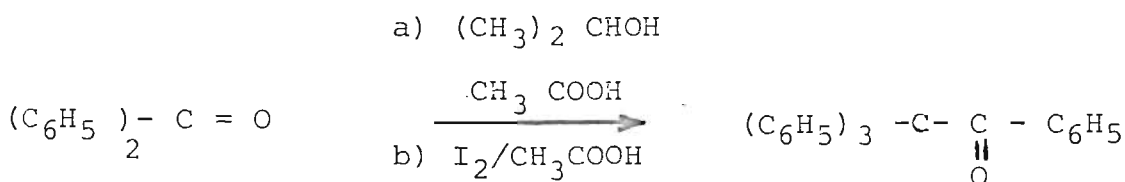


CAPITULO 4
 PARTE EXPERIMENTAL
 REORDENAMIENTO PINACOLICO
 SINTESIS DE BENZOPINACOLONA

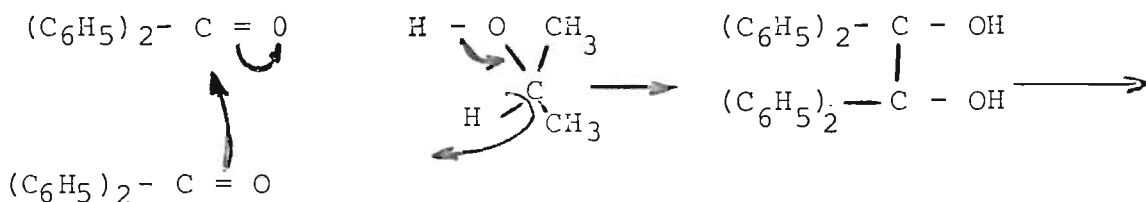
RESUMEN

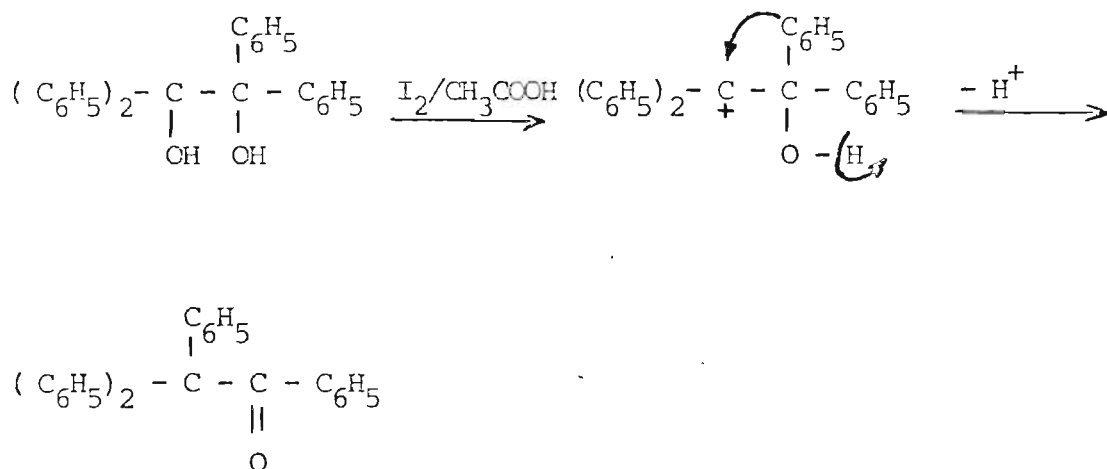
En esta síntesis se obtuvo primero benzopinacol a través de una reducción fotoquímica. Se partió de la benzofenona que absorbe luz ultravioleta. Dicha energía es necesaria para que la reducción se realice, en la que el alcohol isopropílico actúa como donador de hidrógenos. El benzopinacol experimenta una transformación pinacólica, por presencia de ácido y yodo, transformándose en benzopinacolona por migración de uno de los radicales fenilo al carbono contiguo y emigración de agua.

REACCION GENERAL



MECANISMO





PARTE EXPERIMENTAL

En un balón disolver con calentamiento 10 g de benzofenona en 60 ml de alcohol isopropílico y agregar una gota de ácido acético glacial. Tapar el balón y exponerlo a la luz, los primeros cristales aparecen a las cinco horas, la -- reacción se completa en cuatro días. El producto obtenido benzopinacol es prácticamente puro.

Colocar 5 g de benzopinacol en un balón de 125 ml, agregar 25 ml de ácido acético y cristales de yodo. Calentar la mezcla a ebullición, durante dos minutos con refrigerante de reflujo, hasta que se disuelve los cristales. Continuar el calentamiento de la solución durante otros 5 minutos. - Al enfriar la solución se separa una pasta rígida; diluir con alcohol, recoger el producto y lavar con alcohol hasta

