

## METODO DE WOLFF-KISHNER APLICADO A LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZUFRADOS

Edmundo Velarde\* y Milka Cajahuanca

### INTRODUCCION

El propósito del presente artículo es describir la obtención de una serie de pirazolinazufradas [1, 2] utilizando el método de Wolff-Kishner (este método es de gran utilidad para la conversión directa de un grupo carbonilo en un grupo metileno), así como su posterior descomposición a ciclopropanos; de esta manera se reduce considerablemente la extensiva formación de productos olefínicos.

Por otra parte la presencia de compuestos azufrados y en particular los sulfuros aumentan la actividad biológica de muchos compuestos químicos.

La aplicación del método de Wolff-Kishner es bastante amplia, la mayoría de los dobles enlaces y funciones diferentes al carbonilo no son afectados, mientras no sean sensibles a las bases fuertes. Los compuestos insolubles en agua se reducen fácilmente por este método [3].

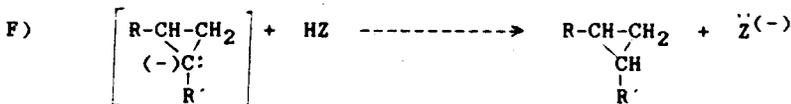
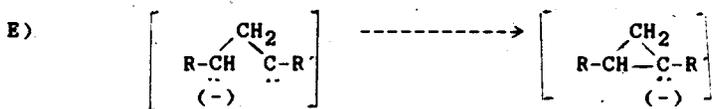
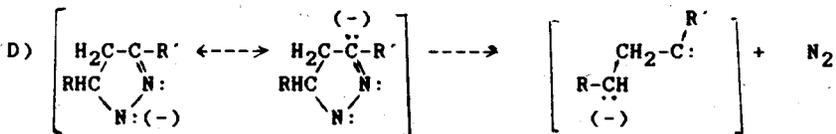
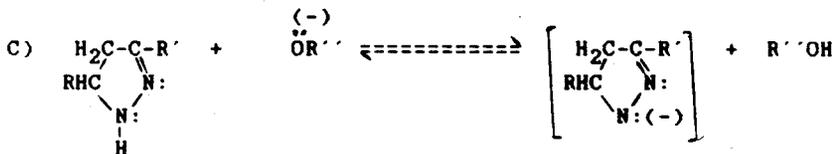
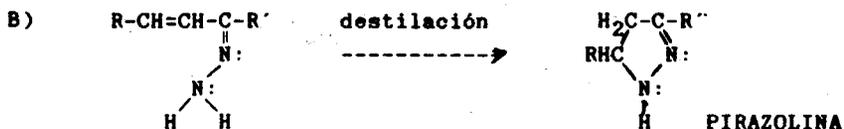
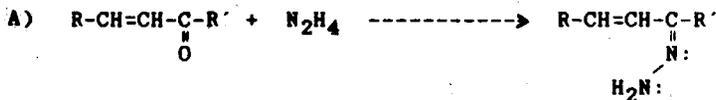
### MECANISMO

Se ha postulado el siguiente mecanismo [4] para la reacción de Wolff-Kishner partiendo del calentamiento de una hidrazona de la cetona  $\alpha$ ,  $\beta$  -no

---

\* PUCP - Sección Química.

saturada dando una pirazolina que, al tratarla en las condiciones usuales del método de Wolff-Kishner, elimina nitrógeno formando un derivado del ciclopropano.



Así mismo existen otras formulaciones propuestas para el mecanismo [5].

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Obtención de 3-(p-metilmercapto)-fenil-5-fenil y (5- $\alpha$ -fural)- $\Delta^2$ -pirazolina:*

Se mezcló 0,05 g del p-metilmercapto chalcona y su análogo furano con 0,125 g de la hidrazina hidratada y con 120 mL de alcohol etílico al 96% calentándolo durante 5 horas en baño maría con permanente agitación y se dejó toda la noche. Al siguiente día la masa reactiva fue enfriada en un baño con hielo precipitando la pirazolina y rápidamente fue filtrada y colocada en la pistola de Fischer.

La pirazolina se descompone muy rápido a temperatura ambiente y a presión atmosférica, pero puede conservarse durante 1-1,5 horas en vacío a 7-10 mm de Hg.

### *Obtención del derivado con el fenilisotiocianato:*

0,0019 g de pirazolina y 0,02 g del fenilisotiocianato se calientan durante tres horas en un tubo de ensayo cerrado y se coloca en baño maría; después la masa reactiva sólida se recrystaliza en alcohol etílico. Temperatura de fusión: 126-128°C.

### *Descomposición de 3-(p-metilmercapto)-fenil-5-fenil y de (5- $\alpha$ -fural)- $\Delta^2$ -pirazolina:*

En un balón de Claisen se colocó la pirazolina, 80 mL de dietilenglicol y 1 g de polvo de hidróxido de potasio activado con iones plata, se calentó hasta el inicio de la descomposición de la pirazolina (160-170°C) conservando esta temperatura hasta el final (normalmente 4 a 5 horas). Después, la mezcla fue enfriada con 2-2,5 L de agua y luego se extrajo unas cinco veces con éter; a su vez, la solución etérea se lavó tres veces con ácido acético al 10% , una vez con agua, tres veces con una solución sódica al 10% y por último con agua. Se dejó secando con sulfato de magnesio. Se purificó el compuesto utilizando la cromatografía de adsorción con óxido de aluminio.





## CONCLUSION

1. Se realizó la síntesis 1-(p-metilmercapto)fenil-2-fenil y (2- $\alpha$ - furil) ciclopropanos.
2. Se mostró la posibilidad de purificar compuestos con sustituyentes tiometilos en el anillo de benceno de compuestos no saturados con la ayuda de la cromatografía de adsorción en óxido de aluminio.

## BIBLIOGRAFIA

1. Shokova, E. A.; Velarde, E.; Treschova, E. G. (1967) *Zh. Org. Khim.*, **3**, (9), 1678
2. Velarde, E. (1970) *Bol. Soc. Química del Perú*, XXXVI (3), 127.
3. Velarde, E. (1969) *Bol. Soc. Química del Perú*, XXXV (2), 33.
4. Smith, L. O.; Cristol, S. J. (1970) *Química Orgánica*, Tomo 2. 525-526, Editorial Reverté S.A.
5. Schiess, P.; Stalder, H. (1980) *Tetrahedron Letters*, **21**, 1413-1416.
6. Walsh, A. D. (1949) *Trans. Far. Soc.*, **45**, 179.
7. Levina, R.Y. (1953) *J.O.X.*, **23**, 1054.
8. Smith, L.; Howard K. (1943) *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 165.