

29
89



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION Y ESPECTROSCOPIA DE DERIVADOS NAFTALENICOS



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el Título de:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
p r e s e n t a
LETICIA OROZCO PIZANO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

- I.- Introducción.
- II.- Parte teórica.
- III.- Fórmulas y esquemas.
- IV.- Parte experimental.
- V.- Espectrogramas.
- VI.- Conclusiones.
- VII.- Bibliografía.

INTRODUCCION

Aún cuando el naftaleno es un compuesto aromático, tiene una reactividad diferente a la del benceno. Esto se debe, obviamente, a la interacción electrónica entre los dos anillos aromáticos fusionados. La influencia que ejerce un sustituyente en la molécula del naftaleno, va más allá de las posiciones clásicas orto, meta y para. Estos prefijos sólo son operantes cuando los sustituyentes se encuentran en el mismo anillo de la molécula del naftaleno, es decir, en los derivados isonucleares. Cuando los sustituyentes se hayan en anillos diferentes (derivados heteronucleares) se recurre a la numeración. Sin embargo, existen posiciones interanulares que portan sustituyentes con tal frecuencia, que se le ha dado nombre a algunas relaciones de posición. Así, se dice que dos grupos están en relación anfi cuando ocupan las posiciones 2 y 6 ó la 3 y 7. Igualmente, se dice que están en relación peri cuando ocupan las posiciones 1 y 8 ó la 4 y 5.

Los compuestos naftalénicos, a diferencia de los derivados bencénicos han sido relativamente poco estudiados. Continuando investigaciones llevadas a cabo en este laboratorio, se prepararon nuevos compuestos pertenecientes a la serie naftalénica. Las estructuras químicas de éstos se comprobaron, o en otros casos se elucidaron, mediante espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas.

PARTE TEORICA

Con el objeto de estudiar la reactividad de la $\alpha,5$ -dibromo-6-metoxi-2-propionaftona, I, se preparó ésta como se indica a continuación.

Se partió de β -naftol, el cual, al hacerlo reaccionar con metanol y ác. sulfúrico^{1,2} condujo a la nerolina, II. El mecanismo de esta especial reacción de metilación ha sido descrito por Buehler y Pearson³. Según estos autores, interviene la forma cetónica del β -naftol, la cual al protonarse origina un ión carbonio en C-2; éste, al reaccionar con el alcohol metílico, origina un hemiacetal cuya deshidratación conduce al éter β -naf_{til}-metílico (Ver esquema I).

La siguiente etapa de la síntesis fue la preparación de la 6-metoxi-2-propionaftona, III. Esta se llevó a cabo mediante una reacción de Friedel y Crafts^{4,5}, entre nerolina y cloruro de propionilo⁶, empleando tricloruro de aluminio como catalizador y nitrobenzoceno como disolvente. También se ha descrito el empleo de cloruro de zinc anhidro para preparar este compuesto⁷. La propionaftona III absorbe en el infrarrojo en 1678 cm^{-1} (cetona); en su espectro de RMP (valores δ) se observan las siguientes señales: 1.24, t, CH_3 , y 3.02, c, CH_2 , ambas con $J=7.5 \text{ Hz}$; 3.90, s, OCH_3 . Los hidrógenos aromáticos originan señales múltiples en 7.11 (2H) y 7.80 (3H) y un doblete, $J=1.5 \text{ Hz}$, en 8.30 ppm (1H).

Como se ha indicado⁸, la bromación de la 6-metoxi-2-propionaftona ocurre simultáneamente en la cadena (posición α) y en el anillo (C-5). Por lo anterior, se utilizan 2 equivalentes de bromo, obteniéndose la $\alpha,5$ -dibromo-6-metoxi-2-propionaftona, I. Este compuesto presenta en su espectro infrarrojo una banda de carbonilo en 1676 cm^{-1} . En su espectro de

resonancia magnética protónica, el metino bromado origina un cuádruplete en 5.41, en tanto que el metilo da lugar a un doblete en 1.93, ambas señales con una constante de acoplamiento de 6 hertz. En la zona de protones aromáticos se observa un cambio notable respecto al espectro de la cetona sin bromar, debido al diferente patrón de sustitución en el sistema naftalénico, observándose las siguientes señales: 7.27, d, $J=8.5$, H-7; 7.90, d, $J=8.5$, H-8; 8.04, dd, $J_{1-3}=2$ y $J_{3-4}=9$, H-3; 8.23, d, $J=9$, H-4; 8.44, d, $J=2$, H-1.

La dibromo-cetona I se hizo reaccionar con tiocianato de potasio en diferentes condiciones experimentales, logrando obtener la sulfociano-cetona IV con un rendimiento de 95%. Este compuesto absorbe en el infrarrojo en 2160 cm^{-1} (SCN) y en 1660 cm^{-1} (aril-cetona). Compárese^{9,10}. El compuesto es poco soluble en cloroformo, por lo que su espectro de RMP se determinó en piridina- d_5 . El metilo origina un doblete en 1.85 con $J=7.5\text{ Hz}$, en 3.89 se observa una señal intensa del metoxilo y en 5.67 aparece la señal cuádruple del metino. En la zona de protones aromáticos aparecen, además, señales del anillo piridínico.

En un experimento realizado con mayor cantidad de la dibromo-cetona I se logró aislar un subproducto con p.f. 151-152. Por espectroscopía infrarroja, de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, se determinó que se trata del 5-bromo-6-metoxi-2(1-etoxi-2-sulfociano-propenil)-naftaleno, V. Aún cuando en su espectro IR no se observa la banda de sulfociano, es sabido que la presencia de grupos metoxilo o etoxilo interfiere en la detección de dicho grupo¹¹. El peso molecular calculado para $C_{17}H_{16}O_2NSBr$

es 375; por espectrometría de masas se encontró M_1^+ 377 (100%) y M_2^+ 379 (98%). Su espectro de resonancia magnética protónica muestra las señales propias de un grupo etoxilo: un triplete en 1.42 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$) y un cuadruplete en 4.46 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$), ambos con $J=7$ Hz. El metilo vinylico origina una señal intensa en 2.46 y la señal del metoxilo se localiza en 4.01. Los hidrógenos aromáticos originan un sistema AB en 7.24 y 7.80 ppm, ambos dobletes con $J=9$, y, además, las líneas características de un sistema ABX: en 7.83, dd ($J=9$, $J=2$), H-3; 7.97, d ($J=2$), H-1; y en 8.23 d ($J=9$), H-4.

La formación de este compuesto puede explicarse vía el hemiacetal étfilico de la sulfociano-cetona, VI, y deshidratación de éste.

Por otra parte, la α ,5-dibromo-6-metoxi-2-propionaftona, I, se redujo con borohidruro de sodio con el fin de obtener la bromhidrina VII. Se siguió una técnica similar a la empleada para obtener una etilen-clorhidrina de la serie del trimetoxi-fenilo⁹. El 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol, VII, absorbe en el infrarrojo en 3530 cm^{-1} (OH). Su espectro de resonancia magnética protónica confirma la estructura de la cadena, observándose las siguientes señales: en 1.56, d ($J=7$), CH_3 ; 2.86, d ($J=4$), que desaparece al agregar D_2O , OH; 4.41, q ($J=7$), metino bromado; y 4.66 ppm, dd ($J=7$ y $J=4$), CHOH.

La siguiente reacción que se llevó a cabo fue la formación del cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-3-metil-oxirano, VIII. Este resulta al calentar a reflujo durante 5 h la bromhidrina VII en medio hidro-alcohólico conteniendo bicarbonato de sodio. En el espectro infrarrojo del producto forma-

do no se encuentra la banda de OH existente en el carbinol VII, no habiendo tampoco absorción en la zona de carbonilo. Se observan bandas diferenciales en 957 y 772 cm^{-1} , no existentes en el espectro de la bromhidrina VII. En su espectro de resonancia magnética protónica, el doblete del metilo ($J=5$) se localiza en 1.07, lo cual indica que está en posición cis respecto al grupo naftilo. Esto se deduce de los valores encontrados para el desplazamiento químico presentado por grupos metilo en metil-aril-oxiranos cis o trans¹². Los metinos del oxirano originan un quintuplete en 3.37 y un doblete en 4.17, ambos con $J=4.5$ Hz. El valor de esta constante de acoplamiento coincide con el descrito para hidrógenos cis en epóxidos¹³. La señal intensa propia del metoxilo se localiza en 3.98. Los hidrógenos aromáticos originan un sistema AB en 7.24 (H-7) y 7.77 (H-8), ambos dobletes con $J=9$; y un sistema ABX formado por las siguientes señales: 7.46, dd ($J_{bx}=9$ y $J_{ba}=2$), H-3; 7.68, d ($J_{ab}=2$), H-1; y 8.18, d ($J_{xb}=9$), H-4.

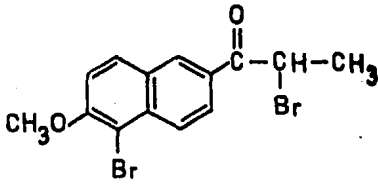
Se ha descrito que las halohidrinas pueden transponerse a compuestos carbonílicos con migración de un sustituyente (transposición tipo pinacólico)^{14,15}. Bougault¹⁶ ha descrito la transformación del anetol, IX, en aldehído p-metoxi-hidratrópico, X, al hacer reaccionar una solución alcohólica del primero con óxido amarillo de mercurio y yodo. Además del producto de transposición, X, se forma yoduro mercúrico. En otra comunicación¹⁷ Bougault propuso la formación de una yodhidrina como intermediario de reacción. Posteriormente se estudió la reactividad de una serie de yodhidrinas, con la modificación experimental de disolver los aril-alquíl-etilenos de partida en éter húmedo en vez de en alcohol¹⁸. El mecanismo de

la transposición de la yodhidrina al compuesto carbonílico se considera que tiene las características generales de una heterólisis unimolecular¹⁹. Se ha señalado que la transposición de halohidrinas ocurre en disolventes polares, con o sin la catálisis electrofílica de sales de plata o de mercurio²⁰. El grupo que puede migrar es uno de los sustituyentes localizados en el átomo de carbono que lleva el oxhidrilo²⁰. Aún cuando los compuestos más empleados han sido los β -yodo-alcoholes¹⁹, se ha mencionado que el halógeno puede ser cloro, bromo o yodo²¹. Por ejemplo, se ha descrito²² que el 2-cloro-cicloheptanol, XI, (no se especifica la estereoquímica) conduce por ebullición con alcohol acuoso (al 25%) al ciclohexil-formaldehído, XII. Por otra parte²³, el 1-metil-2-cloro-ciclohexanol, en el cual el oxhidrilo y el cloro están en posición cis, XIII, da origen a la metil-ciclopentil-cetona, XIV, por deshalogenación empleando dioxan-agua a 100°.

