

8
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**SINTESIS DE 2-R-6.6-DIMETIL-4.5.6.7-TETRAHIDRO-
BENZOTIOFEN-4-ONAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

CESAR CORTES LOPEZ

MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Profa. Martha Albores Velasco

Vocal: Profa. Ernestina Cervera Flores

Secretario: Prof. Roberto Martínez

1er. suplente Prof. Fernando Leon Cedeño

2do. suplente Prof. Blas Flores Perez

Se desarrolló el tema en el:

Departamento de Síntesis, Instituto de Química, UNAM.

Asesor:


DR. ROBERTO MARTINEZ

Supervisor Técnico:


M. en C. J. GUSTAVO AVILA ZARRAGA

Sustentante:


CESAR CORTES LOPEZ

ESTE TRABAJO SE REALIZO EN EL LABORATORIO
I-2 DEL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNAM, BAJO LA
DIRECCION DEL DR. ROBERTO MARTINEZ
Y M. EN C. GUSTAVO AVILA ZARRAGA, CON APOYO DE
DGAPA PROYECTO IN-300293

EL PRESENTE TRABAJO SE PRESENTO EN EL XXXI
CONGRESO MEXICANO DE QUIMICA PURA Y APLICADA,
CELEBRADO EN MAZATLAN, SINALOA, EN SEPTIEMBRE
DE 1995

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES BRICIA Y ADELFO, POR SU APOYO, CONFIANZA Y COMPRENSION RECIBIDOS SIEMPRE.

A MIS HERMANOS ULISES, MABEL, AREMIS Y MARIA FERNANDA.

A TODA MI FAMILIA, ESPECIALMENTE A MIS ABUELOS.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS POR TODOS LOS MOMENTOS COMPARTIDOS

AL DOCTOR ROBERTO MARTINEZ
Y M. EN C. GUSTAVO AVILA POR SU
APOYO DURANTE LA REALIZACION DE
ESTA TESIS

AL INSTITUTO Y A LA
FACULTAD DE QUIMICA

Y A TODOS LOS QUE PROFESORES QUE
HAN CONTRIBUIDO EN MI FORMACION.

CAPITULOS

I.- INTRODUCCION.

II.- ANTECEDENTES.

III.- PROPOSICION DE SINTESIS.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.

V.- PARTE EXPERIMENTAL.

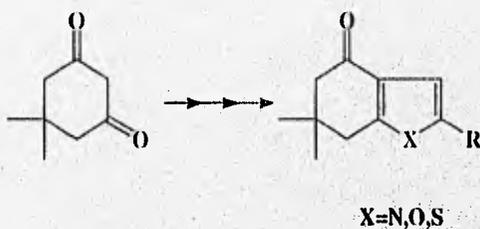
VI.- CONCLUSIONES.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

VIII.- ESPECTROS.

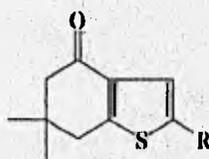
1.-INTRODUCCION

Nuestro grupo de investigación esta desarrollando un proyecto general de síntesis y exploración de la reactividad química de compuestos heterocíclicos tales como **1** utilizando como materia prima la dimedona.



1

El presente trabajo informa de los resultados obtenidos cuando se prepararon las 6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofen-4-onas **2** sustituidas en la posición 2, con fenilos p-sustituidos (**2a-e**) y un grupo metilo (**2f**).



2

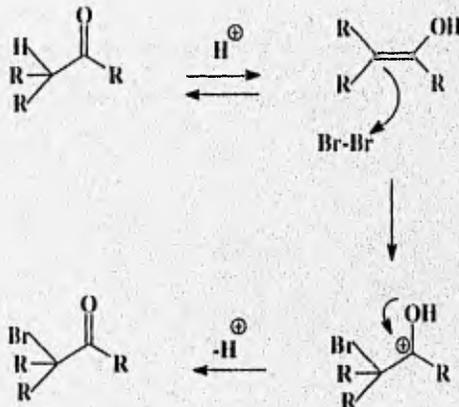
R
2a= p-clorofenil
2b= p-bromofenil
2c= p-metoxifenil
2d= p-etilfenil
2e= fenil
2f= metil

Las tetrahidrobenzotiofenonas sustituidas son intermediarios importantes para la síntesis de compuestos biológicamente activos.^{1,2,3}

H.-ANTECEDENTES

BROMACION DE ACETOFENONAS

La bromación de acetofenonas catalizada por ácido procede vfa el enol, siendo la formación de éste la etapa determinante de la velocidad. El doble enlace carbono-carbono del enol experimenta una adición electrofílica, formando un carbocatión muy estable, que pierde rápidamente un protón y forma la cetona halogenada en la posición α .¹



Algunos metodos para llevar a cabo la halogenación de la posición α de las cetonas son:

1) El uso de halógenos, usualmente bromo en ácido acético.⁵

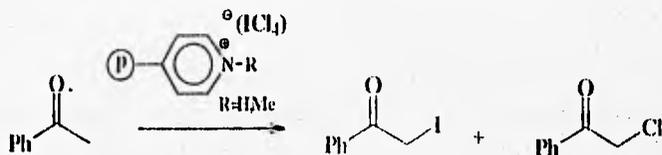


Otros agentes halogenantes incluyen la *N*-bromosuccinimida, la tetrabromociclohexanodiona y el cloruro de sulfurilo. Las reacciones que involucran bromo ó cloro generan haluro de hidrógeno y son autocatalíticas.

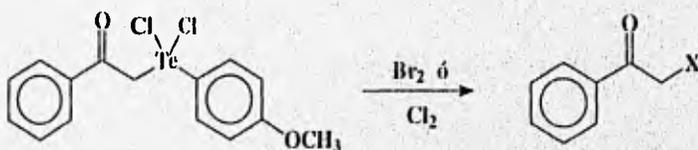
2) Un procedimiento usual para la formación selectiva de α -haloacetofenonas involucra el uso de las (trimetilsilil)metilcetonas, como intermediarios.⁶



3) La halogenación de acetofenonas también se puede realizar en presencia de un polímero conteniendo residuos de tetracloroiodato de piridinio ó N-metilpiridinio.⁷



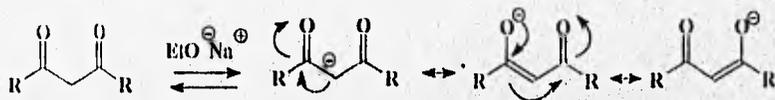
4) Las α -haloacetofenonas también se pueden preparar de las α -(dicloroteluroacetonas) con cantidades estequiométricas de cloro y bromo.⁸



C-ALQUILACION

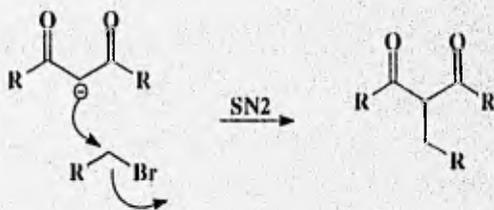
Un enlace carbono-hidrógeno normalmente es estable, no polar y ciertamente no ácido, pero la presencia de un grupo carbonilo origina propiedades ácidas en los hidrógenos de la posición α . Si un átomo de hidrógeno está en la posición α respecto a dos grupos carbonilo, la acidez de aquel es lo bastante alta como para dar lugar a una sal por tratamiento con una base.

La acidez de un hidrógeno α respecto al grupo carbonilo es debido, principalmente, a la estabilización por resonancia del anión resultante (ión enolato).⁴



Estructuras de resonancia del ion enolato

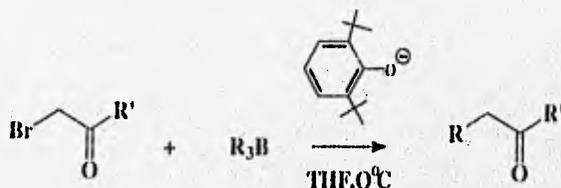
La reacción de alquilación se lleva a cabo por ataque del ion enolato sobre un carbono que tenga un buen grupo saliente; uno de los más utilizados es un halogenuro de alquilo, y la reacción se puede considerar como una SN_2 típica.⁹



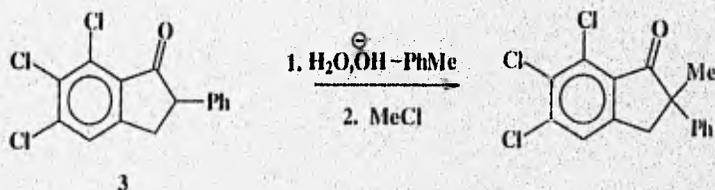
Algunos metodos de alquilación de cetonas en posición α se presentan a continuación:

A) Las cetonas pueden ser alquiladas en la posición α empleando alguna base, por ejemplo: $t\text{-BuOK}$, NaNH_2 , KH , Et_2NLi , las cuales son suficientemente fuertes para convertir completamente la cetona a su ion enolato,⁹ el cual ataca posteriormente a un carbono con un grupo saliente.

