

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOLITICOS
CON EL CITRAL.
SINTESIS DE TETRAHIDROFLUORENOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
PRESENTA EL QUIMICO
HUMBERTO CERVANTES CUEVAS

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO BAJO
LA DIRECCION DEL DR. FEDERICO GARCIA JIMENEZ.

A MI ESPOSA E HIJOS

YLSE

HUMBERTO GUSTAVO

MIGUEL AMADO

C O N T E N I D O :

INTRODUCCION

PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

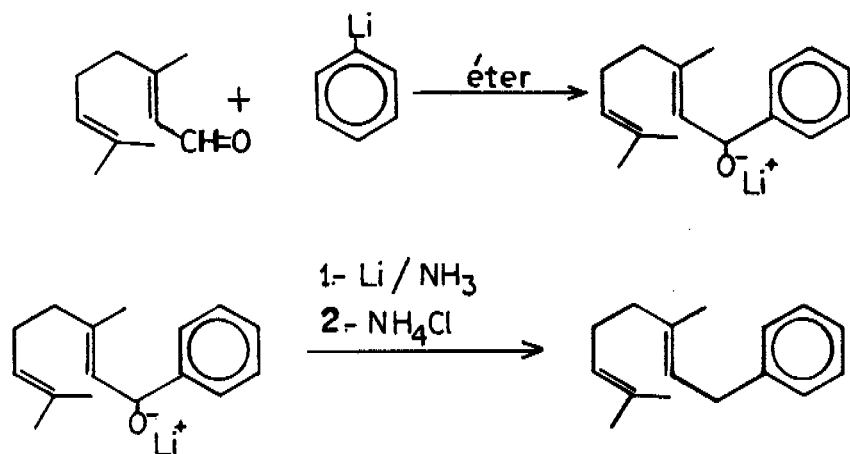
INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo, es el estudio de algunas reacciones de compuestos organolíticos con el citral y posteriormente las reacciones de ciclización de los alcoholes obtenidos.

Tomando en cuenta como antecedente las reacciones de ciclización estudiadas por W.S. Johnson¹, Van Tamelen² y M. Fetizon³, utilizando ácidos de Lewis y ácido polifosfórico (APF) se consideró que en algunos productos intermediarios se tendrían ciertas funciones apropiadas: grupos oxhidrilo y varios dobles enlaces, lo que haría posible la formación simultánea de dos ciclos al través de iones carbonio intermediarios. Con estos antecedentes, se encaminó el trabajo al estudio de los productos obtenidos por ciclización de los alcoholes provenientes de la reacción entre el citral y los derivados organolíticos de bromuros aromáticos.

Es importante señalar la poca estabilidad de los alcoholes obtenidos, lo que se demuestra por la gran dificultad de purificación de éstos, ya que se hicieron destilaciones a presión reducida y se trataron de purificar por cromatografía en columna y placa delgada, en cada caso el alcohol sufre cambios dando un producto muy poco polar, se supone que éste es el alqueno correspondiente al alcohol deshidratado. Es interesante mencionar que los alcoholes preparados tienen un olor parecido a la miel, sobre todo el más sencillo 7. Sin embargo es conveniente señalar que recientemente

se han obtenido hidrocarburos aromáticos partiendo de los derivados organolíticos aromáticos y el citral, mediante la reacción en tándem de fenilación-reducción con litio-amoniaco y posteriormente cloruro de amonio.⁴



así, esta reacción implica un intermediario alcóxido que se reduce rápidamente permitiendo resultados cuantitativos de tales hidrocarburos y evitando la presencia de alcoholes poco estables.

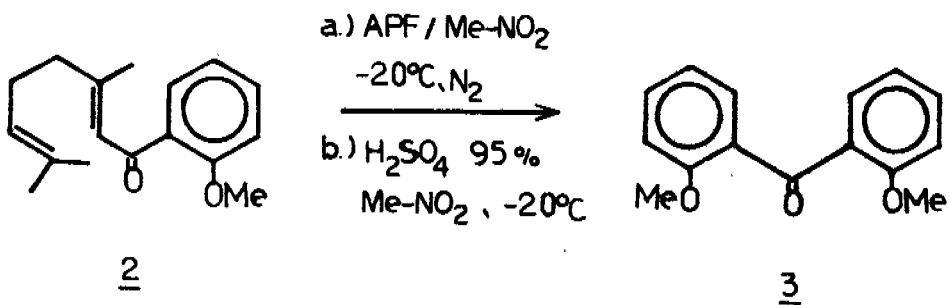
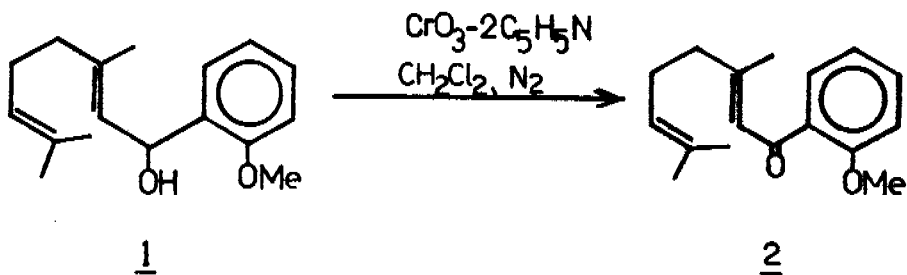
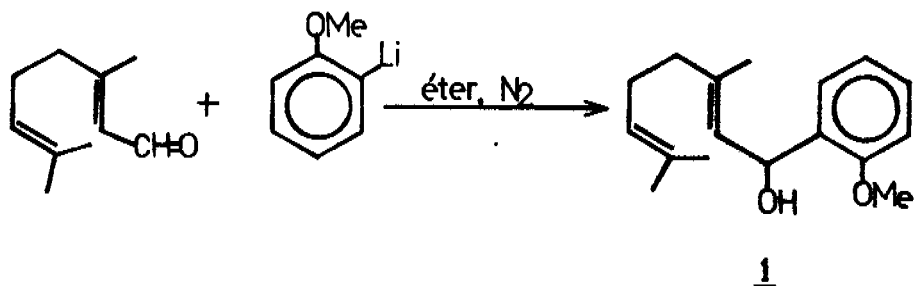
Las ciclizaciones en todos los casos en donde se obtuvieron productos caracterizados se llevaron a cabo con APF, aunque se hicieron intentos con H_2SO_4 y SnCl_4 no se obtuvieron resultados satisfactorios. Lo anterior concuerda con estudios de J. Koo⁵ al tratar compuestos similares a los mencionados comparando al APF con otros reactivos de ciclización como H_2SO_4 , algunos ácidos de Lewis como el citado SnCl_4 y mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$.

PARTE TEORICA.

El esquema I muestra la reacción entre el derivado de litio del o-bromo anisol con el citral en las condiciones descritas en la parte experimental; la preparación del alcohol 1 se lleva a cabo con un rendimiento relativamente bueno. En el espectro de IR(cm^{-1}) presenta una señal ancha para -OH asociado en 3440, una señal aguda para doble enlace C-C en 1650 y señales agudas para C-C del anillo aromático en 1600 y 1495. En RMN presenta una señal sencilla que integra para 3H de un metilo vinílico en 1.36; una señal doble centrada en 1.67 que integra para 6H de dos metilos vinílicos; una señal ancha centrada en 2.03 que integra para 4H de dos metilenos alfa a dobles enlaces; una señal aguda que integra para 3H del grupo metoxilo en 3.82; señales centradas en 5.25 para dos protones vinílicos y un grupo de señales centrado en 6.75 que integra para 6H, 4 del anillo aromático, un protón base del alcohol secundario y el protón del grupo -OH.

El alcohol 1 se trató de oxidar a la cetona 2. Inicialmente se intentó esta oxidación con MnO_2 en CH_2Cl_2 , sin obtener resultados satisfactorios. Posteriormente se logró la oxidación con el reactivo de Collins^{6,7} ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ en CH_2Cl_2), reactivo útil para oxidar alcoholes bencílicos y alílicos, los datos espectroscópicos de la cetona 2 se dan a continuación: IR(cm^{-1}) señal característica de carbonilo en 1690, una señal aguda para doble enlace C-C en 1665 y señales para --

ESQUEMA I



C-C aromático en 1600 y 1490. En RMN presenta una señal doble para dos metilos vinílicos centrada en 1.61; una señal aguda para un metilo vinílico en 2.08; una señal múltiple para 4H alifáticos centrada en 2.20; una señal sencilla para 3H de metoxilo en 3.88; una señal ancha centrada en 5.05 para 1H vinílico y una señal múltiple para 4H aromáticos y uno vinílico centrada en 7.36.