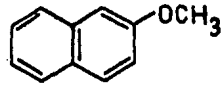
Dados estos antecedentes, se consideró de mucho interés intentar la transposición de la bromhidrina VII al 2(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-propionaldehído, XV, ya que este último conduce por oxidación al ácido correspondiente, XVI, el cual por deshalogenación origina el ácido 2(6-metoxi-2-naftil)-propiónico, XVII. Este ácido tiene la propiedad de ser un anti-inflamatorio no esteroideal²⁴. Cuando se hizo reaccionar el 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol, VII, con óxido amarillo de mercurio, empleando etanol como disolvente, se obtuvo como producto principal de reacción el oxirano VIII. Como se vé, al salir el átomo de bromo y dejar un carbocatión, ya sea con carga formal o incipiente, no hay migra-

ción del grupo naftilo, sino formación del anillo de tres miembros.

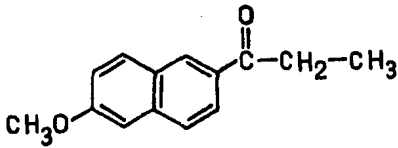
FORMULAS Y ESQUEMAS



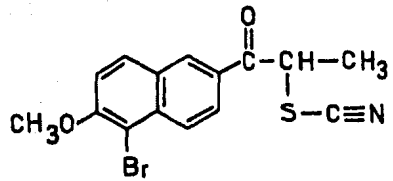
I



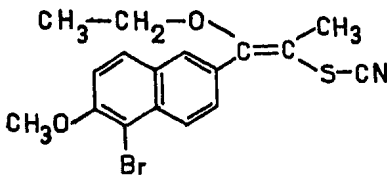
II



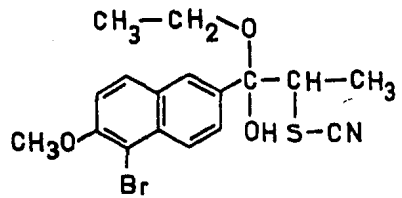
III



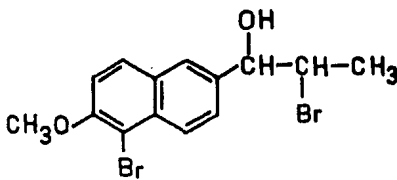
IV



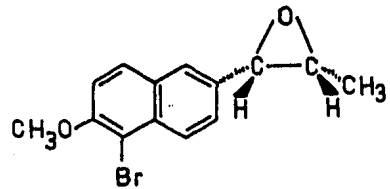
V



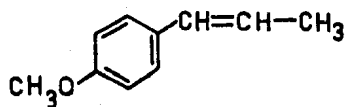
VI



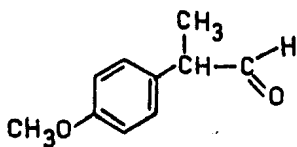
VII



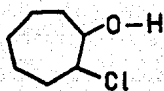
VIII



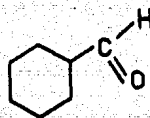
IX



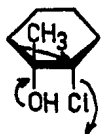
X



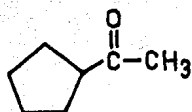
XI



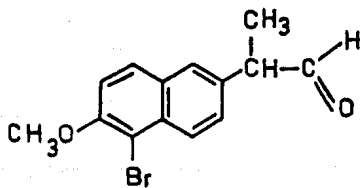
XII



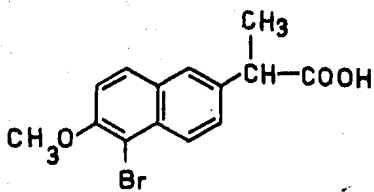
XIII



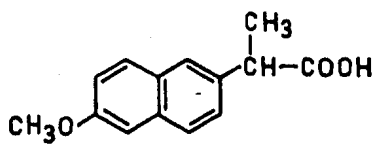
XIV



XV

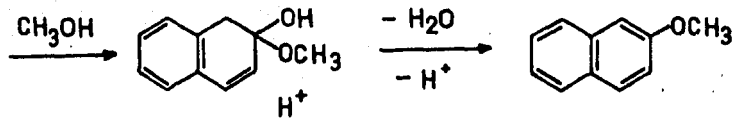
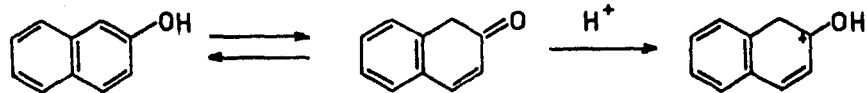


XVI

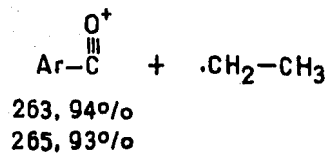
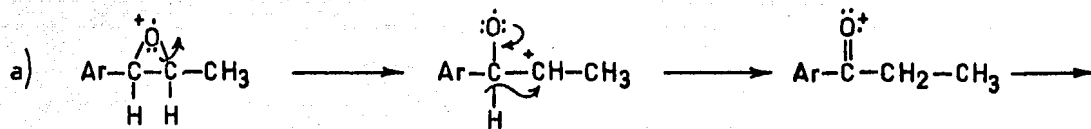


XVII

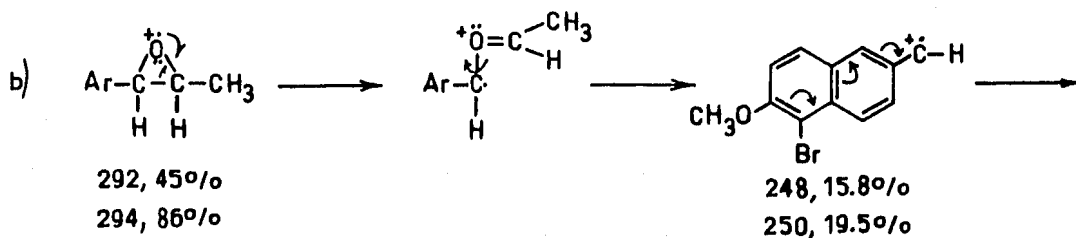
ESQUEMA I

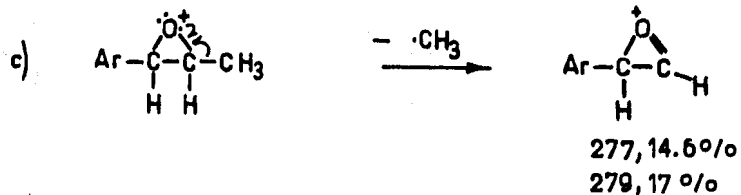
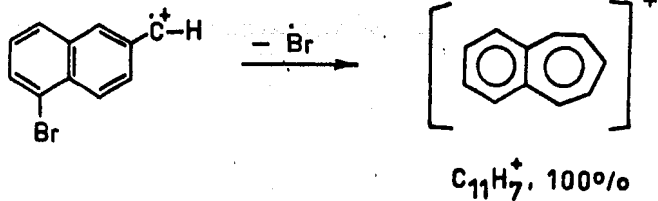
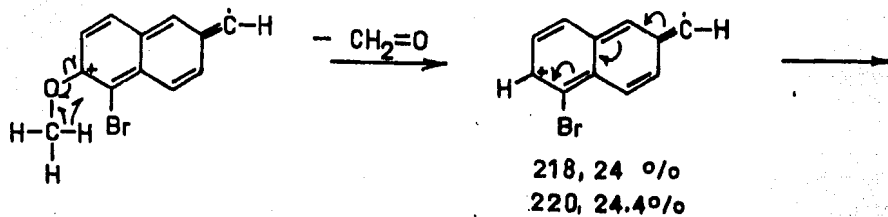


ESQUEMA II



- 18 -





PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros infrarrojos se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599-B, en pastilla de KBr. Los espectros de resonancia magnética protónica fueron determinados en CDCl_3 , en un espectrómetro Varian EM-390 utilizando tetrametil-silano como referencia interna. Los espectros de masas fueron determinados en el Instituto de Química, UNAM, en un aparato Hewlett-Packard 5985-B.

Nerolina (2-metoxi-naftaleno), II.- Se preparó siguiendo el método descrito². Se destiló al vacío, p.e. $118-124^\circ/6$ mm. Se obtuvo un sólido blanco que funde a 66° . RMP (δ), 3.81 ppm (metoxilo). P.M. calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, 158. Encontrado, M^+ 158, 74%; m/z 115, 100% $/M^+ - (\text{CH}_3 + \text{CO})$. Compárese²⁵.

6-Metoxi-2-propionaftona, III.- Se obtuvo por reacción de Friedel y Crafts, a partir de nerolina y cloruro de propionilo⁶, empleando nitrobenzeno como disolvente y tricloruro de aluminio como catalizador. Se empleó una técnica similar a la descrita para la preparación del 2-acetil-6-metoxi-naftaleno⁵. Se destiló a presión reducida, p.e. $190-191.5^\circ/5$ mm. El sólido blanco así obtenido se recrystalizó de benceno-hexano, fundiendo a 110° ; p.f. descrito⁷ $108-109^\circ$, de alcohol. ν_{max} (KBr) 1678 cm^{-1} . RMP (δ) 1.24, t (CH_3), 3.02, c (CH_2), ambos con $J=7.5$; 3.90, s (OCH_3). P.M. calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 214. Encontrado, M^+ 214; m/z 185, 100% (Ar-CO^+); m/z 157, 35% (Ar^+).

α ,5-Dibromo-6-metoxi-2-propionaftona, I.- A una solución caliente de 15 g de 6-metoxi-2-propionaftona en 55 ml de cloroformo, se le agregó, gota a gota en forma continua, una solución de 7.32 ml (2 equivalen

tes) de bromo en 35 ml de cloroformo (10 min) y se aumentó la temperatura hasta obtener reflujo. Después de ~5 min de reflujo empezó a cristalizar y se siguió formando más sólido. Se dejó 15 min a reflujo, se concentró en Rotavapor (atmósfera de N_2) casi a sequedad. Se filtró y lavó con éter. Se obtuvieron 24.76 g de cristales blancos con p.f. 162-164°. ν_{\max} (KBr) 1676 cm^{-1} (aril-cetona). RMP (δ) 1.93, d (metilo) y 5.41, c (metino bromado), ambos con J=6. P.M. calc. para $C_{14}H_{12}O_2Br_2$, 372. Encontrado M_1^+ 370, M_2^+ 372, M_3^+ 374; m/z 263, 100% (Ar_1-CO^+); y 265, 96% (Ar_2-CO^+).

α -Sulfociano-5-bromo-6-metoxi-2-propionaftona, IV. - En un matraz redondo de 250 ml y boca 24/40, provisto de un refrigerante para reflujo y un agitador magnético, se colocaron 1 g de α ,5-dibromo-6-metoxi-2-propionaftona y 100 ml de etanol. Se calentó a reflujo, con agitación, hasta disolución, y se le agregó una solución caliente de 4 g de tiocianato de potasio en 3 ml de agua. Se dejó a reflujo durante 8 h. Se concentró en Rotavapor hasta ~40 ml, y se enfrió, formándose un sólido amarillo, que se filtró, obteniendo 980 mg con p.f. 166-168° (Sólido A). A las aguas madres se les agregaron 10 ml de agua y se evaporó, en Rotavapor, todo el etanol. Se obtuvieron 170 mg de sólido amarillo (Sólido B).

