

**REACCION DE 3,3'-ETILEN-BIS(3,4-DIHIDRO-6-ALCOXICARBONIL-  
SUSTITUIDO-2H-1,3-BENZOXAZINAS) CON BOROHIDRURO DE SODIO**

**JAIRO ENRIQUE SALAZAR BARRIOS**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**AREA CURRICULAR DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUÍMICA**

**CONVENIO UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA-UNIVERSIDAD DEL  
ATLÁNTICO**

**BARRANQUILLA, 2010**

**REACCION DE 3,3'-ETILEN-BIS(3,4-DIHIDRO-6-ALCOXICARBONIL-  
SUSTITUIDO-2H-1,3-BENZOXAZINAS) CON BOROHIDRURO DE SODIO**

**JAIRO ENRIQUE SALAZAR BARRIOS**

CODIGO: 01198046

Trabajo de grado presentado para optar al título de

**MAGISTER EN CIENCIAS-QUÍMICA**

DIRECTOR

**JAIME RÍOS MOTTA, Dr. Sc.**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**AREA CURRICULAR DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUÍMICA**

**CONVENIO UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA-UNIVERSIDAD DEL  
ATLÁNTICO**

**BARRANQUILLA, 2010**

**REACCION DE 3,3'-ETILEN-BIS(3,4-DIHIDRO-6-ALCOXICARBONIL-SUSTITUIDO-2H-1,3-BENZOXAZINAS) CON BOROHIDRURO DE SODIO**

**REACTION OF 3,3'-ETHYLENE-BIS (3,4-DIHYDRO-6-ALKOXYCARBONYL-SUBSTITUTED-2H-1,3-BENZOXAZINE) WITH SODIUM BOROHYDRIDE**

**RESUMEN**

Una nueva serie de *N,N*-bis(5'-sustituidos-2'-hidroxibencil)-*N,N*'-dimetiletildiaminas (**6a-d**), también llamados *N,N*-dimetiltetrahidrosalenos, sustancias que en principio deben actuar como ligandos multidentados en Química de Coordinación, fueron obtenidos con muy buenos rendimientos.

Los ligandos se prepararon por la reducción de 3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-alcoxisustituido-2H-1,3-benzoxazina) (**4a-d**) con borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>). Los productos de la reacción fueron purificados y posteriormente caracterizados por IR, RMN y análisis elemental. Los resultados indicaron, que el grupo alcoxycarbonil no sufrió ninguna transformación química durante la reducción, corroborando la alta quimioselectividad del agente reductor usado.

**ABSTRACT**

A new series of *N,N*'-bis(2'-hydroxy-5'-substituted-benzyl)-*N,N*'-dimethylethane-1,2-diamines (**6a-d**), also called (*N,N*'-dimethyltetrahydrosalen), substances which are supposed to act as multidentate ligands in coordination chemistry, were obtained with good yields.

The ligands were prepared by reduction of 3,3'-ethylene-bis (3,4-dihydro-6-alcoxisustituido-2H-1,3-benzoxazine) (**4a-d**) with sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>). The reaction products were purified, and characterized by IR, NMR and elemental analysis. Results indicated that the alkoxy carbonyl group suffered no chemical

change during reduction, confirming the high chemoselectivity of the reducing agent used.

**Palabras claves:** Salanos, Tetrahidrosalanos, Ligandos tetradentados, bisbenzoxazinas

**Key words:** Salan, tetrahydrosalen, tetradentate ligands, bisbenzoxazine.

---

DIRECTOR

Jairo Enrique Salazar Barrios. (1978)

## **DEDICATORIA**

**A mi esposa Kimberly y a la pequeña Josselyn**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por permitirme la oportunidad de alcanzar este anhelado sueño

A mi esposa Kimberly por su paciencia, apoyo, consejos en todo el transcurso del proceso.

A la Universidad del Atlántico y a la Universidad Nacional de Colombia por permitirnos desarrollar estudios de postgrado.

A los profesores Jaime Rios motta, Augusto Rivera Umaña, Jesus valencia y Dency pacheco, por sus orientaciones, consejos, enseñanzas e inagotable paciencia.

A los miembros del grupo de compuestos heterocíclicos de la Universidad Nacional de Colombia, especialmente a John Sadat y Diego Quiroga.

A mis amigos y compañeros de maestría, especialmente a Jicli Rojas y Felix Mendoza por todo el apoyo brindado.

A mis tios Mercedes y Adalberto por su apoyo y respaldo.

A mis pastores Audry y Eduardo por sus oraciones y apoyo constante.

## TABLA DE CONTENIDO

**RESUMEN GRÁFICO**

**RESUMEN**

**2. MARCO TEÓRICO**

**3. TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS**

- a. Espectroscopia de infrarrojo
- b. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
- c. Punto de fusión
- d. Cromatografía en capa delgada
- e. Análisis elemental

**4. PARTE EXPERIMENTAL**

**4.1 Síntesis de 3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-alcoxicarbonil-sustituido-2H-1,3-benzoxazina)**

**4.2 Reacción de 3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-alcoxicarbonil-sustituido-2H-1,3-benzoxazina) con borohidruro de sodio (6a-d)**

**5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

**6. CONCLUSIONES**

**7. BIBLIOGRAFÍA**

**8. ANEXOS**

## LISTA DE ESQUEMAS

**Esquema 1.** Obtención de 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-R-2*H*-1,3-benzoxazina)

**Esquema 2.** Obtención de 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-R-2*H*-1,3-benzoxazina) (**BISBOAs**) a partir de la reacción de 1,3-bis[2'-hidroxi-5'(sustituido)encil]-imidazolidinas (**BISBIAs**) con formaldehído.

**Esquema 3.** Reacción de Mannich.

**Esquema 4.** Producto de la aminometilación de 3,8-dimetil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina con *o*-cresol

**Esquema 5.** Reducción de BISBOAs.

**Esquema 6.** Trayectorias de reacción en la ruptura del metileno hemiaminalico

**Esquema 7.** Mecanismo de reacción de la reducción de 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-alcóxicarbonil-2*H*-1,3-benzoxazinas) (**4a-d**) con borohidruro de sodio

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Estructuras de 3,4 dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina (**1**), 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-*R*-2*H*-1,3-benzoxazina) (**2**)

**Figura 2.** Estructura de 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-*R*-2*H*-1,3-benzoxazinas (**4a-d**)

**Figura 3.** Estructura de *N,N'*-disalicilideno-1,2-diaminoetano (**7**), *N,N'*-bis(2-hidroxibencil)-1,2-diaminoetano (**8a**), *N,N'*-bis(2-hidroxibencil)*N,N'*-dimetiletilendiamina (**8b**).

## LISTA DE TABLAS

**TABLA 1.** Porcentaje de rendimiento de los productos **6a-d**

## LISTA DE ANEXOS

**ANEXO 1** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**).

**ANEXO 2** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**).

**ANEXO 3** Espectro de correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**).

**ANEXO 4** Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**).

**ANEXO 5** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).

**ANEXO 6** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).

**ANEXO 7** Espectro correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).

**ANEXO 8** Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).

**ANEXO 9** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).

**ANEXO 10** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).

**ANEXO 11** Espectro de correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).

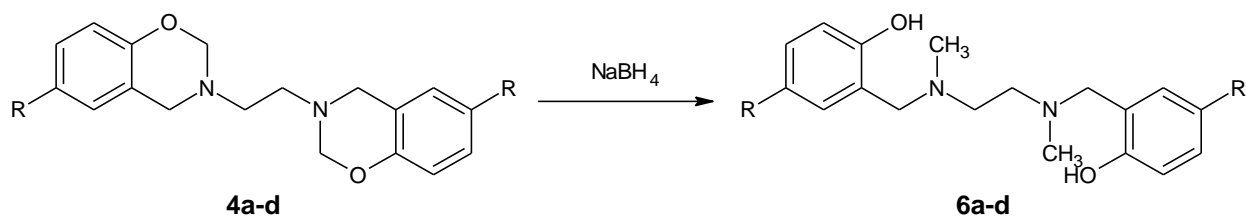
**ANEXO 12** Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).

**ANEXO 13** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-butoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6d**).

**ANEXO 14** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-butoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6d**).

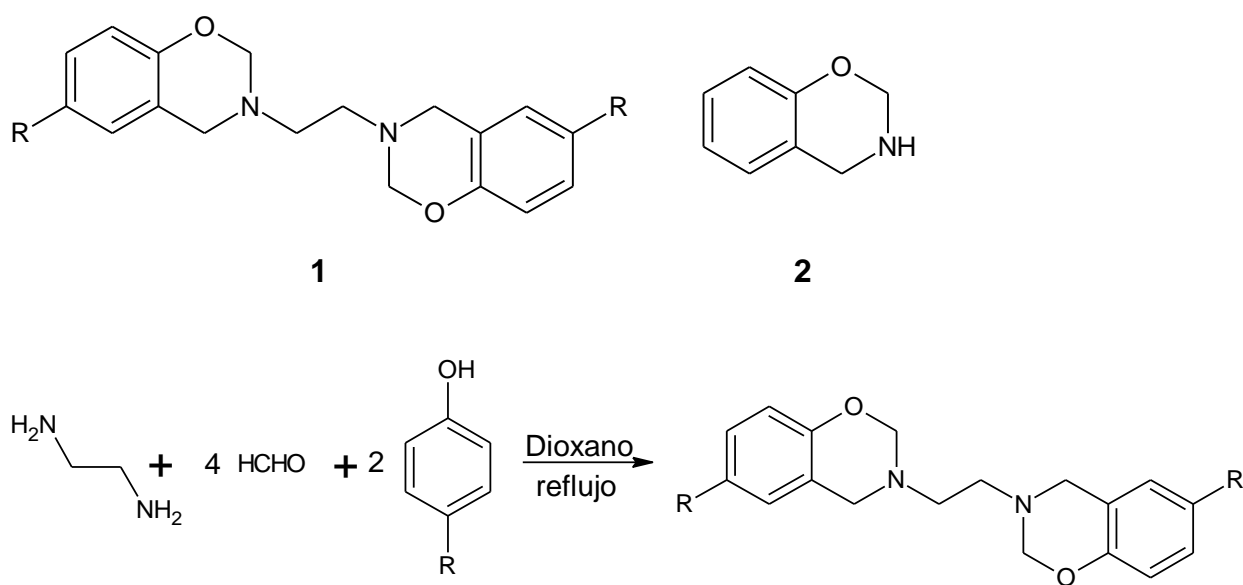
## RESUMEN GRAFICO

COMPUESTO	R	PRODUCTO
4a	-COOMe	6a
4b	-COOEt	6b
4c	-COOPr	6c
4d	-COOBut	6d

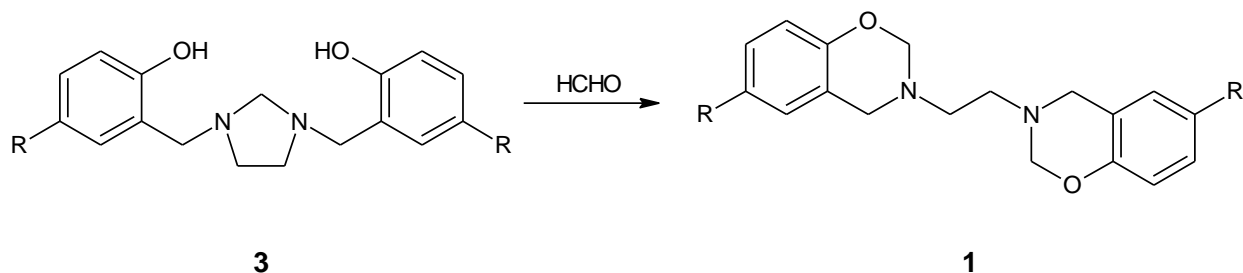


## 1. MARCO TEÓRICO

En el grupo de investigación de Síntesis de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad Nacional de Colombia, uno de los sistemas heterocíclicos estudiados han sido las 1,3 bisbenzoxazinas (BISBOAs) (**1**),<sup>1</sup> las cuales son sintetizadas por varios métodos, entre ellos por el método general establecido por Burke,<sup>2-4</sup> el cual consiste básicamente en la condensación de un fenol, formaldehído y una amina, en una relación molar 1:2:1, obteniendo como producto principal estructuras tipo 3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina (**2**). Posteriormente Rivera *et. al.*,<sup>5,6</sup> realizaron la síntesis de 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-R-2*H*-1,3-benzoxazina) (**1**), por condensación de un fenol *p*-sustituido, formaldehído y una amina en proporciones molares 2:4:1. (**Esquema 1**)

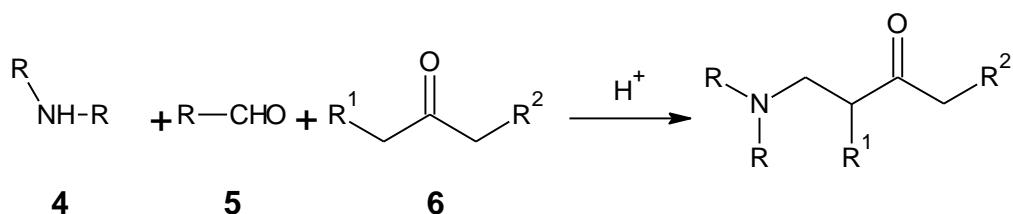


Otro método utilizado por el grupo de investigación para la obtención de BISBOAs, es a partir de la reacción entre 1,3-bis[2'-hidroxi-5'(sustituido)bencil]imidazolidinas (**3**), y formaldehído (**Esquema 2**).<sup>7</sup>



**Esquema 2.** Obtención de BISBOAs a partir de la reacción de 1,3-bis[2'-hidroxi-5'(sustituido)bencil]imidazolidinas (BISBIAs) y formaldehído.