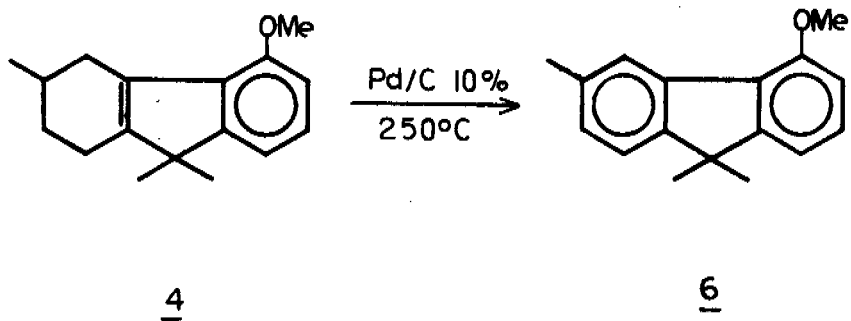
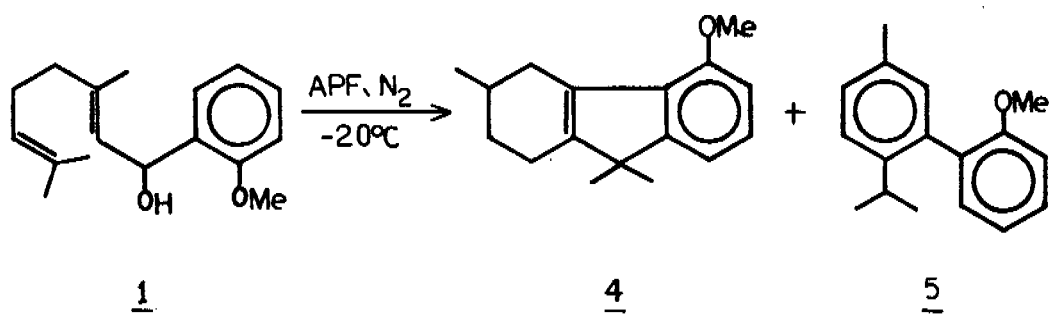
El intento de ciclizar la cetona 2 a un esqueleto con 3 anillos, se llevó a cabo por dos caminos: en un caso el tratamiento con APF y el otro H_2SO_4 al 95%, en los dos a -20° , en ambos casos se obtuvo la benzofenona 3 que se purificó por microdestilación a una presión de 1 mmHg y una temperatura inicial de 80° que fue aumentando lentamente; en - - - IR(cm^{-1}) aparecen señales de H-C aromáticos en 3070 y 3010, una señal intensa de H-C característica de metoxilo en 2840 dos señales para carbonilo en 1685 y 1665 siendo la primera más intensa que la segunda; señales de C-C aromático en 1600 1500 y 1485, es notoria la carencia de señal de metileno en la región de 1385; presenta además señales anchas de éter metil alquílico en 1285, 1260 y 1160. En RMN se observa un espectro sencillo: una señal aguda que integra para 6H de dos metoxilos equivalentes en 3.81 y una señal múltiple centrada en 7.25 que integra para 8H aromáticos. Su espectro de masas da un ión molecular m/e 242 correspondiente con el calculado para $C_{15}H_{14}O_3$.

Dados los resultados poco satisfactorios en el intento de ciclización de la cetona 2, se trató de ciclizar directamente el alcohol 1 con APF a baja temperatura.⁸ Observando los esquemas II y III se nota que el resultado obtenido es interesante ya que en la misma reacción se obtienen simultáneamente dos productos, que implican mecanismos vía ión carbonio, dando por un lado un tetrahidrofluoreno sustituido 4 en donde se lleva a cabo la formación de dos ciclos y por el otro un bifenilo sustituido 5 en el que se forma un solo anillo, que posteriormente se aromatiza.

Para la formación del tetrahidrofluoreno 4 y el bifenilo 5 se proponen los siguientes mecanismos (ver el esquema III): dado que el alcohol 1 es bencílico y alílico, su deshidratación en medio ácido es factible, dando lugar a un ión carbonio muy estable I que puede estar en resonancia con las formas II Y III, las formas II predominan por la posibilidad de resonancia dentro del anillo aromático. En estudios de ciclizaciones de diaril y triaril carbinoles se ha establecido la importancia del átomo de carbono orto que cargado positivamente es susceptible de ataque electrofílico⁹; así, en el ión carbonio IIa puede ocurrir la formación concertada de dos enlaces y posterior recuperación de la aromaticidad del anillo; por otro lado, el doble enlace aislado se isomeriza en el medio ácido y se conjuga con el anillo aromático dando lugar al tetrahidrofluoreno 4.

La formación del bifenilo 5 se explica partiendo del ión carbonio I en el que se forma un anillo de 6 miembros y un -

ESQUEMA II

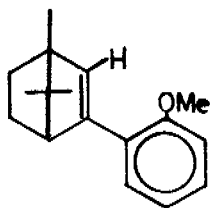


ión carbonio terciario, el cual se estabiliza formando un doble enlace exocíclico, se isomeriza este doble enlace y finalmente se aromatiza el anillo para dar lugar al bifenilo.

La separación de los compuestos 4 y 5 se lleva a cabo mediante cromatografía de gases preparativa, así se obtienen - los siguientes datos espectroscópicos:

El tetrahidrofluoreno 4 presenta las siguientes absorciones en el IR(cm^{-1} ; fig.1), señales de H-C aromáticos en 3065, señal de H-C de metoxilo en 2845, C-C de anillo aromático en 1595 y 1495, doble enlace de C-C en 1640, señal doble de gem dimetilo en 1387 y 1367 y señal de éter en 1602. En RMN(fig. 2) aparece una señal doble para un metilo alifático centrada en 1.0 con una $J = 6\text{Hz}$, una señal simple que integra para 6H del gem dimetilo en 1.1; una señal múltiple para 7H de 3 metilenos y un metino centrada en 1.51; una señal simple para 3H de metoxilo en 3.87 y una señal múltiple para 3H aromáticos centrada en 6.92. El espectro de masas correspondiente - (fig.3) dá un ión molecular m/e 242 con abundancia relativa de 100%, acorde con la fórmula $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$.

Inicialmente se propuso con estos datos la siguiente estructura de un derivado del bornileno



ya que existía la posibilidad de que se hubiera producido un compuesto de este tipo mediante un mecanismo catiónico, pero tal estructura se desechó, primero, al no encontrar la señal correspondiente al protón vinílico en el espectro de RMN ya que aparecía la banda característica de doble enlace en el IR y después por un análisis del patrón de sustitución del anillo aromático en el espectro de RMN se encontró un sistema trisustituido del tipo ABC,¹⁰ el derivado del bornileno -- con 4H aromáticos presentaría un patrón de sustitución más complicado; posteriormente se confirma la estructura del tetrahidrofluoreno al aromatizar éste y caracterizar al fluoreno correspondiente.

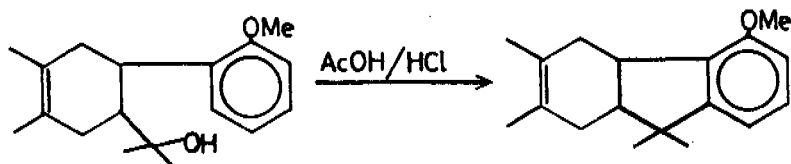
Por cromatografía se estima el rendimiento de los compuestos 4 y 5 en la mezcla; se encuentra 50% del primero y 20% del segundo.

Los datos espectroscópicos del bifenilo 5 se describen a continuación: En el IR(cm^{-1} , fig.4) presenta bandas de absorción en 3030 y 3005 de H-C aromático, bandas características de H-C alifático en 2965, 2930 2870 y la señal correspondiente al metoxilo en 2840; además presenta las bandas correspondientes al anillo aromático en 1605, 1590 y 1497; la señal doble para el isopropilo en 1390 y 1365 y señales del éter metil arílico en 1240 y 1030. En RMN(fig.5) presenta dos señales dobles para 6H del gem dimetilo en 1.0 y 1.13 respectivamente con una constante de acoplamiento de 7 Hz; una señal aguda para 3H se metilo sobre anillo aromático en 2.3; una señal múltiple y simétrica para un protón del isopropilo cen

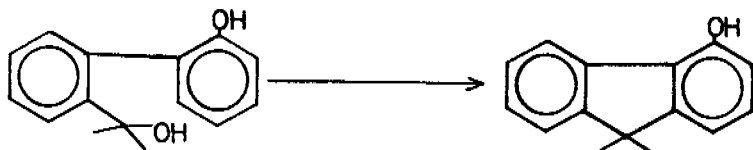
trada en 2.72 con una constante de acoplamiento de 7 Hz; una señal aguda para 3H de metoxilo en 3.7 y una señal múltiple para 7H aromáticos centrada en 7.13. El espectro de masas correspondiente(fig.6) dá un ión molecular m/e 240 correspondiente con la fórmula $C_{17}H_{20}O$.

Al deshidrogenar el compuesto 4 utilizando Pd/C al 10% se obtiene el fluoreno 6 cuya estructura queda demostrada -- por RMN, Espectrometría de Masas y Análisis Elemental. En -- RMN(fig.7) presenta una señal aguda que integra para 6H del gem dimetilo en 1.44; una señal sencilla para 3H de metilo sobre anillo aromático en 2.43; una señal sencilla para 3H de metoxilo en 4.0 y una señal múltiple para 6H aromáticos centrada en 7.46. Su espectro de masas(fig.8) presenta un -- ión molecular con una relación m/e 238 correspondiente con -- la fórmula $C_{17}H_{18}O$.

