

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XVII, págs. 34-41 (1965).

SINTESIS DE 6-BROMO-2-METILHEPT-2-ENO

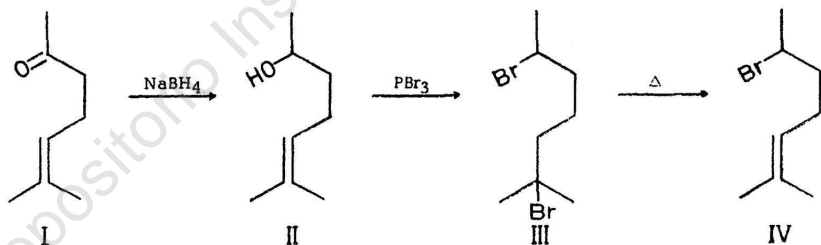
E. Cortés y F. Walls.

Contribución No. 194 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, junio 18, 1965.

En la literatura se encuentra descrita la síntesis del 6-bromo-2-metilhept-2-eno (1, 2). Sin embargo, al determinar la rmn del producto obtenido de acuerdo con las indicaciones, se vio que las señales no correspondían a las que se deberían de esperar de esa molécula.

Finalmente se logró obtener el compuesto deseado, y en este trabajo deseamos dar a conocer los métodos empleados, así como las constantes físicas tanto del 6-bromo-2-metilhept-2-eno como de sus intermediarios.



PARTE EXPERIMENTAL*

2-Metilhept-2-en-6-ona (I).

En un matraz de 3 l se colocaron 175 g de citral, 130 g de carbonato de potasio y 1.75 l de agua. Se hirvió a reflujo durante dos

* Ver nota en la página 3.

días, utilizando un refrigerante de aire de 2 m que permite la eliminación del acetaldehído que se forma. Se extrajo el producto orgánico con acetato de etilo y se evaporó el disolvente. El residuo es un líquido rojizo que destiló a 174-176° a presión atmosférica (580 mm). Rendimiento 73%. I. R. Fig. 1; rmn, Fig. 2, Tabla I. [Reportado (1), rendimiento, 80-92% (producto crudo) p. e. 170-174° a 760 mm].

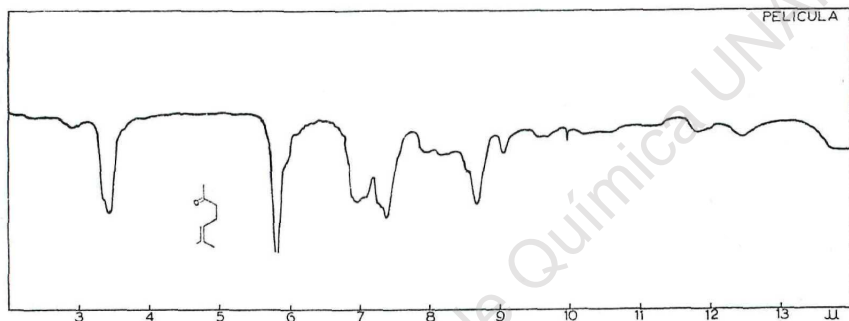


Fig. 1

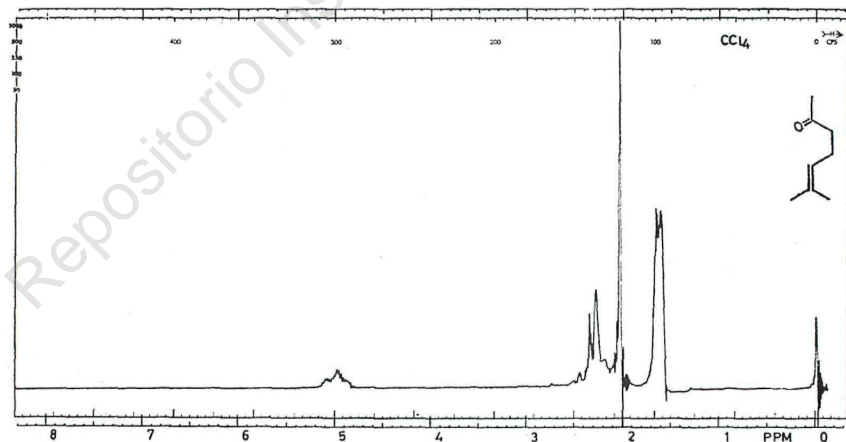


Fig. 2

2-Metilhept-2-en-6-ol (II).