B) Alquilación con trialquilboranos: Los trialquilboranos reaccionan rápidamente y en altos rendimientos con α -halocetonas, en la presencia de una base para dar respectivamente las cetonas alquiladas en posición α .¹⁰



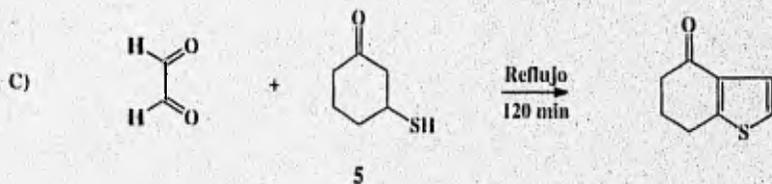
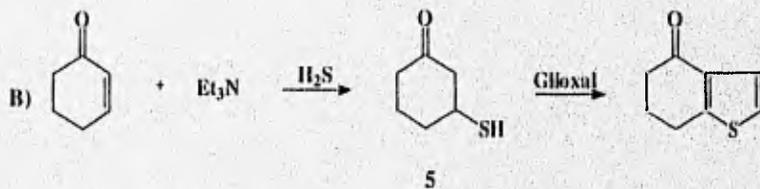
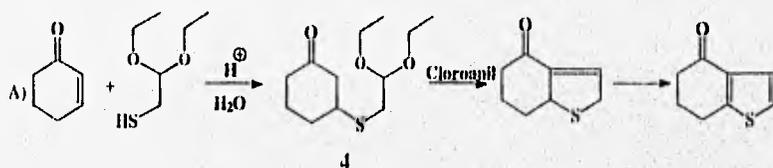
C) La metilación enantioselectiva de indinona **3** se lleva a cabo por el uso de un catalizador quiral, bromuro de N -(p -(trifluorometil)bencil)cinchoninio, bajo condiciones de transferencia de fase.¹¹



SINTESIS DE 4,5,6,7-TETRAHIDROBENZOTIOFEN-4-ONAS

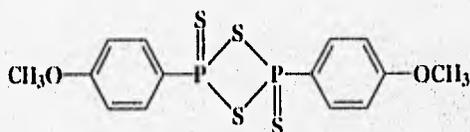
En el esquema 1 se presentan algunos metodos de sintesis, donde la 3-(2,2-dietoxietil)tiociclohexanona **4** ¹² y la 3-mercaptopciclohexanona **5** son intermediarios.^{13,14}

Esquema 1



REACCION DE TIONACION CON
REACTIVO DE LAWESSON

El 2,4-bis(p-metoxifenil)-1,3-ditiodifosfetano-2,4 disulfuro **6**, es uno de los reactivos más efectivos para la conversión de una gran variedad de compuestos carbonílicos a tiocarbonílicos.



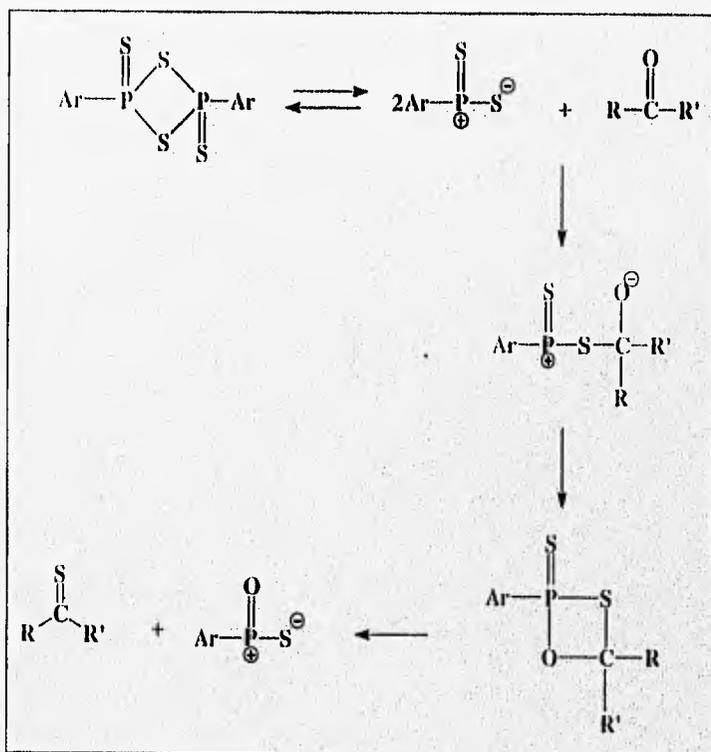
6

Desde 1967, Hoffman y Schumacher describieron que la acción de **6**, en acetonitrilo, efectuaba la conversión de benzofenona en tiobenzofenona en rendimientos moderados.

El potencial de este reactivo continuó siendo inexplorado hasta 1978 cuando Lawesson y colaboradores iniciaron un estudio sistemático del uso de este compuesto, ahora popularmente referido como reactivo de Lawesson.

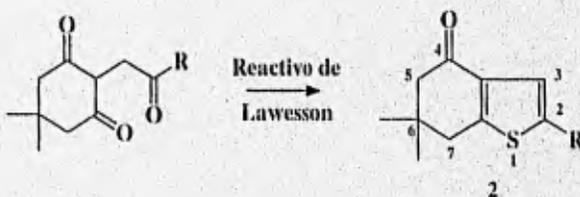
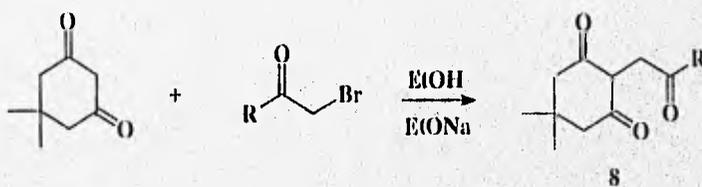
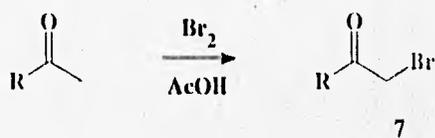


El mecanismo de reacción sugerido para la tionación de cetonas alifáticas o aromáticas es el siguiente:¹⁵



III.- PROPOSICION DE SINTESIS

El esquema sintético que se planteo para obtener las 6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofen-4-onas 2 sustituidas en la posición 2 es el siguiente:



IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

Las α -bromocetonas 7a-d se generaron por la bromación de la cetona correspondiente.¹⁶ Así, la 2-bromo-4'-cloroacetofenona 7a se preparó por la bromación de la 4'-cloroacetofenona en ácido acético glacial, con un rendimiento del 40.7%. La estructura de los compuestos 7a-d fué corroborada por comparación de su punto de fusión con el descrito y por espectrometría de masas, cuyos espectros muestran los iones que corresponden a sus pesos moleculares (las α -halocetonas 7e y 7f se tenían disponibles).

La C-alkilación de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona con las α -halocetonas 7a-f se llevó a cabo en presencia de etóxido de sodio y etanol como disolvente.¹⁷

Cuando la α -halocetona fué la 2-bromo-4'-cloroacetofenona 7a, se obtuvo el compuesto 2-(2'-p-clorofenil-2-oxoetil)-5,5-dimetilciclohexanodiona 8a, de punto de fusión 148-150 °C, con un rendimiento del 22.5%. Su espectro de IR (Espectro 1) muestra una banda fina e intensa en 1692 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo de la cetona. En su espectro de masas (Espectro 2) se observa el ion molecular a m/z 292 (abundancia relativa del 73%) que corresponde a su peso molecular. El patrón de fragmentación de 8a-e se muestra en el esquema 2 y en la tabla 1 sus abundancias relativas (el compuesto 8f se encuentra descrito).¹⁷

ESQUEMA 2

Patrón de fragmentación de los compuestos 8a-f

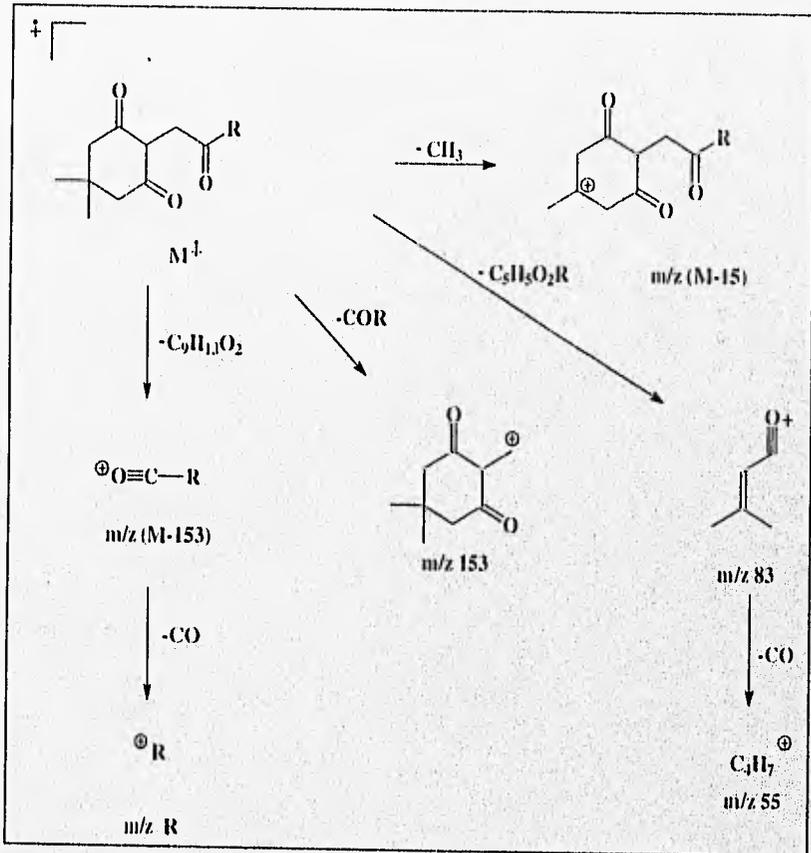
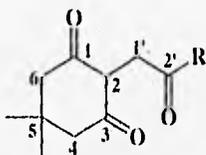


TABLA I

Abundancia relativa para los compuestos 8 (%)



(m/z)

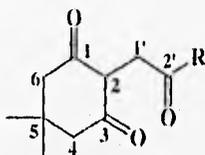
Compuesto No.	R (fenil)	M ⁺	M-15	M-153	153	R	83	55
8a	p-cloro	73	2.5	100	28.5	29	17	12
8b	p-bromo	27	2.0	100	12	14	14	13
8c	p-metoxi	8.5	1.0	100	10	10	8	12.5
8d	p-etil	18.5	2.0	100	6	7	4	5
8e	-H	33	2.0	100	17	18	4	3

El espectro de RMN de ^1H de 8a (espectro 3) presenta un singlete en 1.05 ppm para los metilos unidos al C5, un singlete en 2.36 y otro en 2.25 ppm correspondientes a los hidrógenos metilénicos unidos al C4 y al C6, respectivamente. En 3.98 ppm se observó un singlete para los hidrógenos unidos al C1'. Finalmente se tienen las señales para los hidrógenos aromáticos como un sistema AA'BB' entre 7.4 y 8.2 ppm.