Al sólido A se le agregó éter (~ 20 ml) en el cual una parte es soluble; se hirvió y filtró en caliente. Se lavó con más éter caliente, quedando 850 mg de polvo amarillo con p.f. 168-170°. A la fracción B se le hizo el mismo tratamiento 2 veces, quedando 80 mg con p.f. 168-170°.

Rendimiento total, 930 mg (99%). ν_{\max} (KBr) 2160 (SCN) y 1660 cm^{-1} (a-
ril-cetona). RMP (δ), 1.85, d, CH_3 ; y 5.67 ppm, c, CH, ambos con $J=7.5$
Hz. P.M. calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NSBr}$, 350. Encontrado, M_1^+ 349, M_2^+ 351, m/z
263, 100% ($\text{Ar}_1\text{-CO}^+$) y 265, 92.7% ($\text{Ar}_2\text{-CO}^+$).

5-Bromo-6-metoxi-2(1-etoxi-2-sulfociano-propenil)-naftaleno, V.- En
un experimento similar al anterior, pero empleando 5 g de la dibromo-ce-
tona, se aisló de la fracción etérea un subproducto con p.f. $151\text{-}152^\circ$ -
(Compuesto V). ν_{\max} (KBr) no se observan las bandas en 2160 y 1660 cm^{-1}
existentes en el espectro de la sulfociano-cetona IV. RMP (δ), 1.42, t,
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$; y 4.46, c, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$, ambos con $J=7$ Hz; 2.46 ppm, s, metilo
vinílico. P.M. calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBrS}$, 378. Encontrado, M_1^+ 377, 100%;
 M_2^+ 379, 98%; m/z 349, 79% ($M_1^+ - \text{C}_2\text{H}_4$); 351, 80% ($M_2^+ - \text{C}_2\text{H}_4$).

1(5-Bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol, VII.- En un matraz
redondo de 50 ml y 2 bocas 14/20, provisto de un refrigerante para refluj-
jo, con tubo de CaCl_2 en su extremo superior, y un agitador magnético,
se colocaron 2 g de la $\alpha,5$ -dibromo-6-metoxi-2-propionaftona y 20 ml de
metanol R.A. La suspensión se agitó, a temperatura ambiente, y se fueron
agregando poco a poco, 0.27 g de borohidruro de sodio (en 1:15 h). Se ob-
servó que después de ~ 45 min, la suspensión está casi transparente y ca-
si todo el sólido disuelto, pero luego empieza a formarse otro sólido,
más blanco y fino. Terminada la adición, se dejó en reposo, a temperatu-
ra ambiente, durante 3 h. Se agregaron 88 ml de éter, disolviéndose todo
el sólido. Se pasó a un embudo de separación y se lavó con solución sali-
na saturada (3x15 ml). La fase etérea se secó con sulfato de sodio anh.

y se concentró en Rotavapor, obteniendo 1.90 g de sólido blanco, con p.f. 74-88°. Se recrystalizó de MeOH/H₂O, obteniendo 1.27 g con p.f. 115-118°. Una recrystalización de benceno-hexano elevó el punto de fusión a 119-122°. ν_{\max} (KBr) 3530 cm⁻¹ (OH). RMP (δ), 1.56, d, CH₃; 4.41, q, CHBr, ambos con J=7; 2.86, d (J=4), OH (desaparece al agregar D₂O); y 4.66 ppm, dd - (J=7 y J=4), CHOH. P.M. calc. para C₁₄H₁₄O₂Br₂, 374. Encontrado, M₁⁺ 372, M₂⁺ 374, M₃⁺ 376; m/z 265, 100% (Ar₁-CH=Ö-H); 267, 88.8% (Ar₂-CH=Ö-H).

Las aguas madres de la reacción y de las recrystalizaciones contienen una mezcla de la bromhidrina VII y del epóxido VIII (cuya preparación a continuación se describe). Esta mezcla se trató con bicarbonato de sodio como más adelante se indica.

Cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-3-metil-oxirano, VIII.- En un matraz redondo de 100 ml, provisto de un refrigerante para reflujo y un agitador magnético, se disolvió 1 g de la bromhidrina anterior en 50 ml de EtOH, mediante calentamiento y agitación. Se le agregó una solución caliente de 0.6 g de NaHCO₃ en 7 ml de agua. Después de 5 h a reflujo, se filtró en caliente para eliminar la parte inorgánica. Se agregaron 10 ml de agua y se concentró en Rotavapor hasta que comenzó a cristalizar, quedando alrededor de 25 ml de solución en el matraz. Se enfrió en hielo-agua, filtró y lavó con agua helada. Se dejó secar, obteniendo 0.69 g - (88.5%) de hojuelas blancas, difíciles de secar, con p.f. 84-85°. ν_{\max} (KBr) 957 y 772 cm⁻¹ (bandas diferenciales, no existentes en el espectro de la bromhidrina VII). RMP (δ), 1.07, d (J=5), CH₃; 3.37, q, y 4.17 ppm, d, ambos, con J=4.5 Hz (metinos del oxirano en relación cis). P.M. calc.

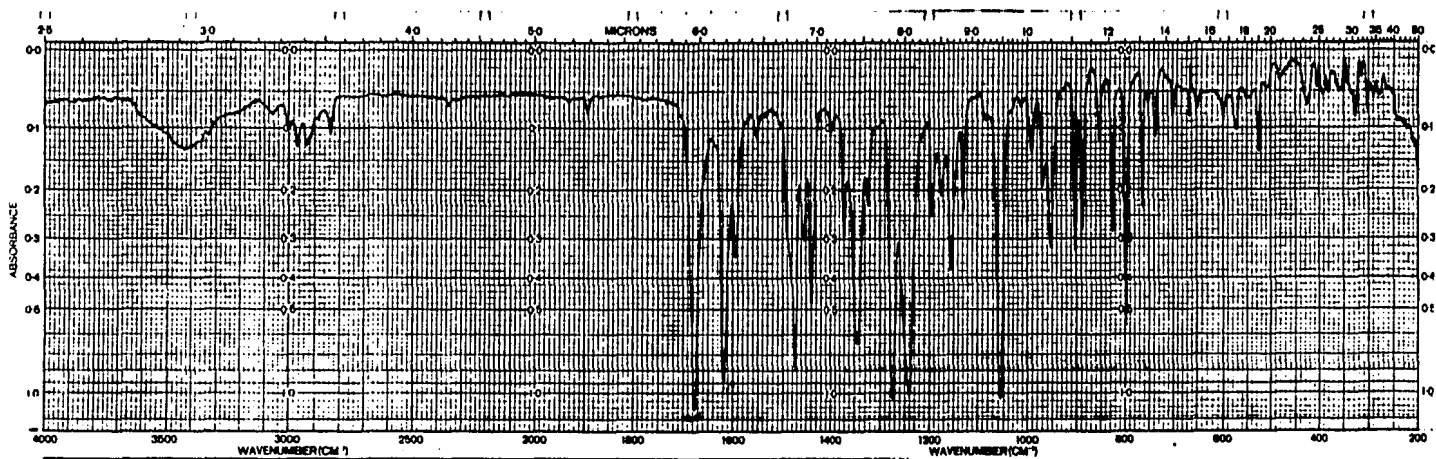
para $C_{14}H_{13}O_2Br$, 293. Encontrado, M_1^+ 292, M_2^+ 294; m/z 263, 94% (Ar_1-CO^+); 265, 93% (Ar_2-CO^+); 139, 100% ($C_{11}H_7^+$). Compárese²⁶. Ver esquema II.

Reacción con $NaHCO_3$ de la mezcla de la bromhidrina VII y epóxido VIII.-

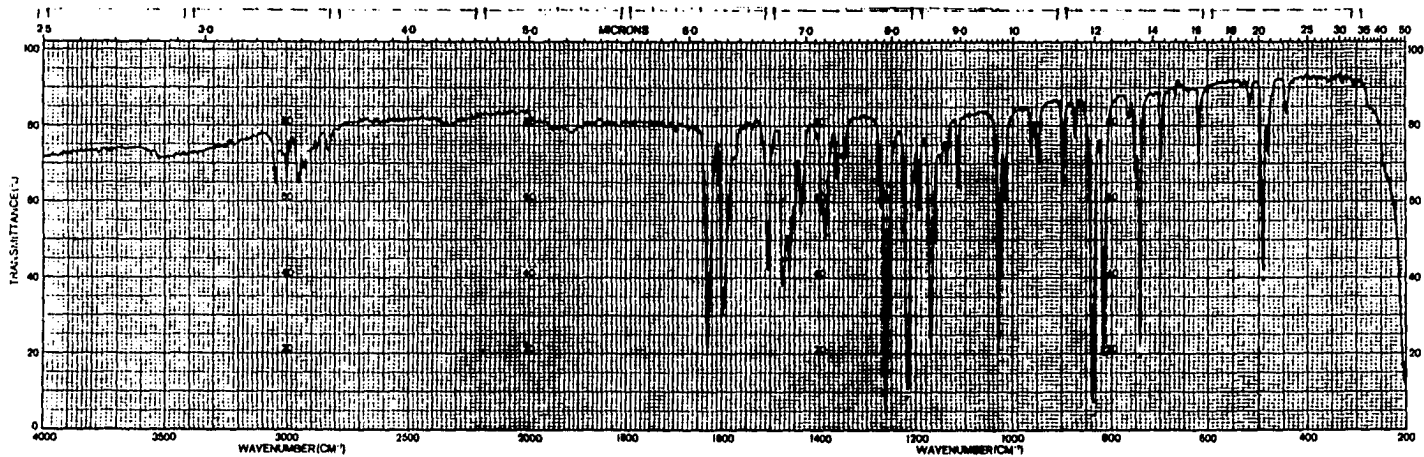
2 g de la mezcla de bromhidrina VII y epóxido VIII (aguas madres de la preparación de VII) se disolvieron en 100 ml de etanol caliente y se les agregó una solución de 1.2 g de bicarbonato de sodio en 14 ml de agua caliente. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 h y se procesó como se indica en la preparación de VIII. Se obtuvieron 1.71 g con p.f. 68-76°. No obstante el diferente punto de fusión del sólido obtenido, el espectro de RMP es igual al del oxirano VIII (p.f. 84-85°).