Una solución de 63 g (0.5 mol) de la cetona I en 80 ml de metanol y enfriada a 0°, se trató con 6 g de NaBH₄ en pequeñas porciones. Se agitó la mezcla durante 3 horas a 0°, se le agregaron 400 ml de agua y se calentó a ebullición durante 1 hora. Se extrajo con éter isopropílico, se secó y se evaporó el disolvente. El residuo destiló a 164-166° a 580 mm. Rendimiento, 64 g (99%). I. R. Fig. 3; rnm Fig. 4, Tabla I. [Reportado (1), 76%; p. e. 83-86°/15 mm.]

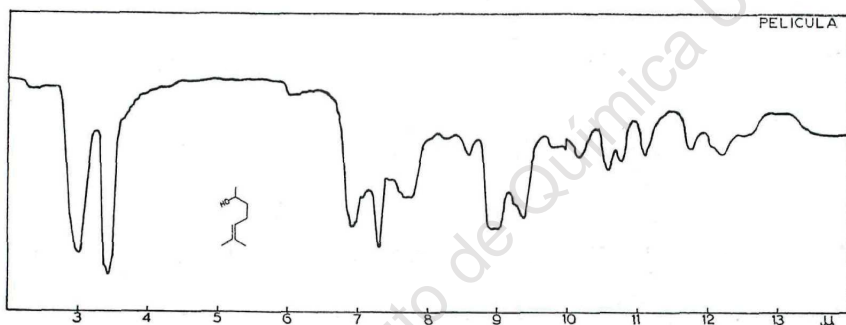


Fig. 3

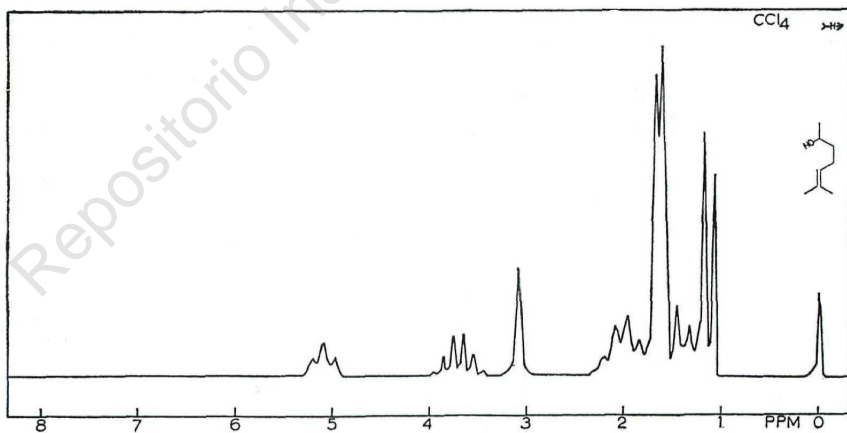
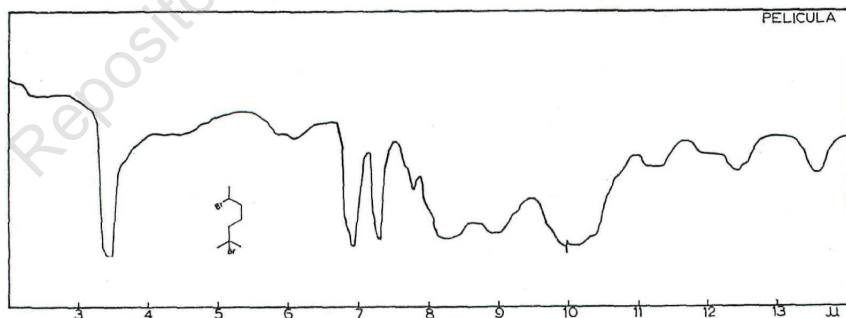
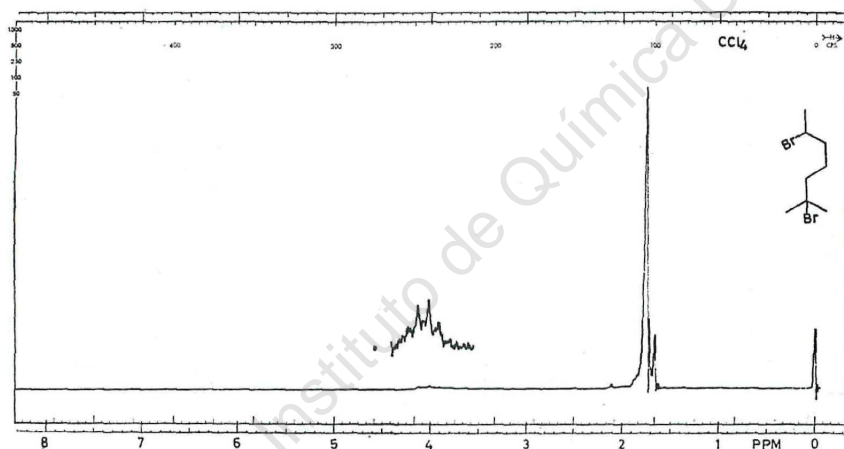