En la tabla 2 se presentan los desplazamientos químicos para los hidrógenos de los compuestos 8a-e.

TABLA 2

Desplazamientos químicos (δ) de RMN-¹H para los compuestos 8

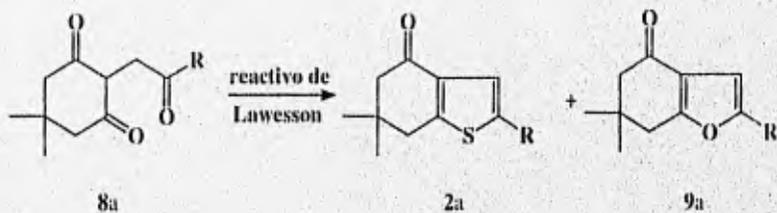


Compuesto No.	R (fenil)	(CH ₃) ₂ C5	H ₂ -C6	H ₂ -C4	H-C2	H ₂ -C1'	H-Ar	otros
8a	p-cloro	1.05	2.36	2.25	9.85	3.98	7.4-8.2	---
8b	p-bromo	1.03	3.80	2.23	9.80	3.96	7.6-8.1	---
8c	p-metoxi	1.05	2.39	2.22	10.42	3.95	6.9-8.2	-OCH ₃ 3.88
8d	p-etil	1.05	2.38	2.23	10.29	4.00	7.3-8.2	-CH ₂ CH ₃ 2.72, 1.25
8e	-H	1.02	2.35	2.22	10.05	4.0	7.4-8.2	---

La reacción del compuesto 8a con el reactivo de Lawesson, en tolueno,¹⁸ dió dos productos principales 2a y 9a, que se separaron por cromatografía en columna de sílica gel. El menos polar 2a tiene un punto de fusión de 130-132°C. Su estructura se elucidó mediante el análisis de sus espectros de IR, RMN de ¹H y EM.

En su espectro de IR (espectro 4) se observa una banda fina e intensa en 1668 cm⁻¹ que corresponde al carbonilo de la cetona. Su espectro de masas (espectro 5) muestra un ion a m/z 290 que corresponde al peso molecular de 2a y es el pico base (100%). En el esquema 3 se muestran los fragmentos característicos de los compuestos 2a-f y en la tabla 3 sus abundancias relativas (%).

La discusión del compuesto mas polar 9a se trata en la página 26.



ESQUEMA 3

Patrón de fragmentación de los compuestos 2a-f

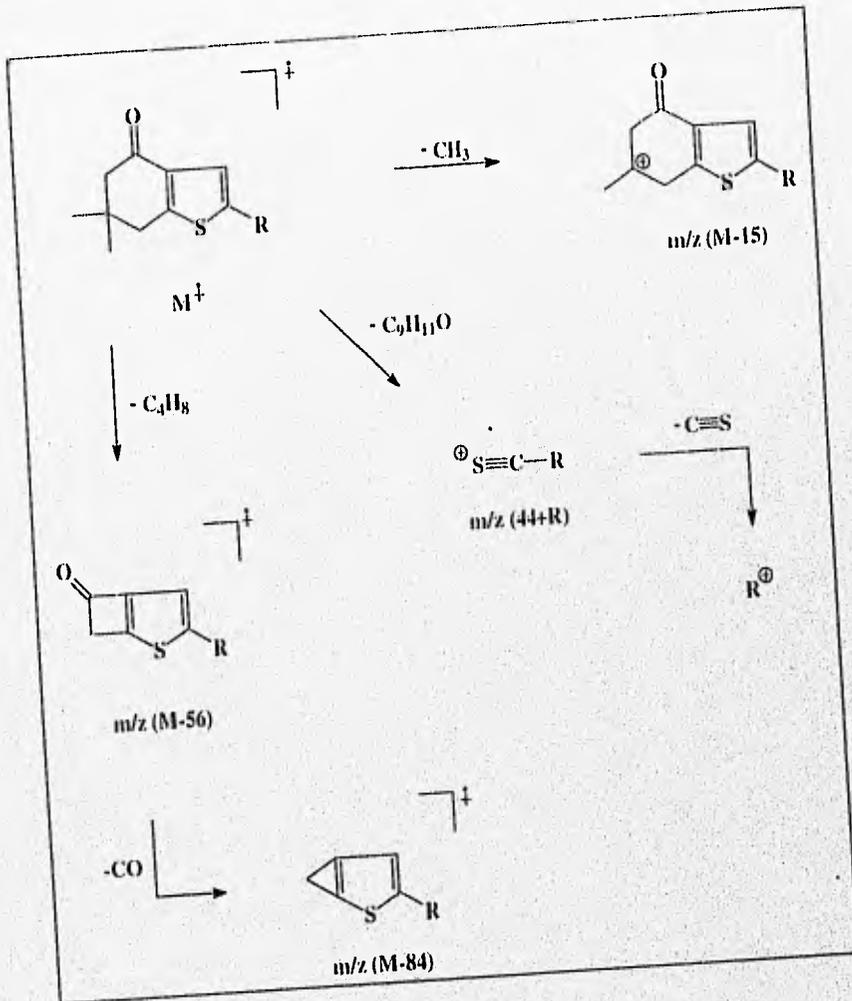
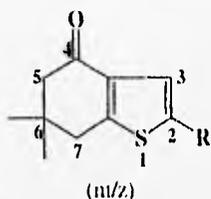


Tabla 3

Abundancia relativa para los fragmentos de los compuestos 2



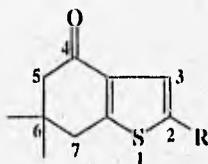
Compuesto No.	R	M ⁺	M-15	M-56	M-84	44+R	R ⁺
2a	p-clorofenil	100	3.2	80.0	64.8	25.6	12.8
2b	p-bromofenil	100	4.5	72.0	59.0	13.6	3.0
2c	p-metoxifenil	100	3.3	26.4	63.6	4.95	7.43
2d	p-etilfenil	100	8.2	57.0	69.4	8.26	9.91
2e	-fenil	100	2.4	87.8	66.6	20.35	12.19
2f	-Me	36.6	3.6	100	82.9	85.36	---

El espectro de RMN de ¹H de 2a (espectro 6) muestra un singlete en 1.15 ppm para los metilos unidos al C6, un singlete en 2.92 y 2.45 ppm asignados a los protones metilénicos unidos al carbono 4 y al carbono 7, respectivamente. En 7.55 ppm se observa un singlete para el hidrógeno unido al C3. Finalmente se tienen señales para el sistema

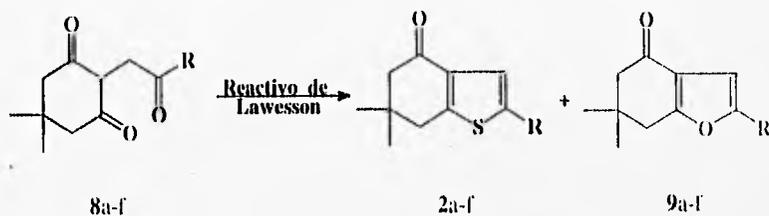
AA'BB' del grupo fenilo unido al C2, entre 7.32 y 7.51 ppm. En la tabla 4 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H para los compuestos 2a-f.

Tabla 4

Desplazamientos químicos (δ) de RMN ^1H para los compuestos 2



Comp. No.	R	(CH ₃) ₂ -C6	H2-C5	H2-C7	H-C3	H-Ar	otros
2a	p-clorofenil	1.15	2.92	2.45	7.55	7.35-7.49	---
2b	p-bromofenil	1.13	2.89	2.41	7.55	7.38-7.53	---
2c	p-metoxifenil	1.16	2.91	2.45	7.51	6.89-7.47	-OCH ₃ 3.85
2d	p-etilfenil	1.15	2.90	2.43	7.53	7.19-7.50	-CH ₂ CH ₃ 2.65, 2.43
2e	-fenil	1.13	2.89	2.41	7.50	7.27-7.53	---
2f	-metil	1.11	2.82	2.37	7.01	---	2.41



El producto más polar **9a** tiene un punto de fusión de 156-158°C.

