

1-Bencil-3,5-diciano-4-fenil-6-hidroxi-2-piridona (IVi).—A 40 ml de metanol seco con trazas de sodio se adicionaron 0,005 moles (0,56 g) de cianacetato de etilo y 0,005 moles (1,31 g) de *N*-bencil- α -cianocinamida. La mezcla se mantuvo con agitación y a temperatura ambiente durante 12 horas, al cabo de las cuales, se concentró a sequedad. El residuo resultante se disolvió en benceno y se pasó a una columna con 30 g de silicagel, obteniéndose al eluir con benceno-acetato de etilo (9:1) *N*-bencilcianacetato de etilo. Una vez eluidos estos dos compuestos, se aumentó la polaridad del eluyente obteniéndose 0,76 g de producto cuando se usó benceno-acetato de etilo (1:2) como eluyente. El producto obtenido se cristalizó en etanol. P.f. superior a 340°C. Rendimiento, 47%.

IR: $\nu_{\text{máx}}$ = 3700-3200, 2240, 1660, 1600, 1535, 1490, 1410, 790, 750, 700 cm^{-1} . RMN (DMSO- d_6): δ = 4,99 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7,24 y 7,40 (10H aromáticos).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 73,39; H, 3,98; N, 12,84. Encontrado: C, 73,20; H, 4,17; N, 12,90.

5-Ciano-4-fenil-6-hidroxi-2-metoxi-*N*-(*p*-metoxifenil)-nicotinamida (V).—A 40 ml de metanol seco con trazas de sodio, se añadieron 0,003 moles (0,34 g) de cianacetato de etilo y 0,003 moles (0,83 g) de *N*-(*p*-metoxifenil)- α -cianocinamida. La mezcla de reacción se tuvo con agitación a temperatura ambiente hasta que se disolvió todo el alquilidencompuesto, dándose por finalizada a las 72 horas de haber comenzado. El precipitado obtenido se cristalizó en etanol, obteniéndose 0,13 g de producto. P.f. 303-304°C. Rendimiento: 11%.

IR: $\nu_{\text{máx}}$ = 3420, 3300, 2240, 1690, 1660, 1630, 1600, 1545, 1520, 1495, 1470, 1445, 1335, 1260, 1240, 1170, 1120, 1030, 850, 830, 810, 790, 740, 700 cm^{-1} . RMN (DMSO- d_6): δ = 3,57 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,82 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7,0-7,5 (m, 9H aromáticos), 7,78 (2H, señal ancha, $-\text{OH}$ y $-\text{NH}-$). MS: m/e = 375 (M^+ , 100), 374 (22), 360 (2), 347 (2), 344 (5), 343 (7), 342 (24), 317 (5), 316 (19), 315 (13), 314 (5), 300 (12), 228 (6), 242 (8), 184 (4), 149 (8), 128 (5), 108 (18).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 67,20; H, 4,53; N, 11,20. Encontrado: C, 66,80; H, 4,80; N, 11,35.

3,5-Diciano-4-fenil-6-hidroxi-1-(*p*-metoxifenil)-2-piridona (IVj).—Las aguas madres de la reacción anterior se concentraron a sequedad y el residuo obtenido se disolvió en benceno y se pasó a una columna de silicagel. Al eluir con benceno-acetato de etilo (1:1) se obtuvieron fracciones de mezcla de la bencilidencianacetato de partida y de V. Una vez eluidos estos productos y utilizando acetato de etilo como eluyente se obtuvieron 0,3 g de producto que se cristalizó en etanol. P.f. 302-303°C. Rendimiento, 30%.

IR: $\nu_{\text{máx}}$ = 3700-3300 (b. a), 2240, 1660, 1620, 1530, 1480, 1400, 1310, 1260, 1180, 1035, 850, 815, 790, 755, 705, 670 cm^{-1} . RMN (DMSO- d_6): δ = 3,77 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6,96 (s, 4H aromáticos), 7,43 (s, 5H aromáticos).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 69,97; H, 3,79; N, 12,24. Encontrado: C, 69,87; H, 3,95; N, 12,10.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al doctor D. J. Calderón del Centro Nacional de Química Orgánica de Madrid, la determinación de los microanálisis y al doctor D. A. García Martínez la realización de los espectros de masas.

