

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx., XVII, págs. 181-188 (1965).

ALGUNAS REACCIONES DE ADICION DE ACIDO FORMICO

M. Salmón, H. Estrada y F. Walls

Contribución No. 206 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, octubre 25 de 1965.

Frecuentemente se ha utilizado al ácido fórmico como agente deshidratante de alcoholes terciarios (1), para añadirlo a una doble ligadura utilizando condiciones enérgicas (2), para introducir grupos oxhidrilo en dobles ligaduras (3), o para producir deshidrataciones y transposiciones (4).

En el presente trabajo deseamos dar a conocer ciertas reacciones selectivas efectuadas en condiciones suaves, mediante las cuales se obtiene primero, la adición del ácido fórmico a una doble ligadura aislada, dando un éster fórmico, que puede posteriormente hidrolizarse para producir un alcohol terciario.

PARTE EXPERIMENTAL*

Método general de adición.

Se mezcla la olefina (1 g) en 15 ml de ácido fórmico** y se deja a temperatura ambiente, agitando mecánicamente si se forman dos fases, y siguiendo la reacción por medio de cromatoplacas. Cuando la mancha de la olefina original ha desaparecido (entre 20 y 100

* Véase nota en la pág. 175.

** Eastman Kodak 98 + %.

horas), se vierte en agua, se extrae con éter, se evapora y se cromatografía en sílice. Rendimiento de 80 a 95%.

Método general de hidrólisis.

Una mezcla del producto anterior disuelto en metanol e igual cantidad de KHCO_3 disuelta en la mínima cantidad de agua se hierve hasta que se hidroliza totalmente (de 1 a 3 horas), siguiendo la reacción por medio de cromatoplasas. Rendimiento, 90 a 100%.

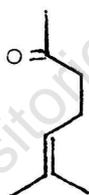
Resultados.

La identificación de los productos se llevó a cabo por rmn, IR y espectrometría de masas. En este trabajo solamente se incluyen los espectros de rmn.

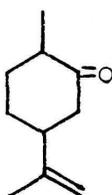
Se obtuvieron los productos esperados cuando se hicieron reaccionar:

a) 2-Metilhept-2-en-6-ona (I) (5) que produjo 2-metilhept-2-formoxi-6-ona (II) (Fig. 1) y, posteriormente, la 2-metilhept-2-ol-6-ona (III) (Fig. 2).

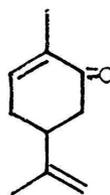
b) 1,2-Dihidrocarvona (IV), que produjo 1,2-dihidro-7-formoxi-carvona (V) (Fig. 3) y la 1,2-dihidro-7-hidroxicarvona (VI) (Fig. 4).



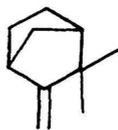
I



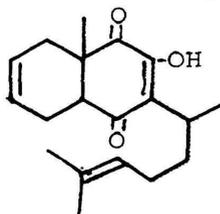
IV



VII



X



XIII

c) Carvona (VII). Produjo selectivamente 7-formoxi-carvona (VIII) (Fig. 5) y 7-hidroxicarvona (IX) (Fig. 6).

d) Canfeno (X), que produjo formiato de isorneol (6) (XI) (Fig. 7) e isorneol (XII) (Fig. 8). La rnm es idéntica a la reportada (7).