Reacción del 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol, VII, con HgO .- En un matraz redondo de 100 ml, boca 24/40, se disolvió 1 g del 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol en 45 ml de etanol, a temperatura ambiente y con agitación magnética. Se agregaron poco a poco, para que no se formen grumos, 1.5 g de óxido amarillo de mercurio en ~5 min. Se dejó con agitación, a temperatura ambiente, durante 4 1/2 h, sin notar cambio en cromatografía en placa. Por lo tanto se calentó a reflujo durante 2 h y se dejó en reposo por la noche, tapado y a temperatura ambiente. El sólido inorgánico (polvo muy fino) se filtró por doble papel filtro de poro cerrado. La solución alcohólica se concentró a ~20 ml, se enfrió y agregó un poco de agua. Se obtuvieron 0.5 g de cristales blancos, con p.f. 72-75°, cuyo espectro de RMP indica que se trata de oxirano VIII, con algunas impurezas. Como la muestra analítica de este oxirano ya había sido obtenida (espectroscopía correcta) ya no se purificó el sólido.

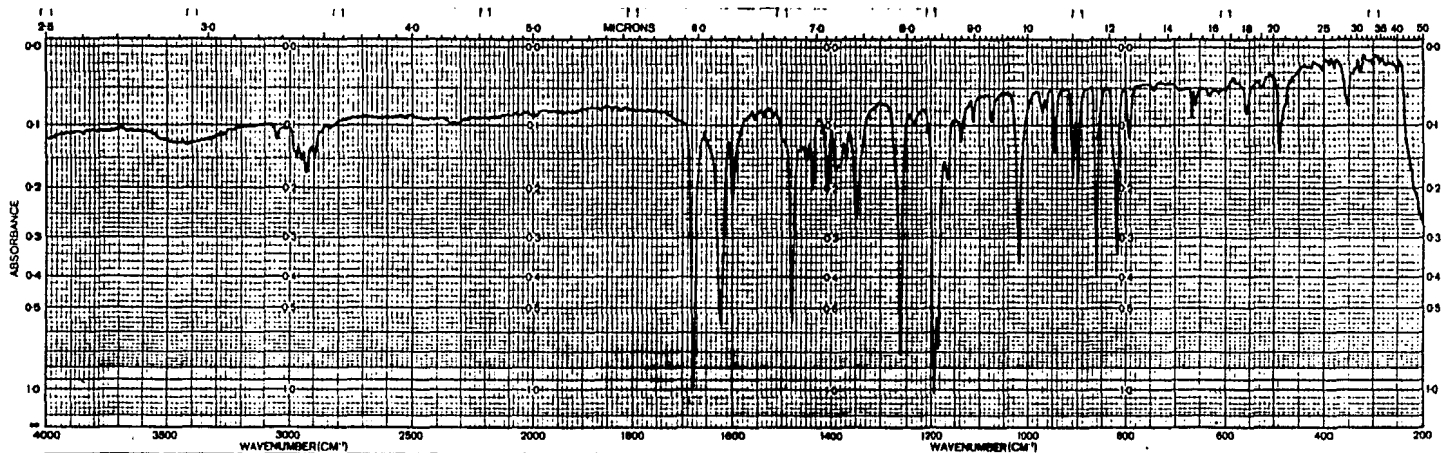
ESPECTROGRAMAS



α ,5-Dibromo-6-metoxi-2-
propionaftona. I.-

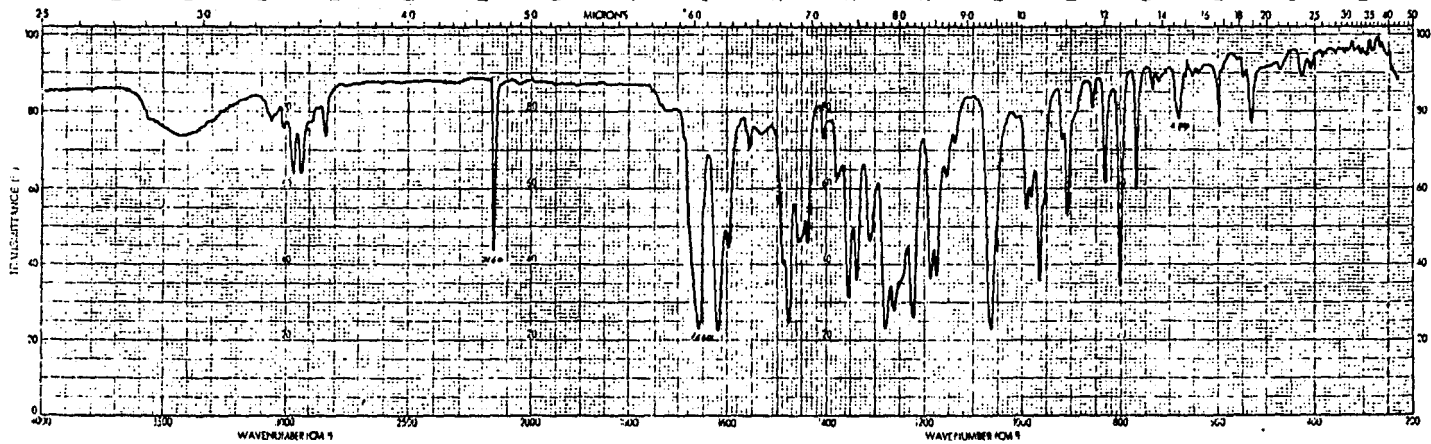


2-Metoxi-naftaleno (Nerolina). II.-



6-Metoxi-2-propionafona.

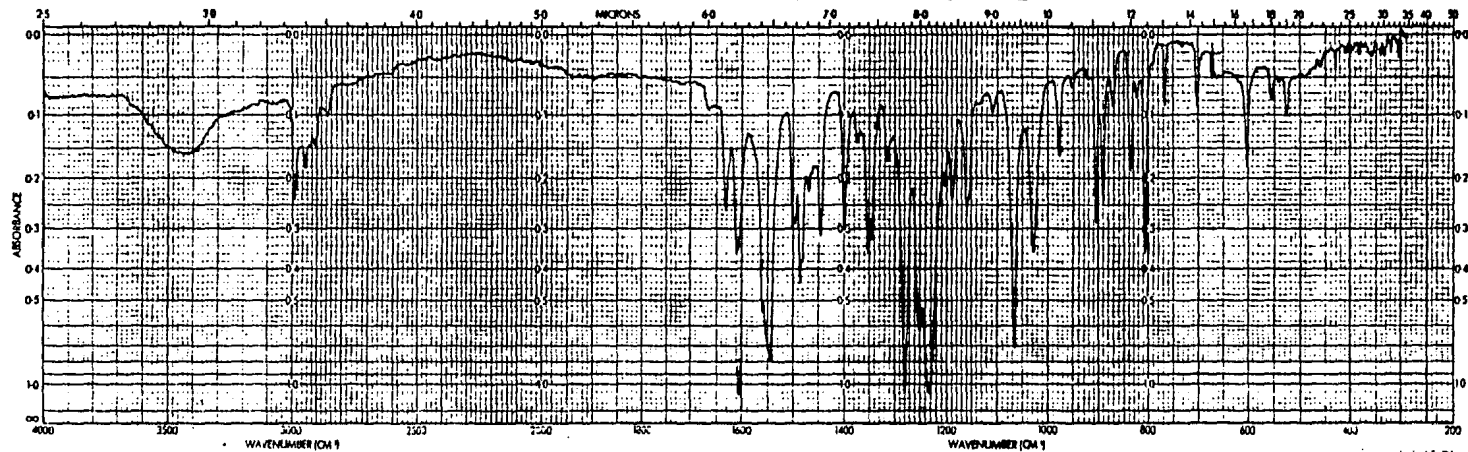
III.-



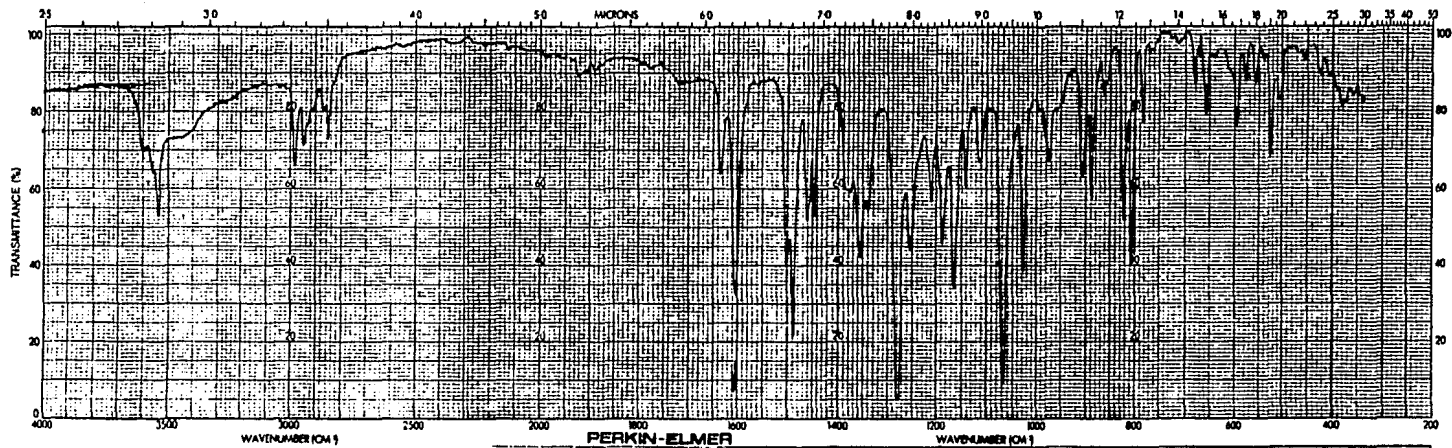
α -Sulfociano-5-bromo-6-

metoxi-2-propionafona.