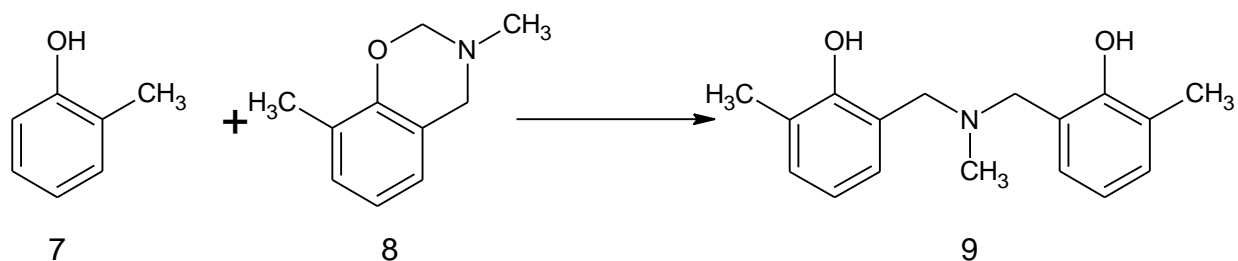
Aunque no se lleva a cabo en un medio fuertemente ácido,<sup>8</sup> estas reacciones entre las BISBIAs (**3**) y formaldehído son consideradas reacciones de condensación tipo Mannich.<sup>7</sup> A diferencia de la reacción típica de Mannich, la cual consiste en la condensación de amoníaco, aminas primarias o secundarias (**4**) (en forma de clorhidrato), un aldehído (**5**) (usualmente formaldehído) y un compuesto que contenga hidrógenos activos (**6**) (**Esquema 3**), las reacciones tipo Mannich varían alguno de los componentes. En el caso específico, la BISBIA actúa como un reactivo de Mannich preformado, actuando como base y la especie con hidrógenos activos (el fenol), al igual otra de las reacciones tipo Mannich usadas en el grupo de investigación se usan aminaes tipo caja (como reactivos de Mannich preformados) y fenoles en reemplazo del compuesto con hidrógenos activos, los productos de estas condensaciones son conocidos como “bases tipo Mannich”.<sup>9</sup>



**Esquema 3.** Reacción de Mannich.

Actualmente las benzoxazinas (**1**), son objeto de estudio en el campo de materiales poliméricos, donde se está desarrollando un nuevo tipo de resinas fenólicas. El proceso consiste en poner las benzoxazinas bajo la acción de altas temperaturas o de catalizadores, dando lugar a polibenzoxazinas mediante un proceso de apertura

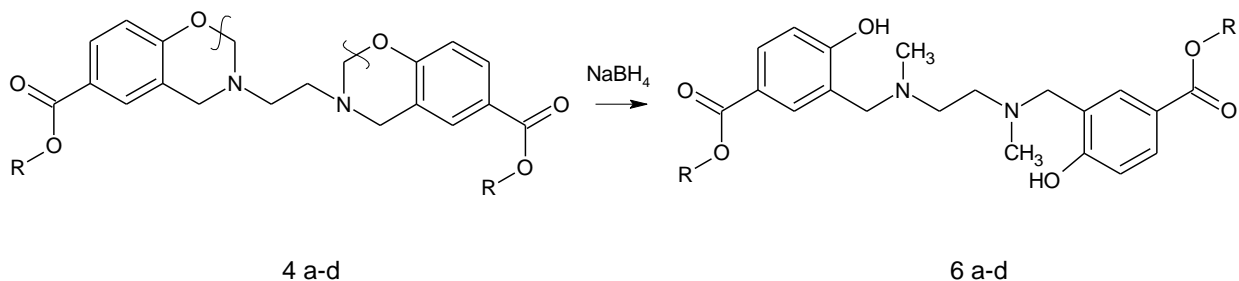
de anillo,<sup>10</sup> de esta manera se abre un campo de investigación en síntesis orgánica, debido a que la apertura del anillo puede lograrse por métodos químicos, por ejemplo Burke y colaboradores,<sup>11</sup> cuando realizaron condensaciones de *o*-cresol (**7**) con benzoxazinas (**8**), lograron la apertura del anillo. (**Esquema 4**).



**Esquema 4.** Producto de la aminometilación de 3,8-dimetil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina con *o*-cresol

De esta manera el anillo oxazínico genera posibilidades de síntesis, toda vez que el fragmento OCH<sub>2</sub>N es un sitio potencialmente electrofílico, por cuanto el metileno está enlazado a dos grupos electroattractores. Ahora bien, compuestos como las 3,3'-etilén-bis(3,4-dihidro-6-R-2*H*-1,3-benzoxazinas), ofrecen mayor interés, debido a que existen dos sistemas oxazínicos que en principio ambos deben reaccionar (**1**).

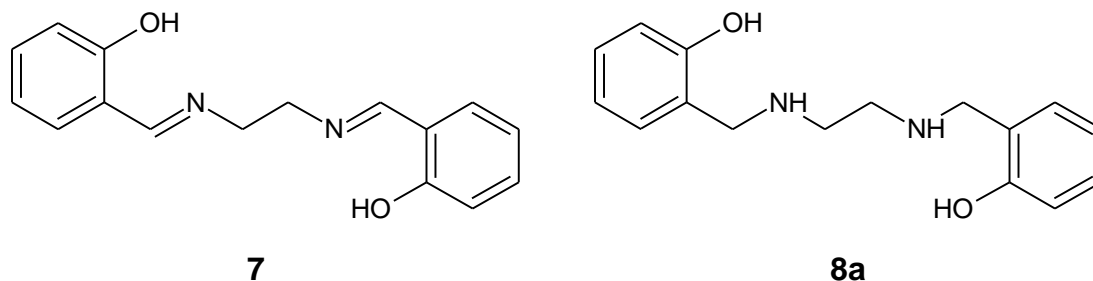
Así en este trabajo, se abordó el estudio de la ruptura del anillo benzoxazínico de una serie de BISBOAs (**4a-d**) mediante reducción con borohidruro de sodio, obteniendo así una nueva serie de *N,N*-bis(5'-sustituidos-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiaminas (*N,N*-dimetiltetrahidrosalenos) (**6a-d**). Aunque el borohidruro de sodio es utilizado principalmente para reducir aldehídos, cetonas, iminas, oximas, enaminas, sales de iminio y otros compuestos heterocíclicos nitrogenados,<sup>12</sup> sin embargo hay estudios que demuestran que utilizando un catalizador especial, el borohidruro de sodio puede llegar a reducir compuestos como ácidos carboxílicos y derivados de estos.<sup>13</sup> De ahí que es de esperarse una reacción competitiva. Los resultados obtenidos demostraron que la velocidad de reducción del anillo oxazínico fue más rápida que la del grupo carboxilo.

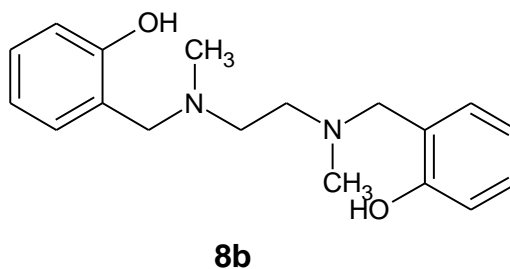


### Esquema 5. Reducción de BISBOAs.

Moléculas de este tipo (**6a-d**) son de interés químico ya que pueden actuar como ligandos multidentados, los cuales pueden ser usados en el acomplejamiento de metales para la formación de compuestos organometálicos,<sup>14-16</sup> transfiriendo la asimetría del catalizador al sustrato.<sup>17</sup>

Estos compuestos han tenido una historia extensa y continua en la química de metales de transición.<sup>18,19</sup> Una característica fundamental es que los ligandos salanos (*N,N'*-disalicilideno-1,2-etilendiamina) (**7**), al presentarse un proceso de hidrogenación sobre el enlace imino del saleno, produce un nuevo ligando tetradentado, que generalmente se conocen como tetrahidrosalenos[*N,N'*-bis(2-hidroxibencil)-1,2-etilendiamina] (**8a-b**).<sup>20</sup> Estos compuestos (**7**) y (**8a-b**) contienen cuatro sitios de unión con un elemento electropositivo, y por lo tanto son ideales para enlazar varios metales.<sup>21</sup> Los tetrahidrosalenos están íntimamente involucrados con un numero de coordinación de metales complejos.<sup>22</sup>





**FIGURA 3.** Estructura de *N,N'*-disalicilideno-1,2-diaminoetano (**7**), *N,N'*-bis(2-hidroxibencil)-1,2-diaminoetano (**8a**), *N,N'*-bis(2-hidroxibencil)*N,N'*-dimetiletilendiamina (**8b**).

Muchos de ellos han sido estudiados recientemente en la catálisis de polimerización.<sup>18,19,23</sup> El interés en este tipo de compuesto radica en la manipulación de las propiedades por el cambio de las unidades de enlace entre dos átomos de nitrógeno, los sustituyentes en el grupo amino o los patrones de sustitución en los fenoles, lo cual ha estimulado a la investigación en el desarrollo de procedimientos de síntesis para obtener una variedad de estos compuestos.<sup>24-30</sup>

## **2. TECNICAS GENERALES UTILIZADAS**

### **a. Espectroscopia de infrarrojo**

Todos los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER Paragon 1750 FT-IR. Las sustancias sólidas se prepararon al 1% en micropastillas de KBr.

### **b. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear**

Todos los espectros de RMN fueron tomados en un espectrómetro BRUKER AMX Avance operado a 400,130 MHz para hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) y a 100,634 MHz para carbono ( $^{13}\text{C}$ ). Se empleó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS como referencia interna.

### **c. Punto de fusión**

Los puntos de fusión (sin corregir) se determinaron en un aparato de punto de fusión Electrothermal 9100.

### **d. Cromatografía en capa delgada**

Como fase estacionaria se empleó silicagel 60  $F_{254}$  de marca Merk en cromatoplasmas TLC de 0,25 mm de espesor y diámetro de partícula de 10  $\mu\text{m}$ . Los eluyentes utilizados fueron mezclas variables de benceno: acetato de etilo, y se especifican particularmente en la parte experimental. El revelado se realizó con vapores de yodo.

### **e. Análisis elemental**

Los análisis elementales (C, H, N) se determinaron en un analizador Carlo-Erba modelo 1106.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 General

3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-sustituido-2*H*-1,3-benzoxazinas) (**4b-d**) fueron suministradas por el Laboratorio de Síntesis de Compuestos Heterocíclicos. 3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-metoxicarbonil-2*H*-1,3-benzoxazinas) (**4a**) fue preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.<sup>5,6</sup> Los productos obtenidos (**4a-d**) fueron utilizadas sin purificación adicional.

#### 3.2. Síntesis de 3,3'-etilen-bis(3,4-dihidro-6-metoxicarbonil-2*H*-1,3-benzoxazina) (**4a**)

p.f. 152.2 °C. RMN<sup>1</sup>H δ(ppm): 2.96 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O), 4.06 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 4.97 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.77 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 7.69 (d, 2H, *J* = 2.0 Hz, Ar-H), 7.83 (dd, 2H, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.0 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C RMN δ (ppm): 49.6, 50.2, 51.8, 83.3, 116.4, 119.4, 122.8, 129.6, 129.7, 158.2, 162.2.