BIBLIOGRAFIA

- LORENTE, A., y SOTO, J. L.; *Afinidad* (en prensa).
- CABRERIZO, M. A., y SOTO, J. L.; *estas ANALES*, 72, 926 (1976).
- KATRIZKY, A. R., POPP, F. P., y ROWE, J. D.; *J. Chem. Soc. (B)*, 562 (1966).

SINTESIS DE 2-ALQUILAMINO-2-DESOXI-HEPTONONITRILOS III. SINTESIS DE 2-DESOXI-2-ETILAMINO- HEPTONONITRILOS (*)

POR

M. GOMEZ GUILLEN, J. A. GALBIS PEREZ,
J. I. REMON ALVAREZ-ARENAS y J. L. JIMENEZ REQUEJO

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias
de Badajoz. Universidad de Extremadura

Recibido el 22 de diciembre de 1977

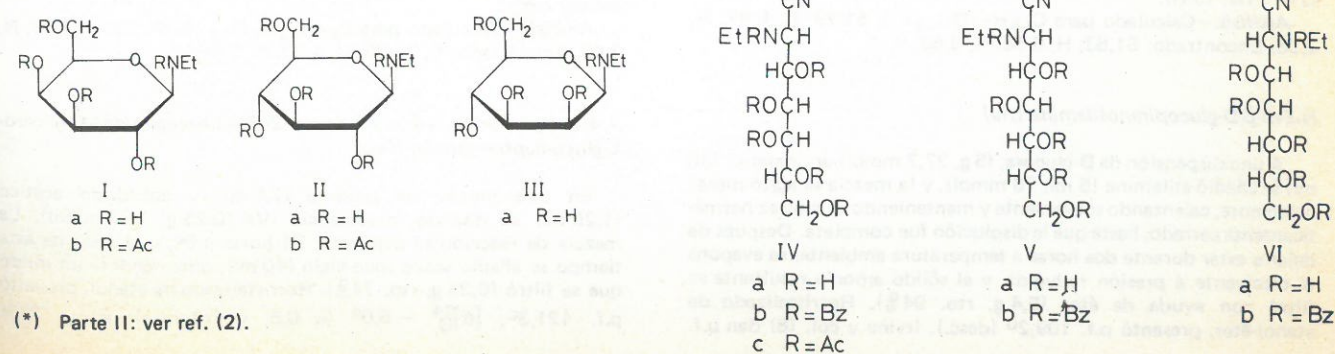
RESUMEN.—Por tratamiento de *N*-etil- β -D-galactopiranosilamina (Ia), *N*-etil- β -D-glucopiranosilamina (IIa) y *N*-etil- β -D-manopiranosilamina (IIIa) con cianuro de hidrógeno anhidro, a temperatura ambiente, se obtienen con buen rendimiento los 2-desoxi-2-etilamino-heptononitrilos de configuraciones *D*-glicero-*L*-gluco (IVa), *D*-glicero-*D*-ido (Va) y *D*-glicero-*D*-galacto (VIa), respectivamente. La acetilación de las glicosilaminas Ia y IIa conduce a los correspondientes pentaacetil derivados Ib y IIb cuyos análisis elementales y propiedades espectroscópicas están de acuerdo con las estructuras y configuraciones anoméricas propuestas. Las estructuras de los 2-desoxi-2-etilamino-heptononitrilos IVa, Va y VIa, se demuestran por métodos químicos y espectroscópicos. La acetilación de IVa da el derivado hexaacetilado IVc, y la benzoylación de IVa, Va y VIa, conduce a los correspondientes derivados hexabenzoylados IVb, Vb y Vlb. La asignación de la configuración 2,3-*threo* a IVa, Va y VIa se hace siguiendo los antecedentes sobre sustancias análogas.