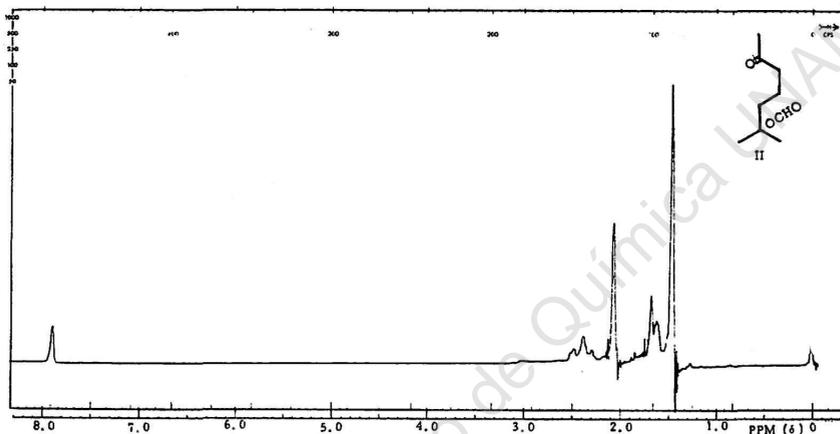


Fig. 1

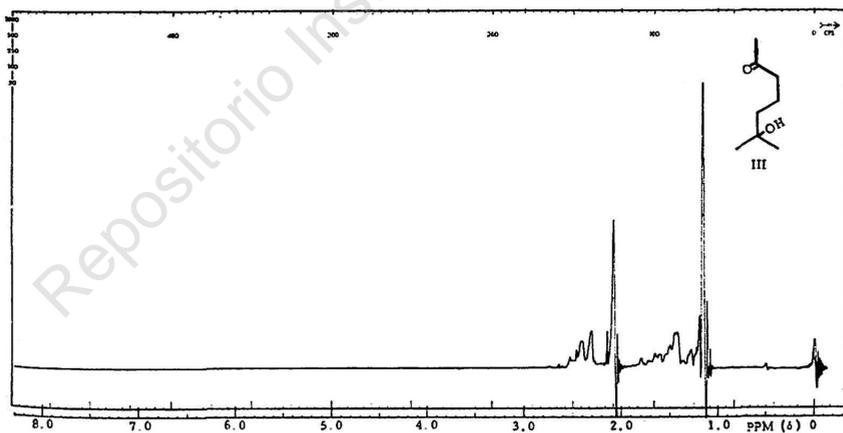


Fig. 2

e) El aducto de perozona con butadieno (8) (XIII), que reacciona selectivamente para dar el producto (XIV) (Fig. 9) y el alcohol (XV) (Fig. 10).