que este libre de yodo, luego tomar el punto de fusión.--

Datos Teóricos

Rendimiento Teórico 21.9g

Punto de fusión 182°C

Datos Experimentales

Producto obtenido 9 g

Porcentaje de Rendimiento 41%

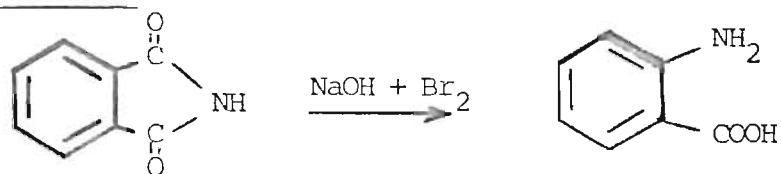
Punto de Fusión 181°C

REORDENAMIENTO DE HOFMANN
SINTESIS DEL ACIDO ANTRANILICO

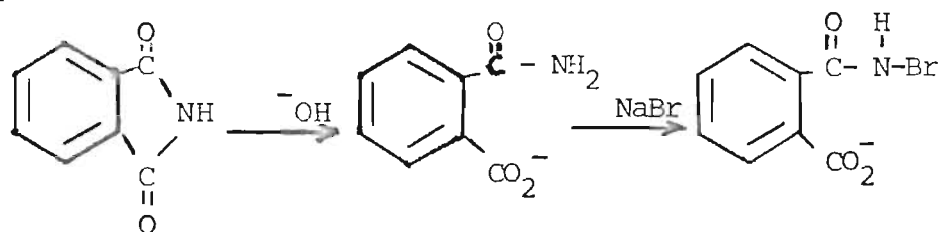
RESUMEN

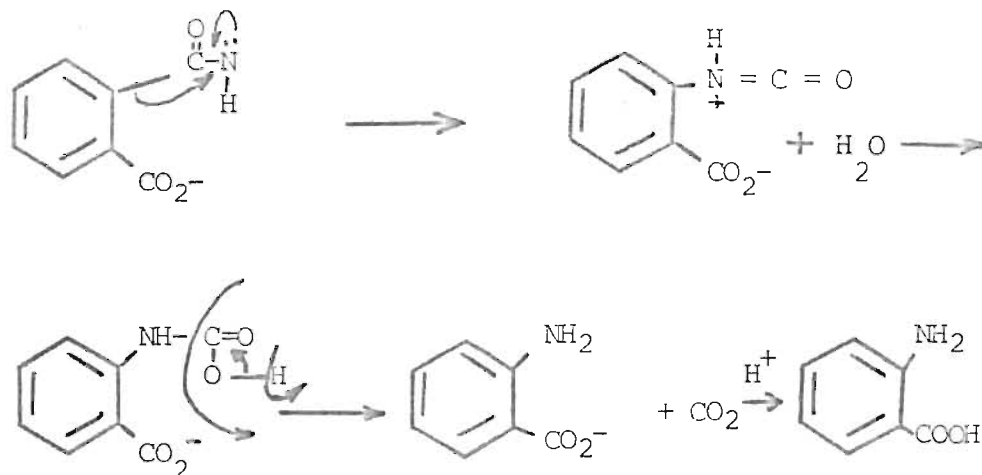
El reordenamiento se realiza cuando un grupo alquilo o ari-
lo de un carbono migra a un nitrógeno deficiente de eléc-
trones. En esta reacción se obtiene aminas primarias a -
partir de amidas. Se utilizó una imida como punto de parti-
da y se adiciona una base para hidrolizarla. Este tipo de
reordenamiento es útil para conversación de ácidos carboxi-
licos y sus derivados a aminas que contienen un átomo de
carbono menos que los materiales de partida. Se parte de -
ftalimida para obtener una amina, la cual por tratamiento
con bromo y en ácido sufre un reordenamiento hasta obtener
la amina.

REACCION GENERAL



MECANISMO





PARTE EXPERIMENTAL

En un matraz preparar una solución de 30 g de NaOH en 120 ml de agua y enfriarla a 0°C . Agregar 26.2 g de bromo y agitar hasta que todo el bromo haya reaccionado. Enfriar nuevamente a 0°C y agregar 24 g de ftalimida pulverizada a la solución de hipobromito de sodio enfriada. Agitar vigorosamente y agregar rápidamente una solución de NaOH, preparada con 22 g de NaOH en 80 ml de agua. Calentar la mezcla a 80°C , durante unos dos minutos. Filtrar si es necesario. Enfriar el hielo y agregar HCl concentrado, lentamente y agitar hasta que la solución este justamente neutra (alrededor de 60 ml de HCl). Precipitar el ácido antránico completamente por la adición de ácido acético (20-25 ml), Filtrar al vacío y lavar con pequeñas cantidades de agua fría.

Disolver nuevamente en agua caliente, agregar una pequeña cantidad de carbono decolorante y filtrar. Por enfriamiento cristaliza el ácido, que se filtra a través de un buchner: Desecar a 100°C.

Datos Teóricos

Datos Experimentales

Rendimiento teórico 21.9 g

Producto obtenido 14 g

Punto de Fusión 145°C

Porcentaje de rendimiento 64%

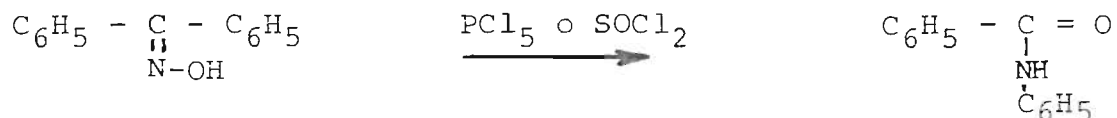
Punto de Fusión 144°C

REORDENAMIENTO DE BECKMAN
SINTESIS DE LA BENZANILIDA

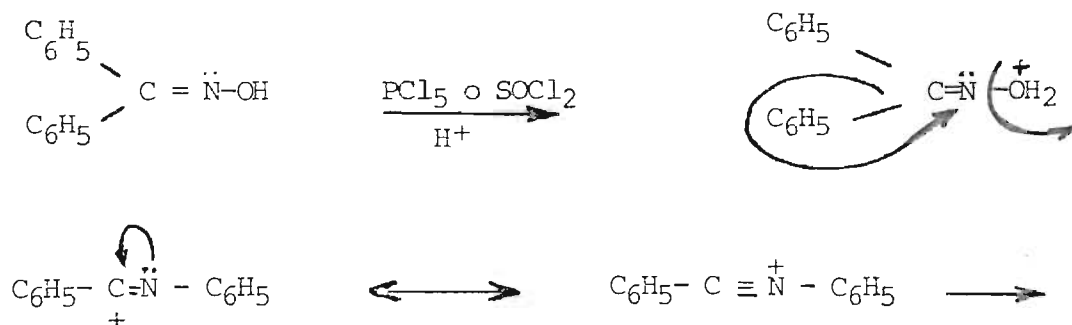
RESUMEN

Cuando las oximas son tratadas con ácido, estas se reordenan para producir amida sustituida. Esta reacción en estudio lleva consigo un cambio de posición del grupo fenilo. Este reordenamiento es estereoespecífico del grupo trans al grupo que sale de la molécula. La reacción es general tanto para oximas como para cetoximas en las series aromáticas y alifáticas.

REACCION GENERAL



MECANISMO



alcohol y calentar con un poco de carbon activado para -
cristalización. Repetir este paso hasta obtener cristales
incolores características de la benzanilida.