SUMMARY.—Treatment of *N*-ethyl- β -D-galactopyranosylamine (Ia), *N*-ethyl- β -D-glucopyranosylamine (IIa), and *N*-ethyl- β -D-mannopyranosylamine (IIIa) with dry hydrogen cyanide affords, at room temperature, in good yields, the 2-deoxy-2-ethylamino-heptononitriles with *D*-glycero-*L*-gluco (IVa), *D*-glycero-*D*-ido (Va), and *D*-glycero-*D*-galacto (VIa) configurations, respectively. Acetylation of the glycosylamines Ia and IIa yields the corresponding pentaacetyl derivatives, Ib and IIb, whose elemental analyses and spectral data are consistent with the proposed structures and anomeric configurations. The structures of the 2-deoxy-2-ethylamino-heptononitriles IVa, Va, and VIa are assigned on the basis of spectroscopic and chemical methods. Acetylation of IVa gives the hexaacetyl derivative IVc, and benzoylation of IVa, Va, and VIa, affords the corresponding hexabenzoyl derivatives IVb, Vb, and Vlb. The configuration 2,3-*threo* is attributed to IVa, Va, and VIa according to antecedents for analogous substances.

INTRODUCCION

En comunicaciones anteriores (1, 2) se ha descrito la preparación de 2-bencilamino-2-desoxi-heptononitrilos y 2-desoxi-2-propil (o isopropil) amino-heptononitrilos. En el presente trabajo se describe la preparación de 2-desoxi-2-etilamino-heptononitrilos por reacción de *N*-etil-glicosilaminas con cianuro de hidrógeno anhidro. Así, a partir de *N*-etil- β -D-galactopiranosilamina (Ia), *N*-etil- β -D-glucopiranosilamina (IIa) y *N*-etil- β -D-manopiranosilamina (IIIa) se han preparado ahora los 2-desoxi-2-etilamino-heptononitrilos de configuraciones *D*-glicero-*L*-gluco (IVa), *D*-glicero-*D*-ido (Va), y *D*-glicero-*D*-galacto (VIa).

La asignación de la estructura de β -D-glicopiranosilamina a las sustancias Ia, IIa, y IIIa, se basa en datos polarimétricos, tal como se describe en una comunicación anterior (2) para las glicosilaminas *N*-sustituidas por grupos propilo e isopropilo. Los análisis elementales de las glicosilaminas Ia y IIIa están de acuerdo con las estructuras propuestas. No se ha podido realizar el análisis elemental de la sustancia IIa, ya que se descompone cuando se almacena durante 48 horas a temperatura ambiente. No obstante, se ha preparado su pentaacetilderivado (IIb) y el de Ia (Ib), cuyas estructuras se demuestran mediante análisis elemental, espectros IR y de H-RMN. La configuración anomérica β de Ib y IIb queda demostrada por los valores de las constantes de acoplamiento medidas sobre la señal del H-1 ($J_{1,2} \approx 8$ Hz para Ib, y $J_{1,2} \approx 8,5$ Hz para IIb).



(*) Parte II: ver ref. (2).

Las estructuras propuestas para los 2-desoxi-2-etil-amino-heptononitrilos se basan en los antecedentes sobre la preparación de este tipo de sustancias (3), en los que se pone de manifiesto que se obtiene siempre preferentemente el epímero con un sistema 2,3-*treo*-aminoalcohol, así como en su análisis elemental, espectroscopia IR y en la preparación de derivados benzoilados (IVb, Vb y VIb), y en el caso de IVa, de su derivado acetilado (IVc). Los análisis elementales y espectros IR obtenidos para las sustancias IVb, Vb, VIb y IVc, están de acuerdo con las estructuras propuestas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión se han determinado en un aparato automático Metler FP-1 y están sin corregir. Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro automático Perkin-Elmer 141. Los espectros de absorción en el infrarrojo se registraron en pastilla de bromuro potásico en un espectrofotómetro Beckman IR-33. Los espectros de H-RMN se registraron en un espectrómetro Varian XL-100, a 100 MHz, usando deuteriocloroformo como disolvente. Se dan los valores de δ respecto del TMS interno. Como método analítico cualitativo se empleó cromatografía sobre capa fina de gel de sílice (Merck GF₂₅₄), utilizando como desarrollador benceno:etanol (3:1), y como reveladores, luz UV o ácido sulfúrico al 50% en caliente. También se usó la cromatografía ascendente sobre papel Whatman número 1, empleando como desarrollador butanol:piridina:agua (1:1:1), y como revelador, nitrato de plata-hidróxido sódico (4).