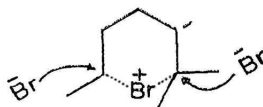
Fig. 4

2,6-Dibromo-2-metilheptano III.

Se disolvieron 12.8 g (0.1 mol) del alcohol II en 25 ml de CCl_4 y a 0° se le agregaron lentamente 9 g de PBr_3 (0.033 mol); se agitó durante 30 minutos. Se vertió en agua helada y la fase de CCl_4 se lavó con NaHCO_3 y agua. Se evaporó el disolvente y el residuo se destiló a 78° y 14 mm. Rendimiento, 17.0 g. [Reportado, (1, 2) 86% (calculado como derivado monobromado) p. e. 78° a 14 mm]. Este producto es inestable y pierde ácido bromhídrico fácilmente. Aun



cuando no se pudo analizar, por su rnmn Fig. 5, Tabla I, parece ser el 2,6-dibromo-2-metilheptano (I. R. Fig. 6), y probablemente es el que se encontraba descrito en la literatura como 6-bromo-2-metilhept-2-eno (1, 2). Se puede explicar la formación del derivado dibromado III, a través de un derivado cíclico, seguido por el ataque de un ión bromuro*.



6-Bromo-2-metilhept-2-eno (IV).

Si el derivado III (5.4 g) se inyecta a través de un tubo empacado con Chromosorb W, calentado a 150° (Fig. 7), recibiendo el producto en una trampa enfriada con hielo seco, se obtienen 3.5 g de un líquido que se disolvió en CCl₄, se lavó con solución de NaHCO₃ y agua y se purificó por destilación (22° y 0.05 mm), obteniéndose 2.5 g de 6-bromo-2-metil-2-hepteno IV. I. R., Fig. 8; rnmn, Fig. 9, Tabla I.

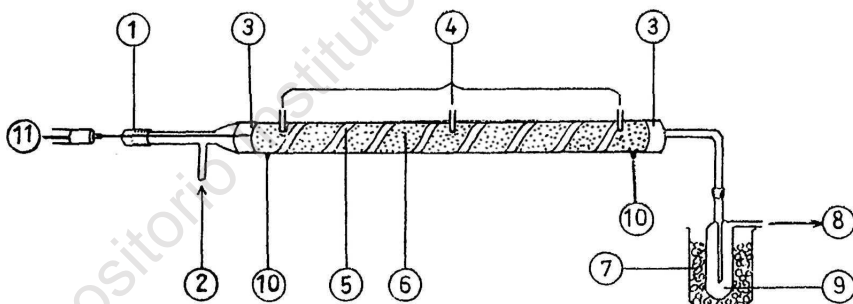


Fig.—7. 1.—Bulbo de hule 2.—Entrada de N₂. 3.—Lana de vidrio. 4.—Pozos para termopar. 5.—Cinta de nicromel. 6.—Chromosorb W. 7.—CO₂ sólido. 8.—Vacío. 9.—Trampa. 10.—Conexiones al transformador. 11.—Jeringa.

Anál. Calc. para C₈H₁₅ Br: C, 50.31; H, 7.84; Br, 41.86.
Encontrado: C, 50.72; H, 7.81; Br, 40.74.

* Agradecemos al prof. Harold Kwart de la Universidad de Delaware esta sugerión.