#### 3.3. Procedimiento general para la reducción de las BISBOAs

A una solución de 3,3'-etilen-bis-[3,4-dihidro-6-(alcoxicarbonilsustituido)-2*H*-1,3-benzoxazinas] (**4a-d**) (0,42 mmol) en etanol (5 mL) a 25 °C, se adicionó lentamente y con agitación un exceso de borohidruro de sodio (1,5 mmol), bajo la misma temperatura y en agitación, se siguió la reacción por cromatografía en capa delgada (CCD) hasta la máxima conversión de los reactivos. Luego se adicionó una solución de cloruro de amonio 1M, hasta pH neutro, luego se adicionó agua (5 mL), y se realizó una extracción líquido-líquido con cloroformo (3x5 mL). A la fase orgánica se le realizaron lavados con agua (3x10 mL), y se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro.

Posteriormente se evaporó el disolvente a sequedad y el sólido resultante se recristalizó en etanol.

Así se obtuvieron:

***N,N'*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiamina (6a).**

Sólido blanco, rendimiento: 36%, p.f. 157–159 °C. IR: 3433  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 2848  $\text{cm}^{-1}$  (N-CH<sub>3</sub>), 1704  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN-<sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm): 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N), 2.68 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.75 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 3.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O), 6.85 (d,  $J = 8.50$  Hz, 2H, H-3), 7.70 (d,  $J = 1.48$  Hz, 2H, H-6), 7.88 (dd,  $J = 8.47$  Hz,  $J = 1.94$  Hz, 2H, H-4). RMN-<sup>13</sup>C  $\delta$  (ppm): 41.6 (CH<sub>3</sub>-N), 51.8 (CH<sub>3</sub>-O), 53.8 (CH<sub>2</sub>-N), 61.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 116.2 (C3), 121.0 (C1), 121.2 (C5), 130.5 (C4), 131.1 (C6), 162.4 (C2), 166.9 (C=O). Análisis elemental calculado para C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C 63.45%, H 6.78%, N 6.73%; encontrado; C 63.37%, H 6.54%, N 6.63%.

***N,N'*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiamina (6b)**

Sólido blanco, rendimiento: 66%, p.f. 113-115 °C. IR: 3449  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 2849  $\text{cm}^{-1}$  (N-CH<sub>3</sub>), 1703  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN-<sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm): 1.39 (t,  $J = 8.00$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2.31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N), 2.70 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.77 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 4.34 (q,  $J = 8.00$  Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 6.87 (d,  $J = 8.00$  Hz, 2H, H-3), 7.72 (d,  $J = 2.00$  Hz, 2H, H-6), 7.91 (dd,  $J = 8.00$  Hz,  $J = 2.00$  Hz, 2H, H-4). RMN-<sup>13</sup>C  $\delta$  (ppm): 13.6 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 41.6 (CH<sub>3</sub>-N), 53.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 60.6 (CH<sub>2</sub>-N), 61.5 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 116.1 (C3), 121.1 (C1), 121.4 (C5), 130.4 (C4), 131.0 (C6), 162.2 (C2), 166.4 (C=O). Análisis elemental calculado para C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C 64.85%, H 7.26%, N 6.30%; encontrado; C 64.72%, H 7.15%, N 6.08%.

***N,N'*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiamina (6c)**

Sólido blanco, rendimiento: 70%, p.f. 123–125 °C. IR: 3450  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 2844  $\text{cm}^{-1}$  (N-CH<sub>3</sub>), 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN-<sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm): 1.02 (t,  $J = 7.42$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.77 (m,  $J = 7.5$  Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N), 2.69 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.76 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 4.23 (t,  $J = 6.66$  Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 6.85 (d,  $J = 8.50$  Hz, 2H, H-3), 7.71 (d,  $J = 1.48$  Hz, 2H, H-6), 7.90 (dd,  $J = 8.49$  Hz,

$J = 2.02$  Hz, 2H, H-4). RMN- $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 10.5 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 22.2 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 41.6 ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 53.8 ( $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 66.2 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 116.1 (C3), 121.0 (C1), 121.5 (C5), 130.4 (C4), 131.1 (C6), 162.3 (C2), 166.5 (C=O). Cálculo de análisis elemental para  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ : C 66.08%, H 7.68%, N 5.93%; encontrado; C 65.89%, H 7.54%, N 5.78%.

***N,N*-bis(5'-butoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (6d)**

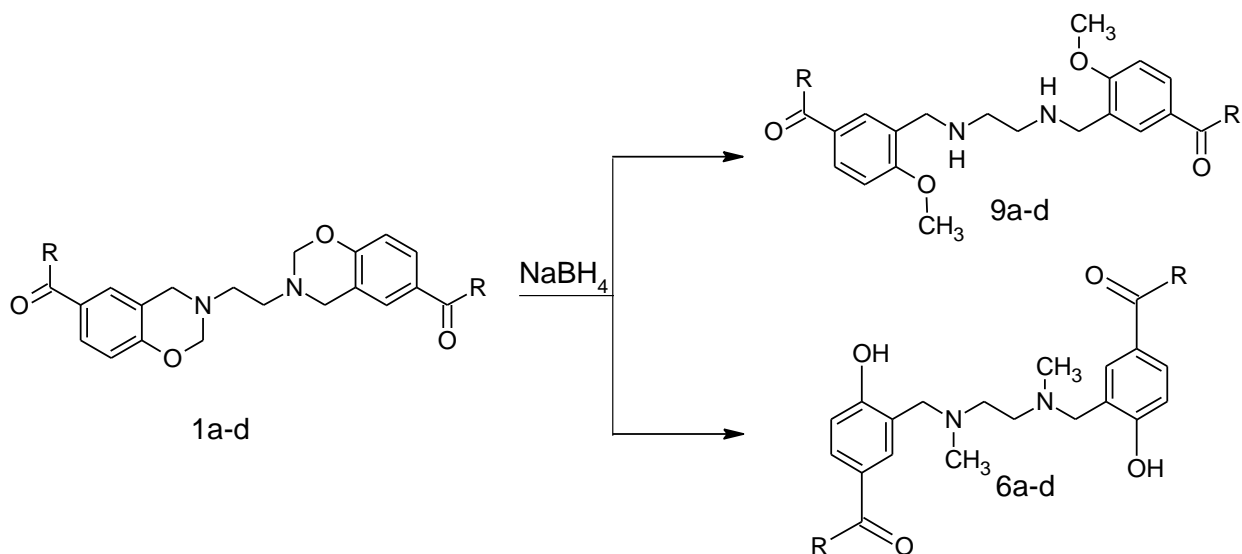
Sólido blanco, rendimiento: 68%, p.f. 117–119 °C. IR: 3449  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 2850  $\text{cm}^{-1}$  (N- $\text{CH}_3$ ), 1704  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). RMN- $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 0.97 (t,  $J = 7.38$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1.73 (q,  $J = 6.73$  Hz, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 2.68 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.76 (s, 4H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ ), 4.28 (t,  $J = 6.61$  Hz, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 6.85 (d,  $J = 8.50$  Hz, 2H, H-3), 7.70 (d,  $J = 1.48$  Hz, 2H, H-6), 7.89 (dd,  $J = 8.49$ ,  $J = 2.02$  Hz, 2H, H-4). RMN- $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 19.3 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 30.9 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 41.6 ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 53.8 ( $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 64.5 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 116.1 (C3), 121.1 (C1), 121.5 (C5), 130.4 (C4), 131.1 (C6), 162.3 (C2), 166.5 (C=O). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ : C 67.18%, H 8.05%, N 5.60%; encontrado; C 67.02%, H 7.94%, N 5.43%.

#### 4. DISCUSION DE RESULTADOS

Buscando profundizar en el conocimiento de la reactividad del anillo oxazínico en las BISBOAs (**1**), en este trabajo se planteó la reacción de una serie de estos sistemas heterocíclicos con  $\text{NaBH}_4$ . Dichos compuestos, además del anillo oxazínico poseen como característica estructural especial, una función éster, cuya presencia buscaba estudiar la selectividad del reductor empleado frente al anillo oxazínico.

La estructura de los compuestos obtenidos en cada una de las reacciones efectuadas se estableció con base en sus constantes físicas, análisis elemental y con los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ . De acuerdo con el conocimiento que ha logrado acumular el grupo de investigación, se sabe que los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de las BISBOAs (**1**) presentan señales características alrededor de 3.0, 4.0 y 5.0 ppm, cuyas integrales están en la relación 1:1:1 correspondientes a los hidrógenos etilénicos, bencílicos y hemiaminánicos. En cuanto a los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ , las señales características que corresponden a los carbonos etilénicos, bencílicos y hemiaminánicos, aparecen alrededor de 50, 51 y 83 ppm, respectivamente.<sup>7</sup>

Dado que la función éster se espera que no reaccione con el reductor empleado, se presume que el sitio reactivo fuera el metileno hemiaminánico, de tal forma que se podrían esperar dos trayectorias de reacción, como se muestra en el siguiente esquema (**Esquema 6**). Es decir el metileno se convertirá en un metilo que quedaría enlazado, ya sea al oxígeno (**9a-d**) o al nitrógeno (**6a-d**).



**Esquema 6.** Posibles trayectorias de reacción en la ruptura del metileno hemiaminalico

Con el fin de tener una propuesta definida sobre la trayectoria de reacción (**Esquema 6**), y tomando en cuenta los trabajos previos que involucran la reducción de naftol-1,3-oxazina y 1,3-benzoxazina,<sup>31</sup> se propuso que la reacción entre los compuestos (**4a-d**) y borohidruro de sodio daría tetrahidrosalenos (**6a-d**).

Teniendo en cuenta la información anterior se realizó un análisis preliminar de los reactivos de partida y de los productos obtenidos por FT-IR. Las BISBOAs (**4a-d**), presentan picos de absorción característicos del fragmento O-CH<sub>2</sub>-N y del grupo metileno de la estructura del anillo benzoxazinico a 1226 cm<sup>-1</sup> y 1035 cm<sup>-1</sup>, estas señales desaparecen en los espectros FT-IR de los productos de la reacción de reducción (**6a-d**), iniciando a ser evidente la presencia de una nueva señal con una frecuencia centrada en 3400 cm<sup>-1</sup>, que de acuerdo a la frecuencia y a su aspecto se podría atribuir al estiramiento del enlace O-H, lo que indicaría que la ruptura ocurrió regioselectivamente hacia la formación de N-Me y no O-Me. Los espectros de (RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C), corroboraron esta hipótesis y permitieron establecer inequívocamente la estructura de los compuestos obtenidos.

Para todos los productos de reducción (**6a-d**), en la región alifática del espectro RMN-<sup>1</sup>H se observaron tres señales (alrededor de 2.5, 3.0 y 4.0 ppm). La señal cercana a 2.5 ppm, y que integra para 6 hidrógenos, fue asignada al metilo unido al

nitrógeno ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ), corroborando la ruptura selectiva, toda vez que si se hubiera obtenido el  $\text{O-Me}$ , esta señal estaría desplazada a campo más bajo y estaría cercana a 3.7 ppm.<sup>6</sup> La señal centrada a 3.0 ppm, y que integra para 4 hidrógenos fue asignada a los hidrógenos del fragmento etilénico ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ) y la señal alrededor de 4 ppm, que integra para 4 hidrógenos, fue asignada a los hidrógenos bencílicos ( $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ ). La asignación de estas señales se llevó a cabo no sólo por los resultados de las técnicas espectroscópicas mencionadas, sino también con base a los resultados de las técnicas de correlación COSY, HMQC y HMBC. Realizando una comparación con los productos de partida, se puede observar que la señal alrededor de 5 ppm asignada a los hidrógenos hemiaminánicos ( $\text{O-CH}_2\text{-N}$ ) en las BISBOAs (**1**), y que integran para 4 hidrógenos, desaparece en los productos de reducción, y aparece una nueva señal a campo más alto, que integra para 6 hidrógenos (señal centrada en 2.5 ppm). Con esta información se confirmó plenamente la ruptura en el metileno hemiaminánico.

El grupo de señales aromáticas de los productos de la reducción de las BISBOAs (**6a-d**) no presenta grandes diferencias en los desplazamientos químicos, y en los sistemas de acoplamiento de las señales de RMN-<sup>1</sup>H y de RMN-<sup>13</sup>C, observadas en las BISBOAs (**4a-b**). El anillo aromático es trisustituido, por lo que a nivel protónico, se observan 3 señales, originando un patrón de acoplamiento AMX, en cada uno de los productos obtenidos (**6a-d**). Por lo tanto aparecen tres señales bien definidas, y se utilizó el valor de las constantes de acoplamiento ( $J$ ) para su asignación.

La primera señal aromática a campo alto aparece a 6,85 ppm (doblete,  $J \approx 8.0$  Hz), asignada a los hidrógenos del C-3, debido a su constante de acoplamiento ( $J$ ) en orto con los hidrógenos del C-4, estos hidrógenos son los más protegidos, producto del efecto electrodonor del grupo hidroxilo, siendo este más evidente hacia las posiciones *orto* y *para* al OH. La segunda señal aparece a 7,70 ppm, y es asignada a los hidrógenos del C-6 (doblete,  $J = 2.0$  Hz), asignación que se hace evidente debido al acoplamiento *meta* con los hidrógenos del C-4. La última señal del anillo aromático y la más desplazada a campo bajo se encuentra a 7,89 ppm, asignada a los hidrógenos del C-4, y fue asignada inequívocamente debido a la presencia de

dos constantes de acoplamiento generando un doble doblete, el cual solo es posible cuando los hidrógenos se encuentran sobre el C-4.