Datos Teóricos

Rendimiento Teórico 13.39 g

Punto de Fusión 163°C

Datos Experimentales

Producto obtenido 0.4g

Porcentaje de Rendimiento 0.028

Punto de Fusión 159°C

REORDENAMIENTO DE BECKMANN
SISTESIS DE ϵ -CAPROLACTAMA

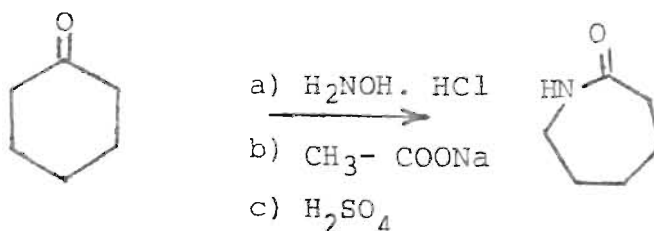
RESUMEN

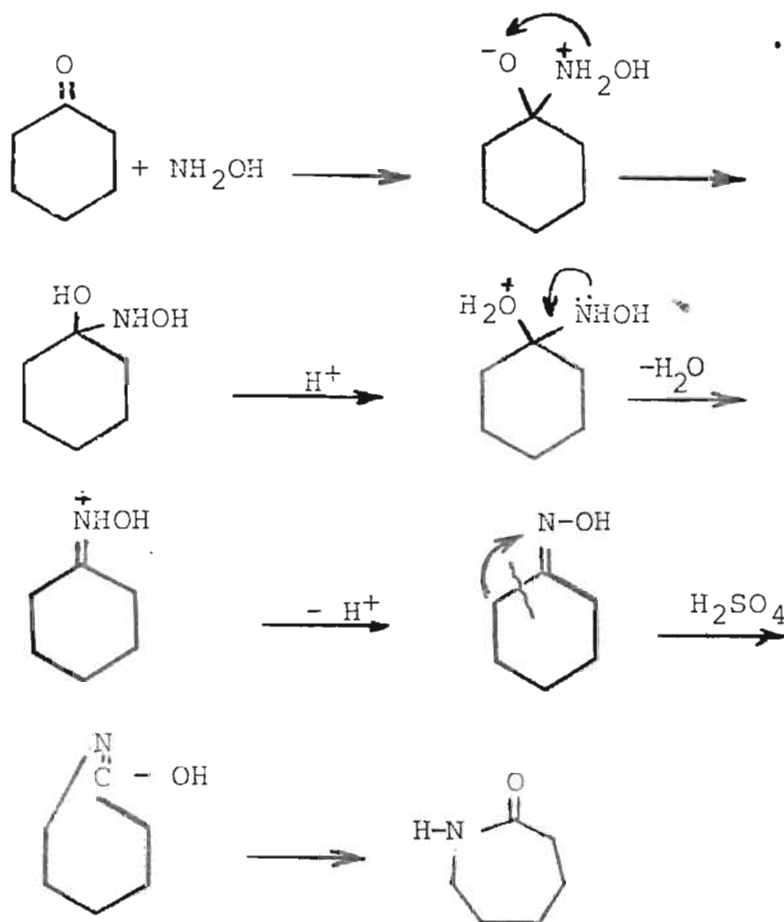
En la reacción de formación de una oxima, el átomo de nitrógeno ataca al átomo de carbono. Este tipo de reacción entre un grupo carbonilo y amino, es similar a la adición del amoníaco a un aldehído que luego se deshidrata a un compuesto intermedio estable.

La formación de una oxima nos sirve para la preparación de derivados sólidos de aldehídos y cetonas que por lo general son líquidos.

La transformación de una cetoxima en una amida por la acción de un catalizador ácido, constituye una transformación molecular típica de Beckman se obtuvo primeramente la ciclohexanoxima a partir de las sustancias: ciclohexanona, clorhídrido de hidroxilamina y acetato sodico. La ciclohexanoxima preparada y el ácido sulfurico nos sirve para obtener la ϵ - caprolactama.

REACCION GENERAL



MECANISMOPARTE EXPERIMENTAL

Preparar una solución de 7 g de clorhidrato de hidroxilamina y 10 g de acetato de sodio cristalino en 30 ml de agua. A esta solución agregar 7 g de ciclohexanona en porciones de unos dos ml cada una y a intervalos de 30 a 40 segundos. Agitar el matraz bien con agua, tapar bien el elenmeyer y agitar fuertemente durante 2 a 3 minutos. La oxima separada en forma de cristales blancos, filtrarla a -

través de un buchner . Lavar los cristales con agua fría y luego secarlos. La ciclohexanoxima funde de 89-90°C.

Colocar 5 g de ciclohexanoxima en un erlenmeyer y añadir una solución fría de ácido sulfúrico en agua (8 ml de ácido concentrado en 2.5 ml de agua). Agitar hasta que se inicie una reacción espontánea (a unos 120°C) y se nota por la formación de burbujas en el seno del líquido; apartar la llama y la reacción terminó a 140°C. Enfriar y añadir la solución de hidróxido de sodio (16 g en 35 ml de agua) gota a gota y mantener la temperatura cerca de 0°C y continuar la adición de alcalí hasta que la solución se comporta debilmente alcalina. La ϵ -caprolactoma se separa en forma de aceite. Pasar la solución a un embudo de separación y extraer la lactama con tres porciones de 15 ml de tetracloruro de carbono cada una. Mezclar los tres extractos etéreos y el tetracloruro de carbono se elimina por destilación en baño de vapor. La ϵ -caprolactama queda en forma de aceite amarillo.