Los compuestos 4, 5 y 6 no están descritos en la literatura, sin embargo, se han informado síntesis de tetrahydrofluorenos del tipo de 4 a partir de fenil ciclohexenil carbinoles substituidos^{1,1}



Una reacción similar se lleva a cabo para obtener fluorenos substituidos a partir de bifenil carbinoles substituidos^{1,2}



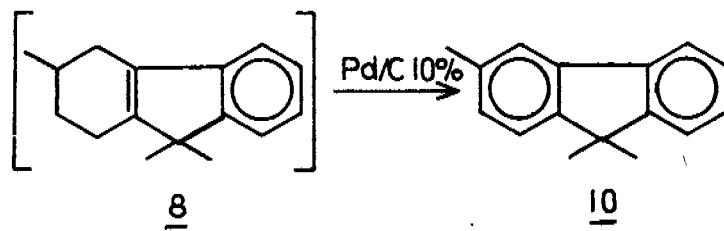
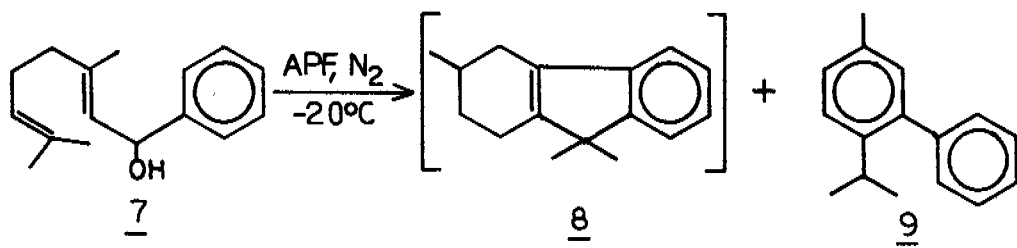
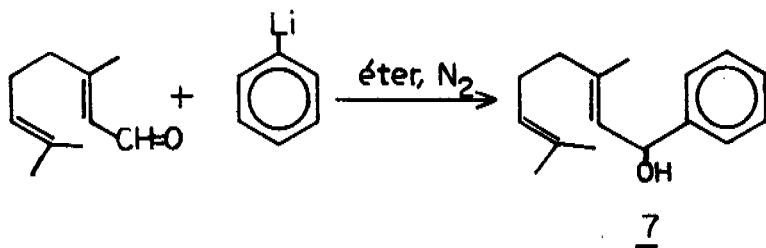
De las primeras síntesis de fluorenos se cita la de Kli-
egl, por ciclización de trifenil carbinoles con H_3PO_4 .^{1,3}

Teniendo comprobadas las estructuras de los compuestos 5
y 6 se consideró de interés obtener otros fluorenos y bifeni-
los por este método, así, se prepararon e identificaron los
compuestos 9 y 10 (ver el esquema IV). Se hace notar que en -
este caso no se aisla el tetrahidrofluoreno intermediario 8,
ya que de la mezcla obtenida del tratamiento con APF se des-
hidrogena directamente sin purificación previa.

A continuación se dan algunos datos espectroscópicos de
los compuestos 9 y 10:

El compuesto 9 en el $IR(cm^{-1})$ presenta bandas de H-C aro-
máticos en 3050 y 3022, bandas de absorción para C-C aromáti-
cos en 1600 y 1500, una señal doble correspondiente al isopr-
opilo en 1385 y 1363. En RMN, se observa una señal doble que
integra para 6H del isopropilo centrada en 1.12 con una cons-
tante de acoplamiento de 7 Hz; una señal aguda para 3H de me-
tilo sobre anillo aromático en 2.31; una señal múltiple y si-
métrica para un protón del isopropilo centrada en 3.0 con --
una constante de acoplamiento de 7 Hz; una señal múltiple pa-
ra 3H aromáticos centrada en 6.9 y una señal sencilla para -
5H aromáticos en 7.26. En su espectro de masas presenta un -

ESQUEMA IV



ión molecular con una relación m/e 210 que corresponde con la fórmula $C_{16}H_{18}$.

El compuesto 10 presenta en el IR(cm^{-1} ; fig.9), señales para las vibraciones de H-C aromáticos en 3040, señales agudas de C-C aromático en 1610 y 1490 y una señal doble característica de gem dimetilo en 1380 y 1357. El espectro de RMN(fig. 10) es muy sencillo: presenta una señal aguda que integra para 6H equivalentes del gem dimetilo en 1.5; una señal sencilla para 3H de metilo sobre anillo aromático en 2.47 y una señal múltiple que integra para 7H aromáticos centrada en 7.37. El espectro de masas correspondiente(fig.11) presenta un ión molecular m/e 208 que corresponde con la fórmula $C_{16}H_{16}$.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1-(2-metoxi fenil)geraniol 1

En un matraz de tres bocas equipado con agitación magnética y enfriado a -15° y que contiene 1.4g de litio metálico suspendido en 50ml de éter seco, se adicionan 18.7g de o-bromo anisol en 50 ml de éter en corriente de N_2 seco y con agitación magnética, misma que se conserva media hora después de la adición mencionada. Pasado este tiempo se agrega una disolución de 17.5g de citral en 50 ml de éter seco manteniendo la temperatura a -15° durante tres horas ; posteriormente se deja alcanzar la temperatura ambiente y así se mantiene tres horas más, con agitación y en corriente de N_2 . La reacción se termina adicionando una disolución

Los espectros de RMN fueron efectuados por el Dr. Eduardo Díaz en un espectrómetro Varian A-60A, utilizando tetrametilsilano como referencia interna, los valores de los desplazamientos químicos de las señales están dados en ppm. Los espectros de IR fueron obtenidos por el Quím. Noe Rosas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337. Los espectros de masas fueron determinados por el Dr. Eduardo Cortés en un aparato Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D de doble foco a 75 eV. La separación y purificación de muestras se llevó acabo en un cromatógrafo de gases preparativo Varian aerograph 1525-B, con la asesoría del M.en C. Javier Taboada. En las cromatografías en columna se empleó gel de sílice grado 922, número de malla 200-325, en las cromatografías preparativas en placa delgada se utilizaron cromatoplasmas Merck de silicagel F-254. Las placas delgadas se revelaron con solución alcohólica de 2,4-dinitro fenil hidracina o con sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2M o con los dos reactivos, uno después de otro. Los puntos de ebullición no están corregidos. Los microanálisis fueron efectuados por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania.

saturada de cloruro de amonio, se extrae con éter, se lava y se seca, se elimina el éter y así se obtiene un líquido amarillento que se microdestila entre 90 y 120° a una presión de 1 mm de Hg. Por cromatografía en placa delgada que desarrollada en un sistema hexano/acetato de etilo 80/20, - dá el alcohol 1 en 50% de rendimiento; se señala la poca - estabilidad de éste alcohol ya que fácilmente se descompone. IR(cm^{-1} , CHCl_3): 3440 -OH asociado); 1650(doble enlace C-C) 1600 y 1495. RMN(CDCl_3): 1.36(s, 3H, Me-C=); 1.67(d, 6H de Me-C-Me); 2.03(ancho, 4H -(CH₂)₂); 3.82(s, 3H Me-O); 5.25(m, 2H vinílicos); 6.75(m, 6H, 4 aromaticos, 1H base del alcohol y 1H del -OH).

1-(2-metoxi fenil)geranona 2

En un matraz de tres bocas enfriado a 10° y equipado con agitador magnético, se disuelven 20g del reactivo de Collins ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) en 380 ml de CH_2Cl_2 , en seguida se adicionan 4g del alcohol 1 en 20ml de CH_2Cl_2 (no se utiliza el alcohol puro sino de la mezcla en donde se encuentra al 50%), durante 4 horas se mantiene la reacción a 10°, se deja alcanzar la temperatura ambiente en la que permanece 11 horas; - la reacción se termina adicionando una mezcla agua/hielo, - se hacen tres extracciones con 100ml de acetato de etilo cada una, las que se lavan con una disolución al 5% de HCl, - se seca y se concentra y se obtiene un líquido oscuro que se microdestila entre 50 y 70° a 1mm de Hg; se obtiene así

un líquido incoloro que separado por cromatoplaça en un sistema hexano/acetato de etilo 90/10, dá dos franjas, de las cuales la más polar (39% de la mezcla microdestilada) corresponde a la cetona 2. IR(cm^{-1} ; CHCl_3): 1690(C=O); 1665(C=C); 1600 y 1490. RMN(CDCl_3): 1.61(d, 6H me-C₁₁-Me); 2.08(s, 3H Me-C=) 2.20(m, 4H $\{-\text{CH}_2\}_2$); 3.88(s, 3H Me-O); 5.05(ancha, H vinílico); 7.36(m, 4H aromáticos y 1H vinílico).

2,2'-dimetoxi benzofenona 3

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador mecánico, corriente de N_2 y enfriado a -25° que contiene una mezcla de 30g de H_2SO_4 al 95% y 60 ml de nitrometano, se adiciona una disolución de 3g de la cetona 2 en 20 ml de éter durante 40 minutos; la reacción se termina adicionando una mezcla de hielo/agua, se extrae el producto con 50 ml de acetona, se elimina ésta y por microdestilación a 1 mm de Hg y una temperatura inicial de 80° se obtiene la cetona 3. El resultado anterior también se obtiene haciendo reaccionar 0.39 g de la cetona 2 con 6g de APF en 20 ml de nitrometano a -20° en las condiciones señaladas. No se determina rendimiento. IR(cm^{-1} película): 1685 y 1665(C=O). RMN(CDCl_3): 3.81(s, 6H de 2 Me-O); 7.25(m, 8H aromáticos). EM(m/e): 242(M⁺), 199, 174, 159(100%).