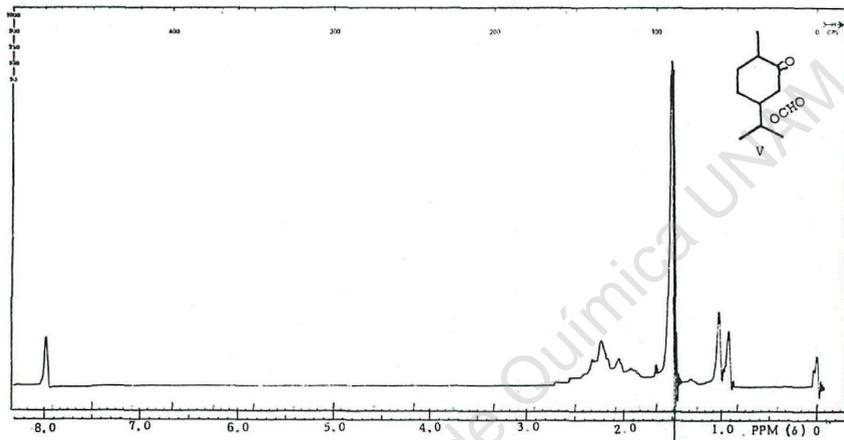


Fig. 3

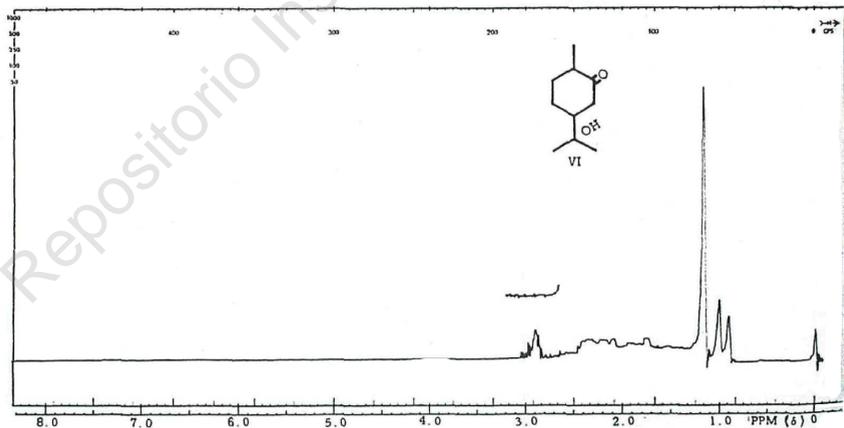


Fig. 4

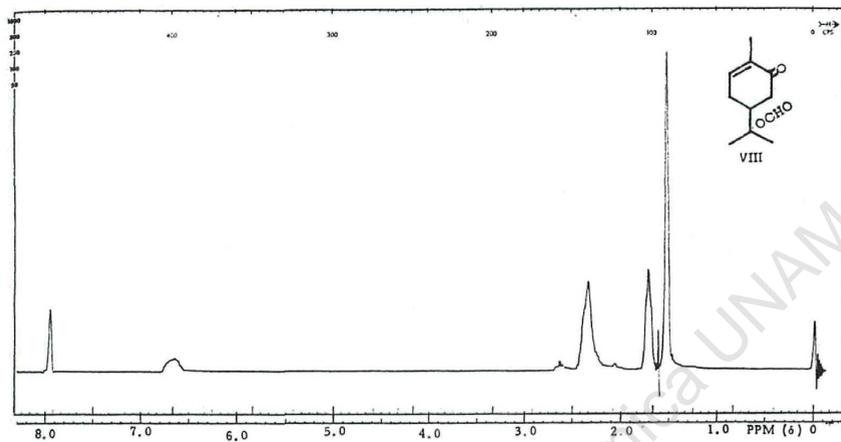


Fig. 5

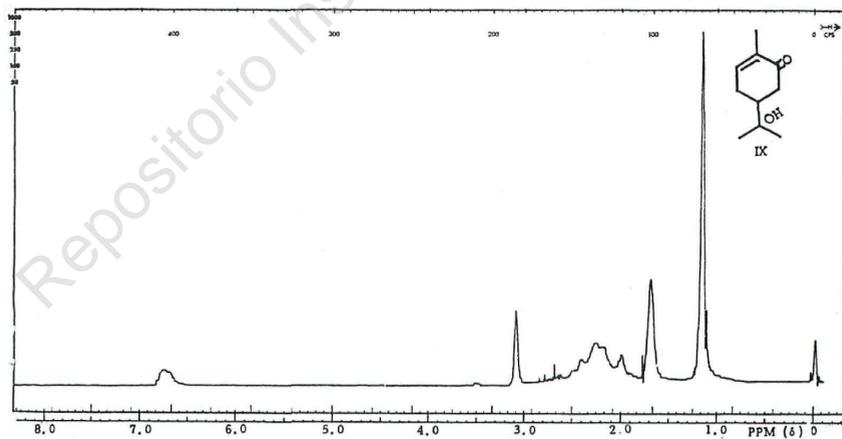


Fig. 6

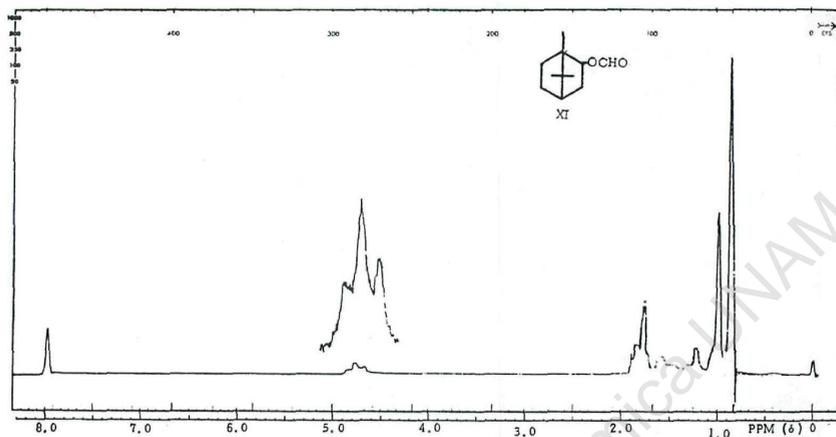


Fig. 7

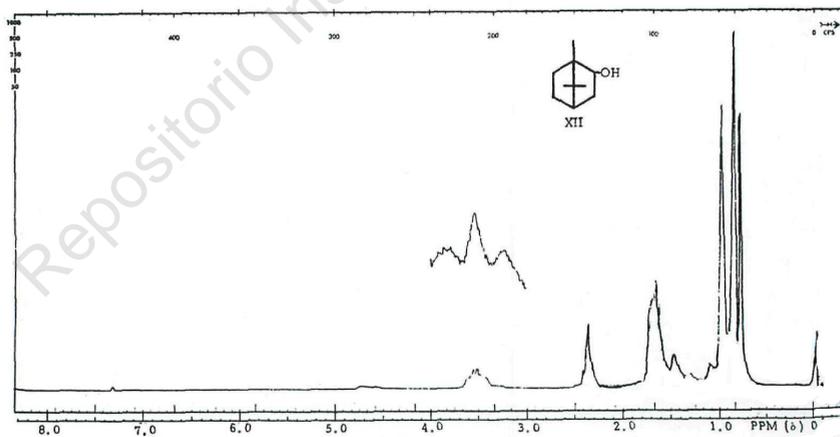


Fig. 8

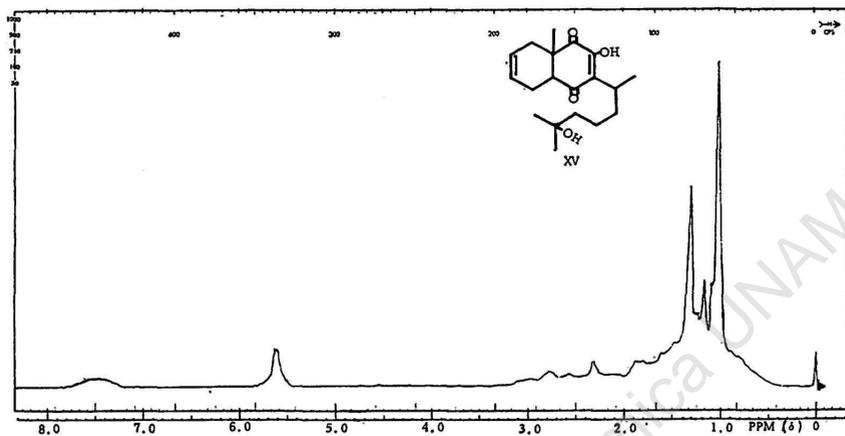


Fig. 9

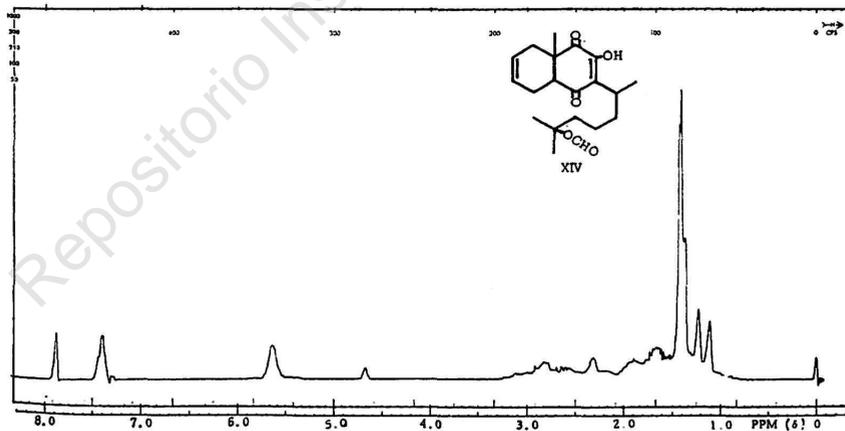


Fig. 10

CONCLUSIONES

El método descrito es muy útil para introducir grupos oxhidrilo en dobles ligaduras aisladas cuando están triplesustituidas o cuando se encuentran como metilenos. El ácido fórmico no reacciona con dobles ligaduras conjugadas con cetonas, o con dobles ligaduras disustituidas. Aun cuando no se tienen suficientes ejemplos, debido a que el acetato de colesterilo no reacciona, parece ser necesario que existan grupos metilo vinílicos o la posibilidad de formar iones carbonio estables para que se efectúe la adición de ácido fórmico.

ABSTRACT

The selective addition of formic acid under mild conditions to isolated, branched olefin structures such as are present in 1,2-dihydrocarvone, carvone, camphene, 2-methyl-hept-2-en-6-one and analogous compounds has been achieved in yields of 80-95%. Hydrolysis