IV.-

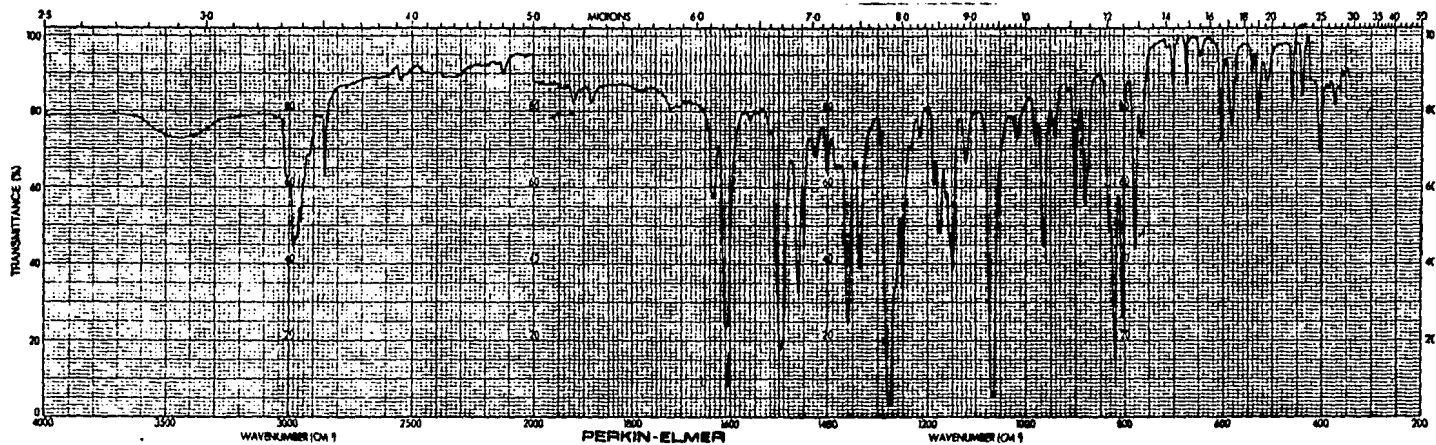


5-Bromo-6-metoxi-2(1-eto-
xi-2-sulfociano-propenil)-
naftaleno. V.-



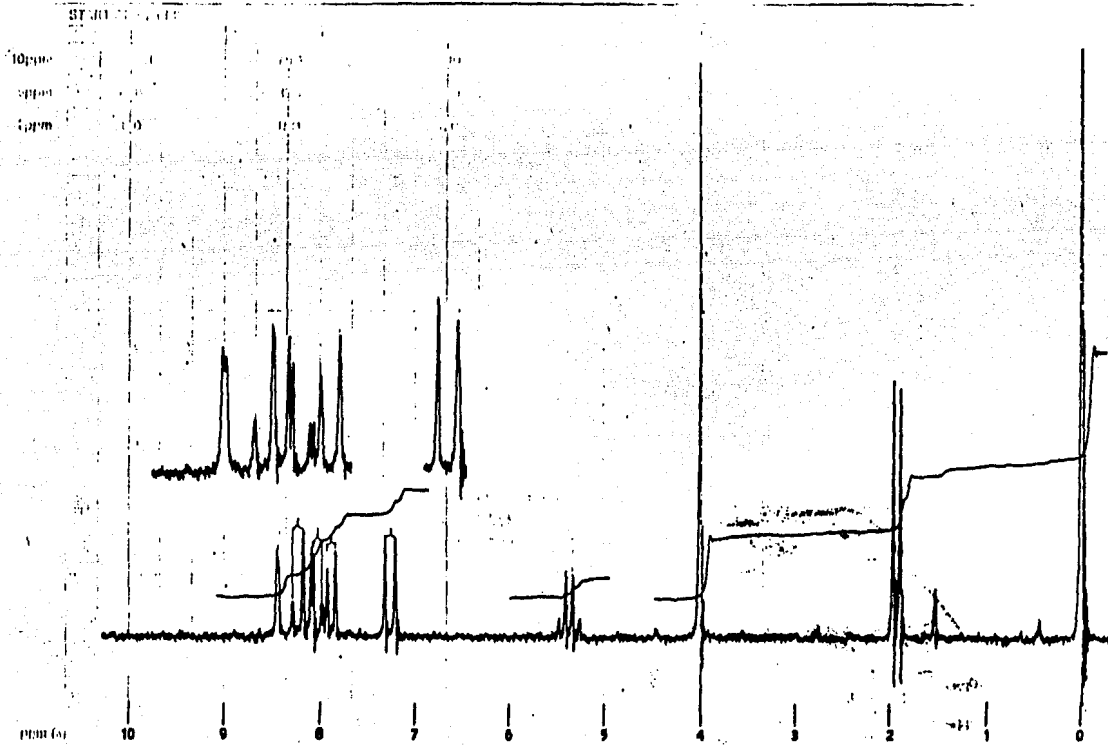
1(5-Bromo-6-methoxy-2-naf-
til)-2-bromo-propanol.

VII.-



Cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-
naftil)-3-metil-oxirano.

VIII.-



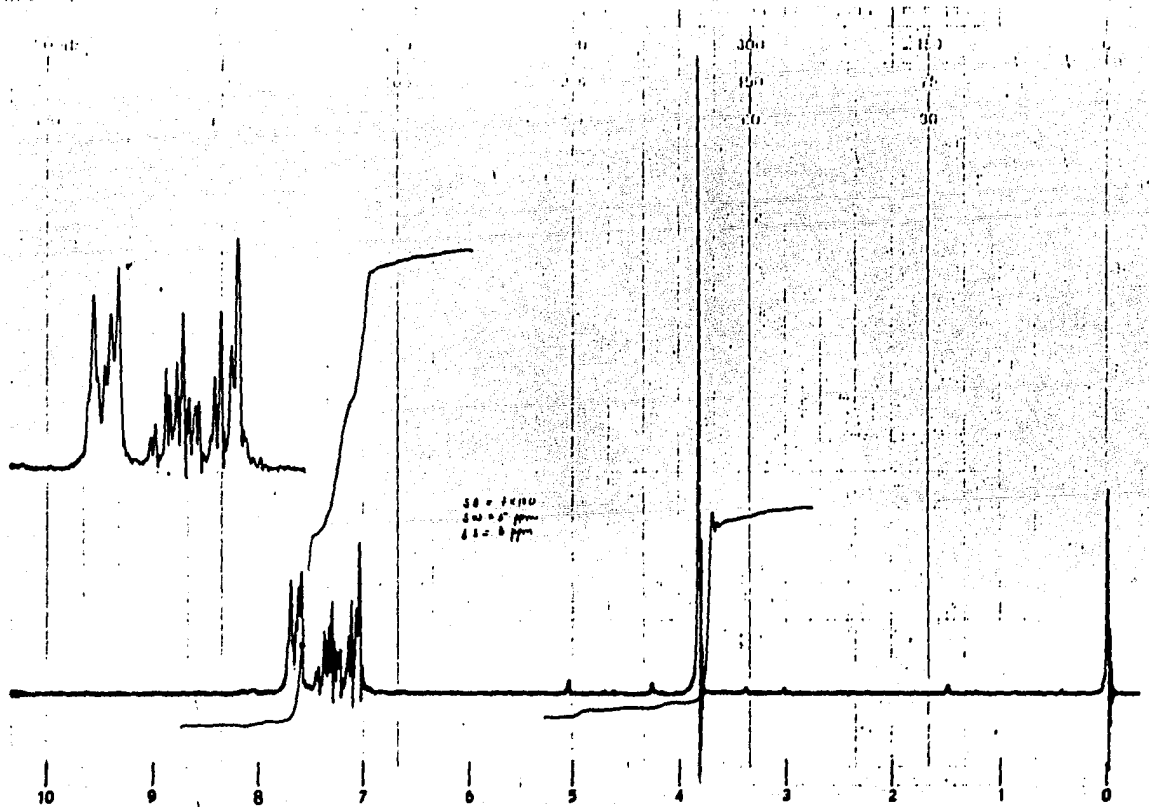
α ,5-Dibromo-6-metoxi-2-
propionafona. I.-