Su espectro de IR (espectro 7) muestra una banda en 1672 que se asigna al carbonilo de una cetona. El espectro de masas (espectro 8) de **9a** muestra un ion a m/z 274 (abundancia relativa del 100%) que corresponde a la fórmula condensada $C_{16}H_{15}O_2Cl$.

En el esquema 4 se presentan los fragmentos característicos para los compuestos **9a-f** y en la tabla 5 sus abundancias relativas.

ESQUEMA 4

Patron de fragmentación de los compuestos 9a-f

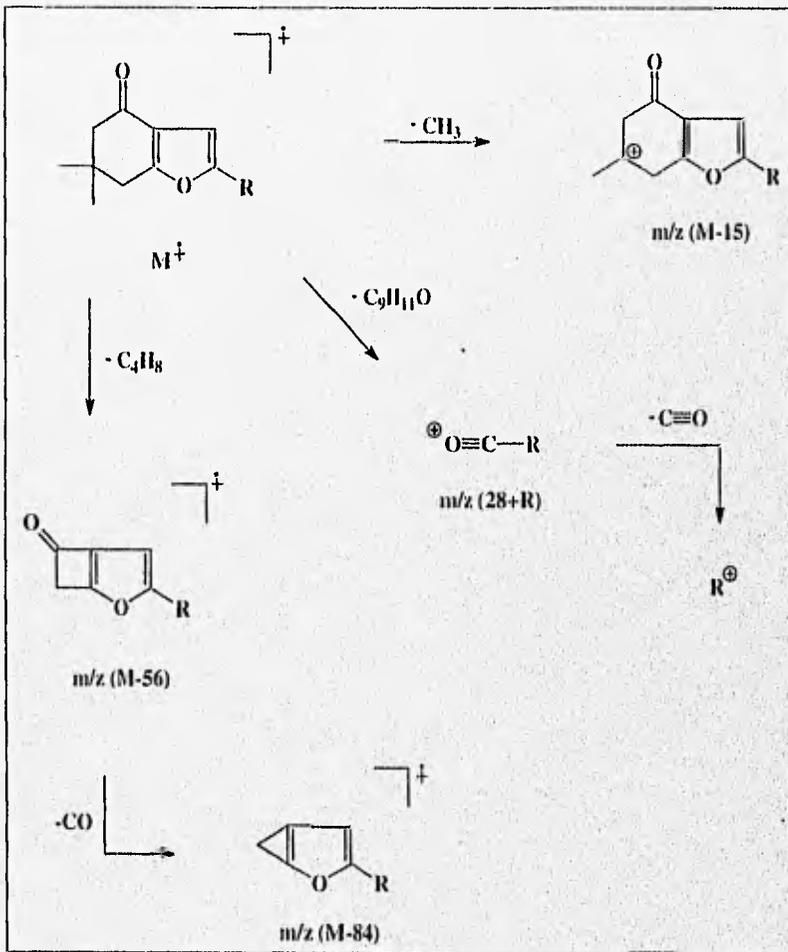
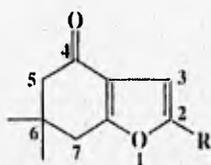


TABLA 5

Abundancia relativa para los fragmentos de los compuestos 9 (%)



(m/z)

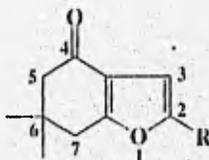
Compuesto No.	R	M ⁺	M-15	M-56	M-84	28+R	R ⁺
9a	p-clorofenil	100	3.4	84.9	57.1	66.4	16.0
9c	p-metoxifenil	82.0	4.1	40.2	71.3	100	15.6
9d	p-etilfenil	68.6	5.9	41.5	38.1	100	17.8
9e	-fenil	100	3.0	94.1	56.8	59.3	10.2

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 9a (espectro 9) presenta un singulete en 1.15 ppm para los hidrógenos de los metilos unidos al C6. Singuletes en 2.80 y en 2.39 ppm para los hidrógenos unidos al C5 y al C7, respectivamente. Finalmente las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos que aparecen entre 7.3 y 7.6 ppm (sistema AA'BB').

En la tabla 6 se muestran los desplazamientos químicos para los hidrógenos de los compuestos 9a-f.

TABLA 6

Desplazamientos químicos (δ) de RMN ^1H para los compuestos 9.



Compuesto No.	R	(Me) $_2$ C6	H $_2$ -C5	H $_2$ -C7	H-C3	H-Ar	otros
9a	p-clorofenil	1.15	2.80	2.39	6.85	7.3-7.6	---
9c	p-metoxifenil	1.18	2.81	2.40	6.91	6.9-7.6	-OCH $_3$ 3.85
9d	p-etilfenil	1.18	2.82	2.41	6.85	7.2-7.6	-CH $_2$ CH $_3$ 2.66, 1.25
9e	-fenil	1.16	2.81	2.40	6.87	7.2-7.6	---

DATOS GENERALES

Los puntos de fusión fueron registrados en un aparato Fischer-Johns, los cuales se dan en °C y no están corregidos.

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet FT-5X ó/y en un Perkin Elmer 283-B de doble haz, empleando la técnica de solución en cloroformo (CHCl_3).

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (^1H) y carbono trece (^{13}C) se determinaron en un espectrómetro Varian Gemini 2000, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. El desplazamiento químico está expresado en partes por millón (ppm) utilizando el parámetro δ .

Los espectros de masas se corrieron en un espectrómetro de masas JOEL JSM-SX 102 A de doble haz utilizando la técnica de ionización por impacto electrónico (EIMS).

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 60 F-254.

EL avance de las reacciones se verificó por cromatografía en capa fina analítica de gel de sílice F-254 tipo 60 Merck, usando como revelador luz ultravioleta.

V.-PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de 2-bromoacetofenonas sustituidas en 4', 7 a-d.

Metodo general R=p-clorofenil

En un matraz bola se disolvió 1g (6.4×10^{-3} moles) de 4'-cloroacetofenona en 10 ml de ácido acético glacial. Se le agregó, gota a gota, 0.329 ml (6.4×10^{-3} moles) de bromo, manteniendo una agitación magnética vigorosa, a una temperatura de 25°C. Al término, la mezcla de reacción se enfrió en hielo y vertió en agua helada, precipitando el producto bromado que se filtró a vacío. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) eluyendo con mezcla de hexano-diclorometano (8:2), obteniendo 1.06 g de 7a con un rendimiento del 40.7% y un punto de fusión de 90-92°C. Los rendimientos y puntos de fusión de los compuestos 7a-d preparados se muestran en la tabla 7.

2-(2'-R-2'-oxoetil)-5,5-dimetil-ciclohexano-1,3-diona, 8 a-e.

Se colocaron 0.2g (1.42×10^{-3} moles) de dimedona, 0.33g (1.42×10^{-3} moles) de 2-bromo-4'-cloroacetofenona y etóxido de sodio, en etanol (1.57×10^{-3}) en un matraz bola y se pusieron a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se filtró y concentró, disolviendo el residuo en 10 ml de NaOH al 10% y se extrajo posteriormente con diclorometano (2x5 ml). La fase acuosa se aciduló con HCl concentrado y se extrajo con diclorometano (3x10 ml). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se

concentro, purificandose por cromatografía en columna (sílica gel) eluyendo con diclorometano, obteniendo 0.92g de 8a con un rendimiento del 22.5% y un punto de fusión de 148-150°C. Los rendimientos y puntos de fusión de los compuestos preparados 8a-e se presentan en la tabla 8.

Síntesis de las 6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofen-4-onas sustituidas en 2, 2 a-f y las 6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuran-4-onas sustituidas en 2, 9 a-f.

En un matraz se pusieron 6.3×10^{-2} g (2.15×10^{-4} moles) del compuesto 5a con 4.3×10^{-2} g (1.07×10 moles) del reactivo de Lawesson, y 5 ml de tolueno. La mezcla de reacción se puso a reflujo, con agitación y en atmósfera de nitrógeno. Al término de la reacción se eliminó el disolvente por destilación y el residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) utilizando como eluyente diclorometano.

El compuesto menos polar 2a presentó un punto de fusión de 130-132°C (R= 48%) y el compuesto más polar 9a de 156-158°C (R= 44.82%).

Los rendimientos y puntos de fusión de los compuestos 2a-f y 9a-f se presentan en las tablas 9 y 10.

TABLA 7

Rendimientos y puntos de fusión para las
2-bromoacetofenonas sustituidas en 4', 7a-d.

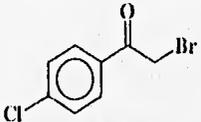
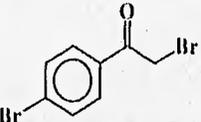
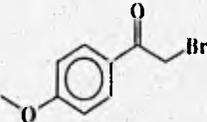
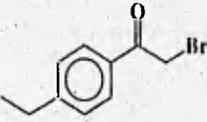
COMPUESTO	ESTRUCTURA	pf °C	RENDIMIENTO %
7a		90-92	40.7
7b		100-102	52.3
7c		60-62	44.4
7d		Líquido	52.1

TABLA 8

Rendimientos y puntos de fusion de las
2-(2'-R-2'oxoetil)-5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodionas, 8a-e.