3,9,9-trimetil-5-metoxi-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno 4 y 2-metoxi-3'-metil-6'-isopropil bifenilo 5

En un matraz como el descrito en la reacción anterior e quipado con agitador mecánico, enfriado a -20° conteniendo una mezcla de 40g de APF en 50 ml de nitrometano, se adicionan 4g del alcohol 1 disueltos en 10 ml de nitrometano, la adición se hace lenta, terminada ésta se deja agitando media hora más(se hace notar que se utiliza el alcohol de la mezcla que lo contiene al 50%). La reacción se termina adicionando una mezcla hielo/agua, se hacen extracciones con porciones de 50 ml de acetato de etilo, se seca y se elimina el disolvente quedando un líquido obscuro y denso que se microdestila entre 90 y 110° a 1 mm de Hg; se cromatografía una de las fracciones más puras por cromatografía en fase de vapor(CFV), así se determinan dos componentes principales. Para la cromatografía preparativa se emplea una columna de cobre de 2m x 1/4", empacada con carbowax 20M en Chromosorb W, a.w.60/80, la temperatura de la columna se mantiene en -200° ; la del detector en 225° ; la temperatura del inyector en 240° y la del colector se mantiene en 180° , el flujo de N_2 es de 75 ml/min. La concentración de la muestra inyectada al cromatógrafo no se determina; así, los tiempos de retención para los compuesyos 4 y 5 son 30 y 26 minutos respectivamente, estos compuestos en estado puro son líquidos densos. No se determinan los puntos de ebullición ni los rendimientos. IR(cm^{-1} , película, fig.1): 3065, 2845; 1640(C=C); -1387 y 1367(gem dimetilo). RMN($CDCl_3$, fig.2):1.0(d, 3H Me-C J=6 Hz); 1.1(s, 6H gem dimetilo); 1.51(m, 7H tres metilenos

y un metino); 3.87(s, Me-O); 6.92(m, 3H aromáticos). EM(m/e) M^+ 242(100%), 227,223,186, 185(ver fig.3), éstos datos corresponden al compuesto 4.

El bifenilo 5 presenta los siguientes datos espectroscópicos: IR(cm^{-1} ; película, fig.4); 2840(MeO); 1390 y 1365(gem-dimetilo). RMN(CDCl_3 , fig.5): 1.0(d,3H, $J=7\text{Hz}$, 1Me del gem) 1,13(d,3H, $J=7\text{Hz}$, 1Me del gem); 2.3(s,3H Me-/anillo aromático); 2.72(m,1H de isopropilo, $J=7\text{Hz}$); 3.7(s,3H MeO); 7.13(m, 7H aromáticos). EM(m/e, fig.6): M^+ 240, 225(100%), 210,195.

3,9,9-trimetil-5-metoxi fluoreno 6

Para la deshidrogenación del compuesto 4 se utiliza un tubo de vidrio en el que se deposita aproximadamente 2.5g del catalizador Pd/C al 10%, sobre éste, se adiciona por goteo rápido un gramo de la mezcla que contiene principalmente al compuesto 4 y en menor proporción al bifenilo 5, la reacción se mantiene a 250° durante 6 horas, tiempo suficiente en que se completa la reacción. La separación del producto del catalizador se lleva a cabo por extracción con acetona y por eliminación posterior de ésta se obtiene un líquido amarillo denso cuya separación y purificación se efectúa en las condiciones descritas para los compuestos 4 y 5; en este caso se aísla nuevamente al bifenilo 5. Los tiempos de retención para el compuesto 5 y el fluoreno 6 son 13 y 26 minutos respectivamente. Se emplea la misma columna que en la descripción anterior, las mismas condiciones excepto que la temperatura de la columna se mantiene en 250° .

Por análisis elemental se encuentran los siguientes datos que concuerdan para el compuesto de fórmula $C_{17}H_{18}O$:

<u>Calculado %</u>		<u>Encontrado %</u>	
C	85.67	C	85.40
H	7.61	H	7.51
O	6.71	O	6.87

RMN($CDCl_3$, fig.7): 1.44(s,6H gem dimetilo); 2.43(s,3H, Me/anillo aromático); 4.0(s,3H MeO); 7.46(m,6H aromáticos).

EM(m/e)fig.8 : M^+ 238, 224, 223(100%), 208,141.

1-fenil geraniol 7

En un matraz de tres bocas alimentado con corriente de N_2 seco, con agitación magnética y a temperatura ambiente, - conteniendo 1.4g de litio metálico en 50ml de éter seco, se adiciona una disolución de 17.7g de bromobenceno en 50ml de éter seco; el matraz se enfría a -20° y se adiciona por goteo rápido una disolución de 15.2g de citral en 50ml de éter seco, se deja en agitación durante media hora a temperatura baja para después alcanzar la temperatura ambiente en donde se deja durante 4 horas más. La reacción se termina a adicionando una disolución de cloruro de amonio saturada, se extrae con dos porciones de 100 ml de éter, se lava, seca y se elimina el éter evitando un calentamiento mayor de 40° , - se verifica el resultado de la reacción por cromatografía - en placa delgada, y la mancha correspondiente al alcohol 7

tiene un R_f similar a la mancha del alcohol 1 desarrolladas ambas en las mismas condiciones. No se aísla el alcohol 7 - dadas las dificultades ya señaladas para el compuesto análogo 1.

3-metil-6-isopropil bifenilo 9 y 3,9,9-trimetil fluoreno 10

El siguiente paso a la obtención del alcohol 7 sería obtener el correspondiente tetrahidrofluoreno 8 y el bifenilo 9. Por las dificultades de separación de los homólogos 4 y 5 se prescinde de separar al compuesto 8 y se continúa al siguiente paso, es decir, la deshidrogenación.

En un matraz con agitación mecánica y enfriado a -35° que contiene una mezcla de 100g de APF y 50ml de nitrometano, se adiciona lentamente una disolución de 10g de la mezcla que contiene al alcohol 7 en 30ml de nitrometano; hecha la adición y en las condiciones mencionadas se deja una hora, la reacción se termina adicionando hielo al matraz, se extrae el producto orgánico con dos porciones de 50ml de CHCl_3 , se lava con NaHCO_3 al 10%, se seca y el disolvente se evapora a sequedad quedando un líquido oscuro y denso. Por destilación se obtienen dos fracciones, la primera a 54° y la segunda a 58° ambas a 1 mmHg de presión.

Se utiliza el tubo de vidrio ya mencionado en la deshidrogenación de 4; en este caso se utilizan 2g de Pd/C al 10% y sobre éste se adicionan 1.5g del líquido obtenido en la segunda fracción, el tubo se calienta a 250° y así se mantiene hasta que se suspende el desprendimiento de gas, esto

es, durante 5 horas; el producto orgánico se extrae con acetona, se evapora ésta y se obtiene un líquido denso que se intenta cristalizar sin conseguirlo. La separación de los componentes se logra por CFV preparativa; para esto se emplea la misma columna usada para separar los compuestos 4 y 5; la columna se mantiene en 225°, el inyector en 275° el colector en 185° y el detector en 265°, en estas condiciones se obtiene el compuesto 9, al terminar de salir éste, se eleva la temperatura de la columna a 240° y se recibe el compuesto 10. Los tiempos de retención son de 7 y 14 minutos para los compuestos 9 y 10 respectivamente. Se inyectan porciones de 20 a 70 μ l de concentración variable en CHCl_3 . El bifenilo 9 es líquido y el fluoreno 10 es semisólido, no se determina el rendimiento.

A continuación se dan los datos del análisis elemental los que concuerdan para una fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$:

<u>Calculado %</u>		<u>Encontrado %</u>	
C	91.37	C	91.70
H	8.53	H	8.53

El compuesto 9 presenta los siguientes datos espectros c6picos:

IR(cm^{-1} , película) 1600, 1500; 1385, 1363(d, isopropilo).
 RMN(CDCl_3): 1.12(d, 6H isopropilo, $J=7$ Hz); 2.31(s, 3H Me/ anillo aromático); 3.0(m, 1H isopropilo, $J=7$ Hz); 6.9(m, 3H aromáticos); 7.26(s, 5H aromáticos). EM(m/e) M^+ 210, --

195(100%), 180, 167, 165.

El compuesto 10 presenta; IR(cm^{-1} ; CHCl_3 , fig.9) 1610, 1490; 1380 y 1357(d, gem dimetilo). RMN(CDCl_3 , fig.10):- 1.5(s, 6H gem dimetilo); 2.47(s, 3H Me-/anillo aromático) y 7.37(m, 7H aromáticos). EM(m/e, fig.11): M^+ 208, 167, - 149, 57, 53.

CONCLUSIONES.

1º La reacción de ciclización de alcoholes con funciones bencflica y alflica y otros dobles enlaces utilizando ácido - polifosfórico, permite la obtención de compuestos cíclicos - del tipo del bifenilo y del fluoreno.

2º Se establece un nuevo método para la obtención de bifenilos y tetrahidrofluorenos.

3º Se obtuvieron y caracterizaron los siguientes compuestos:
3,9,9-trimetil-5-metoxi-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno 4 ,
2-metoxi-3^c-metil-6^c-isopropil bifenilo 5 ,
3,9,9-trimetil-5-metoxi fluoreno 6 ,
3-metil-6-isopropil bifenilo 9 y
3,9,9-trimetil fluoreno 10.

Los compuestos 4, 5, 6 y 10 no se encuentran descritos en la literatura.

B I B L I O G R A F I A .