13.11.1960

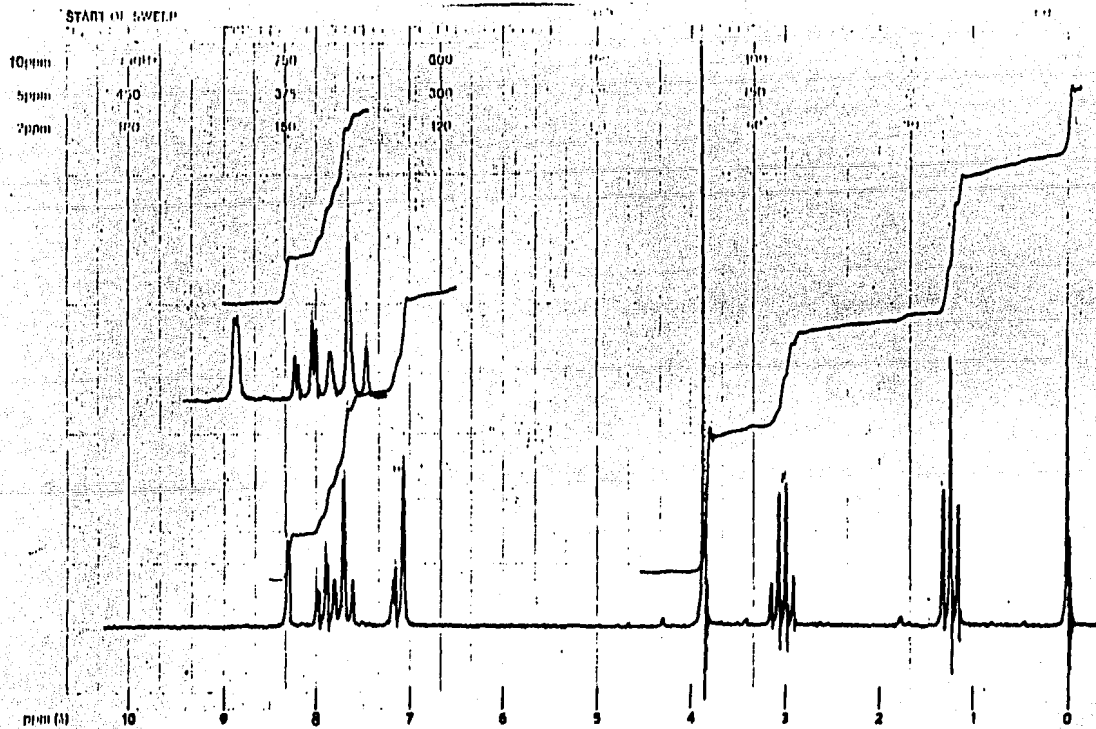
1000

1000

1000

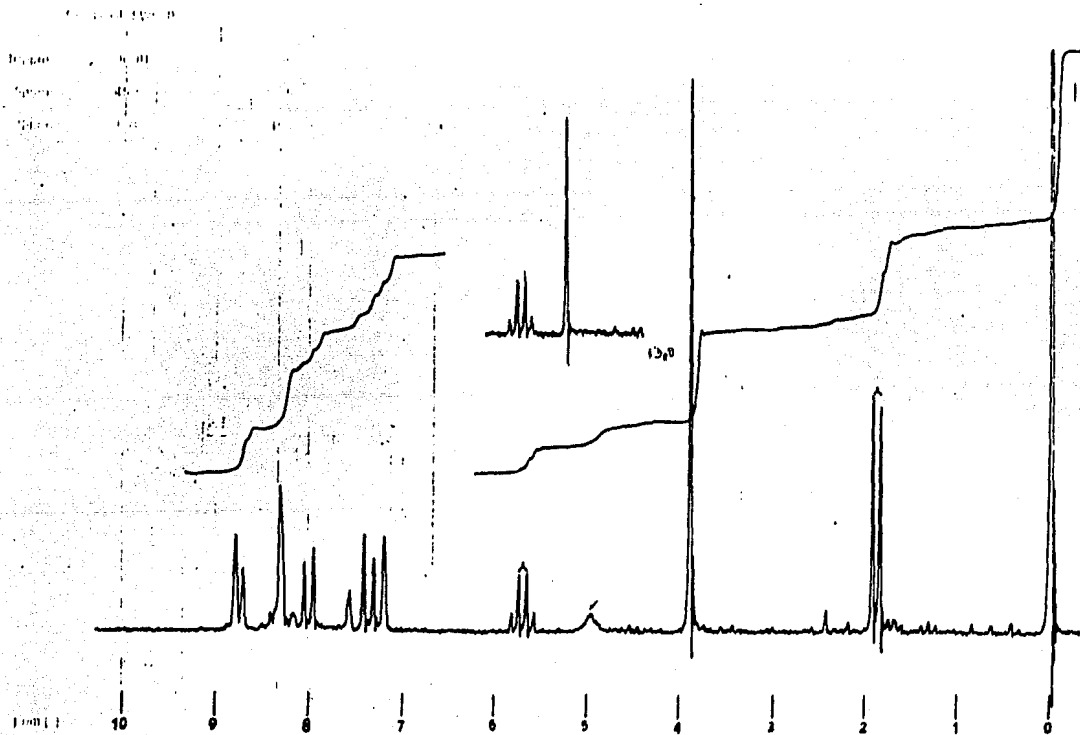


2-Metoxi-naftaleno (Nerolina). II.-



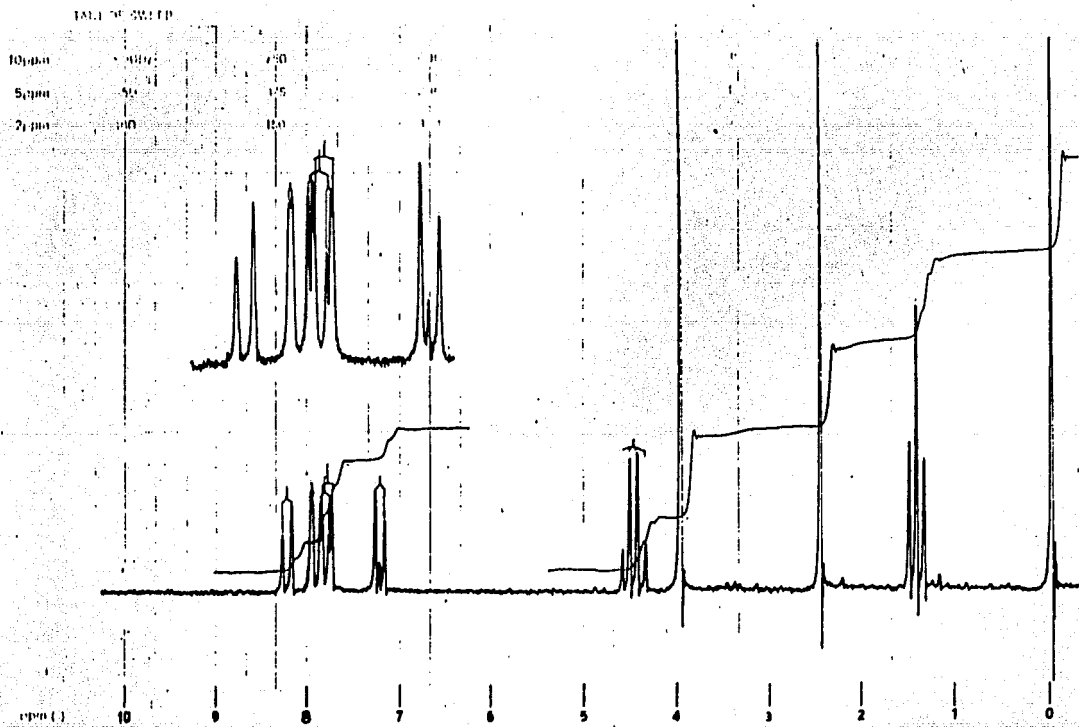
6-Metoxi-2-proprionaftona.

III.-

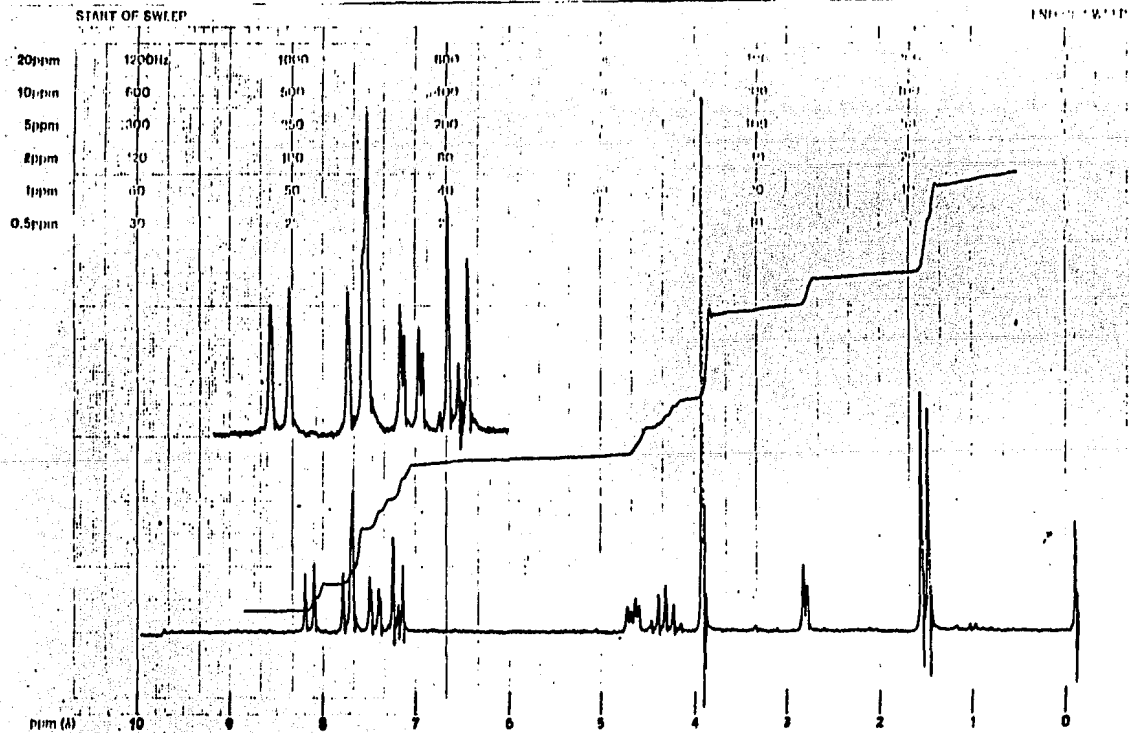


α -Sulfociano-5-bromo-6-
metoxi-2-propionafona.

IV. -

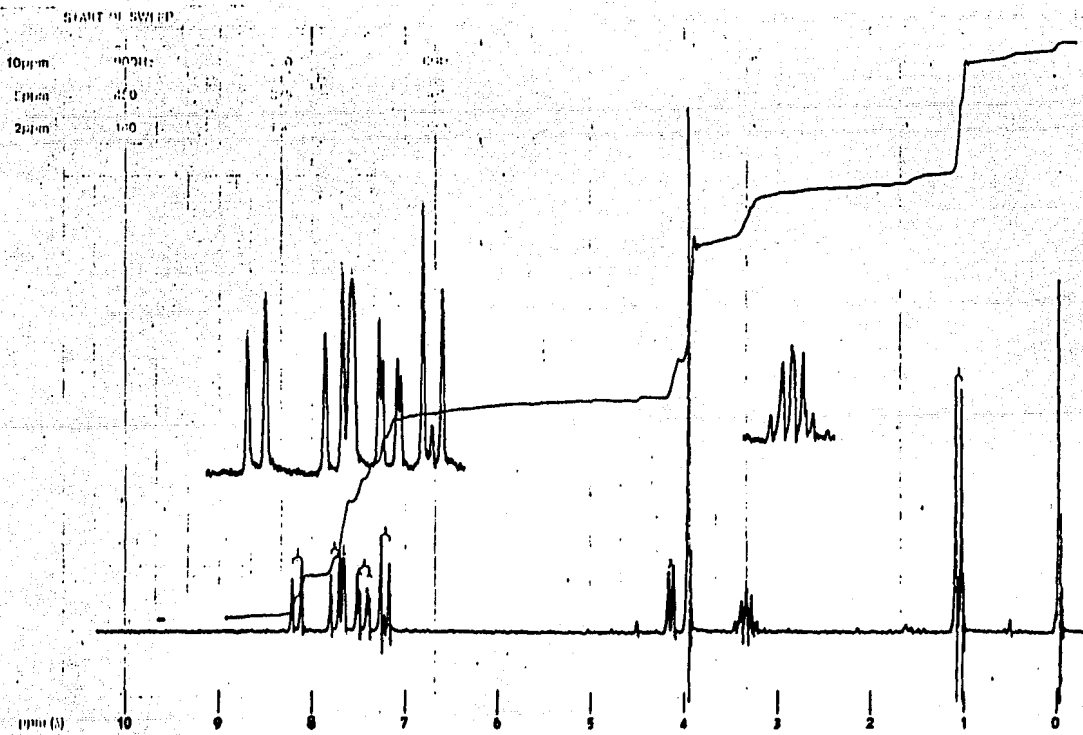


5-Bromo-6-metoxi-2(1-eto-
xi-2-sulfociano-propenil)-
naftaleno. V.-



1(5-Bromo-6-methoxy-2-naf-
til)-2-bromo-propanol.

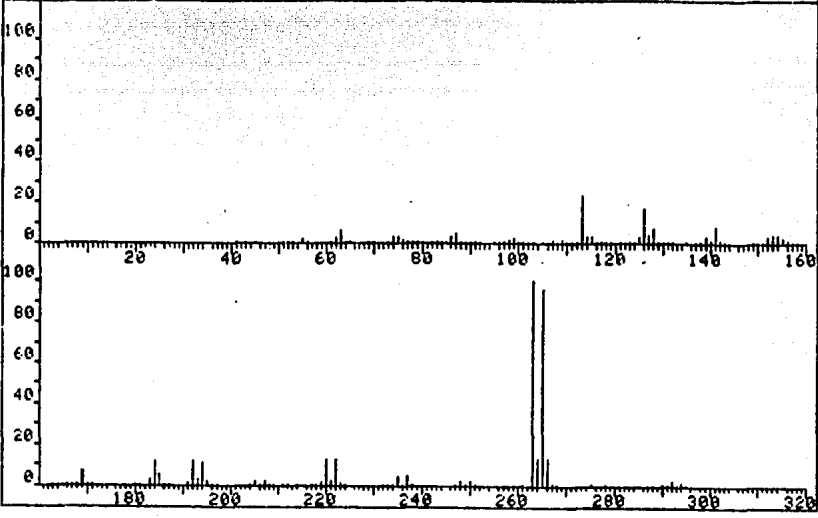
VII.-



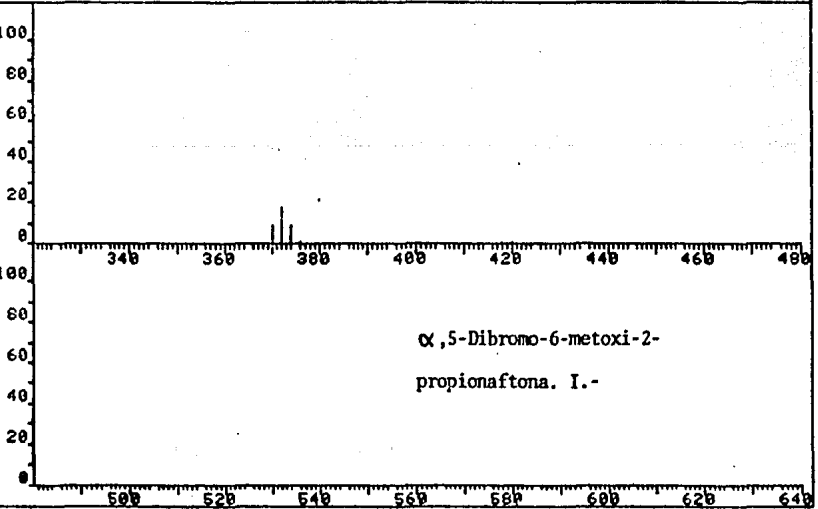
Cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-3-metil-oxirano.