T A B L A I

Datos analíticos de las determinaciones de resonancia magnética nuclear

Figura	Señal ppm (δ)	Multiplidad de la señal	Integración de protones	Interpretación
2	1.61	Sencilla	3	$\text{CH}_3 \backslash \text{C} = \text{C}$
	1.67	"	3	$\text{CH}_3 / \text{C} = \text{C}$
	2.04	"	3	$\text{CH}_2 - \text{CO}$
	2.1-2.6	Múltiple	4	$-\text{CH}_2-$
	5.05	Triple, J 7 cps	1	$-\text{CH} = \text{C}$
4	1.14	Doble, J 7 cps	3	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH}$
	1.62	Sencilla	3	$\text{CH}_3 \backslash \text{C} = \text{C}$
	1.68	"	3	$\text{CH}_3 / \text{C} = \text{C}$
	3.1	"	1	$\text{HO} - \text{C}$
	3.7	Séxtuple, J 7 cps	1	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH}$
	5.13	Triple, J 7 cps	1	$-\text{CH} = \text{C}$
5	1.5-2.2	Ancha	6	$-\text{CH}_2-$
	1.78	Sencilla	9	$-\text{CH}_3 - \text{CBr}$
	4.03	Séxtuple, J 7 cps	1	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br}$
9	1.66	Sencilla		$\text{CH}_3 \backslash \text{C} = \text{C}$
	1.72	"	3	$\text{CH}_3 / \text{C} = \text{C}$
	1.72	Doble, J 7 cps	3	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br}$
	1.75-2.4	Múltiple	4	$-\text{CH}_2-$
	4.07	Séxtuple	1	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br}$
	5.07	Triple	1	$-\text{CH} = \text{C}$

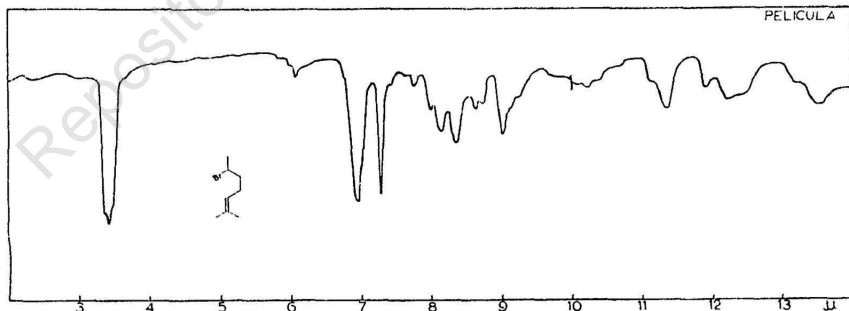


Fig. 8

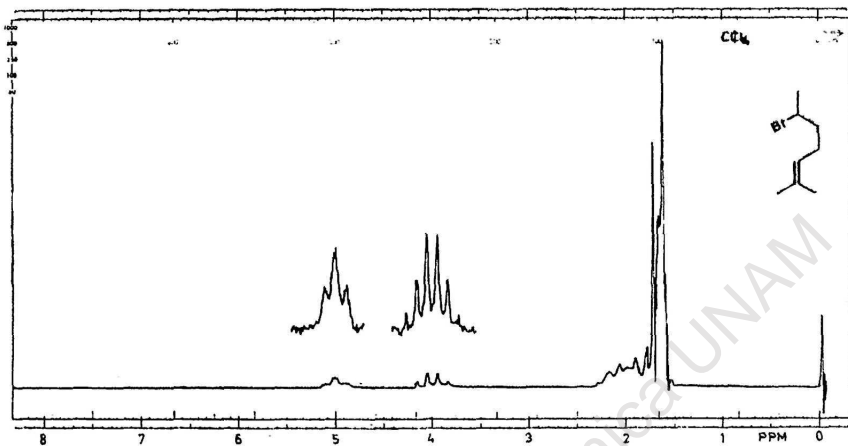


Fig. 9

ABSTRACT

Although a synthesis of 2-bromo-2-metilhept-2-eno has been previously described in the literature (1, 2), the structure of the product so obtained has been found to be in disagreement with the previously accepted formula. This conclusion is supported by nmr evidence and by a classical synthesis where each step has been precisely monitored by means of nmr. The methods of isolation and purification of the products and intermediates are fully described.

BIBLIOGRAFIA

1. X. A. Domínguez, H. Belmares, S. R. Franco y M. Royo. *Rev. Soc. quim. Méx.* 5, 16 (1961).
2. J. Doeuve. *Bull. Soc. Chim. France*, 45, 351 (1929).