N-Etil- β -D-galactopiranosilamina (Ia)

A una suspensión de D-galactosa (50 g, 0,277 mol) en metanol (300 ml) se añadió etilamina (50 ml, 0,76 mol), y la mezcla se agitó mecánicamente, calentando suavemente y manteniendo el matraz herméticamente cerrado, hasta que la disolución fue completa. Después de dos horas a temperatura ambiente, se introdujo en el frigorífico, y al cabo de 48 horas se obtuvo un precipitado cristalino que se filtró (46 g, rto. 80%). Recristalizado de metanol, presentó p.f. 119,6° (desc.). Stepanenko y Greshnykh (5) dan p.f. 109-110°. $[\alpha]_D^{24} + 21,6^\circ$ (c 1, NH₄OH-H₂O 1:9); $[\alpha]_D^{24} + 25,4^\circ$ (c 0,5, ClH 2,5N).

Análisis.—Calculado para C₈H₁₇NO₅: C, 46,37; H, 8,21; N, 6,35. Encontrado: C, 46,50; H, 8,42; N, 6,50.

N-Acetil-2,3,4,6-tetra-O-acetil-N-etil- β -D-galactopiranosilamina (Ib)

En una mezcla de piridina (60 ml) y anhídrido acético (30 ml) se disolvió N-etil- β -D-galactopiranosilamina (6 g) y la disolución se dejó estar 24 horas a 0°. Al cabo de este tiempo se añadió sobre agua-hielo (400 ml) obteniéndose un sólido blanco que se separó por filtración (9,3 g, rto. 77%). El producto, recristalizado de etanol de 96%, presentó p.f. 131,30°; $[\alpha]_D^{24} + 46,2^\circ$ (c 2, en piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1750 (ν , C=O de éster), 1660 (ν , C=O de amida) cm⁻¹; δ (Cl₃CD) (ppm) 5,90d (J \approx 8 Hz) (1 H) (protón anomérico); 5,41d (J \approx 2 Hz) (1 H); 5,15 m (2 H); 4,08 m (3 H); 3,34 m (2 H); 2,14 s (3 H); 2,10 s (3 H); 2,02 s (3 H); 1,97 s (6 H); 1,22 t (J \approx 7 Hz) (3 H).

Análisis.—Calculado para C₁₈H₂₇NO₁₀: C, 51,79; H, 6,47; N, 3,35. Encontrado: 51,53; H, 6,58; N, 3,53.

N-Etil- β -D-glucopiranosilamina (IIa)

A una suspensión de D-glucosa, (5 g, 27,7 mmol) en metanol (30 ml) se añadió etilamina (5 ml, 76 mmol), y la mezcla se agitó mecánicamente, calentando suavemente y manteniendo el matraz herméticamente cerrado, hasta que la disolución fue completa. Después de dejarla estar durante dos horas a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente a presión reducida, y el sólido amorfo resultante se filtró con ayuda de éter (5,4 g, rto. 94%). Recristalizado de etanol-éter, presentó p.f. 109,2° (desc.). Irvine y col. (6) dan p.f.

107-108°. Stepanenko y Greshnykh (5) dan p.f. 76-78°. $[\alpha]_D^{24} - 12,6^\circ$ (c 0,5, NH₄OH-H₂O 1:9); $[\alpha]_D^{24} - 7,8^\circ$ (c 0,5, ClH 2,5N).

N-Acetil-2,3,4,6-tetra-O-acetil-N-etil- β -D-glucopiranosilamina (IIb)

Se preparó a partir de IIa (6 g), por un procedimiento idéntico al descrito en la preparación de Ib. Rendimiento, 73%. El producto, recristalizado de etanol de 96%, presentó p.f. 107,70°; $[\alpha]_D^{24} + 30,8^\circ$ (c 1,5, piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1760 (ν , C=O de éster), 1675 (ν , C=O de amida) cm⁻¹; δ (Cl₃CD) (ppm) 5,89d (J \approx 8,5 Hz) (1 H) (protón anomérico); 5,40-4,88 m (3 H); 4,30-3,89 m (2 H); 3,90-3,62 m (1 H); 3,55-3,06 m (2 H); 2,09 s (3 H); 2,02 s (3 H); 1,98 s (3 H); 1,94 s (3 H); 1,93 s (3 H); 1,16 t (J \approx 7 Hz) (3 H).

Análisis.—Calculado para C₁₈H₂₇NO₁₀: C, 51,79; H, 6,47; N, 3,35. Encontrado: C, 52,04; H, 6,24; N, 3,14.