VIII.-

FRN 5131 SPECTRUM 116 RETENTION TIME 4.6
LARGST 4: 263.1, 100.0 265.1, 95.8 113.1, 23.2 372.1, 17.9
LAST 4: 374.1, 8.9 376.1, .2 418.0, .1 420.0, .1
PAGE 1 Y = 1.00

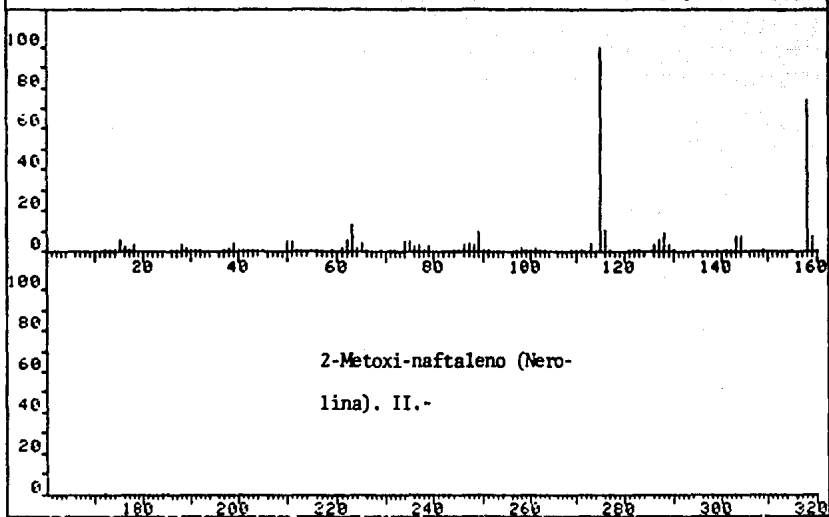


FRN 5131 SPECTRUM 116 RETENTION TIME 4.6
LARGST 4: 263.1, 100.0 265.1, 95.8 113.1, 23.2 372.1, 17.9
LAST 4: 374.1, 8.9 376.1, .2 418.0, .1 420.0, .1
PAGE 2 Y = 1.00

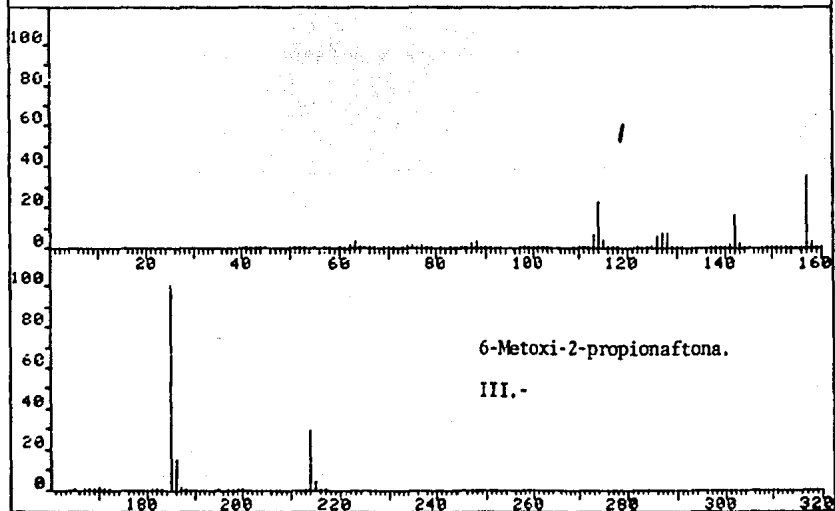


α ,5-Dibromo-6-metoxi-2-propionaftona. I.-

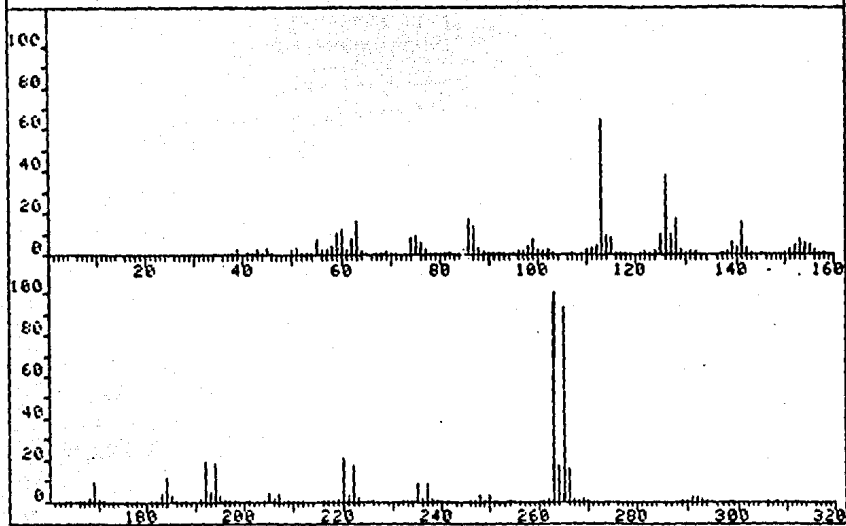
PPH E191	SPECTRUM E1		RETENTION TIME 2.2	
LARGST 4:	118.2, 100.8	156.2, 73.9	63.1, 13.1	116.1, 10.5
LAST 4:	160.2, .7	172.2, .1	184.2, .3	188.2, .1
			PAGE 1	Y = 1.00



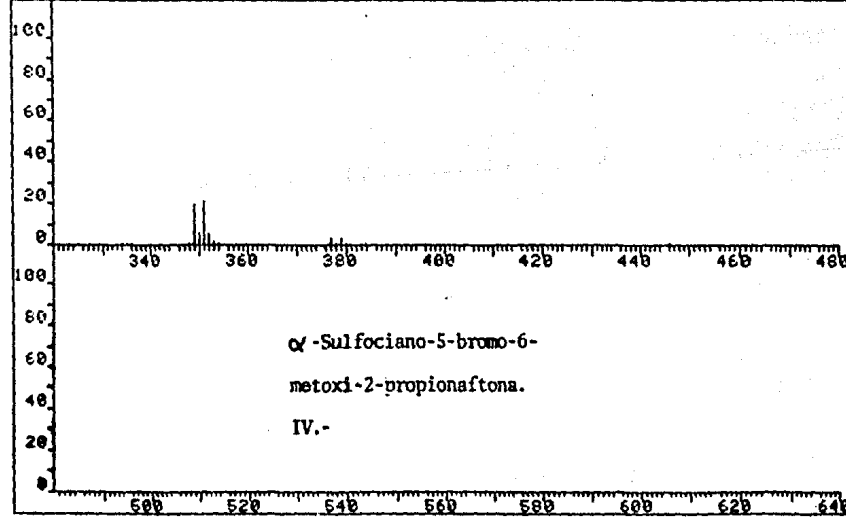
PPH E130	SPECTRUM E2		RETENTION TIME 2.1	
LARGST 4:	185.2, 100.8	157.2, 35.4	214.3, 29.4	114.2, 22.4
LAST 4:	214.3, 29.4	215.3, 4.8	216.3, .4	217.3, .1
			PAGE 1	Y = 1.00



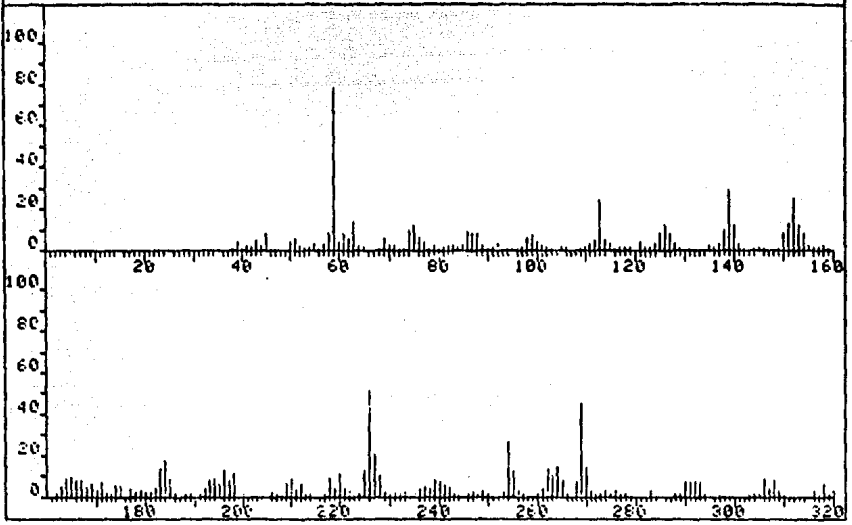
FRN 5011	SPECTRUM 56	RETENTION TIME 2.3	
LARGST 4: 263.0, 100.0	265.0, 92.7	113.0, 64.8	126.1, 38.1
LAST 4: 378.1, .8	379.1, 3.5	380.1, .6	446.2, .4
PAGE 1 Y = 1.00			