- 1 .- W.s. Johnson, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2549(1974).
- 2 .- E.E. Van Tamelen, J.Amer.Chem.Soc. 92,7204(1970).
- 3 .- M. Fetizon y J. Delobelle, Compt.Rend. 246,2774(1958).
- 4 .- S.S. Hall y F.J. McEnroe, J.Org.Chem. 40,271(1975).
- 5 .- J.Koo, J.Amer.Chem.Soc. 75,1891(1953).
- 6 .- J.C. Collins, Tetrahedron Letters,3363(1968).
- 7 - G.I. Poos, J.Amer.Chem.Soc. 75,422(1953).
- 8 .- M.F. Ansell y B. Gadsby, J.Chem.Soc. 2994(1959).
- 9 .- F.Bergman y S.Israelashvili,J.Amer.Chem.Soc.68,354(1946).
- 10.- P.J.Nathan y E.Diaz,Introducción a la RMN,72-88,Ed.
Limusa,Méx.(1970).
- 11.- W.D.McPhee y F.J.Ball, J.Amer.Chem.Soc. 66,1636(1944).
- 12.- M.Anchel y A.H.Blatt, J.Amer.Chem.Soc. 63,1948(1941).
- 13.- Kliegl, Chim.Ber. 38,284(1905).

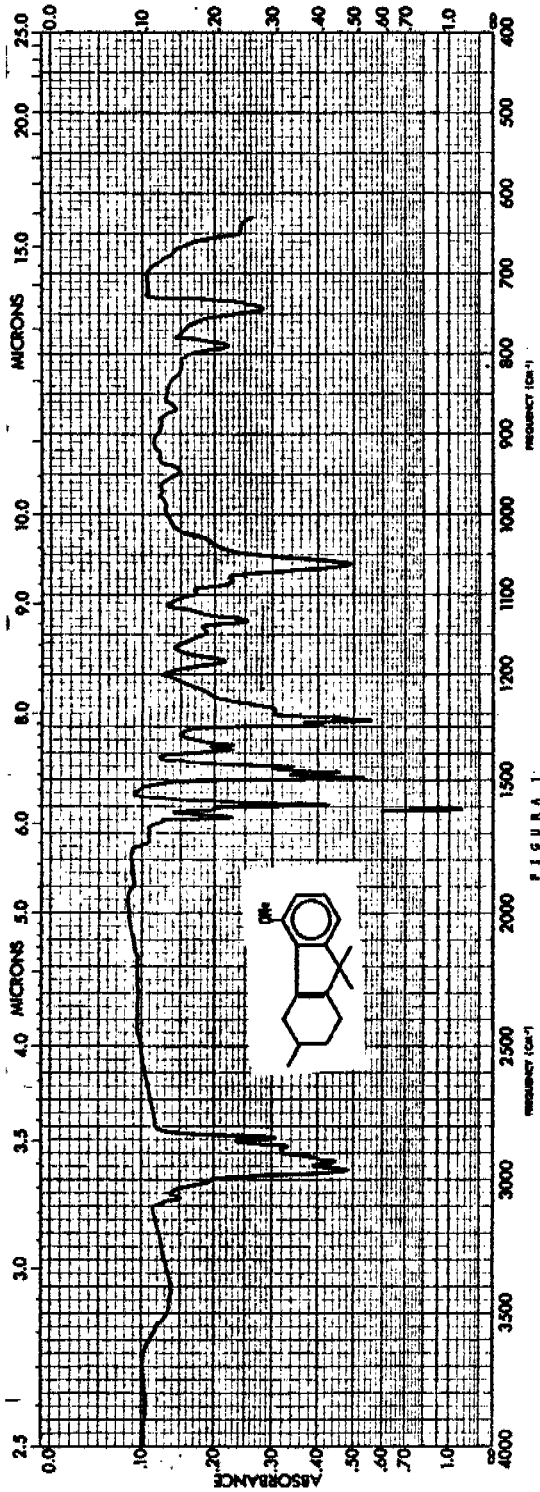
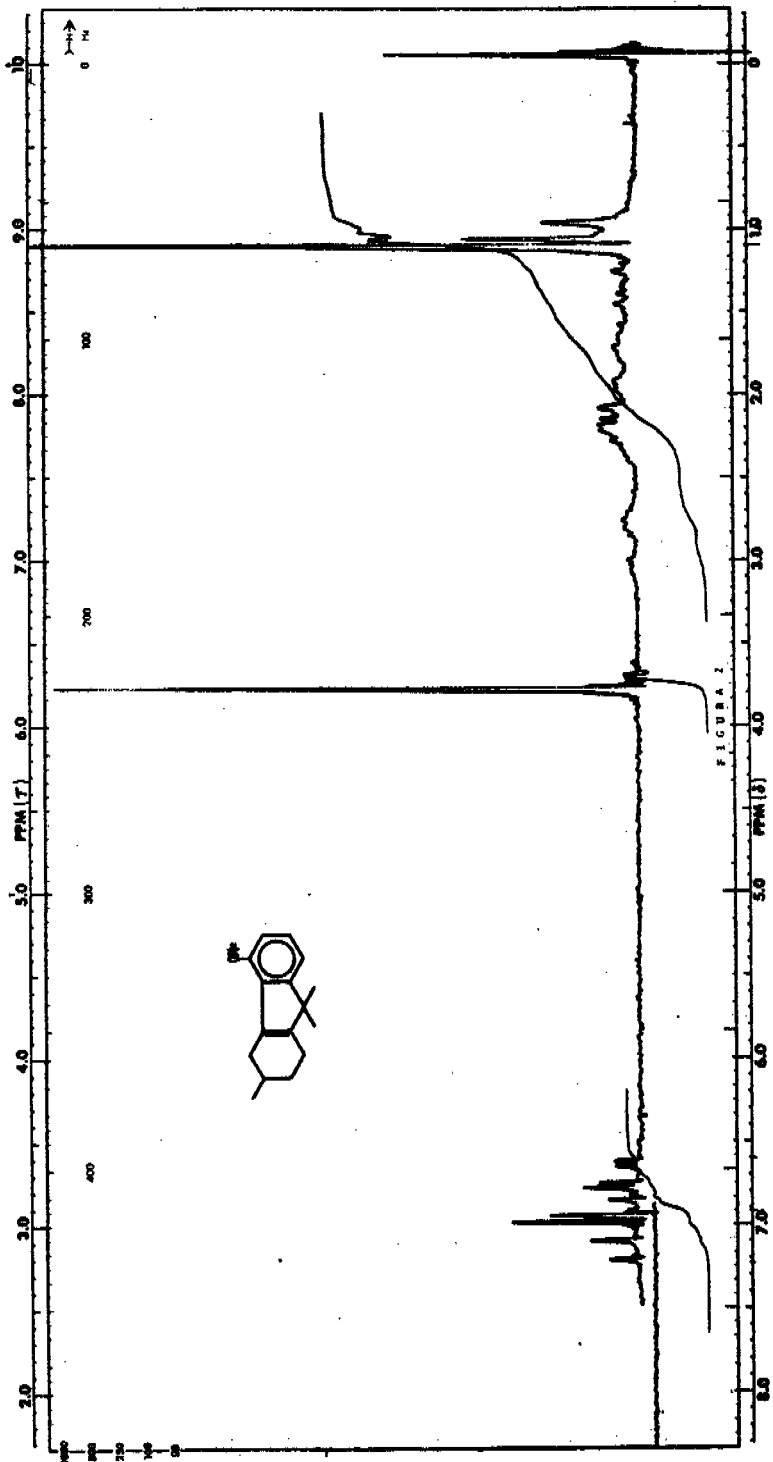