N-Etil- β -D-manopiranosilamina (IIIa)

A una suspensión de D-manosa (5 g, 27,7 mmol) en etanol (30 ml) se añadió etilamina (5 ml, 76 mmol), y la mezcla se agitó mecánicamente, calentando suavemente y manteniendo el matraz herméticamente cerrado, hasta que la disolución fue completa. Entonces se diluyó con etanol (30 ml) y se obtuvo un precipitado blanco, cristalino, que se separó por filtración (4,91 g, rto. 85%). Recristalizado de metanol, presentó p.f. 126,6° (desc.); $[\alpha]_D^{24} - 15,6^\circ$ (c 0,64, NH₄OH-H₂O 1:9); $[\alpha]_D^{24} - 14,0^\circ$ (c 0,57, ClH 2,5N).

Análisis.—Calculado para C₈H₁₇NO₅: C, 46,37; H, 8,21; N, 6,76. Encontrado: C, 46,38; H, 8,42; N, 6,82.

2-Desoxi-2-etilamino-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (IVa)

A una disolución de la glicosilamina Ia (1 g, 4,8 mmol) en metanol (4 ml) se añadió cianuro de hidrógeno anhidro (0,5 ml), y la mezcla de reacción se dejó estar de ocho a diez horas en el frigorífico. Al cabo de este tiempo apareció un precipitado blanco cristalino, que se separó por filtración (0,84 g, rto. 75%). Recristalizado de metanol presentó p.f. 117° (desc.); $[\alpha]_D^{24} - 16,4^\circ$ (c 0,5, agua); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 2210 (ν , C \equiv N) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₉H₁₈N₂O₅: C, 46,15; H, 7,69; N, 11,96. Encontrado: C, 45,99; H, 7,95; N, 11,73.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-etil-benzamido)-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (IVb)

Una disolución de la sustancia IVa (1 g, 4,3 mmol) en piridina (5 ml) se enfrió exteriormente con hielo y se agitó vigorosamente mientras se añadía poco a poco cloruro de benzoilo (4 ml, 26,5 mmol). Tras la adición, se dejó estar 24 horas a temperatura ambiente. Se agregó entonces agua (1 ml), y después de 15 minutos, se añadió cloruro de metileno (75 ml). La mezcla se lavó con disoluciones frías de ácido sulfúrico 3N (3 x 20 ml) y de bicarbonato sódico (saturada) (3 x 20 ml) y, por último, varias veces con agua destilada fría, hasta pH neutro. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró a través de un lecho de carbón activo. Se concentró a presión reducida y el residuo resultante se secó a fondo por evaporaciones repetidas con etanol absoluto, hasta la aparición de un sólido cristalino, que se recristalizó de etanol absoluto (1,55 g, rto. 42%); p.f. 80°; $[\alpha]_D^{24} - 23,9^\circ$ (c 0,31, piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1725 (ν , C=O de éster), 1650 (ν , C=O de amida) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₅₁H₄₂N₂O₁₁: C, 71,32; H, 4,89; N, 3,26. Encontrado: C, 71,35; H, 4,77; N, 2,95.

3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-2-desoxi-2-(N-etil-acetamido)-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (IVc)

En una mezcla de piridina (2,5 ml) y anhídrido acético (1,25 ml) se disolvió la sustancia IVa (0,25 g, 1,07 mmol). La mezcla de reacción se dejó estar 24 horas a 0°, y al cabo de este tiempo se añadió sobre agua-hielo (40 ml), obteniéndose un sólido que se filtró (0,35 g, rto. 74%). Recristalizado de etanol, presentó p.f. 121,30°; $[\alpha]_D^{24} - 6,0^\circ$ (c 0,5, cloroformo); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 2230

(ν , C \equiv N), 1760 (ν , C=O de éster), 1670 (ν , C=O de amida) cm⁻¹. *Análisis.*—Calculado para C₂₁H₃₀N₂O₁₁: C, 51,85; H, 6,17; N, 5,76. Encontrado: C, 51,83; H, 6,02; N, 5,55.