De igual forma, y con el fin de realizar una asignación inequívoca, se analizaron los resultados arrojados por los experimentos COSY, HMQC Y HMBC. En los resultados obtenidos, se corrobora de manera satisfactoria la correlación de las señales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a un enlace, la correlación de las señales  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a un enlace y la correlación de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a dos y tres enlaces, determinando de esta manera la asignación inequívoca de las señales del compuesto obtenido.

Todo lo anterior indica que la reducción de (**4a-d**) con  $\text{NaBH}_4$  procede por la ruptura regioselectiva del enlace O- $\text{CH}_2$  del fragmento O- $\text{CH}_2$ -N de la BISBOA (**1**). Esta regioselectividad puede estar relacionada con la preferencia del átomo de boro hacia la formación de complejos alcoxi, que son más favorables para una reacción de hidrólisis posterior frente al producto obtenido de la ruptura del enlace  $\text{CH}_2$ -N. De hecho, la reducción con el borohidruro de sodio de la BISBOAs (**4a-d**) se produce con facilidad y con buenos rendimientos hacia los respectivos *N,N*-tetrahidrosalenos dimetilados, que van del 36% al 70% (**Tabla 1**).<sup>32</sup>

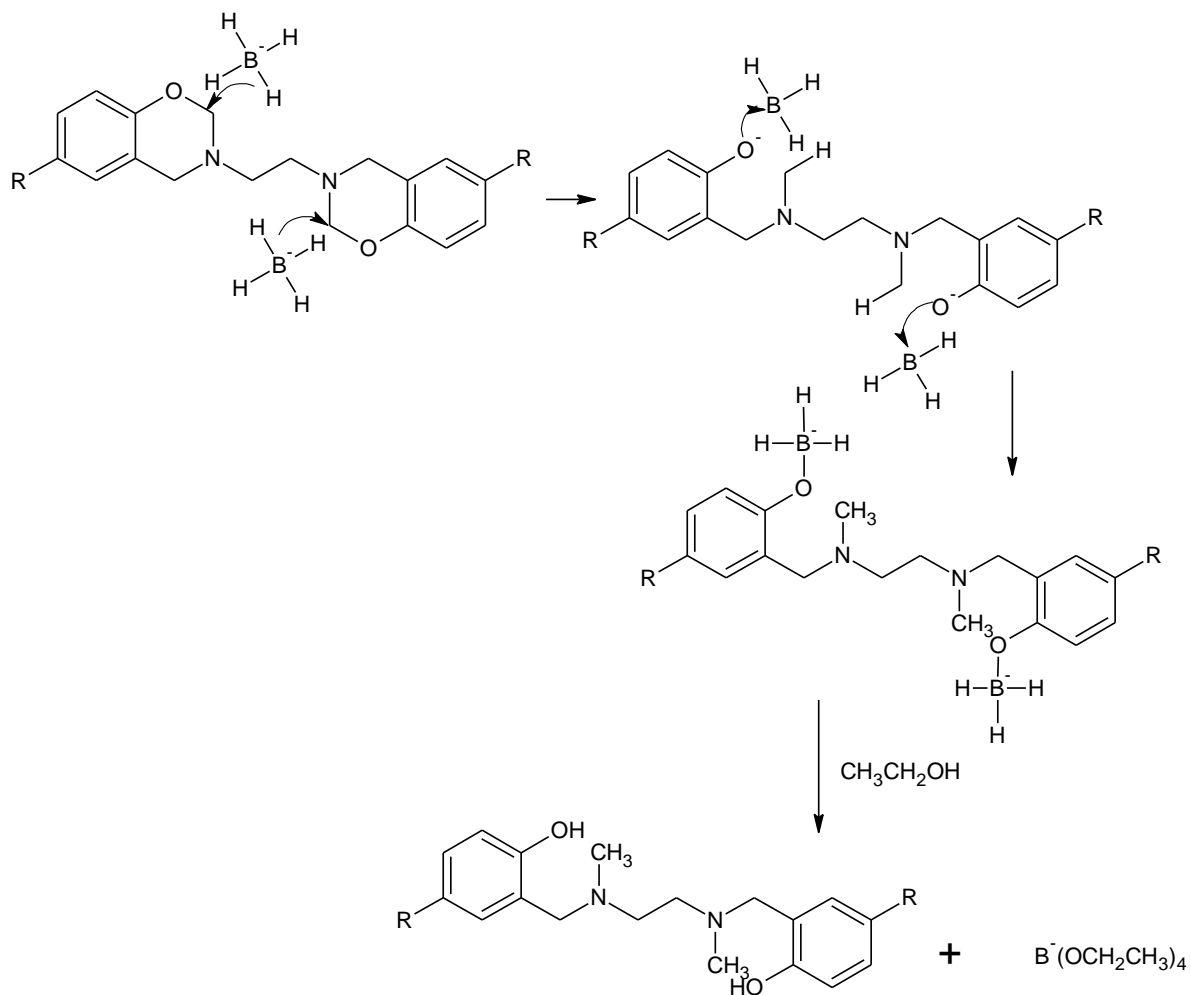
NUMERO	COMPUESTO	RADICAL	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
1	<b>4a</b>	COOMe	<b>6a</b>	36
2	<b>4b</b>	COOEt	<b>6b</b>	66
3	<b>4c</b>	COOPr	<b>6c</b>	70
4	<b>4d</b>	COOBut	<b>6d</b>	68

**Tabla 1. Porcentaje de rendimiento de los productos 6a-d**

De esta manera se confirma que la ruptura del enlace ocurre en el enlace O-C, y no en el C-N, a pesar de ser el nitrógeno el átomo más nucleófilo y se esperaría que la formación de un complejo con el boro ocurriera más fácil con él. Sin embargo al parecer la influencia de un efecto anomérico en las BISBOAs, hace que exista un

mayor carácter de ión iminio, y por consiguiente la nucleofilia del nitrógeno disminuye drásticamente, al punto que inicia a ser más nucleófilo el oxígeno que el nitrógeno en el fragmento O-CH<sub>2</sub>-N. Esto es evidente al observar la longitud del enlace observada en este tipo de estructuras, recientemente el grupo de investigación logró realizar estudios de difracción de rayos-X de una BISBOA sintetizada en el grupo de investigación, los resultados indicaron que la longitud de enlace C-O es de 1,52 Å y la longitud del enlace C-N es de 1,36 Å,<sup>33</sup> valores que están alejados de la longitudes de enlace normales para el C-O y C-N (1,43 Å y 1,47 Å respectivamente). Estas variaciones en la longitudes de enlaces ponen de manifiesto un mayor carácter de ión iminio que de base libre, en el fragmento oxazínico, lo que permite explicar la alta quimioselectividad del reductor, toda vez que este es muy selectivo hacia este tipo de sustratos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se plantea un mecanismo de reacción, el cual se propone en el (**Esquema 7**), y donde se observa la migración de un ión hidruro hacia el grupo “imino” presente en la molécula. Este tipo de proceso se repite en los dos fragmentos benzoxazínicos de las BISBOAs para llevar hasta la formación de los productos obtenidos.



**Esquema 7.** Mecanismo de reacción de la reducción de 3,3'-eten-bis(3,4-dihidro-6-alcóxicarbonil-2*H*-1,3-benzoxazinas) (**4a-d**) con borohidruro de sodio.

## CONCLUSIONES

1. Se corroboró que la ruptura de 3,3-etilén-bis(3,4-dihidro-6-alcoxicarbonil-sustituido-2*H*-1,3-benzoxazina) (**4a-d**) con borohidruro de sodio, ocurre en el fragmento O-CH<sub>2</sub>-N, del anillo benzoxazinico.
2. Se comprobó por medio de técnicas espectroscópicas la formación de una amina terciaria y no la formación de un grupo éter, a partir de la reducción con borohidruro de sodio de 3,3-etilén-bis(3,4-dihidro-6-alcoxicarbonil-sustituido-2*H*-1,3-benzoxazina) (**4a-d**).
3. Se obtuvieron con buenos rendimientos *N,N'*-bis(5-alcoxicarbonil-sustituido-2-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiaminas (**6a-d**), llamados *N,N'*-dimetiltetrahidrosalenos (salanos) con buenos rendimientos.
4. La presencia de una banda amplia en el espectro de FT-IR característico del grupo -OH, indica la existencia de interacciones tipo puente de hidrógeno inter o intramolecular.