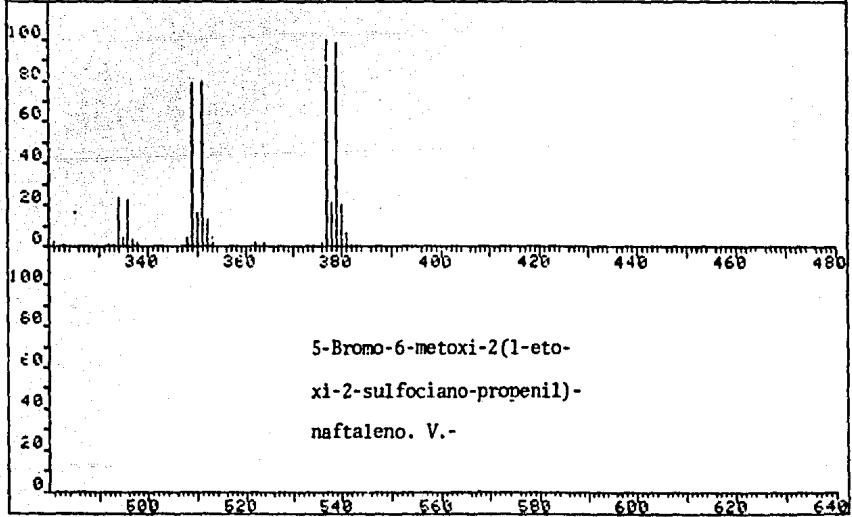
FRN 5011	SPECTRUM 56	RETENTION TIME 2.3	
LARGST 4: 263.0, 100.0	265.0, 92.7	113.0, 64.8	126.1, 38.1
LAST 4: 378.1, .8	379.1, 3.5	380.1, .6	446.2, .4
PAGE 2 Y = 1.00			

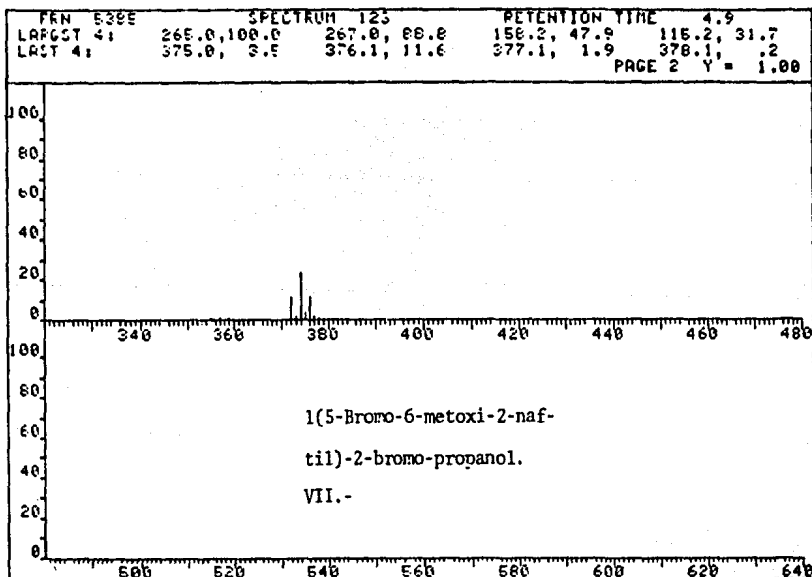
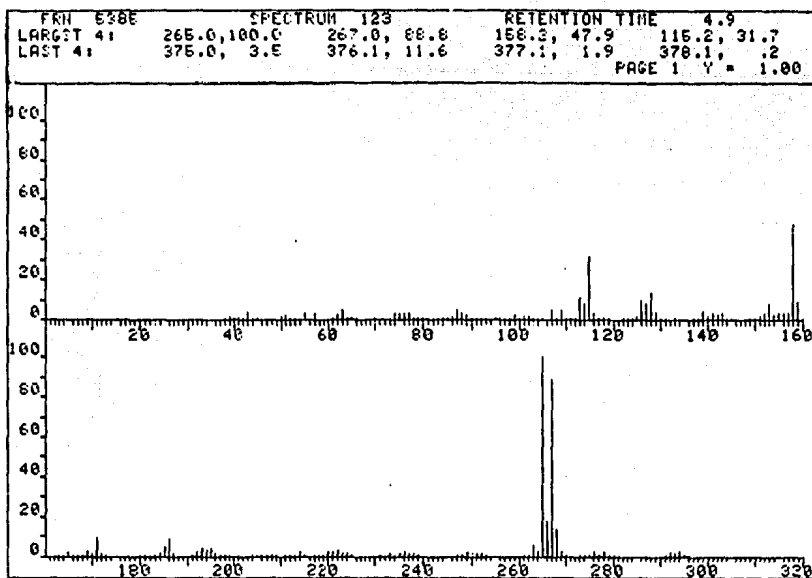


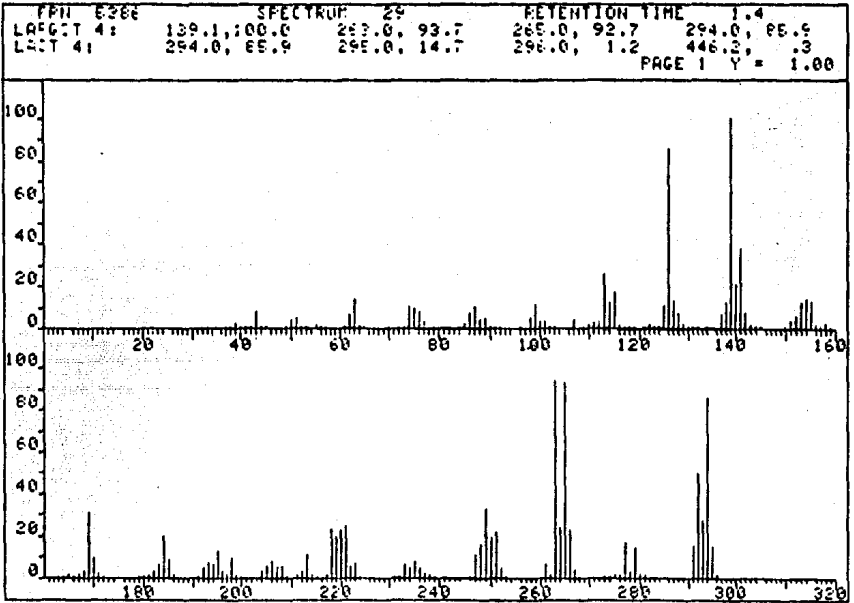
FRN E169	SPECTRUM 74		RETENTION TIME 3.5	
LARGST 4:	377.2, 100.0	379.1, 97.9	381.1, 79.7	349.1, 76.8
LAST 4:	379.1, 97.9	380.1, 20.1	381.1, 6.5	382.2, .9
				PAGE 1 Y = 1.00



FRN E169	SPECTRUM 74		RETENTION TIME 3.5	
LARGST 4:	377.2, 100.0	379.1, 97.9	381.1, 79.7	349.1, 76.8
LAST 4:	379.1, 97.9	380.1, 20.1	381.1, 6.5	382.2, .9
				PAGE 2 Y = 1.00







Cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-
naftil)-3-metil-oxirano.
VIII.-

CONCLUSIONES

- 1.- A partir de nerolina se obtuvo, por reacción de Friedel y Crafts empleando cloruro de propionilo, la 6-metoxi-2-propionaftona.
- 2.- La α ,5-dibromo-6-metoxi-2-propionaftona se obtuvo por bromación de la cetona anterior.
- 3.- La 5-bromo-6-metoxi- α -sulfociano-2-propionaftona se obtuvo al hacer reaccionar la dibromocetona anterior con tiocianato de potasio.
- 4.- De la reacción anterior se aisló un subproducto cuya estructura se elucidó espectroscópicamente, identificándose como 5-bromo-6-metoxi-2(1-etoxi-2-sulfociano-propenil)-naftaleno.
- 5.- El 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol se obtuvo por reducción con borohidruro de sodio de la α ,5-dibromo-6-metoxi-2-propionaftona.
- 6.- El cis-2(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-3-metil-oxirano se obtuvo a partir de la bromhidrina anterior mediante ciclización en medio alcalino.
- 7.- La reacción del 1(5-bromo-6-metoxi-2-naftil)-2-bromo-propanol con óxido amarillo de mercurio en medio alcohólico formó el oxirano antes mencionado, sin observar transposición en la molécula.
- 8.- Se discute la espectroscopía infrarroja, de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas de los compuestos obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- X. A. Domínguez y X. A. Domínguez, *Química Orgánica Experimental*, p. 166. Limusa. México, 1982.
- 2.- J. Cason y H. Rapoport, *Laboratory Text in Organic Chemistry*, p. 344. Prentice-Hall. Englewood-Cliffs, 1959.
- 3.- C. A. Buehler y D. E. Pearson, *Survey of Organic Syntheses*, pp. 306-307. Wiley-Interscience. Nueva York, 1970.
- 4.- Referencia 2: pp. 341-345.
- 5.- L. Arsenijevic, V. Arsenijevic, A. Horeau y J. Jacques, *Org. Synth.*, 53, 5 (1973).
- 6.- L. F. Fieser y M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, p. 50. J. Wiley. Nueva York, 1967.
- 7.- R. D. Desai y W. S. Waravdekar, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 24-A, 382 (1946).
- 8.- F. Sánchez-Viesca y Ma. R. Gómez, *Rev. Latinoamer. Quím.*, 16, 91 (1985).
- 9.- F. Sánchez-Viesca y R. Ma. García R., *Ciencia, Méx.*, 27, 195 (1972).
- 10.- R. G. J. Miller y H. A. Willis (Eds.), *Infrared Structural Correlation Tables, IRSCOT-System Tabla 8-I 1*. Heyden. Londres, 1966.
- 11.- F. Sánchez-Viesca y Ma. R. Gómez, *Rev. Latinoamer. Quím.*, 9, 67 (1978).
- 12.- F. Sánchez-Viesca y Ma. R. Gómez, "Preparación y espectroscopía de oxiranos diasterómeros", *Rev. Latinoamer. Quím.*, en prensa.

- 13.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por medios espectroscópicos, p. 116. Alhambra. Madrid, 1980.
- 14.- T. S. Stevens, W. E. Watts, Selected Molecular Rearrangements, p. 17. Van Nostrand-Reinhold. Londres, 1973.
- 15.- E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. III-B, p. 872. Elsevier. Amsterdam, 1956.
- 16.- J. Bougault, Bull. Soc. Chim. Paris, 3 23, 760-765 (1900).
- 17.- J. Bougault, Bull. Soc. Chim. Paris, 3 25, 444 (1901).
- 18.- J. Levy y Mne. Dvoleitzka-Gombinska, Bull. Soc. Chim. France, 4 49, 1764 (1931).
- 19.- C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, p. 481. Cornell University Press. Ithaca, Nueva York, 1953.
- 20.- P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Vol. 1, pp 15-17. Interscience. Nueva York, 1963.
- 21.- C. J. Collins, Quart. Revs. (London), 14, 357 (1960).
- 22.- M. Godchot, M. Mousseron y R. Granger, Compt. rend. Acad. Sci., 200, 748 (1935).
- 23.- H. Bodot, J. Jullien y M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 1110.
- 24.- D. Lednicer y L. A. Mitscher, The Organic Chemistry of Drug Synthesis, Vol 1, pp 86-87. J. Wiley. Nueva York, 1977.

25.- H. Budzikiewicz, C. Djerassi y D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, p. 237. Holden-Day. San Francisco, 1967.

26.- Referencia 25, pp. 449, 460 y 461.