FIGURE 1



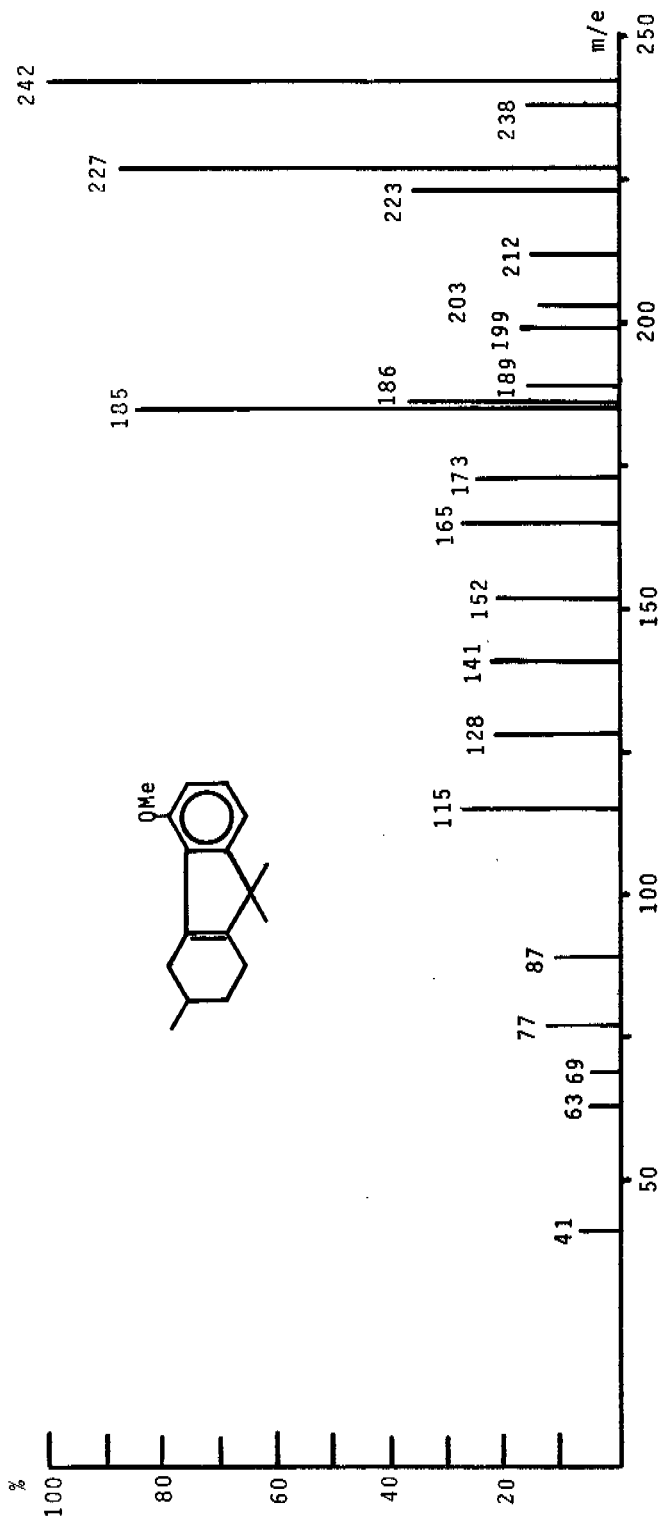


Figura 3

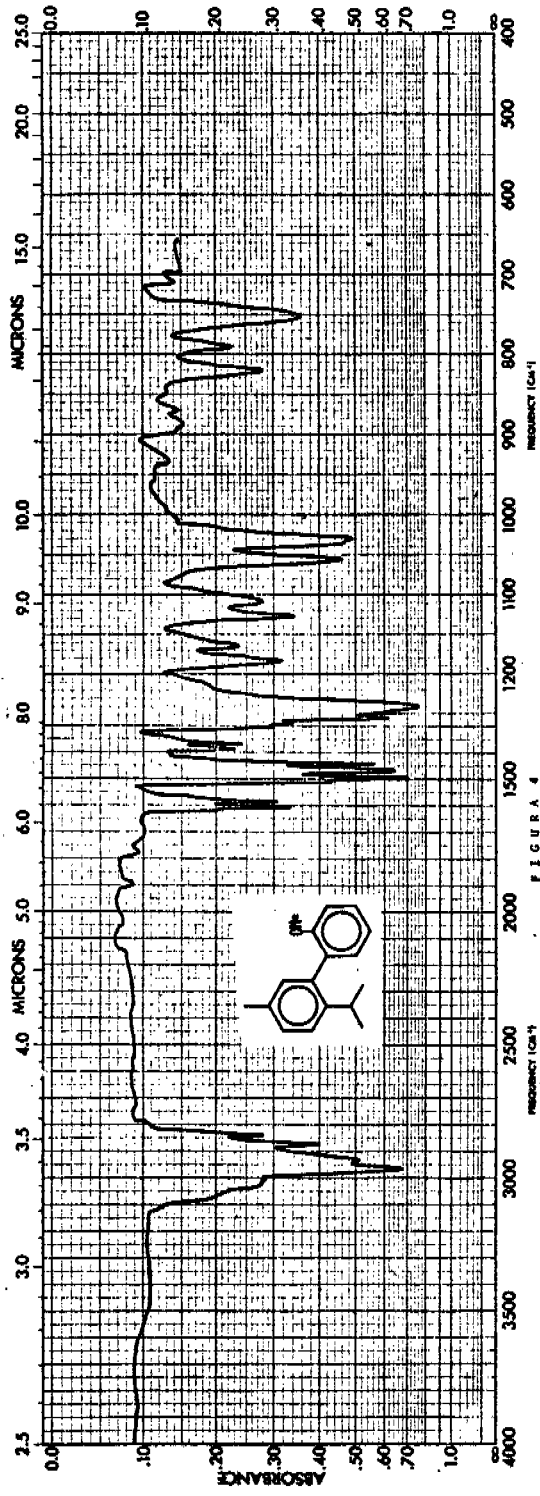


FIGURE 4

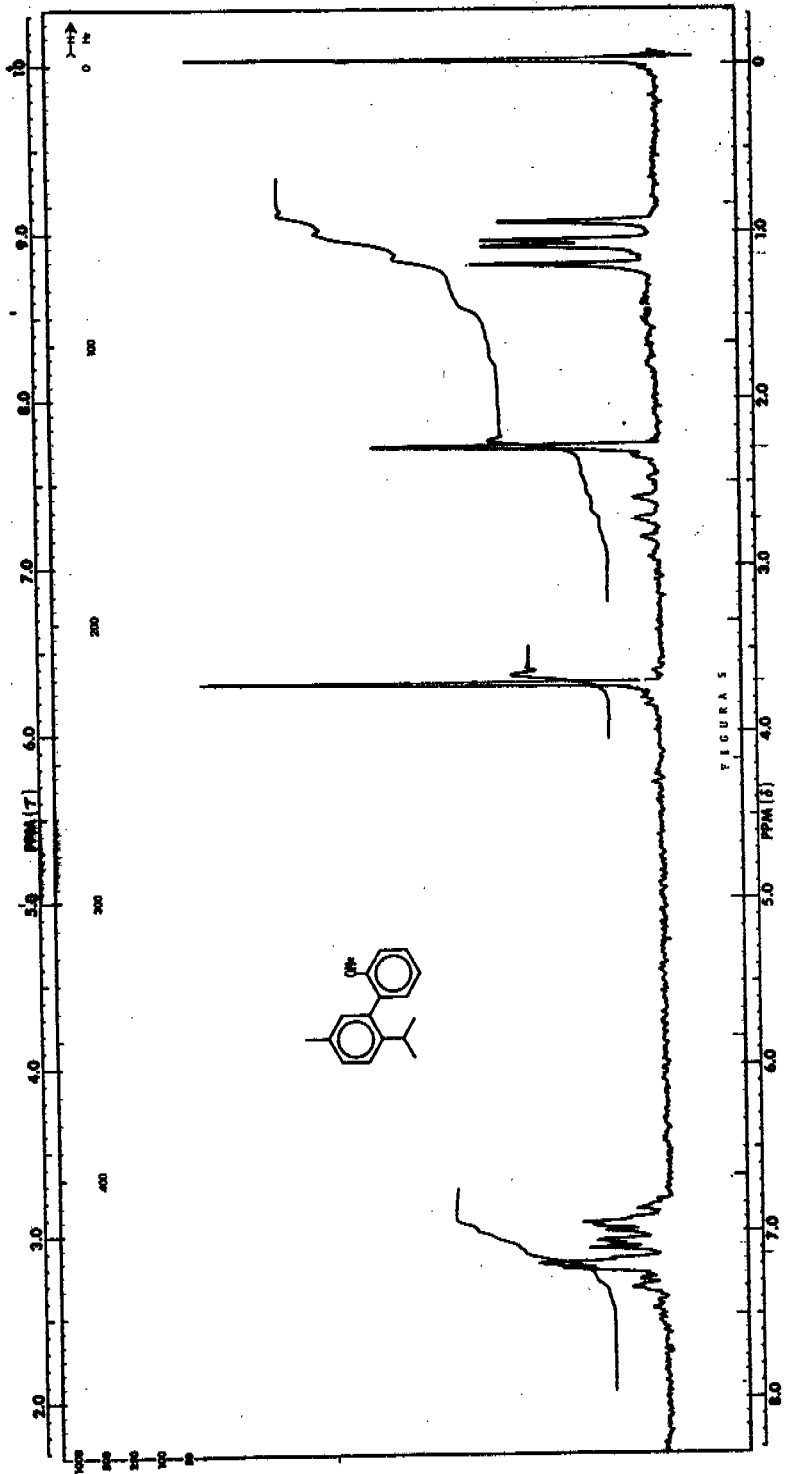