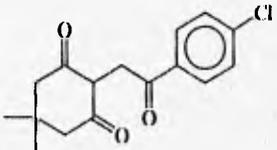
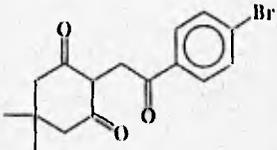
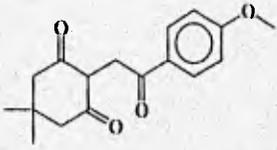
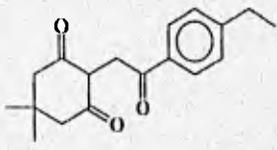
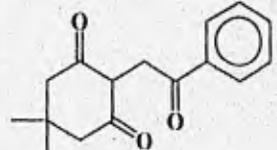
COMPUESTO	ESTRUCTURA	p.f. °C	RENDIMIENTO %
8a		148-150	22.5
8b		150-152	12.3
8c		146-148	31.0
8d		120-122	12.4
8e		110-112	27.4

TABLA 9
Puntos de fusión y rendimientos para las
6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofen-4-onas, sustituidas en la posición 2, 2a-f.

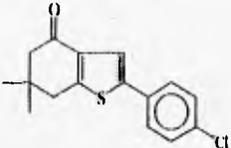
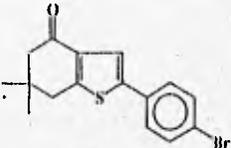
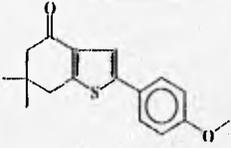
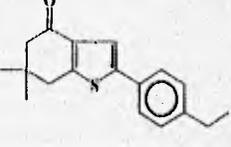
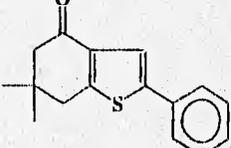
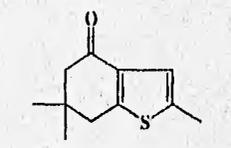
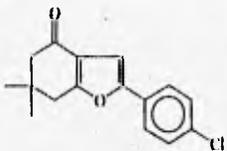
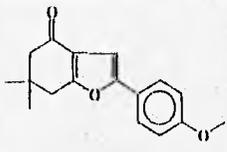
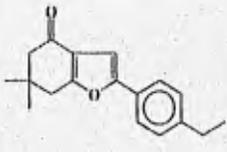
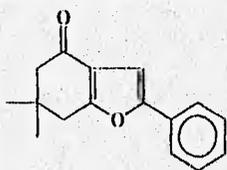
COMPUESTO	ESTRUCTURA	p.f. C	RENDIMIENTO %
2a		130-132	48.0
2b		135-137	12.19
2c		113-115	24.74
2d		100-102	27.73
2e		123-125	38.83
2f		40-42	21.3

TABLA 10

Puntos de fusion y rendimientos para las
6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4-onas, sustituidas en 2, 9 a-f.

COMPUESTO	ESTRUCTURA	PUNTO DE FUSION °C	RENDIMIENTO %
9a		156-158	44.82
9c		120-122	25.12
9d		135-137	27.67
9e		90-92	43.68

*9b y 9f no se aislaron

BANDAS CARACTERISTICAS EN INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS

2 (a-f) Y 9 (a-f) , (cm⁻¹)

Compuesto	C=O	Compuesto	C=O
2a	1668	9a	1672
2b	1667	9b	*
2c	1675	9c	1682
2d	1666	9d	1670
2e	1666	9e	1685
2f	1660	9f	*

* No se aislaron.

VI.- CONCLUSIONES

1.- Se prepararon cuatro 2-bromoacetofenonas sustituidas en 4' y cinco 2-(2'-R-2'oxoetil)-5,5-dimetil-1,3-ciclohexanonas.

2.- Se sintetizaron seis 6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofen-4-onas sustituidas en 2, las cuales no estan descritas y son intermediarios para la síntesis de compuestos con posible actividad biologica.

3.- Tambien se obtuvo como subproducto las tetrahidrobenzofuranonas correspondiente. Por lo tanto se prepararon 19 compuestos en total.

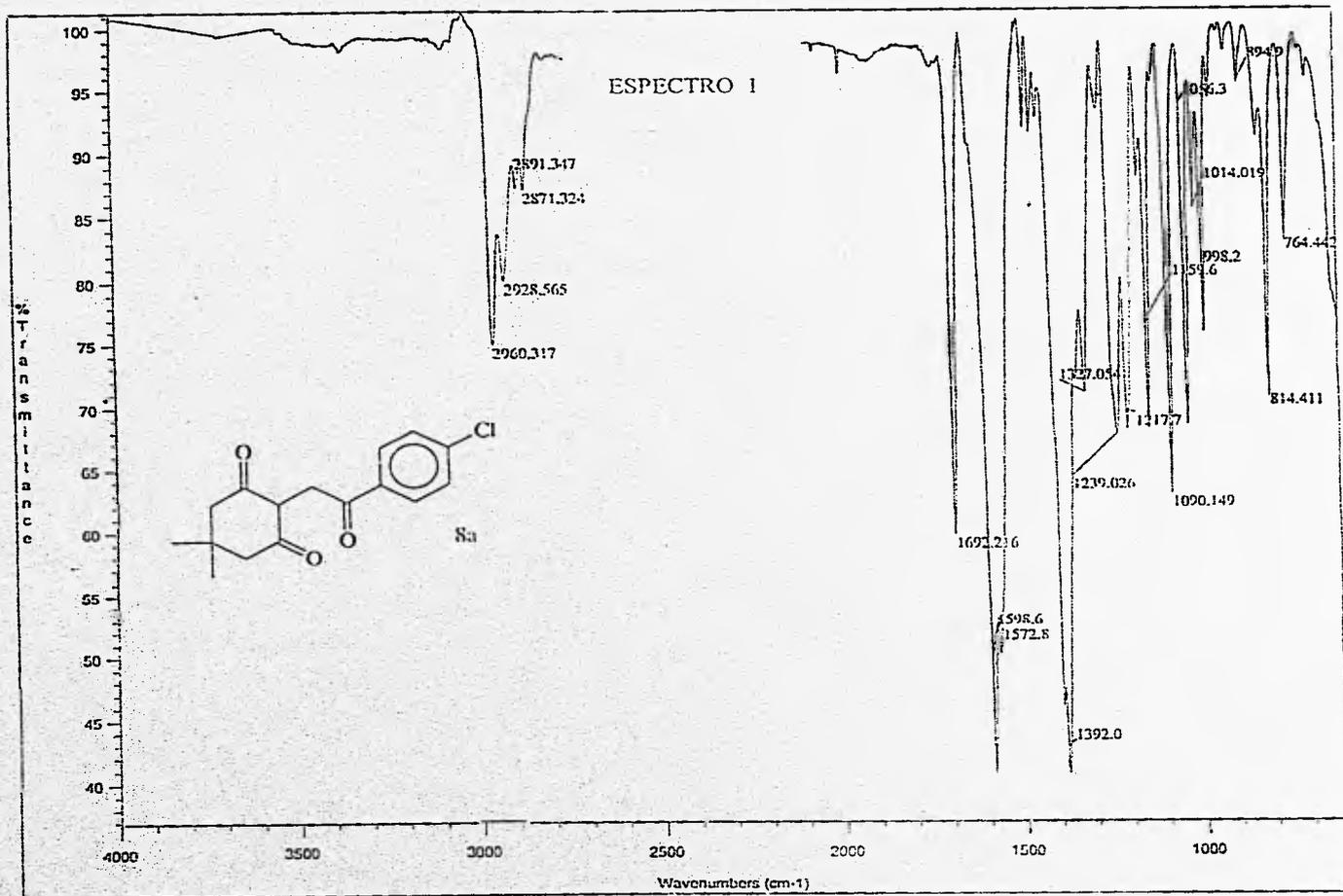
5.- De acuerdo a los resultados obtenidos, el metodo propuesto para la obtención de las tetrahidrobenzotiofenonas a partir de dimedona, utilizando el reactivo de Lawesson es adecuado, aunque los rendimientos son moderados.