Datos Teóricos

Rendimiento Teórico 7.9

Punto de Fusión 89-90°C

Datos Experimentales

Producto obtenido de 2.8 g

Porcentaje de Rendimiento 35.%

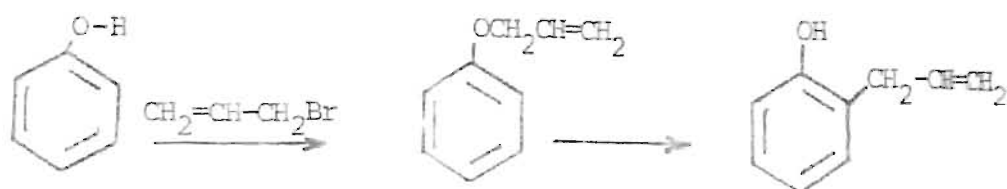
Punto de Fusión 68-70°C

REORDENAMIENTO AROMATICO
SINTESIS DE o-ALILFENOL

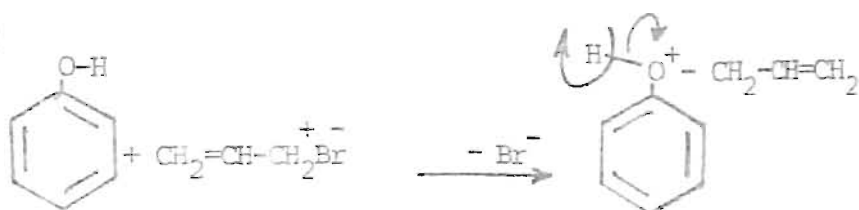
RESUMEN

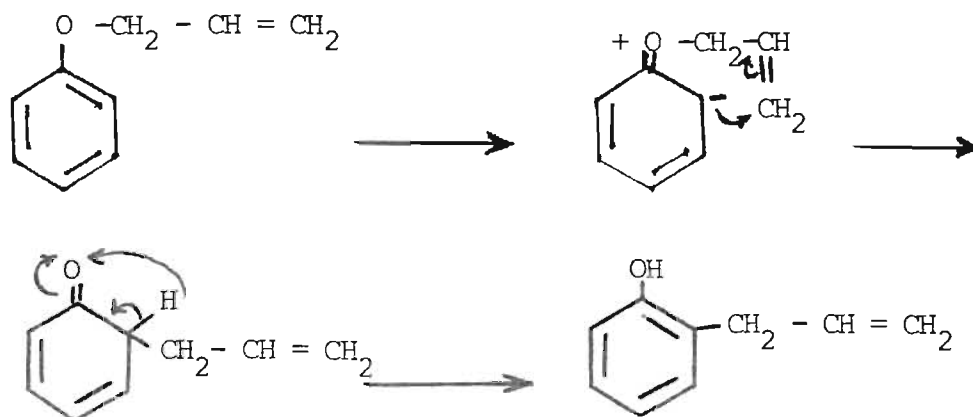
Cuando un éter alílico simple o sustituido de fenol o de enol se calienta aproximadamente a 200°C, sufre en general un reordenamiento en el que el grupo alilo pierde su unión al átomo de oxígeno del éter y se une al carbono del fenol o del enol. En las experiencias se comprueban muy buenos resultados, añadiendo a la mezcla del fenol y bromuro de alilo en acetona en presencia de carbonato de potasio, para neutralizar el ácido bromídrico liberado. Estos éteres se isomerizan, el radical alilo migra a las posiciones orto si estas están ocupadas, el radical alilo a la posición para, el éter alílico del fenol se obtiene con un alto rendimiento, si se usa fenolato de potasio anhidro en benceno, obtendremos directamente el o-alilfenol.

REACCION GENERAL



MECANISMO





PARTE EXPERIMENTAL

Mezclar 47 g de fenol, 60.5 g de bromuro de alilo, 70 g de carbonato de potasio y 75 ml de acetona. Colocar estas sustancias en un matraz con refrigerante de reflujo y calentar en baño de maría durante 5 horas. Después de un cierto tiempo de haber comenzado el reflujo observar la formación de un precipitado de bromuro de potasio, enfriar y agregar agua extraer con éter y lavar 2 veces con NaOH al 10%, secar la solución etérea con sulfato de magnesio anhidro. Después de extraer con éter el residuo dejar evaporar a temperatura ambiente.

Refluja el éter obtenido 5 horas, en el transcurso de ese tiempo tomar 5 muestras, a las que se le toma el índice de refracción y cuando alcanza 1.55 la transposición

se ha realizado totalmente.

Para purificar el o-alilfenol disolver en un volumen doble de NaOH al 20% y extraer con éter de petróleo 2 veces.

Acidificar la solución alcalina y extraer el o-alilfenol con éter. Secar el extracto etéreo con sulfato de magnesio y evaporar a temperatura ambiente el éter..

Datos Teóricos

Rendimiento Teórico 67.5g

Punto de Ebullición 220°C

Datos Experimentales

Producto obtenido 25 g

Porcentaje de Rendimiento 37%

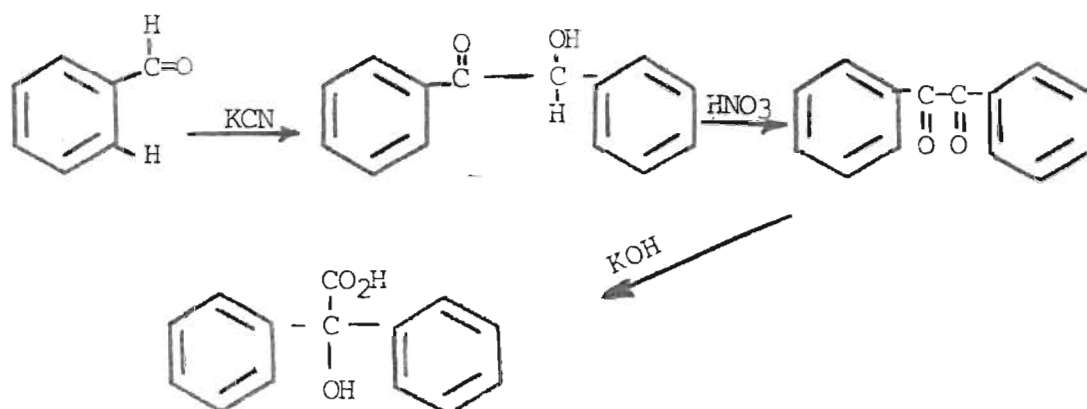
Punto de Ebullición 220°C

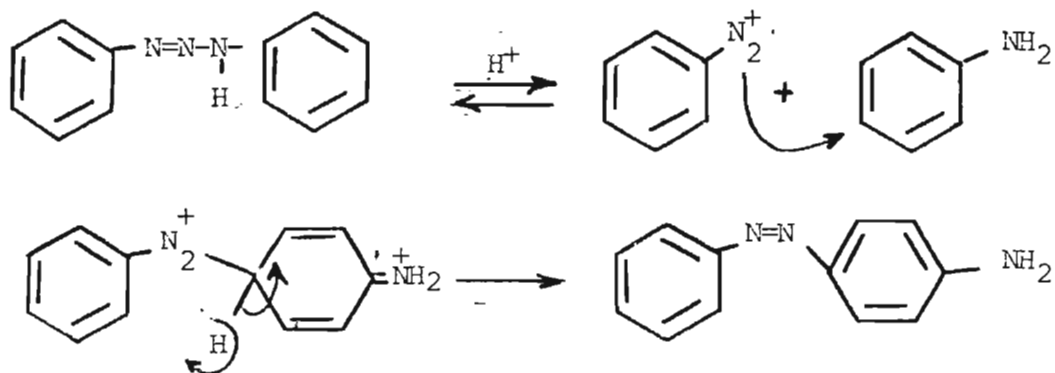
REORDENAMIENTO AROMÁTICO
SINTESIS DEL ACIDO BENCILICO

RESUMEN

Las α β - dicetonas en un medio básico, tienden a transformarse intramolecularmente para dar oxiácidos. Independientemente del tipo de sustituyentes de las cetonas se obtiene solamente una clase de ácidos. La reacción se inicia empleando el ión CN^- como nucleófilo, y tal como se observa en la etapa final se produce el reordenamiento de un anillo aromático, obteniéndose el producto orgánico deseado.

REACCION GENERAL





PARTE EXPERIMENTAL

En un beaker de 400 ml, disolver 10 ml de anilina en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 50 ml de agua, la solución se enfría entre 0 - 5°C añadiendo 75g de hielo y se diazota la mitad de la anilina por adición de 3.5g de nitrito sódico disuelto en 14 ml de agua, la solución se deja en reposo durante 15 minutos.