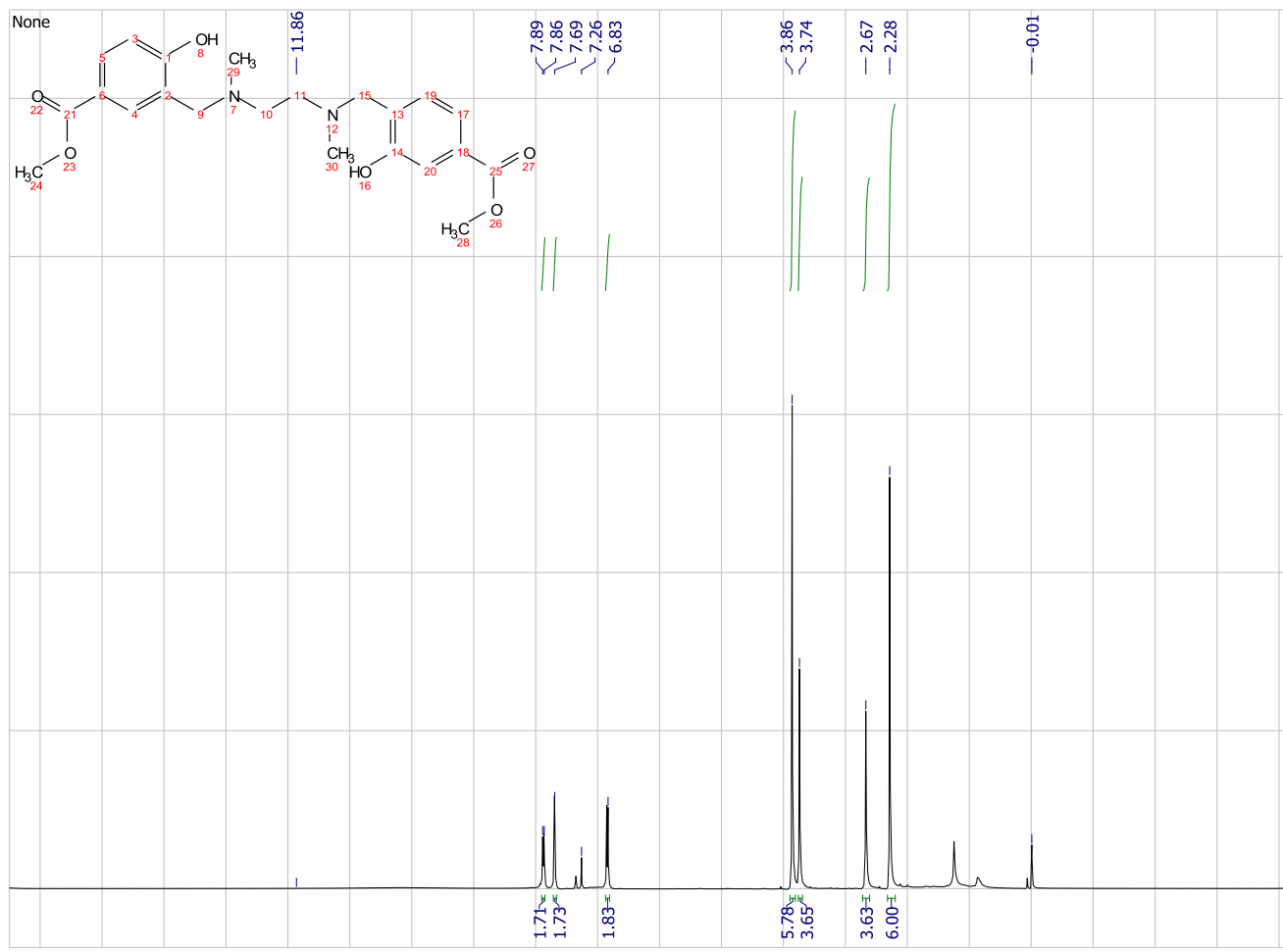
## BIBLIOGRAFÍA

1. Rivera, A., Calle, J., Zamudio, M., Aristizábal, F., Joseph-Nathan, P., *Rev. Colomb. Quim.* **1990**, 19, 67.
2. Burke, W.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 609.
3. Burke, W. J., Stephens, C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1518.
4. Burke, W. J., Smith, R.P., Weatherbee, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 602.
5. Rivera, A., Aguiar, Z., Clavijo, D., Joseph-Nathan, P., *An. Quim., Ser. C.* **1989**, 85, 9.
6. Rivera, A., Sánchez, A., Ospina, E., *Rev. Colomb. Quim.* **1985**, 14, 77.
7. Rivera, A., Gallo, G.I., Gayón, M.E., Joseph-Nathan, P., *Synth. Commun.* **1994**, 24, 2081.
8. Gallo, G.I., "Síntesis y reactividad química de algunos aminaes cíclicos y su participación en la Reacción de Mannich en medio básico". Tesis Doctoral en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D. C., **1996**.
9. Rivera, A., Gallo, G.I., Gayón, M.E., Joseph-Nathan, P., *Synth. Commun.* **1993**, 23, 2921.
10. Andreu, R., Espinoza, M.A., Galià, M., Càdiz, V., Ronda, J.C., Reina, J.A., *J. Polymer Sci; Polymer Chem.* **2006**, 44, 1529.
11. Burke, W.J., Bishope, L., Mortensen, E.L., Bauer, W.N. Jr., *J. Organomet. Chem.* **1965**, 30, 3423.
12. Seyden-Penne, J., Reductions by the aluminio and borohydrides in organic synthesis, 2da. Ed. USA. Willey-VCH. **1997**. pp 5,6.
13. Periasamy, M., Thirumalaikumar, M., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 137.
14. Sanzenbacher, R., Böttcher, A., Elias, H., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7493.
15. Balsells, J., Carroll, P.J., Walsh, P., *J. Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5568.
16. Higham, C.S., Dowling, D. P., Shaw, J.L., Cetin, A., Ziegler, C.J., Farrel, J.R., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4419.

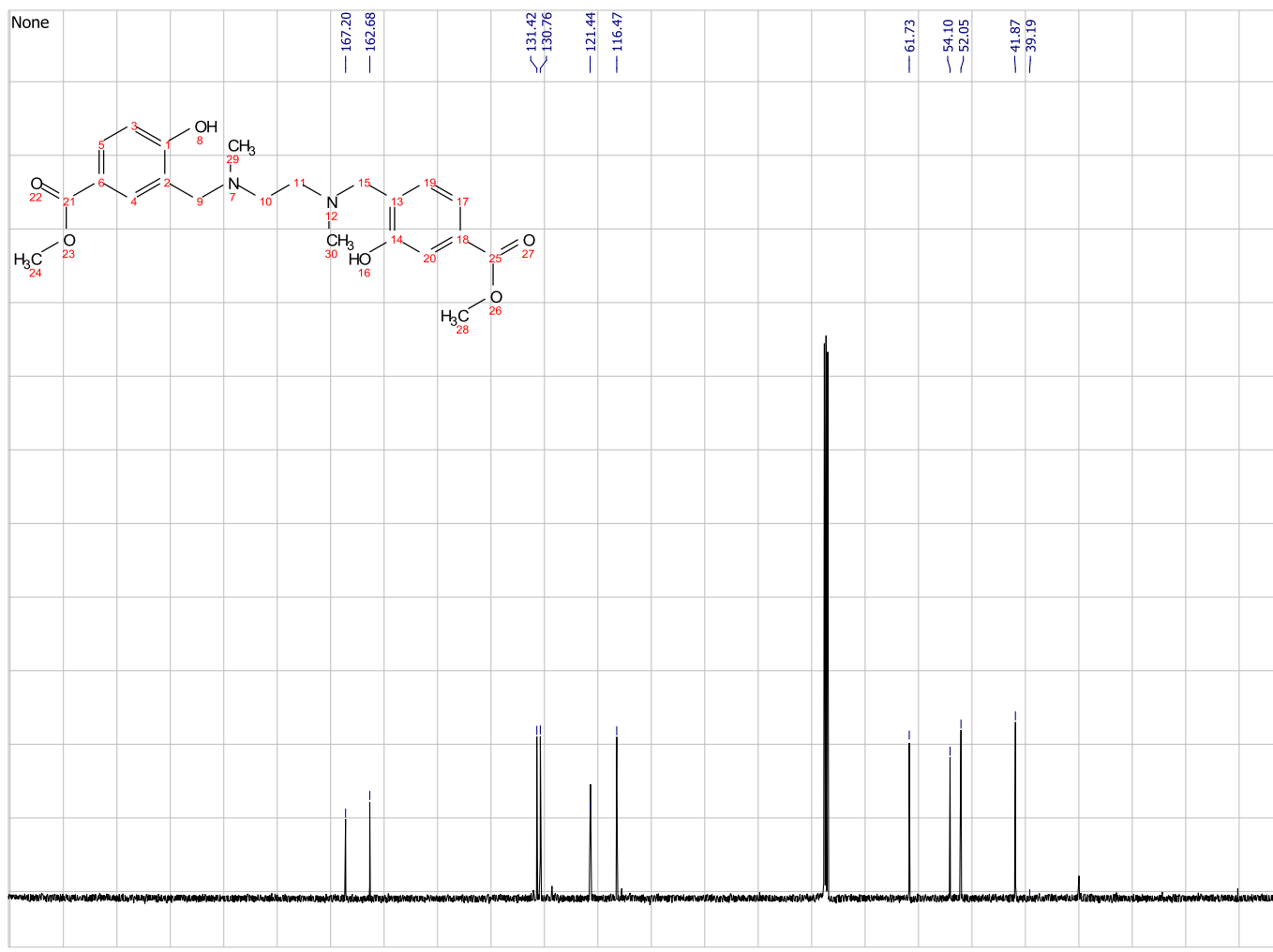
17. Rivera, A., Quevedo, R., Navarro, M., Maldonado, M., *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2479.
18. Hormnirun, P., Marshall, E.L., Gibson, V.C., White, A.J.P., Williams, D.J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688.
19. Busico, V., Cipullo, R., Friederichs, N., Ronca, S., Talarico, G., Togrou, M., Wang, B., *Macromolecules.* **2004**, *37*, 8201.
20. Atwood, D.A., Remington, M.P., Rutherford, D., *Organometallics.* **1996**, *15*, 4763.
21. Wei, P., Atwood, D.A., *Polyhedron* **1999**, *18*, 641.
22. Wei, P., Keizer, T., Atwood, D., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3914.
23. Tshuva, E.Y., Goldberg, I., Kol, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706.
24. Xiong, Y., Wang, F., Huang, X., Wen, Y., Feng, X., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 829.
25. MacMillan, S.N., Jung, C.F., Shalumova, T., Tanski, J.M., *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3134.
26. Huang, J., Yu, J.F., Wu, G.M., Sun, W.L., Shen Z.Q., *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 1357.
27. Mitra, A., Harvey, M.J., Proffitt, M.K., De Pue L.J., Parkin, S., Atwood, A.D., *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 523.
28. Soto-Garrido, G., Salas-Reyes, V., *Transit. Met. Chem.* **2000**, *25*, 192.
29. Tshuva, E.Y., Gendeziuk N., Kol, M., *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6405.
30. Cohen, A., Yeori, A., Kopilov, J., Goldberg, I., Kol, M., *Chem. Commun.* **2008**, *18*, 2149.
31. Cardellicchio, C., Ciccarella, G., Naso, F., Perna, F., Tortorella, P., *Tetrahedron.* **1999**, *55*, 14685.
32. Rivera, A., Rojas, J.J., Salazar, J., Maldonado, M., Ríos-Motta, J., *Molecules.* **2010**, *15*, 4102.
33. Rivera, A., Rojas, J.J., Ríos-Motta, J., Dusek, M., Fejfarová, K., *Acta Cryst.* **2010**. E66, 1134.

**ANEXOS**

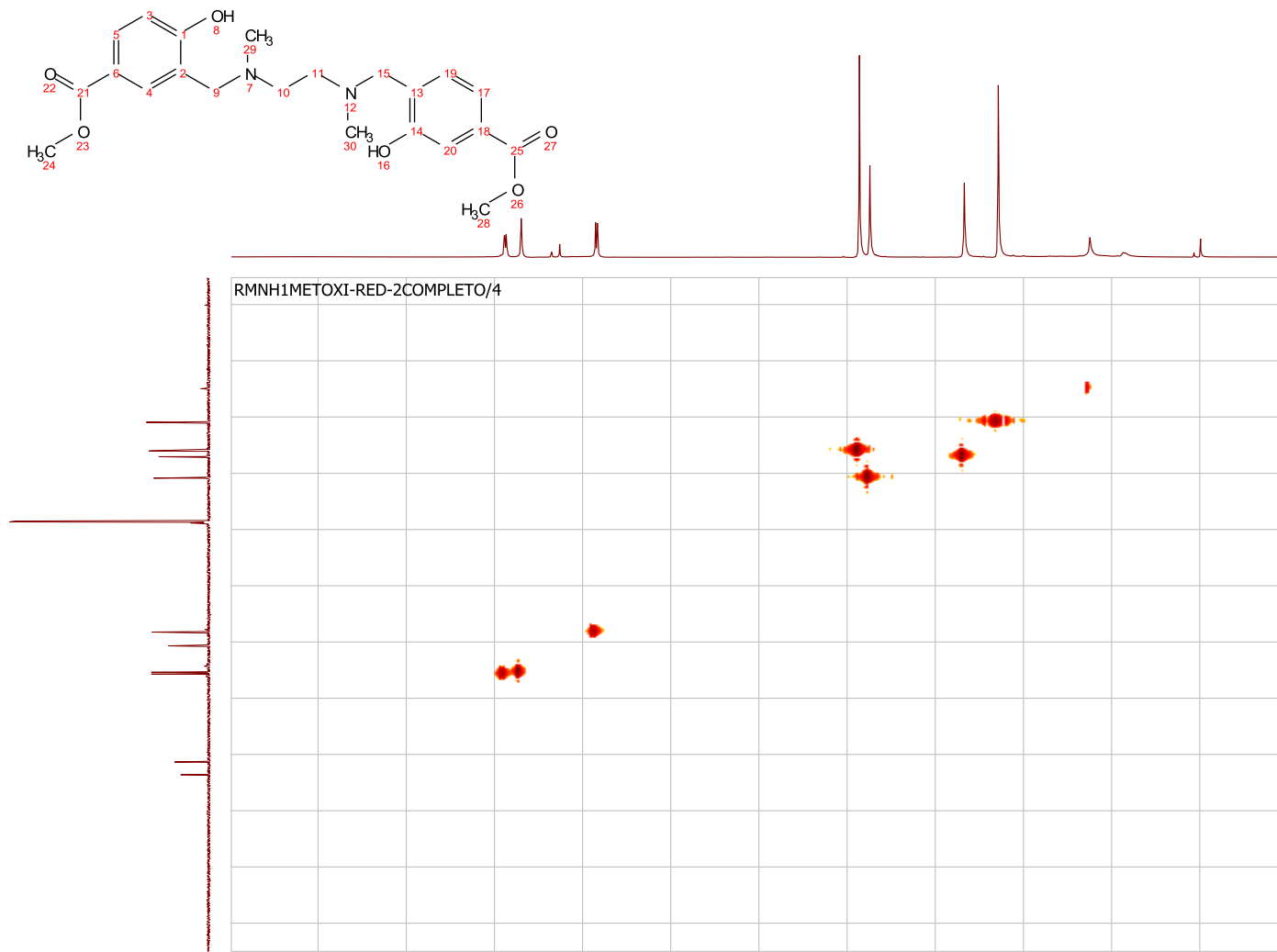
ANEXO 1 Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N'*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)- *N,N'*dimetiletilendiamina (6a)