VII.- BIBLIOGRAFIA

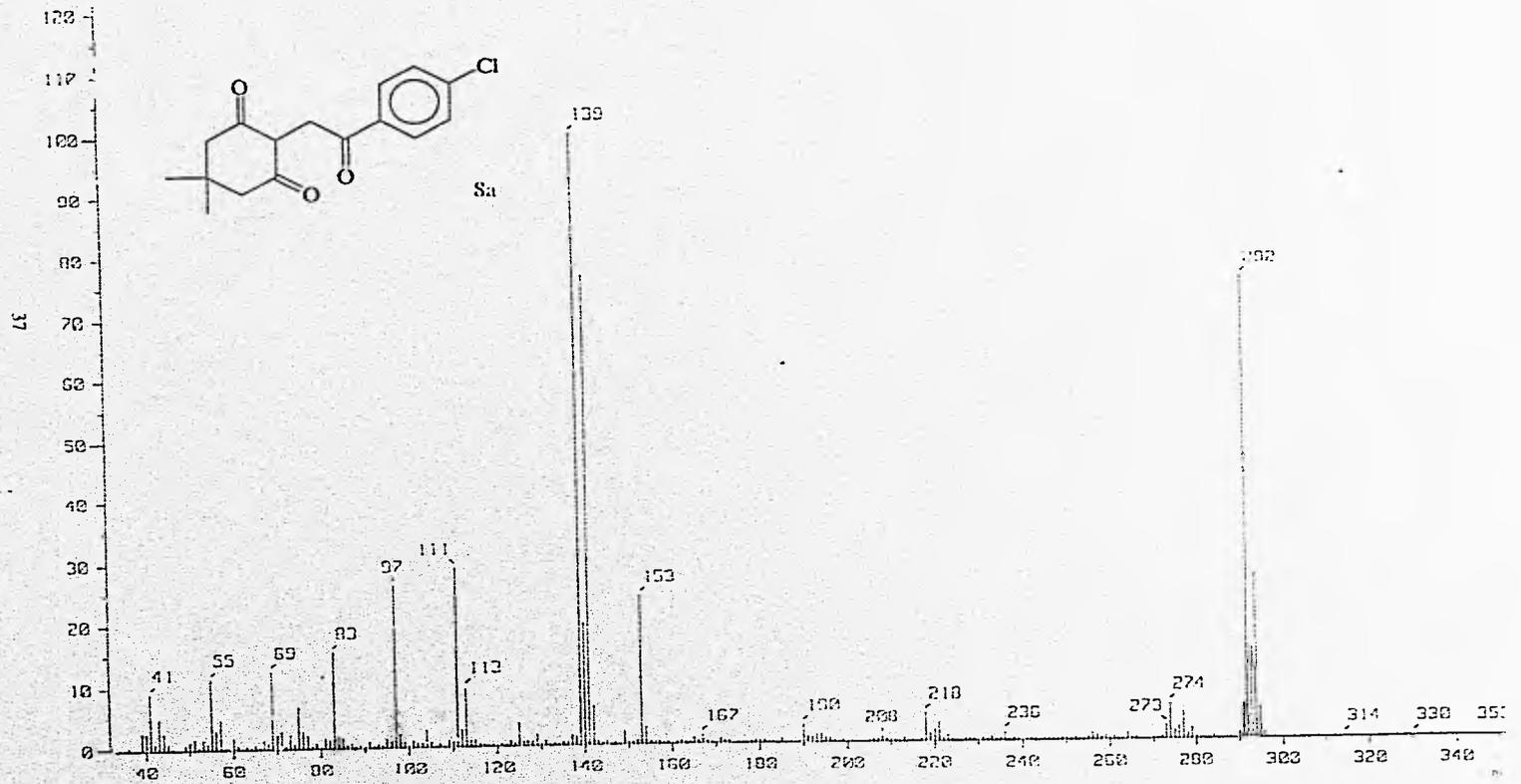
- 1.- S.Datta, A.De, J.S.A.Brunskill, *Sulfur Lett.* 4(2),37-43, (1986)
- 2.- H.M.Foster,R.P.Napier and C.C.Chu, U.S. 3,346,591; *Chem. Abstract.*, 68, 78 126u(1968)
- 3.- A.De, J.S.A.Brunskill and H.Fefrey, *Indian J. Chem.*, 2313,918-925,(1984)
- 4.- R.J.Fessenden,J.S.Fessenden, *Química Orgánica*, 2a edición,Iberoamericana, México, (1982)
- 5.- F.A.Carey and R.J.Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Part B, Third Edition., De Plenum Press N.Y.(1990)
- 6.- T. Benneche, M.L.Christiansen and K.Undheim, *Acta Chemica Scandinava*, 40,700 702,(1986)
- 7.- B. Sket and M.Zupan, *Tetrahedron*, 40,No 15,2865-2870,(1984)
- 8.- H. A. Stefani, A. Chieffi and J. V. Comasseto, *Organometallics*,10,1178-1182,(1991)
- 9.- J.March,*Advanced Organic Chemistry*,Third Edition,John Wiley and Sons, USA,1985
- 10.- H.C.Brown, M.M.Rogie and M.W.Rathke, *J.Am.Chem.Soc.*,90,6218(1968)

- 11.- U.H.Dolling, P.D.Davis and E.J.J.Grabowski, *J.Am.Chem.Soc.*,**106**,446,(1984)
12. R.P.Napier, H.A.Kaufman, P.R.Driscoll, L.A.Glick, C.C.Chu, and H.M.Foster, *J.Heterocycl. Chem.*,**7**(2),393-4,(1970)
- 13.- R.P.Napier, *Int.J.Sulfur Chem.*,**7**,393-394,(1971)
- 14.- R.P. Napier and C.C.Chu, U.S., Pat.,3,511,854, *Chem. Abstr.*, **73**,120495u (1970)
- 15.- M.P.Cava and M.I.Levinson, *Tetrahedron*, **41**,5061-5087,(1985)
- 16.- F.Sánchez-Viesca and Ma. R. Gómez,*Rev.Latinoamer.Quím.*,**16**,91(1985)
- 17.- G.López López, Tesis de Licenciatura. Síntesis de 6H-1-(o-,m- y p-R-fenil)-2,7,7-trimetil-4,5,7,8-tetrahidropirrol[3,2-c]azepin-4-onas.,Universidad Nacional Autónoma de México,(1995), Pág. 28.
- 18.- J.G.Avila Zaraga,Tesis de maestría *Síntesis de 4-(2-ácetato de etilo)-2,7,7-trimetil-6H-7,8-Dihidro-furo[3,3-c]azepina*, INTERMEDIARIO EN LA OBTENCION DEL ESQUELETO DE LA SELAGINOIDINA., Universidad Nacional Autónoma de México. (1990),pág. 37.

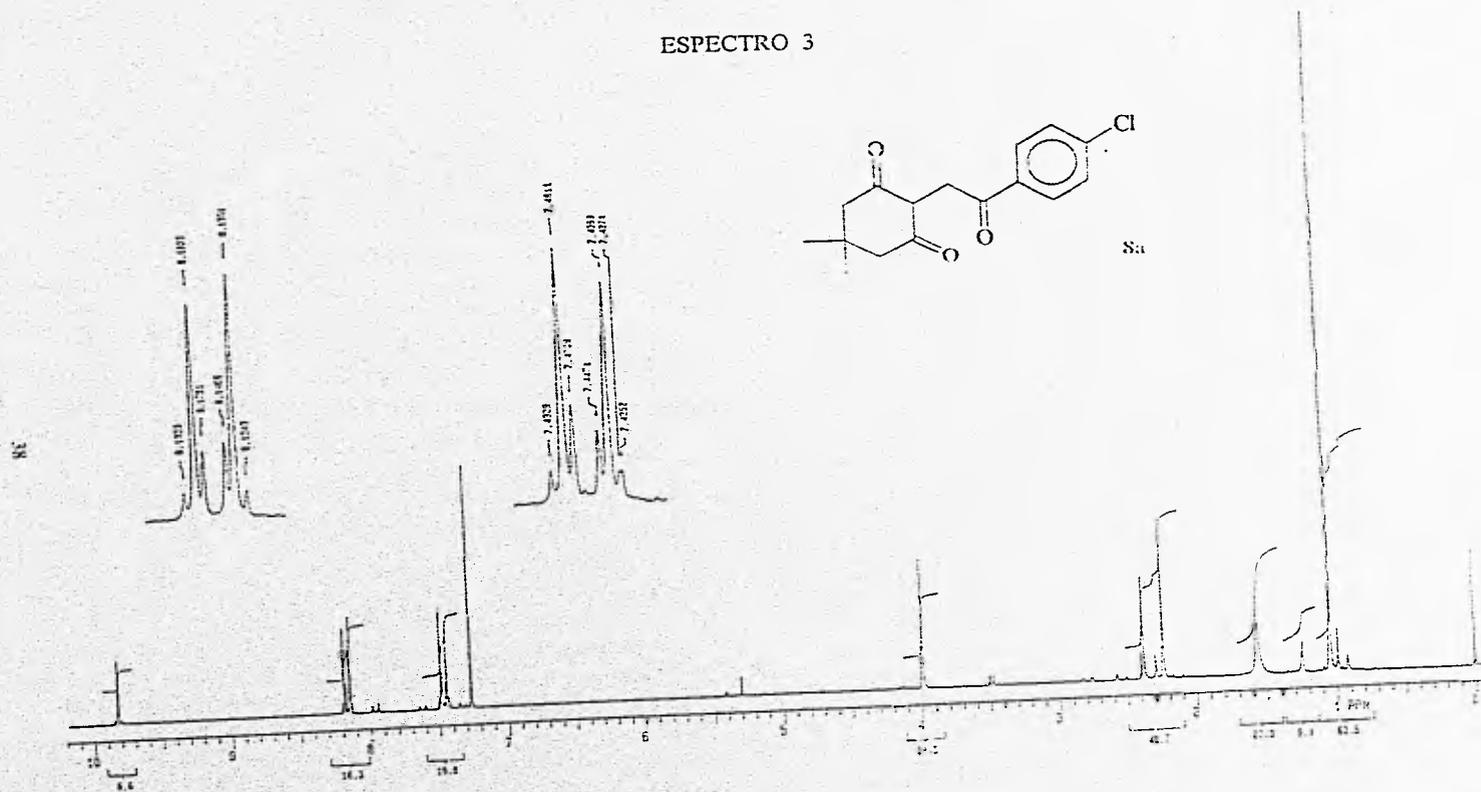
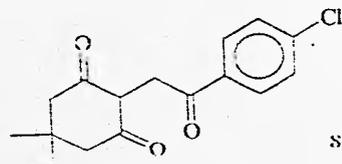
VIII. ESPECTROS