Agregar con agitación 10 ml de anilina con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado, la mezcla se enfría en hielo, hasta que se obtiene una masa espesa, luego diluir en 15 ml de éter y los cristales de clorhidrato de anilina se filtran y se lavan con 10 ml de éter y se secan bien. Agregar la sal de diazonio formada a la anilina, agitar y añadir 25 g de acetato de sodio en 100 ml de agua. Con la adición se forma un precipitado abundante, filtrar el diazoaminobenceno

formado, luego de recristalizar se tomó el punto de fusión, el cual fue de 98°C.

Agregar al diazoaminobenceno formado, 10 ml de anilina y - agitar bien dicha mezcla, calentar en un baño de agua a - ebullición por 30 minutos, para que se realice la transpo- sición. Enfriar el contenido hasta 40°C agregar 25 ml de ácido acético glacial, agitar bien y vertir sobre 200 ml - de agua fría para que precipite el aminoazobenceno.

Datos Teóricos

Rendimiento teórico 19.8g

Punto de fusión 127°C

Datos Experimentales

Producto obtenido 11 g

Porcentaje de Rendimiento 55%

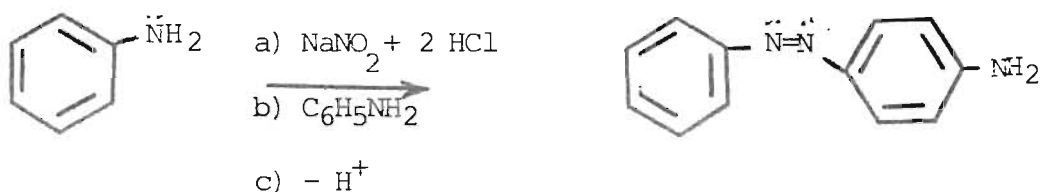
Punto de fusión. 120°C

REORDENAMIENTO AROMATICO
SINTESIS DEL AMINOAZOBENCENO

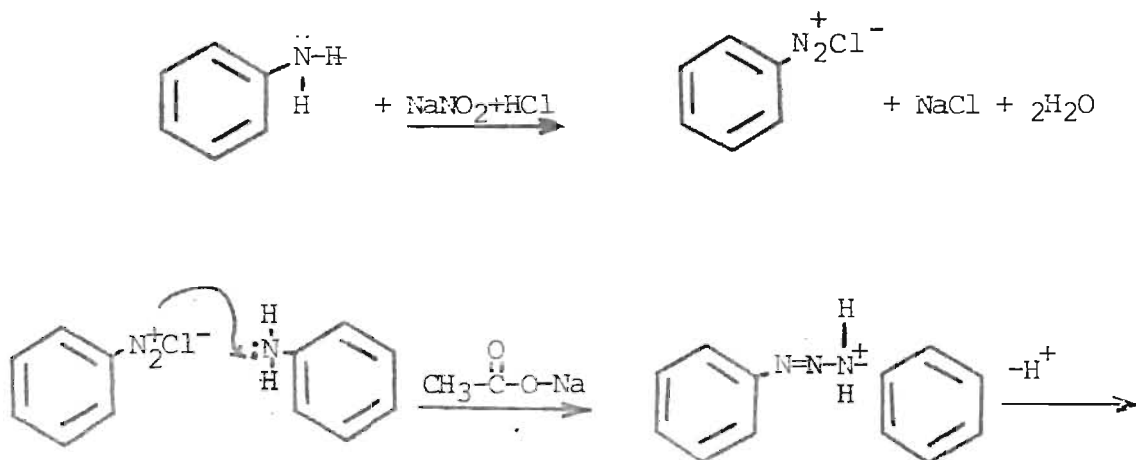
RESUMEN

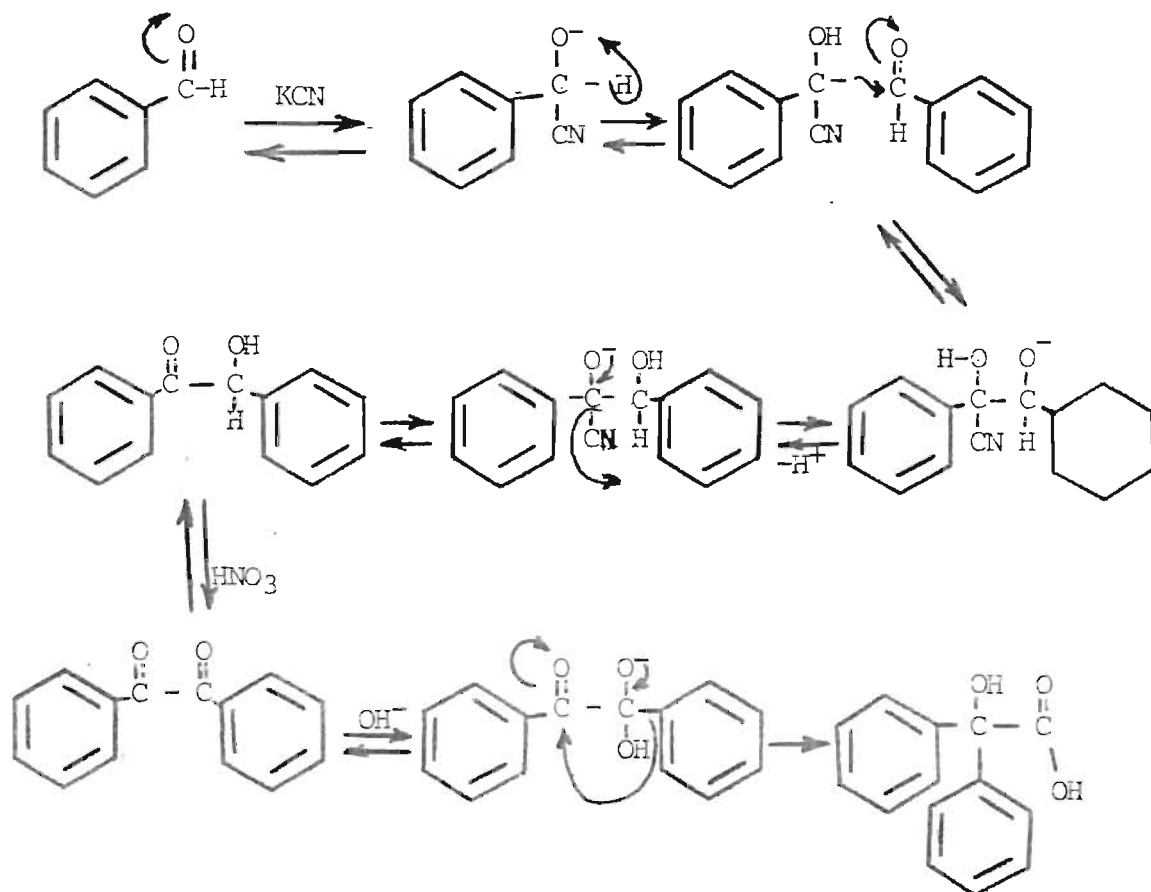
Esta reacción se lleva a cabo mediante una diazoación para luego proceder por una reacción de copulación. Se obtuvo como producto final el aminoazobenceno y para llegar a dicho producto se prepararon reactivos específicos. Como se observa, en la segunda etapa de la reacción se efectúa un reordenamiento.