FIGURA 5

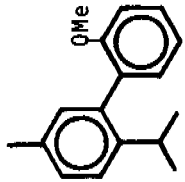
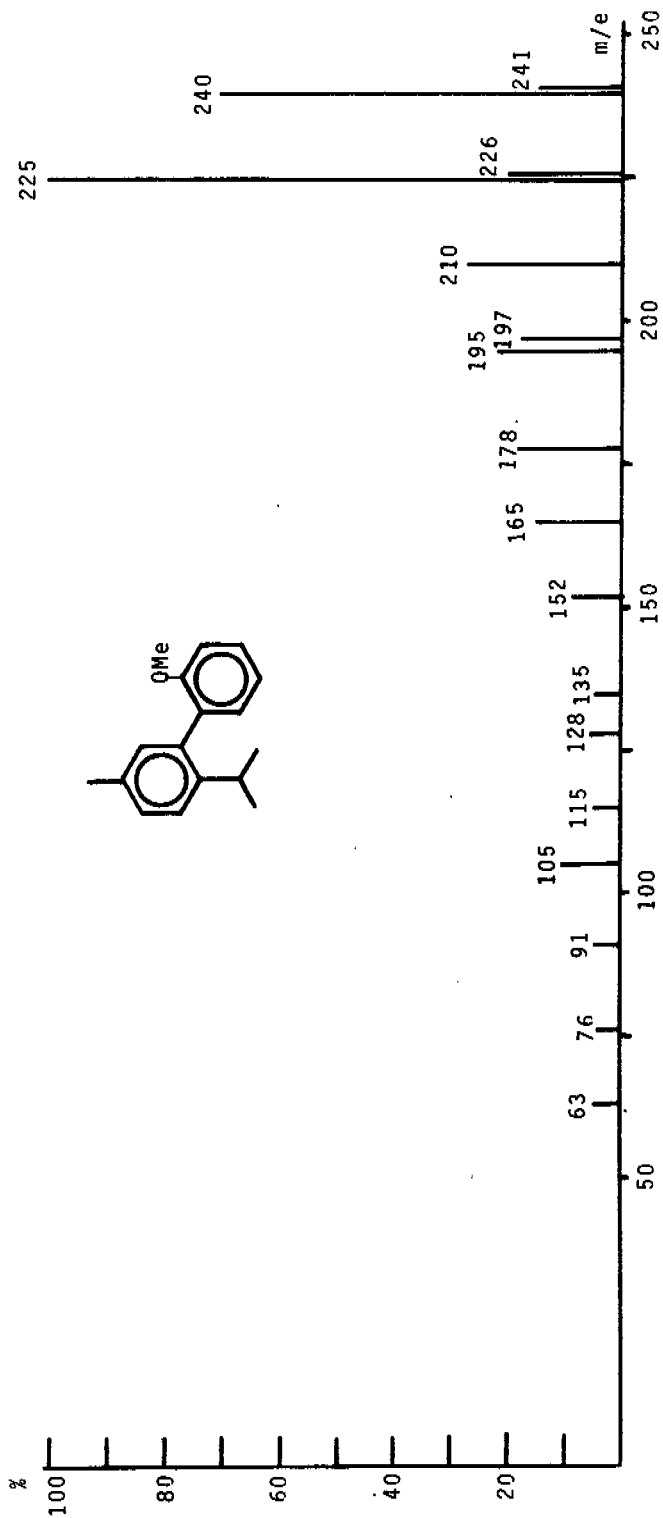
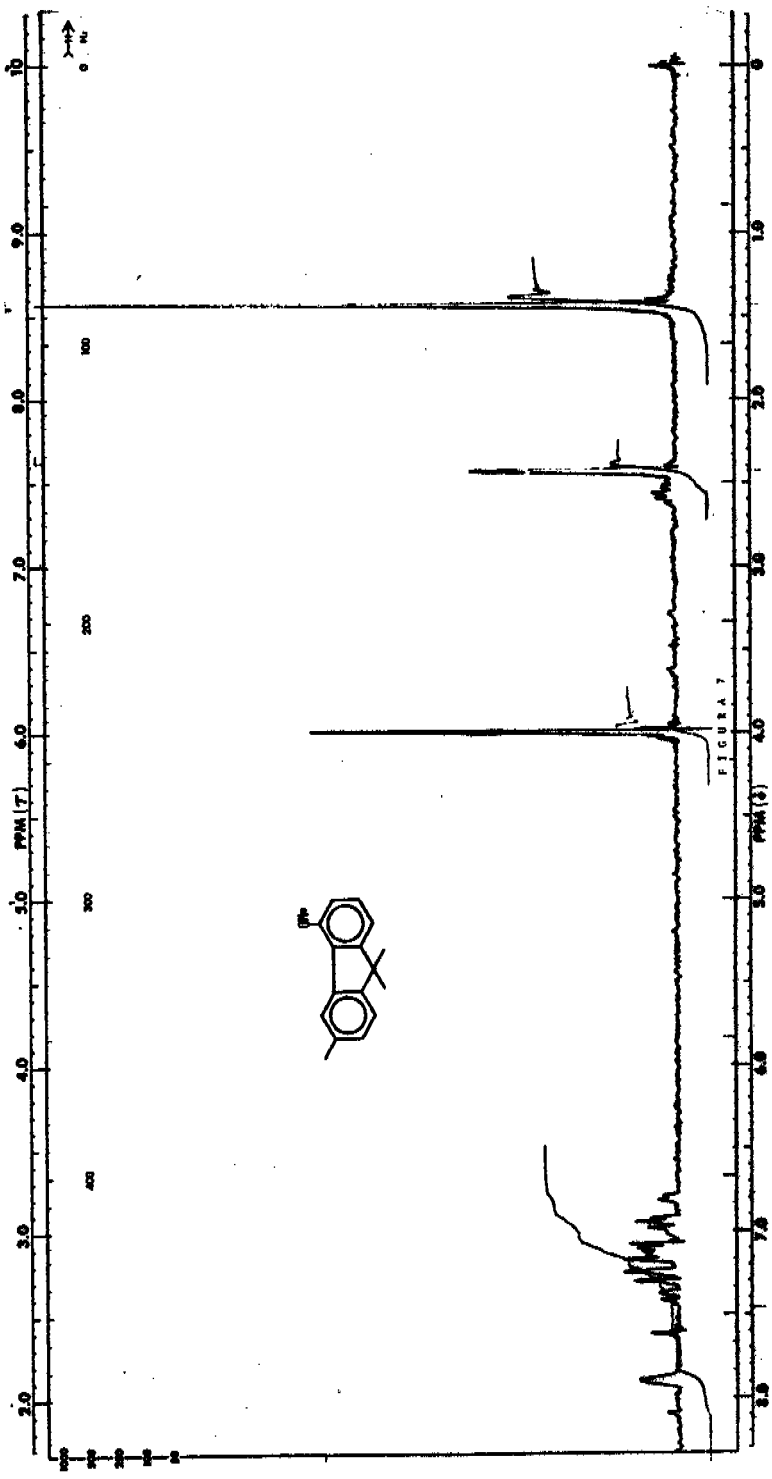