of the formate adducts to the corresponding tertiary alcohols is found to be nearly quantitative in the cases studied. The NMR spectra by which all the reaction products have been identified are reported in full detail.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Plattner y H. Roniger, *Helv. Chim. Acta* **26**, 905 (1943); J. Heer y K. Miescher *Ibid.*, **28**, 1506 (1946); J. H. Saunders, *Organic Syntheses*. Vol. 29, 1 (1949).
2. F. Bergmann y H. Japhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1826 (1947).
3. H. Shechter, F. Conrad, A. L. Daulton, R. B. Kaplan, *Ibid.*, **74**, 3052 (1952).
4. P. Bächli y H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1168 (1951); R. Helg y H. Schinz, *Ibid.*, **35**, 2406 (1952); G. Gamboni, H. Schinz y A. Eschenmoser, *Ibid.*, **37**, 964 (1954).
5. E. Cortés, y F. Walls, *este Boletín XVII*, **34** (1965).
6. *The Chemistry of the Carbon Compounds*. V. Richter, Vol. II, *The alicyclic Compounds and Natural Products*, p. 276. Elsevier, 1939, New York.
7. J. Flautt y W. F. Erman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3212 (1963).
8. F. Walls, M. Salmón, J. Padilla, P. Joseph-Nathan y J. Romo, *este Boletín XVII*, **3** (1965).