REACCION GENERAL



MECANISMO



MECANISMOPARTE EXPERIMENTAL

Colocar en un matraz 5 ml de benzaldehído, destilado al vacío con 10 g decianuro de potasio y 20 ml de alcohol etílico. Reflujar 50 minutos. Dejar enfriar y filtrar los cristales de benzoina formados; lavarlos con 100 ml de agua helada, filtrar el precipitado amarillo, lavarlo con 50 ml -

de agua y recristalizar en alcohol caliente. Filtrar los cristales formados.

En un matraz, disolver 1 g de hidróxido de potasio en 2 ml de agua, añadir 2.5 de etanol y mezclarlos. Agregar 1 g de bencilo puro, la mezcla se pone negro azulado, reflujar la en baño de maría 10 a 15 minutos, vertir el contenido del matraz en una cápsula de porcelana y dejarlo reposar - varias horas. Recoger los cristales por succión, lavarlos con un poco de alcohol, de los alcoholes madres se puede - obtener una segunda cosecha dejándolos separar. Disolver la sal en 30 ml de agua y agregarles lentamente y con agi- tación 5 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El preci- pitado es cafe rojizo y pegajoso. Filtrar el precipitado, que debe de ser incoloro o ligeramente amarillo. Vertir - el filtrado agitando en una solución de 15 ml de HCl en - 100 ml de agua. Recoger el ácido bencílico formado, lavarlo en agua helada y dejarlo secar. Cristalizar 0.5 g en - 3 ml de benceno caliente, luego tomar el punto defusión.

Datos Teóricos

Datos Experimentales

Rendimiento teórico	11.12 g	Producto obtenido	4 g
Punto de fusión	150°C	Porcentaje de Rendimiento	35%
		Punto de fusión	150°C

A P E N D I C E

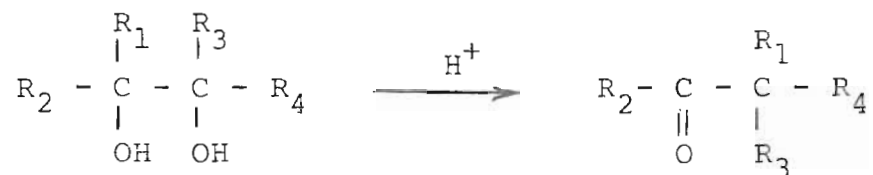
CLASIFICACION GENERAL DE LOS REORDENAMIENTOS
MOLECULARES

REORDENAMIENTOS MOLECULARES

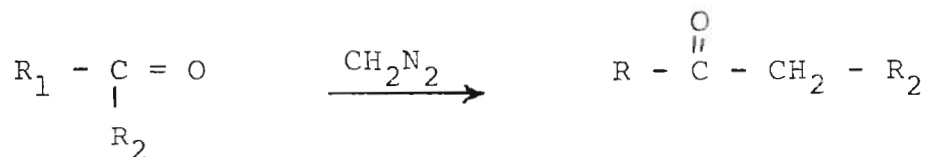
REORDENAMIENTOS HACIA ESPECIES DEFICIENTES DE ELECTRONES	REORDENAMIENTOS HACIA CARBONOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	REORDENAMIENTO DE PINACOL REORDENAMIENTO QUE HACE USO DE DIAZOMETANO REORDENAMIENTO DE WOLFF
	REORDENAMIENTOS HACIA NITROGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	REORDENAMIENTO DE HOFFMAN REORDENAMIENTO DE CURTIUS REORDENAMIENTO DE SCHMIDT REORDENAMIENTO DE LOSSEN REORDENAMIENTO DE BECKMAN
	REORDENAMIENTOS HACIA OXIGENOS DEFICIENTES DE ELECTRONES	REORDENAMIENTO DE BAEYER-VILLIGER REORDENAMIENTO DE DAKIN REORDENAMIENTO DE HIDROPEROXIDOS
REORDENAMIENTOS HACIA ESPECIES RICAS DE ELECTRONES	REORDENAMIENTOS HACIA CARBONOS RICOS DE ELECTRONES	REORDENAMIENTO DE FAVORSKII REORDENAMIENTO DE STEVENS REORDENAMIENTO DE WITTIG
REORDENAMIENTOS AROMATICOS	REORDENAMIENTOS INTERMOLECULARES	REORDENAMIENTO DE LA N-HALOANILIDA REORDENAMIENTO DE LA N-ARILHIDROXI LAMINA REORDENAMIENTO DE PRIES
	REORDENAMIENTOS INTRAMOLECULARES	REORDENAMIENTO DE FENIL NITROAMINAS REORDENAMIENTO DE HIDRAZOBENCENO REORDENAMIENTO DE CLAISSEN