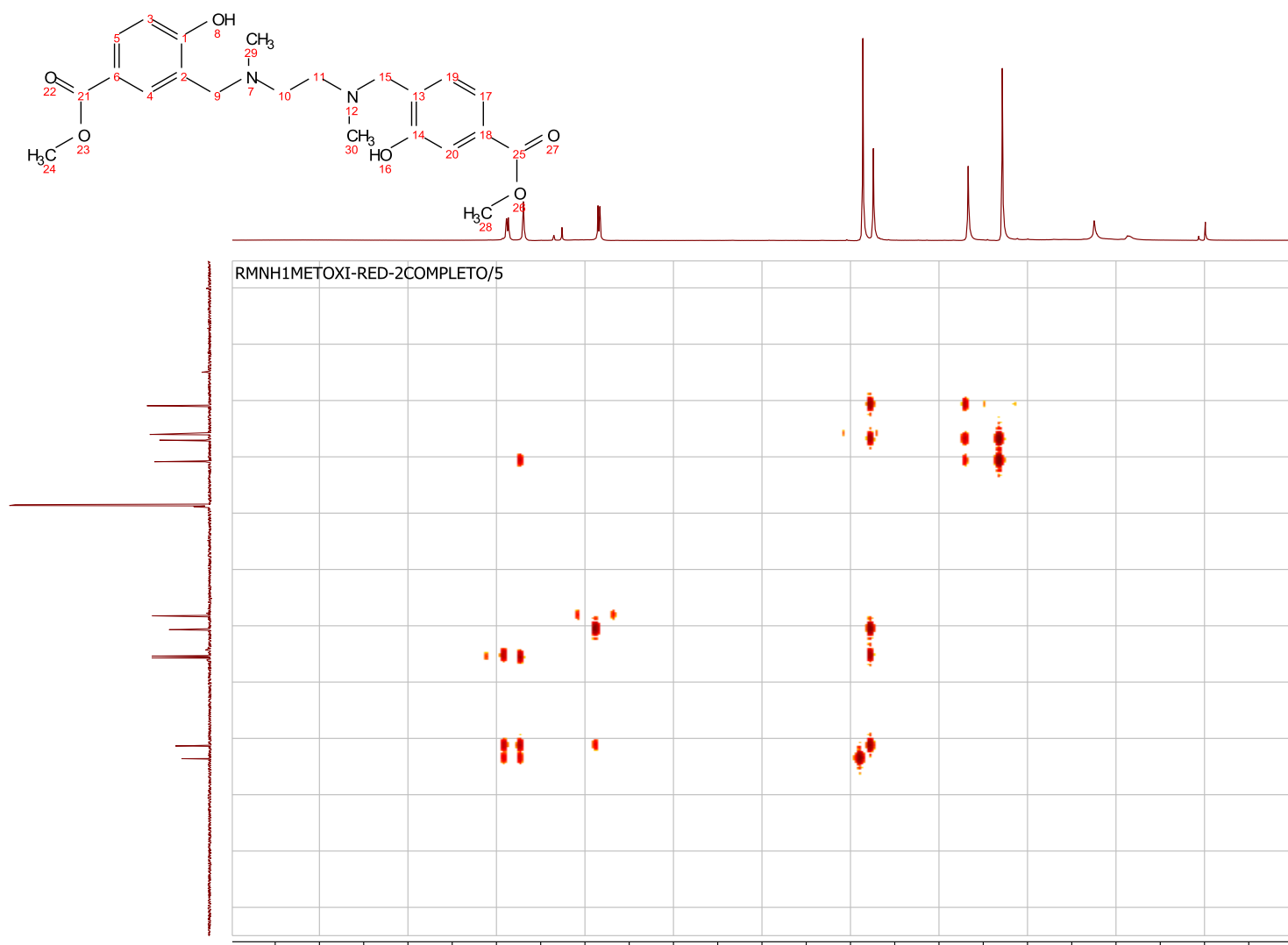
ANEXO 2 Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-metoxycarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (6a).



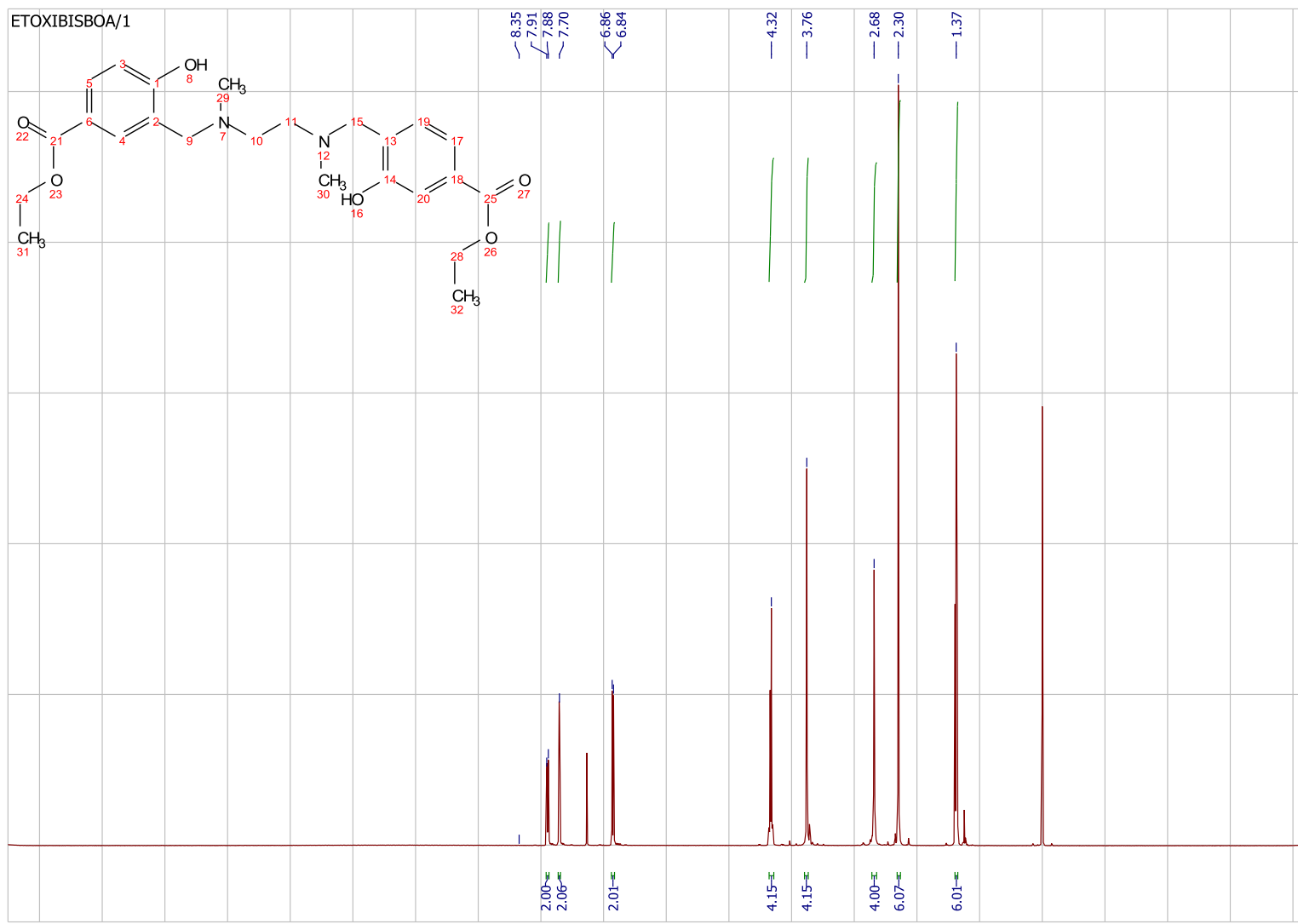
**ANEXO 3** Espectro de correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**)



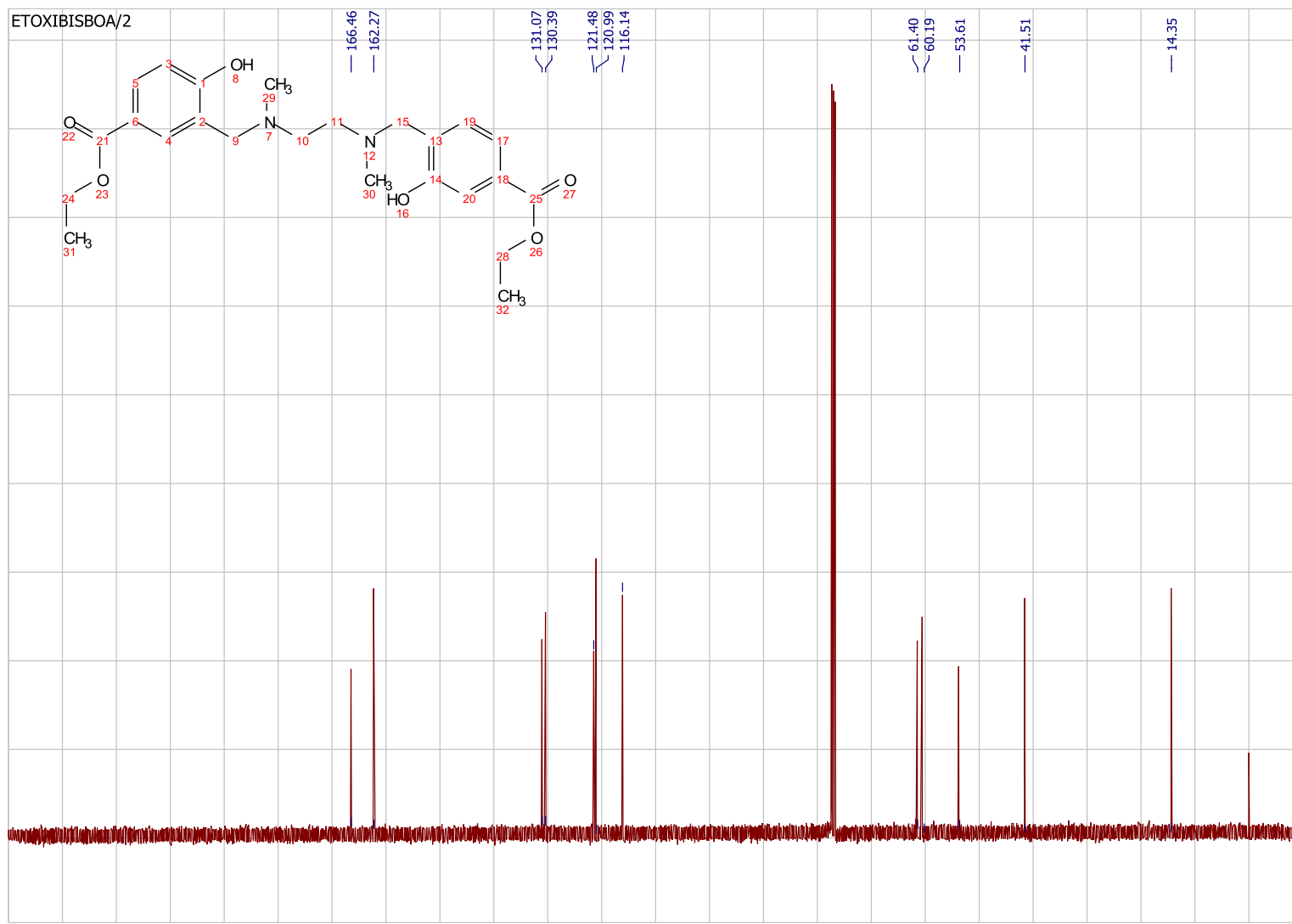
**ANEXO 4** Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-metoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6a**).



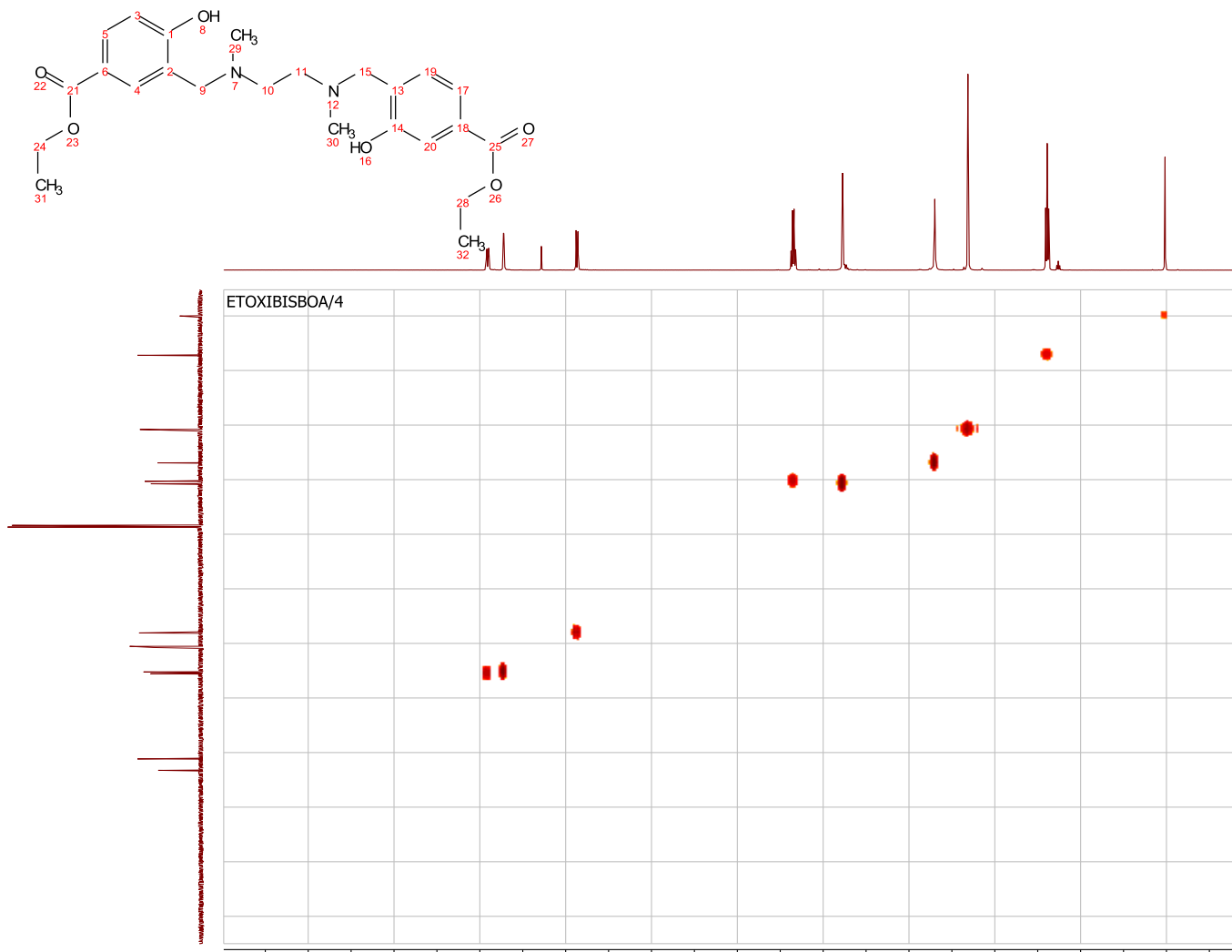
**ANEXO 5** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).