Figura 6



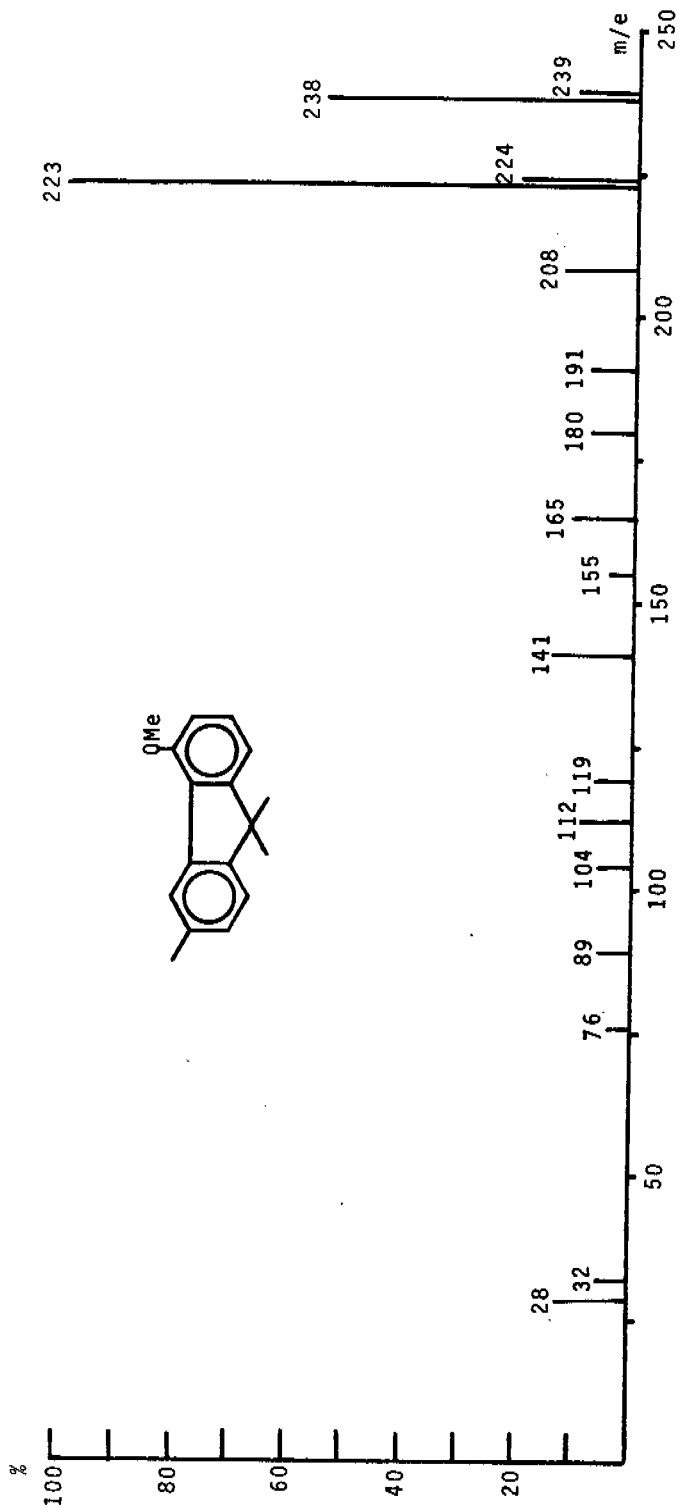


Figura 8

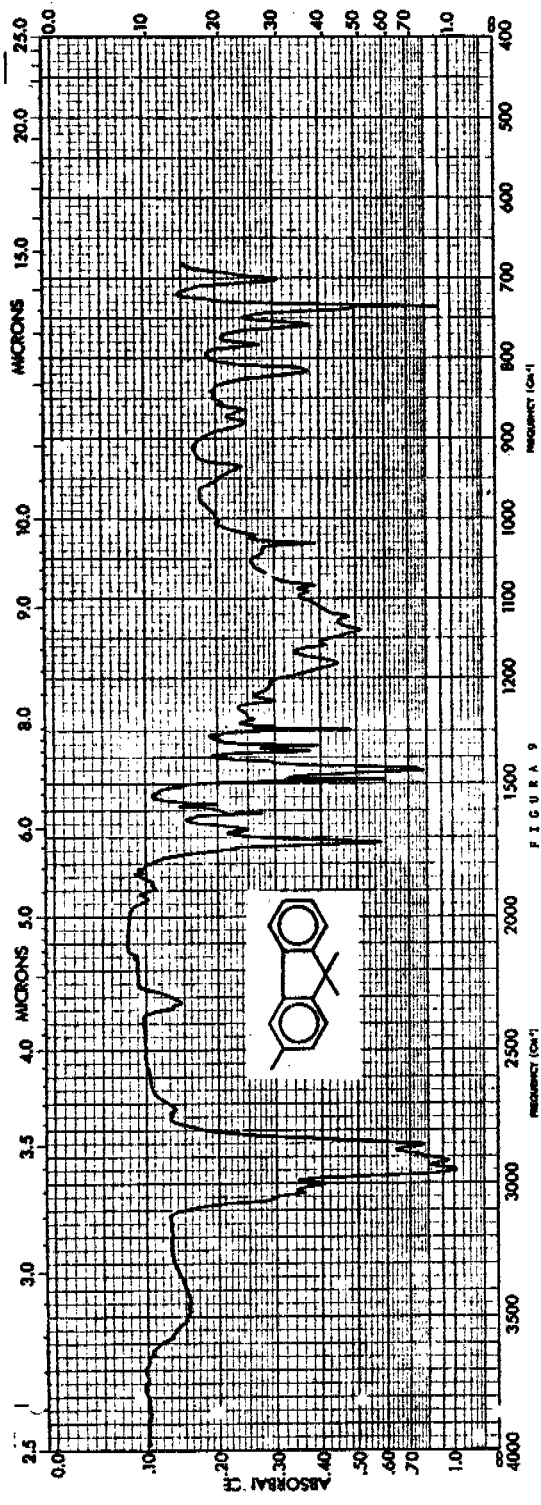
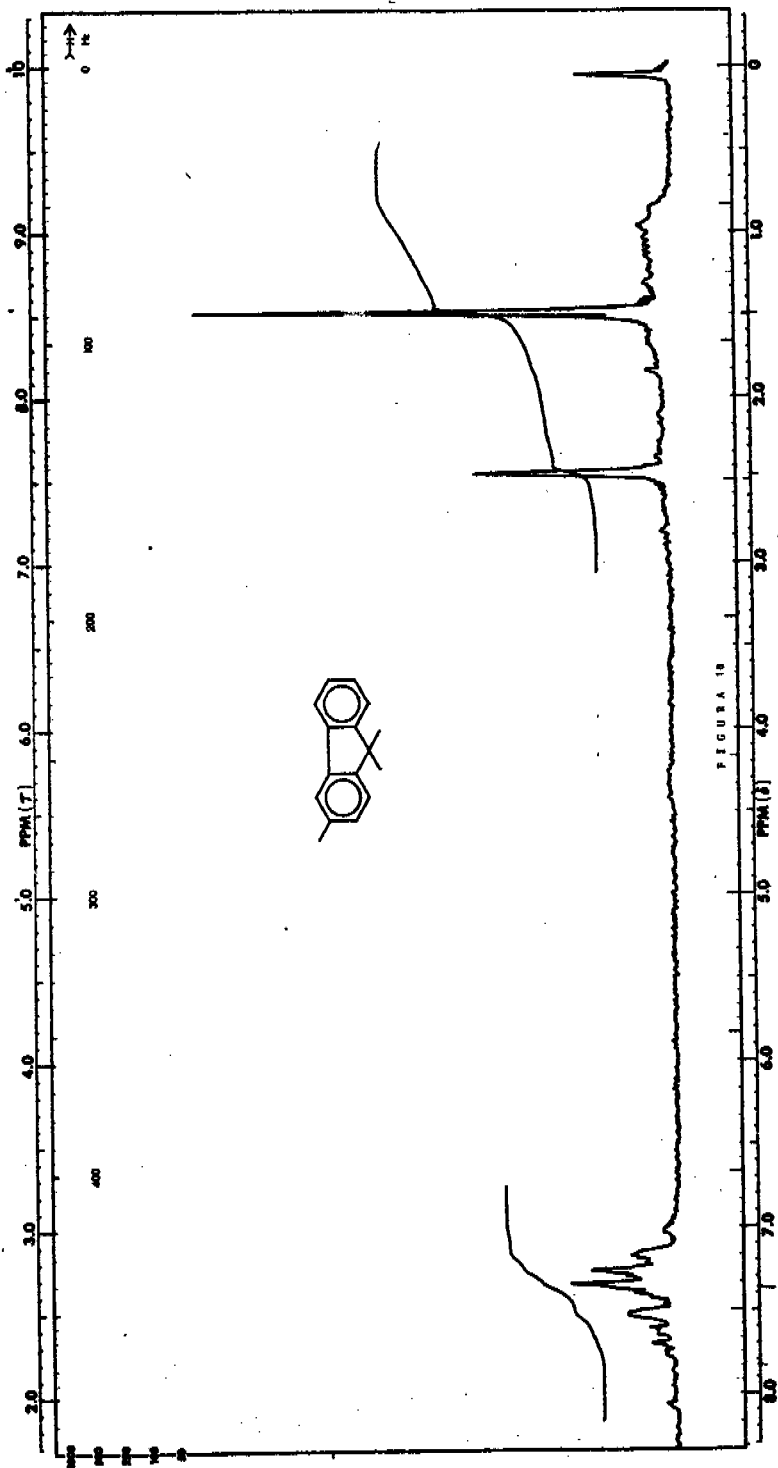


FIGURE 9



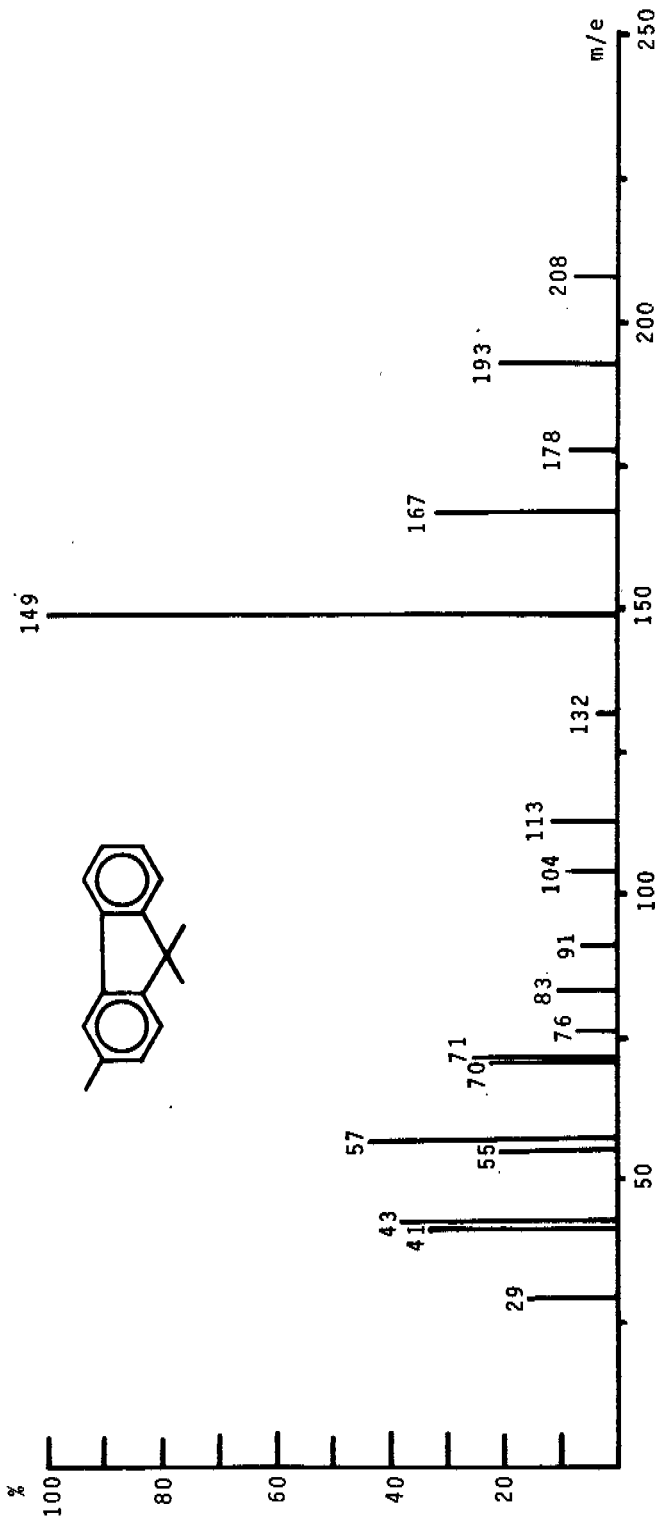


Figure 11