CUADRO RESUMEN DE LAS REACCIONES GENERALES

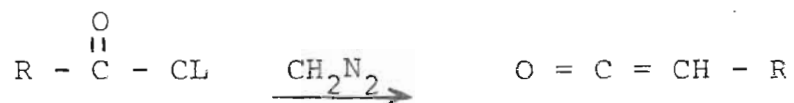
REORDENAMIENTO PINACOLICO



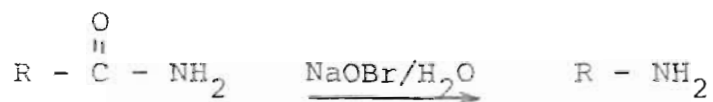
REORDENAMIENTO CON DIAZOMETANO



REORDENAMIENTO DE WOLFF



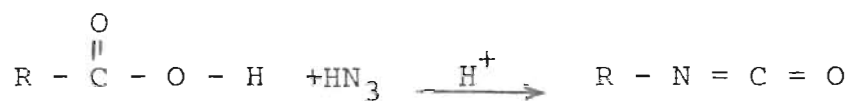
REORDENAMIENTO DE HOFMANN



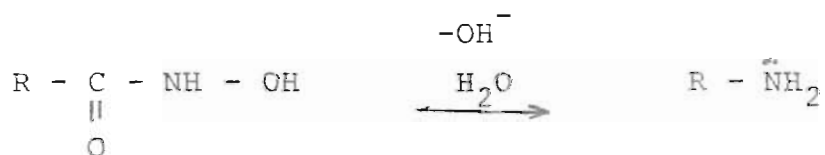
REORDENAMIENTO DE CURTIUS



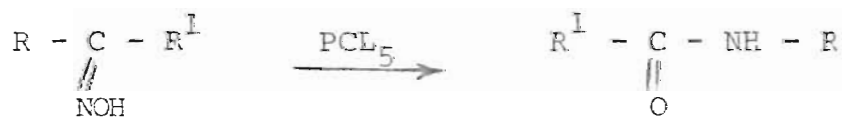
REORDENAMIENTO DE SCHMIDT



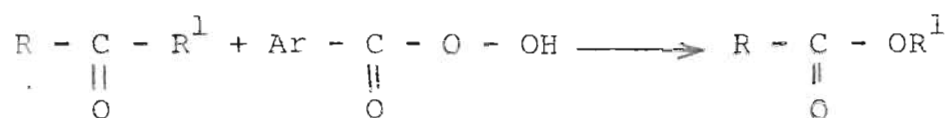
REORDENAMIENTO DE LOSSEN



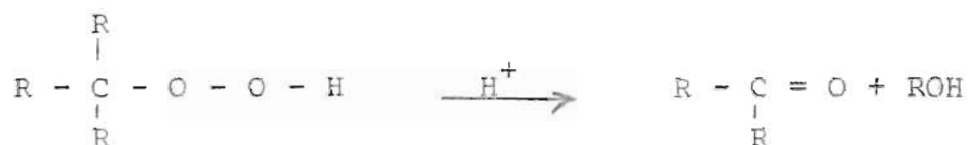
REORDENAMIENTO DE BECKMAN



REORDENAMIENTO DE BAEYER-VILLIGER



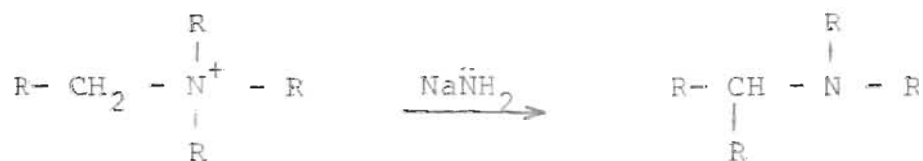
REORDENAMIENTO DE HIDROPEROXIDOS



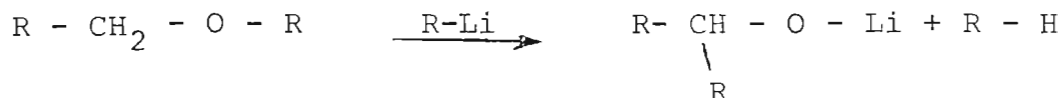
REACCION DE DAKIN



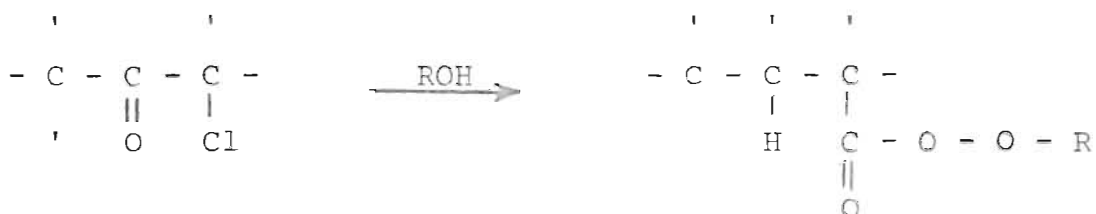
REORDENAMIENTO DE STEVENS



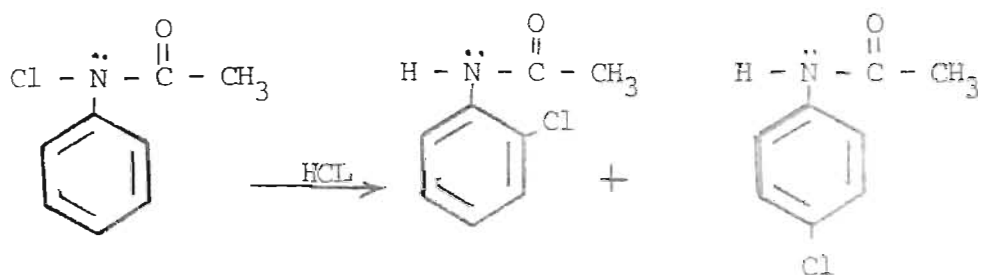
REORDENAMIENTO DE WITTIG



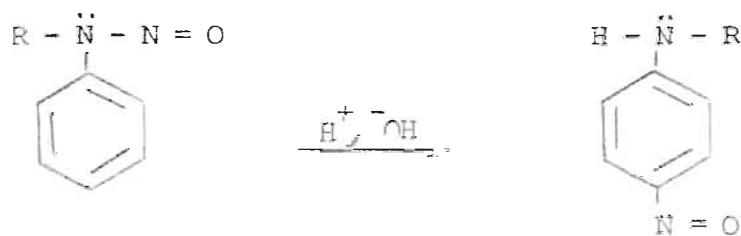
REORDENAMIENTO DE FAVORSKII

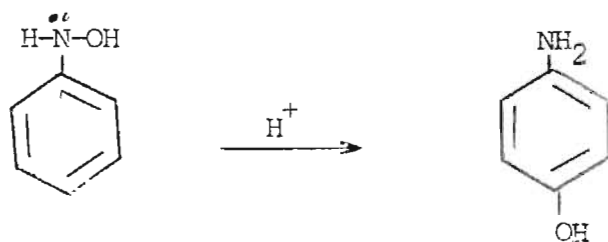


REORDENAMIENTO DE n-CLOROACETANILIDA

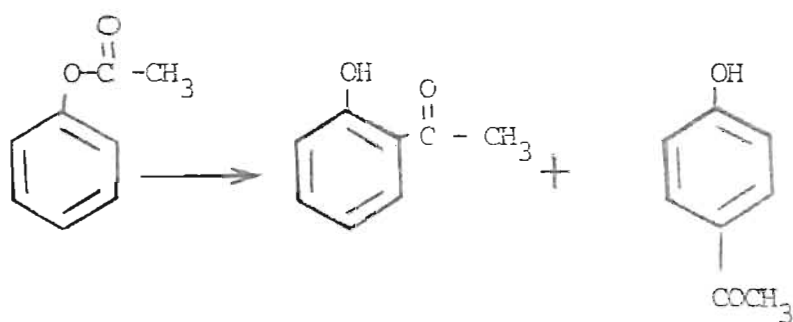


REORDENAMIENTO DE n-ALQUIL-n-NITROSOANILINA

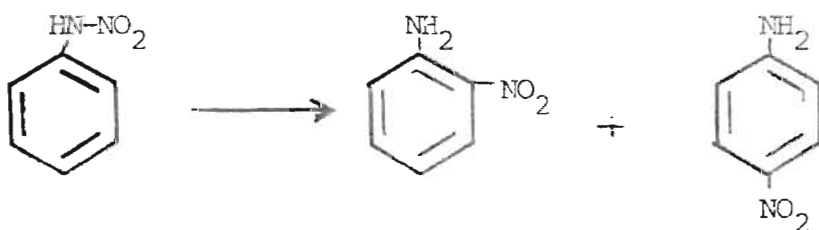


REORDENAMIENTO DE *n*-ARILHIDROXILAMINA

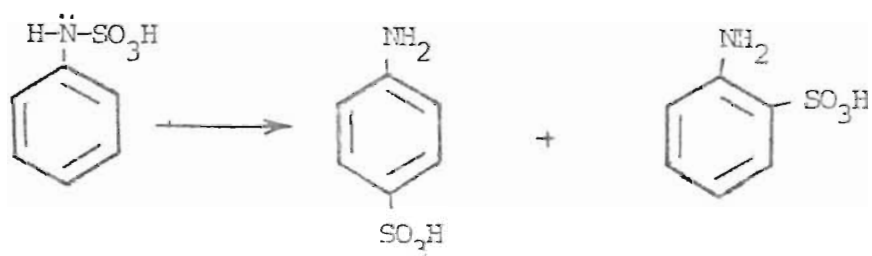
REORDENAMIENTO DE FRIES



REORDENAMIENTO DE FENILNITROAMINAS



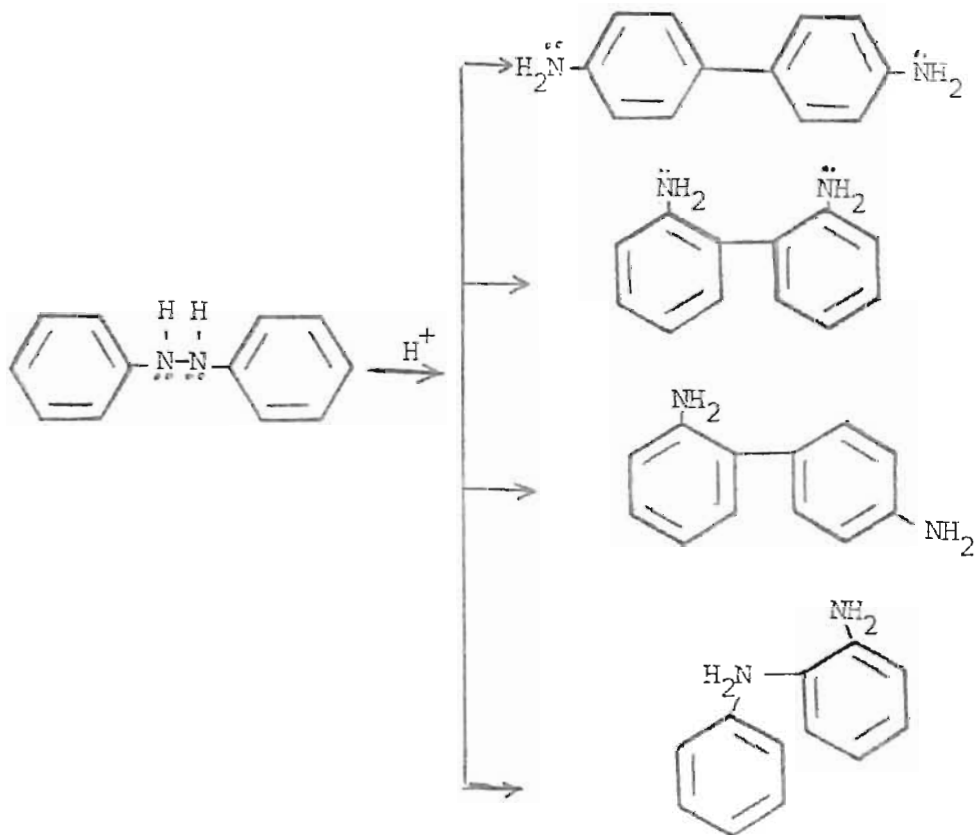
REORDENAMIENTO DEL ACIDO FENILSULFAMICO