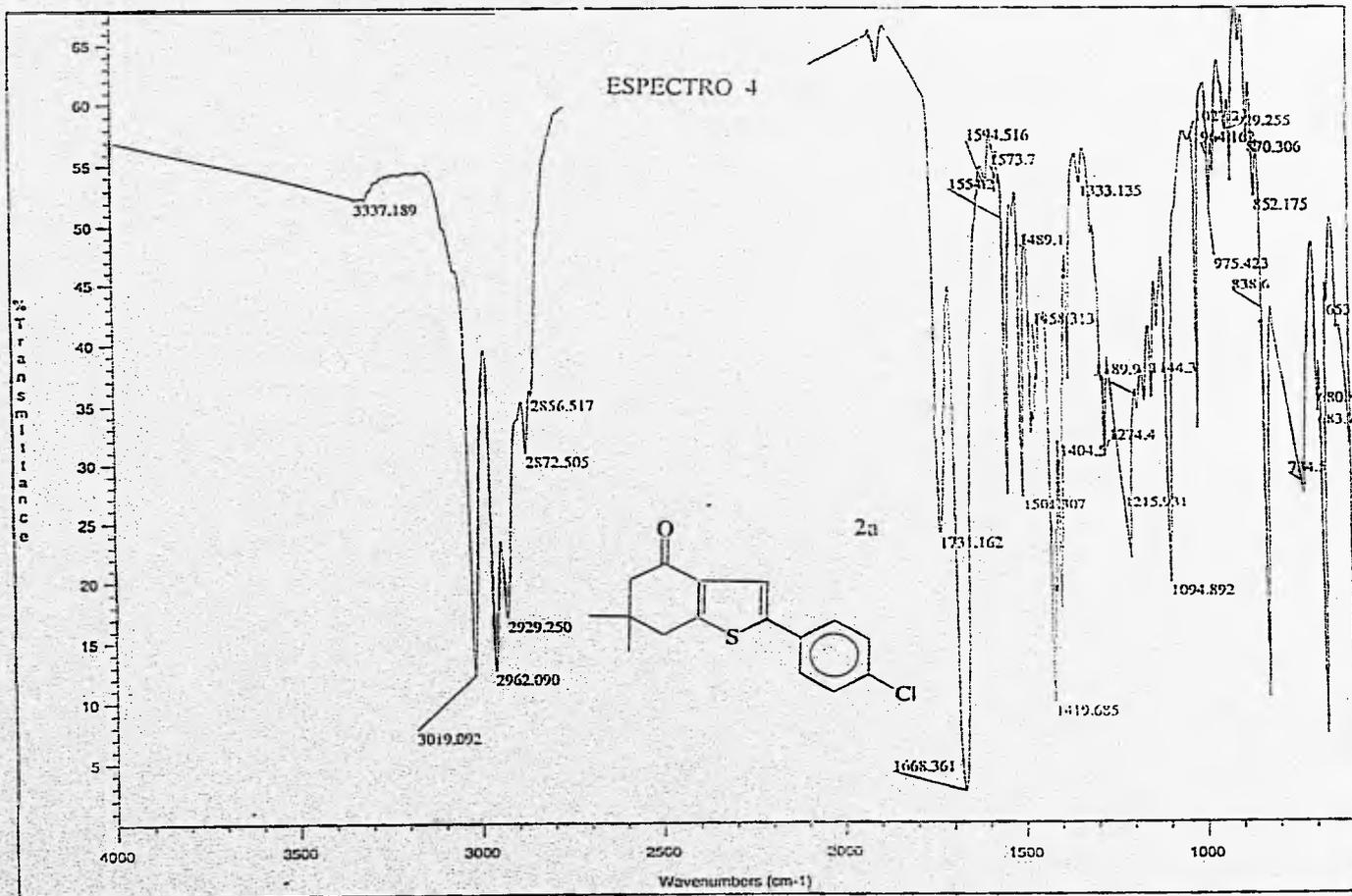


ESPECTRO 2



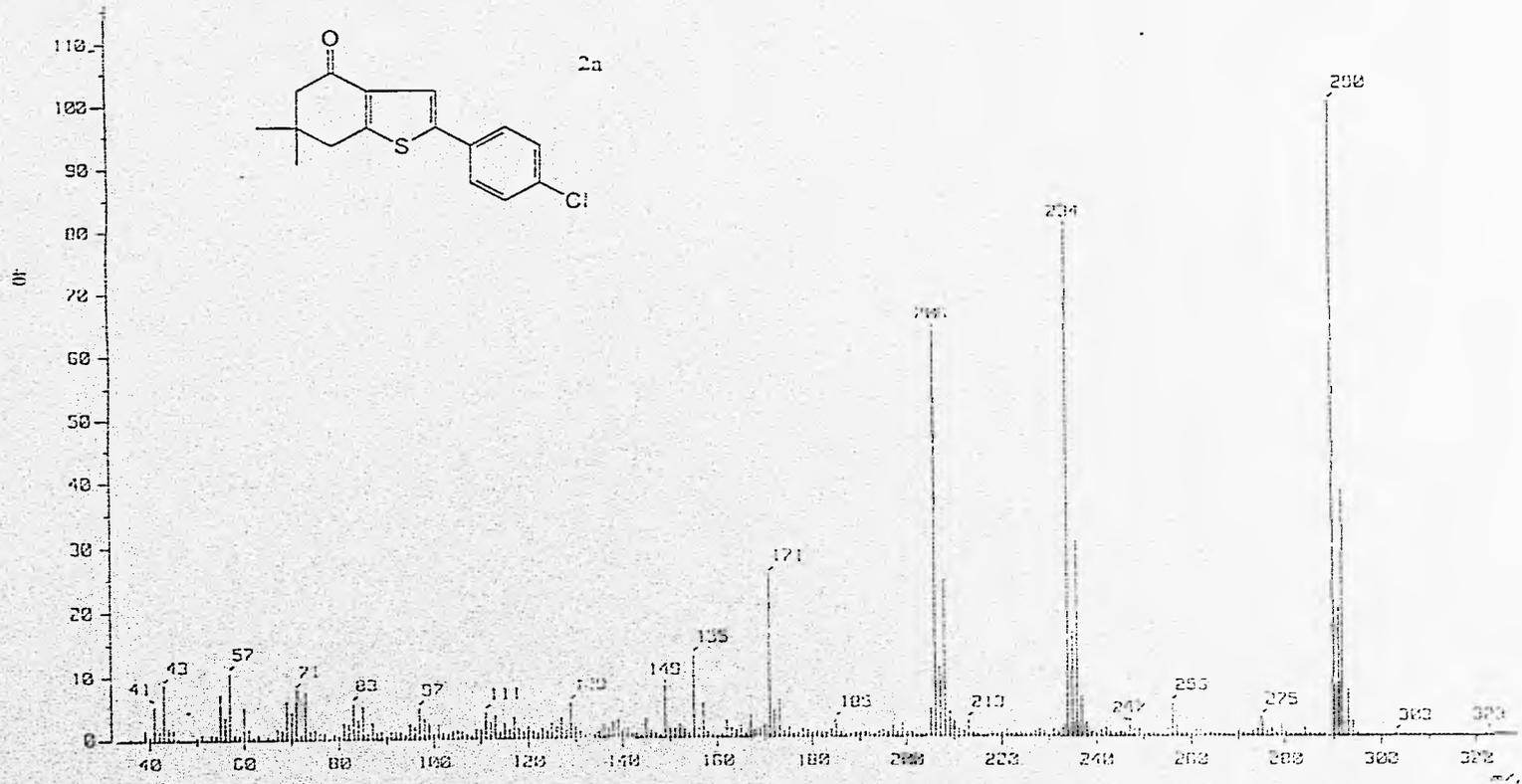
ESPECTRO 3





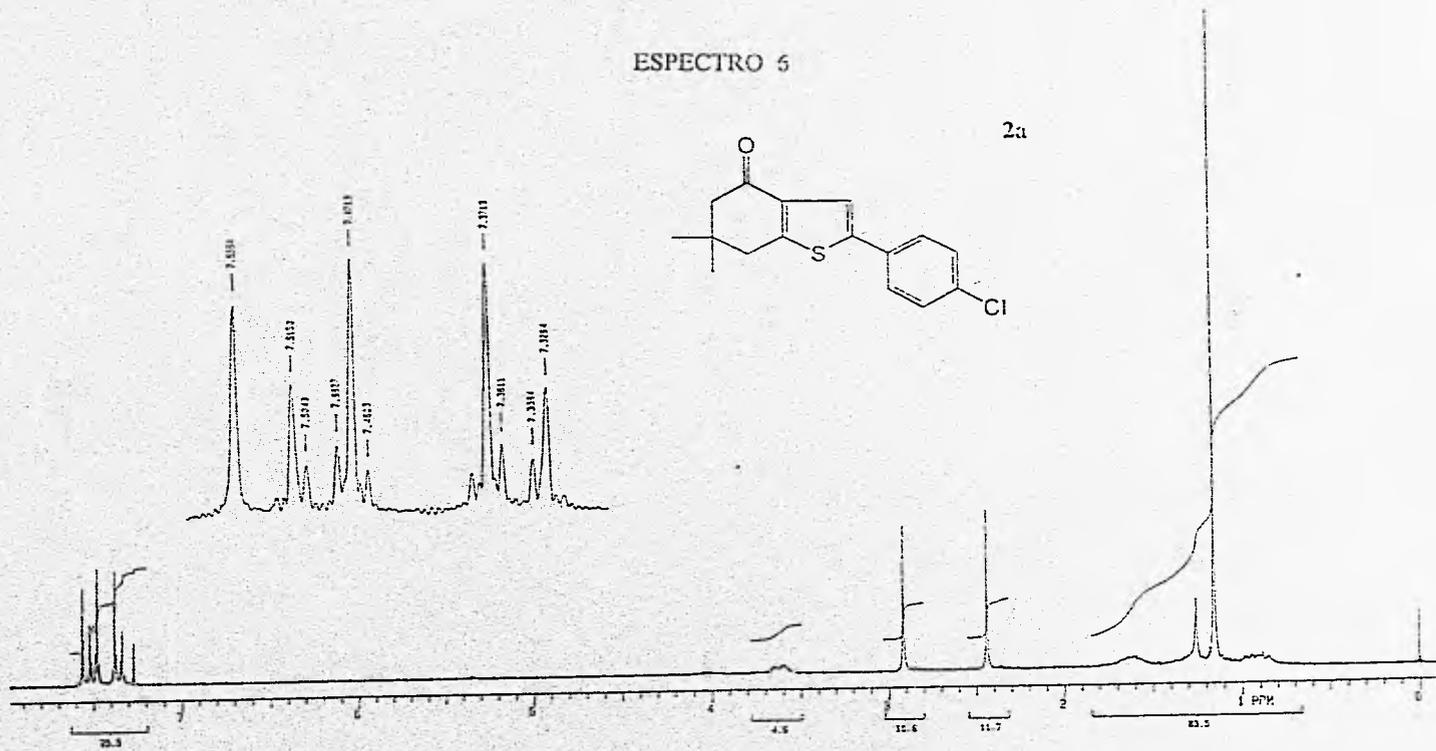
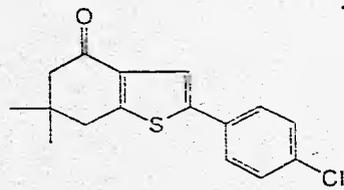
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