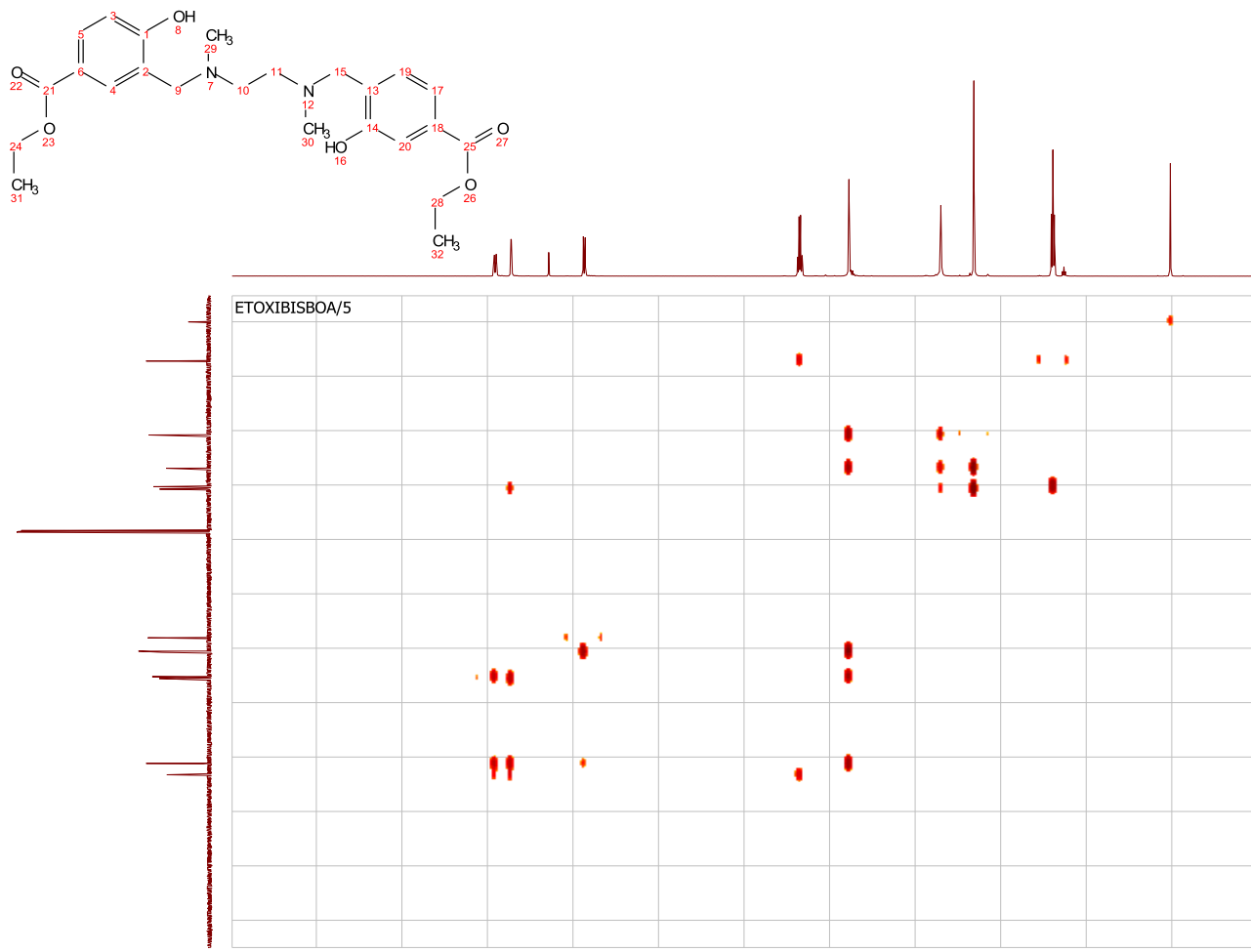
**ANEXO 6** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**).



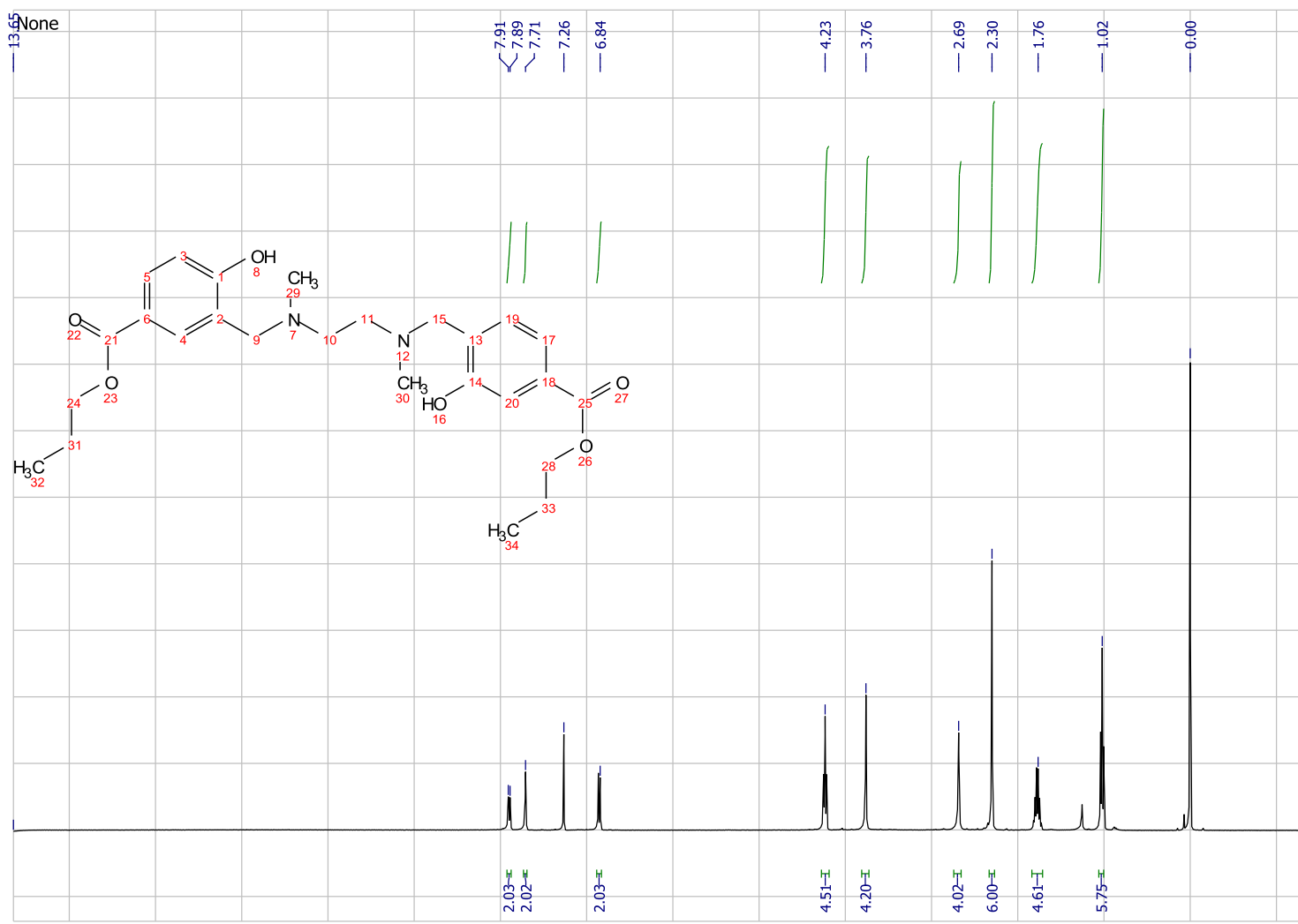
**ANEXO 7** Espectro correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*'-dimetiletilendiamina (**6b**).



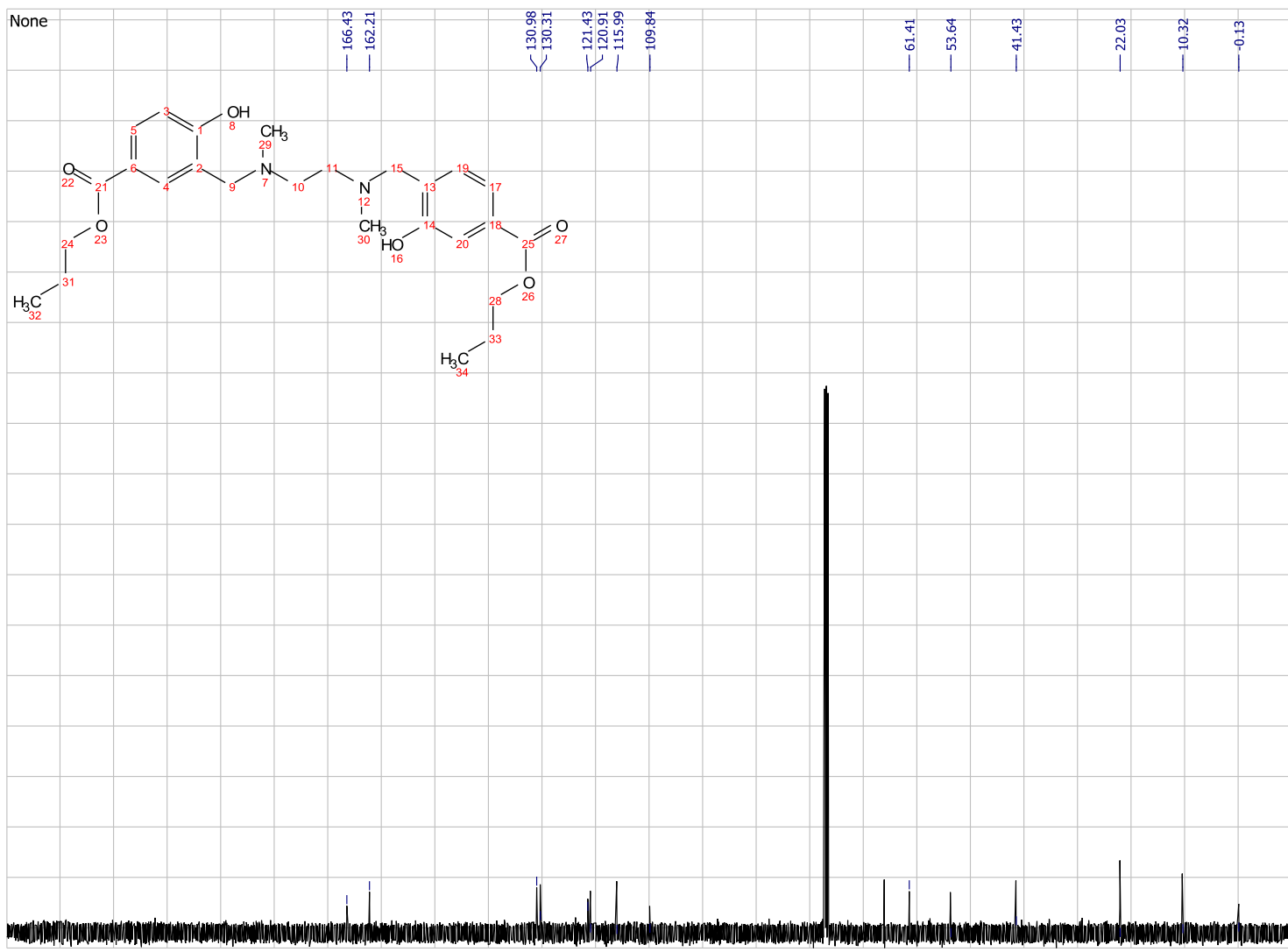
**ANEXO 8** Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-etoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6b**)