REORDENAMIENTO DE CLAISSEN



REORDENAMIENTO DE HIDRAZOBENCENO



- HENDRICKSON. J.B., GRAM, D.J. y MAMMOND, G.S., "Organic - Chemistry", Mc Graw-Hill Book Company. 3a. Edition.
- HOUSE, H.O. "Reacciones Modernas de Síntesis Orgánicas". Editorial Reverté, S.A. España. 1971.
- LAIDER, K.J., "Cinética de Reacciones", Editorial Alhambra, España (1972).
- MARCH, J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure". Mc Graw-Hill (1968).
- MENGER, T.M., GOLD SMITH, D.J. y Handell L., "Química Orgánica", fondo Educativo Interamericano (1976).
- MORRISON, R.T. and BOYD, R.N., "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, S.A. (1976).
- PINE, S.H., HENDRICKSON, J.B y otros. "Química Orgánica". 2a. Edición en Español. Mc Graw-Hill Book Company. México. 1980.
- RICHARDS, J.H., CRAM, D.J.Y. HAMMOND, G.S. "Elementos de - Química Orgánica". Mc Graw-Hill Book Company . 1968.
- NORMAN, R.O.C., "Principles of Organic Synthesis". London 1968.
- SYKES, P., "Mecanismos de Reacción en Química Orgánica", Editorial Grijalbo, México, D.F. (1964).

SYKES, P., "Investigación de Mecanismos de Reacción en Química Orgánica", Editorial Reverté S.A., España (1975).

VOGEL, A., "Practical Organic Chemistry", Spott Iswoode, Ballan tyne and Co.Ltd. London. 1967.

WINGROVE, A.S; CARET, R.L, "Química Orgánica". Harper and Row, Publishers Inc., New York. 1981.