2-Desoxi-2-etilamino-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (Va)

Se preparó a partir de IIa (1 g, 4,8 mmol) por un procedimiento idéntico al descrito en la preparación de IVa. Rendimiento, 89%. Al recristalar el producto en etanol-agua (1:1), se formó su monohidrato; p.f. 87,4° (desc.); $[\alpha]_D^{24} - 6,6^\circ$ (c 0,5, agua); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 2210 (ν , C \equiv N) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₁₉H₁₈N₂O₅·H₂O: C, 42,85; H, 7,93; N, 11,11. Encontrado: C, 42,82; H, 7,77; N, 11,02.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-etil-benzamido)-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (Vb)

Se preparó a partir de Va (1 g, 4,3 mmol) por un procedimiento idéntico al descrito en la preparación de IVb. Rendimiento, 40%. Recristalizado de etanol, presentó p.f. 185°; $[\alpha]_D^{24} - 11,7^\circ$ (c 0,09, piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1720 (ν , C=O de éster), 1655 (ν , C=O de amida) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₅₁H₄₂N₂O₁₁: C, 71,32; H, 4,89; N, 3,26. Encontrado: C, 71,86; H, 4,95; N, 3,20.

2-Desoxi-2-etilamino-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (VIa)

Método A: A una suspensión de D-manosa (5 g, 27,7 mmol) en etanol (20 ml) se añadió etilamina (5 ml, 76 mmol), y la mezcla se agitó mecánicamente bajo calefacción suave, manteniendo el matraz herméticamente cerrado, hasta que la disolución fue completa. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió cianuro de hidrógeno anhidro y la mezcla de reacción se dejó estar de 8 a 10 horas en el frigorífico, apareciendo un precipitado blanco, cristalino, que se filtró (2,88 g, rto. 44,5%). Recristalizado de etanol-agua (1:1), se obtuvo su monohidrato, que presentó p.f. 137° (desc.); $[\alpha]_D^{24} - 31,0^\circ$ (c 0,5, agua); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 2220 (ν , C \equiv N) cm⁻¹.

Método B: La sustancia VIa se preparó también a partir de la glicosilamina IIIa (1 g, 4,9 mmol) por un procedimiento idéntico al descrito en la preparación de IVa. Rendimiento, 81%. El producto, recristalizado de etanol-agua (1:1), mostró idénticas características al obtenido según el método A.

Análisis.—Calculado para C₉H₁₈N₂O₅·H₂O: C, 42,85; H, 7,93; N, 11,11. Encontrado: C, 42,99; H, 7,61; N, 10,96.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-etil-benzamido)-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (VIb)

Se preparó a partir de VIa (1 g, 4,3 mmol) por un procedimiento idéntico al descrito en la preparación de IVb. Rendimiento, 46%. Recristalizado de etanol, presentó p.f. 170°; $[\alpha]_D^{24} + 5,8^\circ$ (c 0,37, piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1735 (ν , C=O de éster), 1635 (ν , C=O de amida) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₅₁H₄₂N₂O₁₁: C, 71,32; H, 4,89; N, 3,26. Encontrado: C, 71,55; H, 4,85; N, 3,22.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Departamento de Técnicas Instrumentales del Instituto de Química Orgánica General, C.S.I.C., Madrid, por los microanálisis y los espectros de H-RMN incluidos en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. GALBIS PEREZ, J. A., FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I., y ARECES BRAVO, P.; *estos ANALES*, 72, 820 (1976).
2. GOMEZ GUILLEN, M., GALBIS PEREZ, J. A., ARECES BRAVO, P., FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I., AVA-LOS GONZALEZ, M., y RAMIREZ FERNANDEZ, J. M.; *estos ANALES*, en prensa.
3. KUHN, R., y BISTER, W.; *Ann.*, 602, 217 (1957).
4. BLOCK, R., DURRUM, E., y ZWEIG, G.; *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*. Ed. Academic Press Inc., New York, 1955, pág. 132.
5. STEPANENKO, B. N., GRESHNYKH, R. D.; *Khim. Biokhim. Biokhim. Unglevodov, Mater. Vses. Konf., 4th 1967 (Pub. 1969)*; ed. por Kochetkov, N.K., Izd. "Nauka", Moscú, págs. 36-40. [*C. A.*, 73, 45753w (1970)].
6. IRVINE, J. C., THOMSOM, R. F., y GARRET, S. C.; *J. Chem. Soc.*, 103, 238 (1913); [*C. A.*, 7, 1709 (1913)].