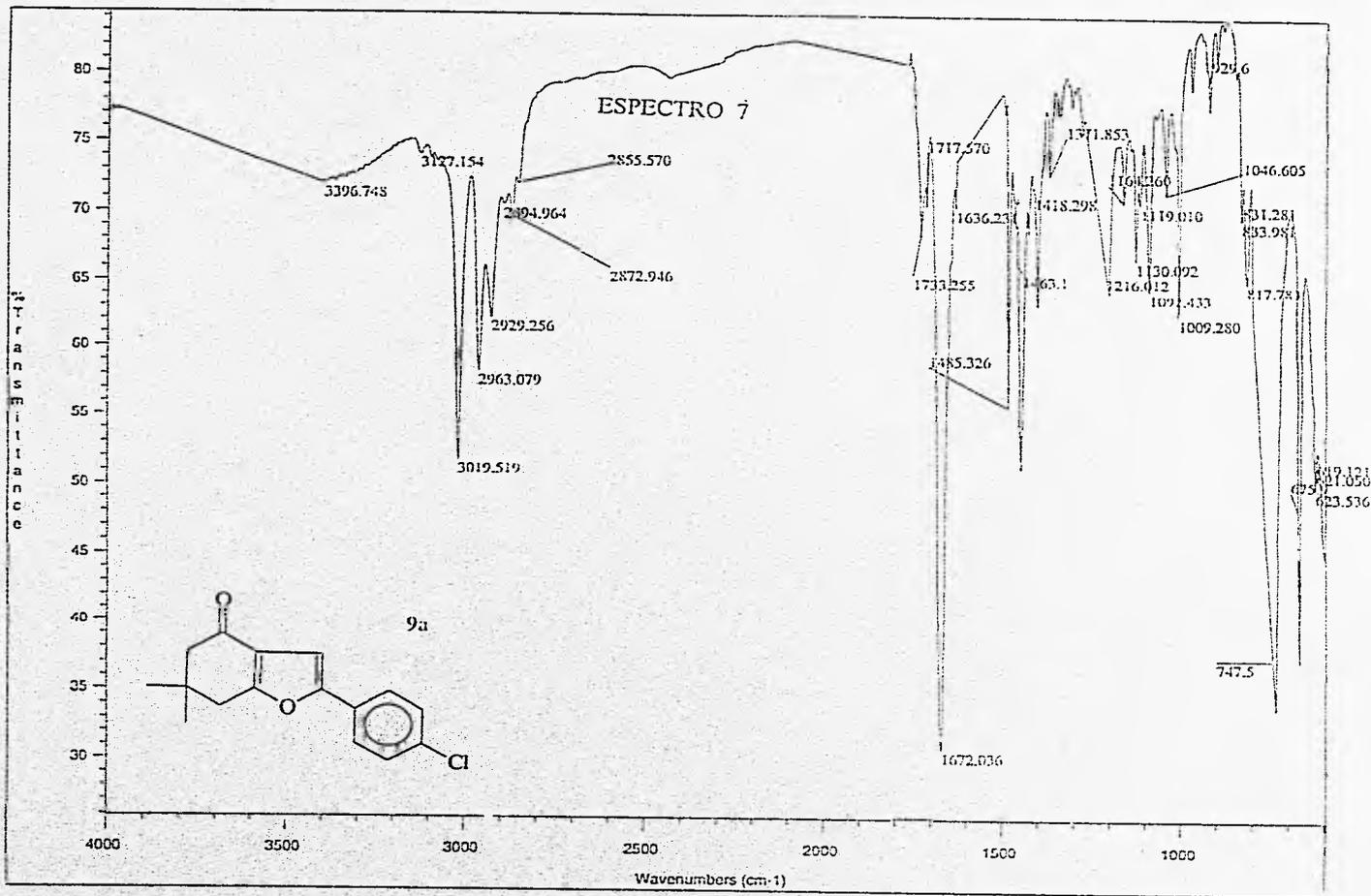
ESPECTRO 5



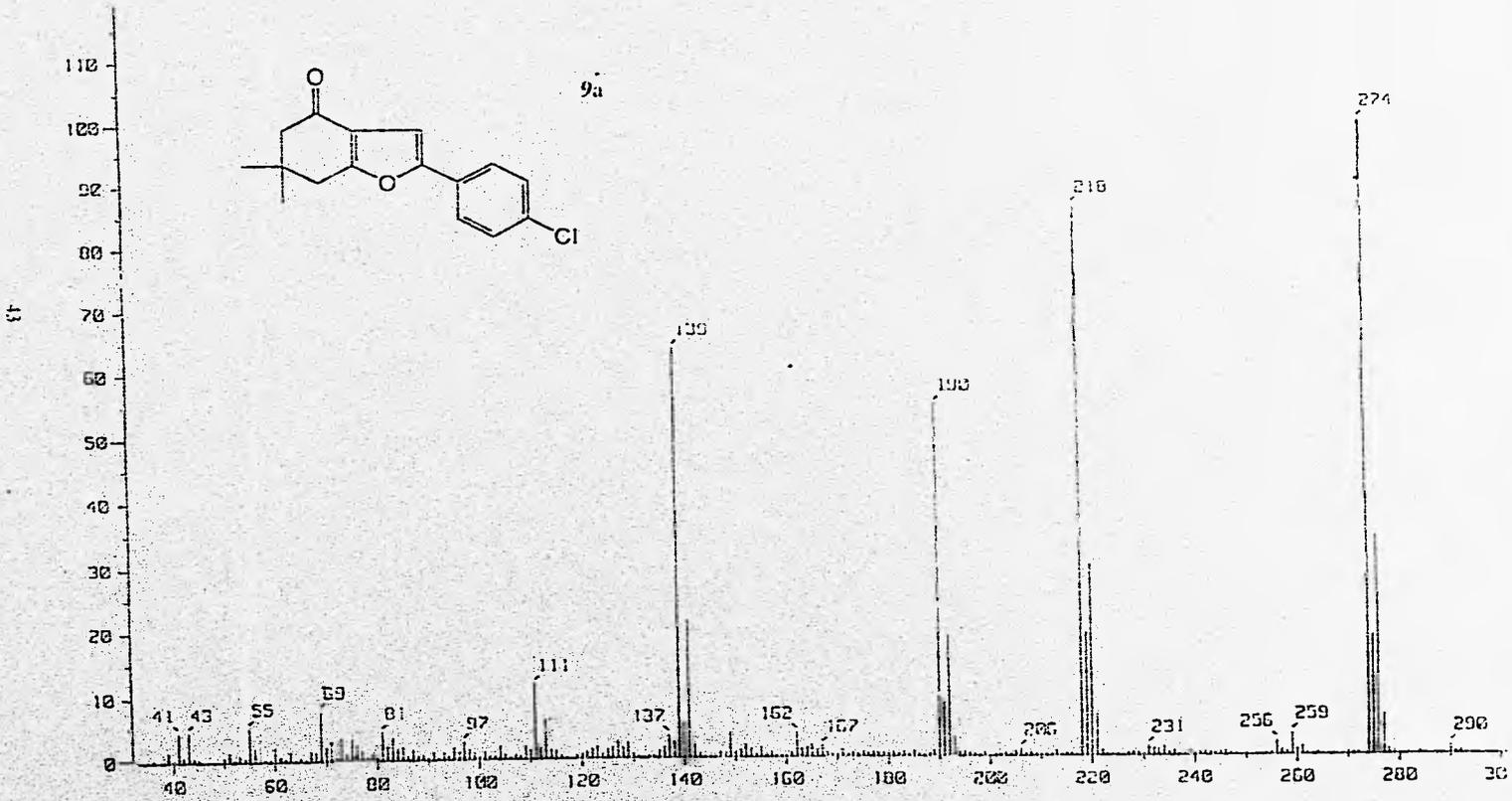
ESPECTRO 5

2a





ESPECTRO 8



ESPECTRO 9