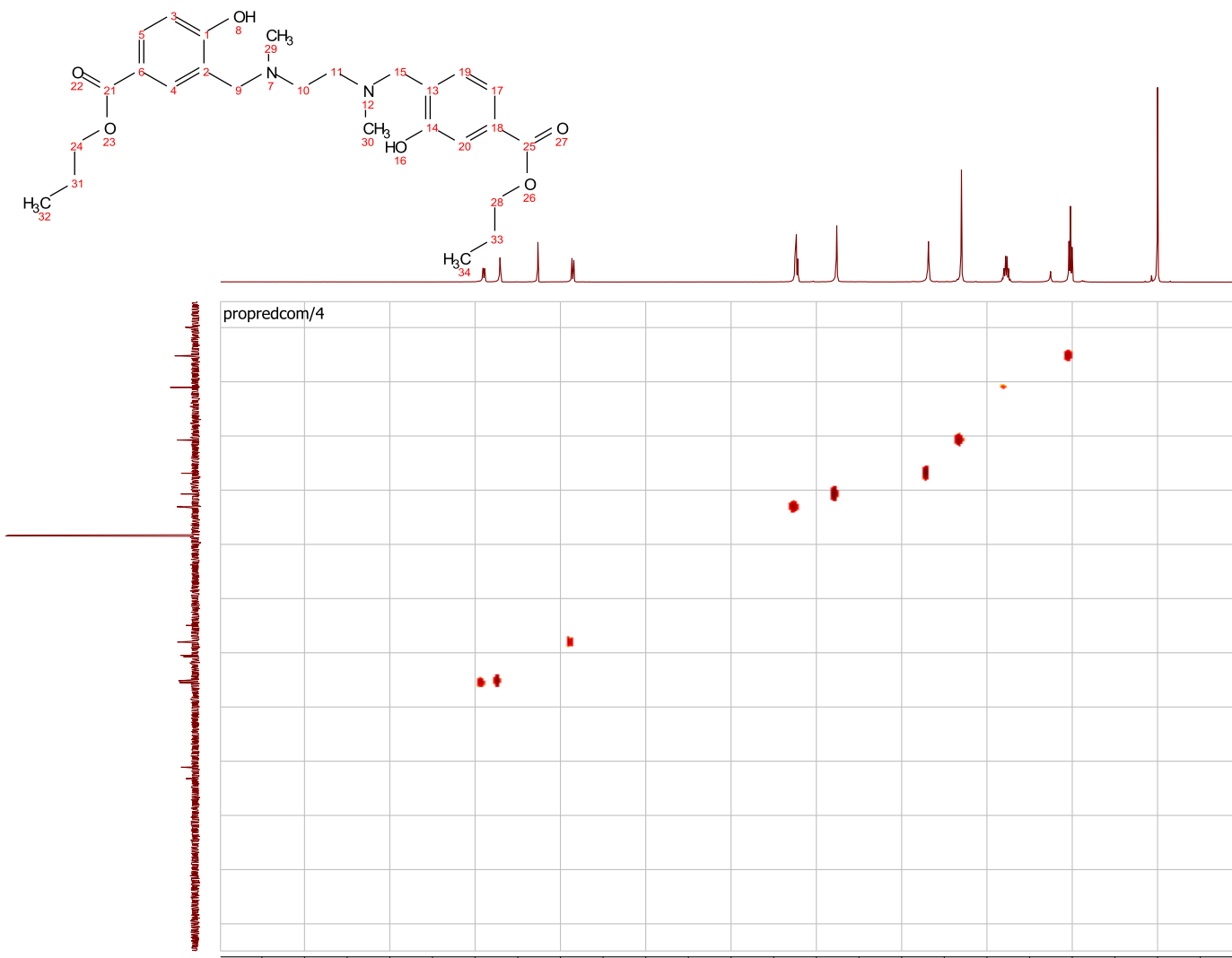
**ANEXO 9** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-propoxycarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).



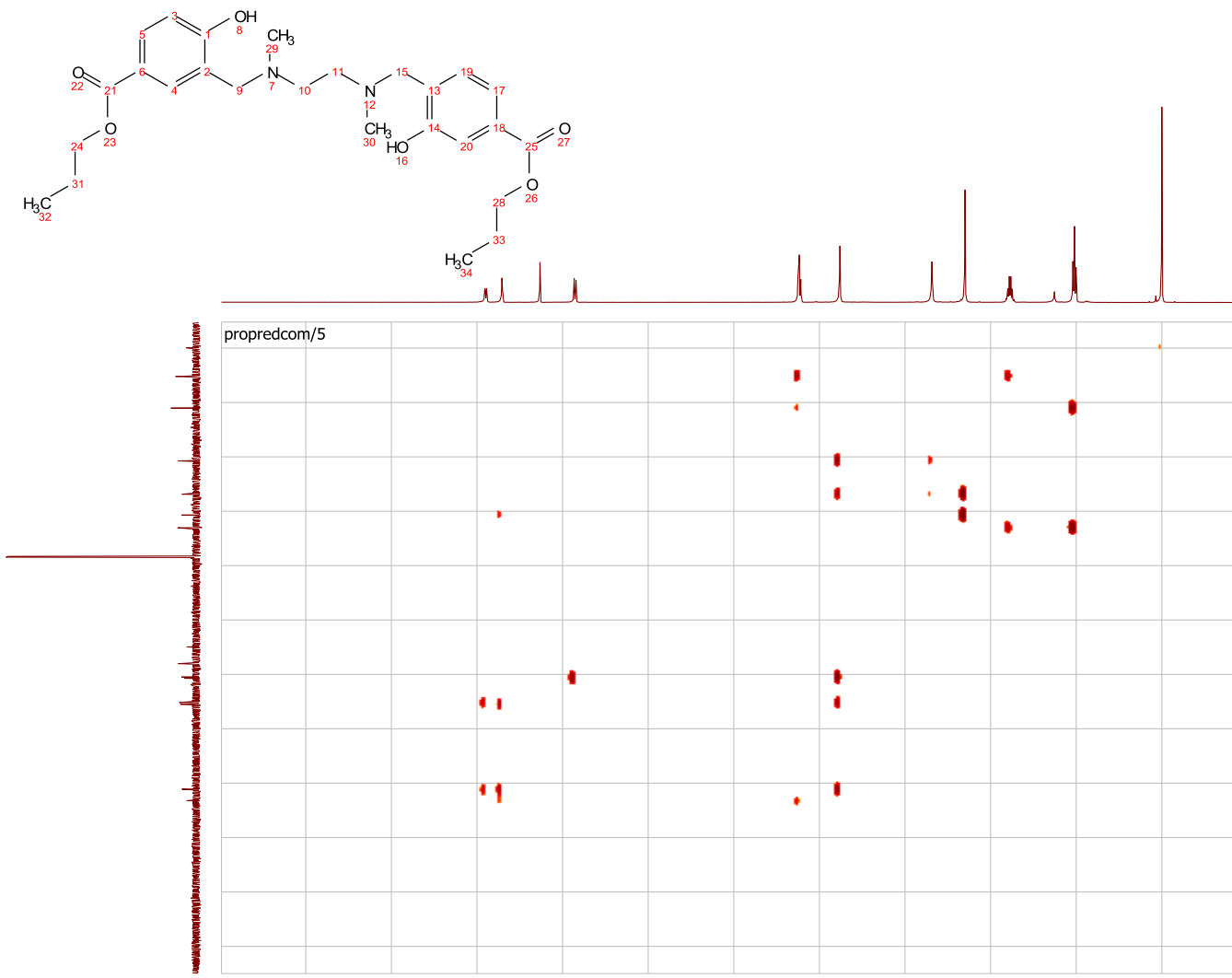
ANEXO 10 Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N'*-bis(5'-propoxycarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiamina (6c)



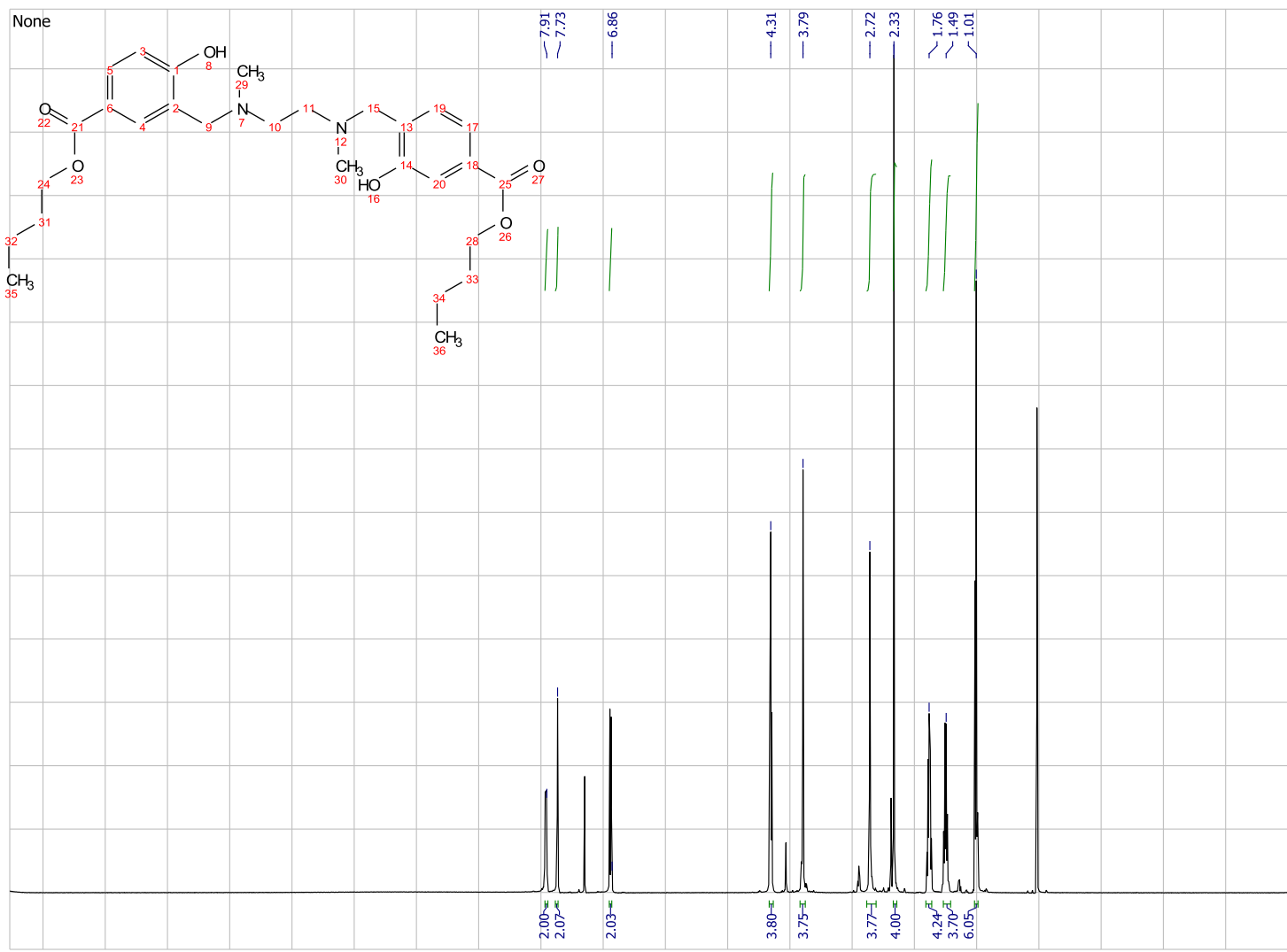
ANEXO 11 Espectro de correlación HMQC de *N,N*-bis(5'-propoxycarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**)



ANEXO 12 Espectro de correlación HMBC de *N,N*-bis(5'-propoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6c**).



**ANEXO 13** Espectro RMN-<sup>1</sup>H de *N,N*-bis(5'-butoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N*-dimetiletilendiamina (**6d**)



ANEXO 14 Espectro RMN-<sup>13</sup>C de *N,N'*-bis(5'-butoxicarbonil-2'-hidroxibencil)-*N,N'*-dimetiletilendiamina (**6d**).

