

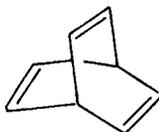
MOLECULAS BONITAS

Jorge A. Chávez B. *

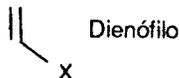
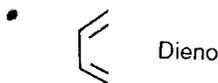
En el presente artículo voy a describir la síntesis y propiedades de algunos compuestos, que a mi modo de ver, son curiosos por su forma geométrica. Estas moléculas me darán también la oportunidad de exponer y explicar algunas reacciones interesantes, y de recordar otras importantes.

I. EL BARRELEN: REACCION DE DIELS-ALDER

El barrilén tiene la siguiente estructura:

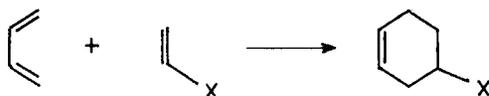


¿Cómo es la síntesis de semejante molécula? Primero tenemos que formar un bicyclo y luego los dobles enlaces. Para formar el bicyclo recurriremos a una reacción muy conocida e importante: Diels-Alder [1]. En una reacción Diels-Alder, un dieno reacciona con un dienófilo

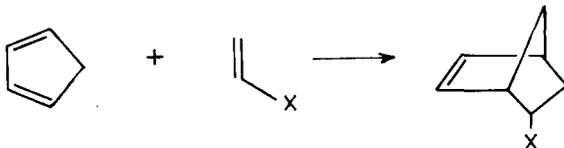


donde X es un grupo atrayente de electrones. De esta manera 4 electrones- π forman 2 enlaces- σ

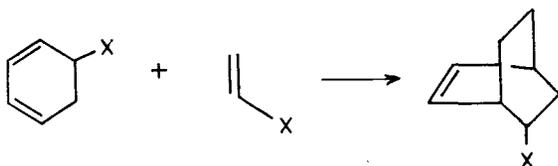
* Instituto de Química de la Universidad de Heidelberg, RFA.



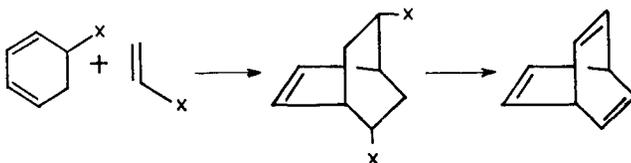
Cuando el dieno es cíclico (por ejemplo el ciclopentadieno), se forma un bicyclo:



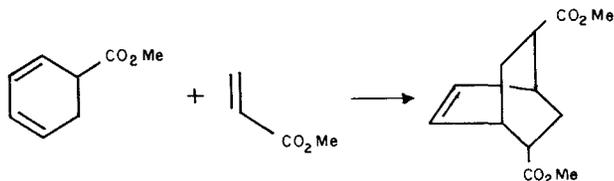
Para la síntesis del barrelén no nos es útil el ciclopentadieno, pero sí un ciclohexadieno:



De esta manera ya tenemos el bicyclo, pero nos faltan los dobles enlaces. Si X fuera un grupo que nos facilite (mediante una eliminación) la formación de un doble enlace, tendríamos resuelto el problema. Tan sólo necesitaríamos los grupos X en los carbonos adecuados:

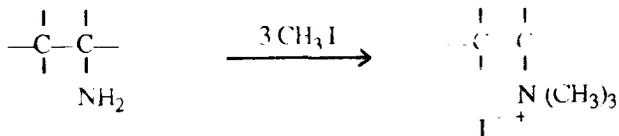


Un grupo que es muy usado para las reacciones Diels-Alder es el grupo éster:

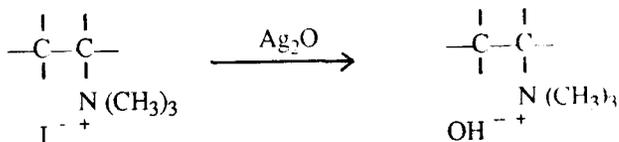


el grupo éster no es eliminado directamente, pero se puede aplicar una reacción muy conocida, ésta es, la Eliminación de Hofmann, Degradación de Hofmann o Metilación Exhaustiva de Hofmann. Esta reacción consta de tres pasos:

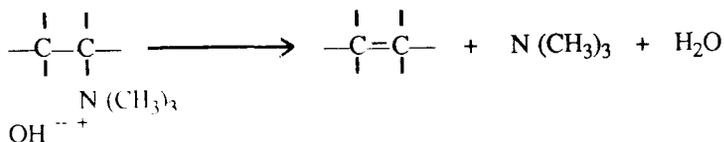
- a. Una amina es permetilada, formando el ioduro de catión amonio correspondiente.



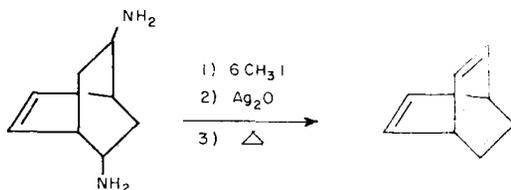
- b. Luego se forma el hidróxido del catión amonio. El ioduro se reemplaza mediante tratamiento del ioduro con óxido de plata.



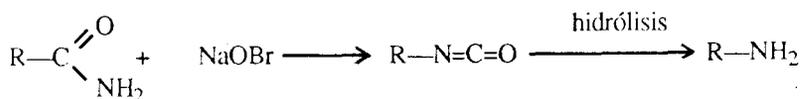
- c. Finalmente la trimetilamina se elimina térmicamente.



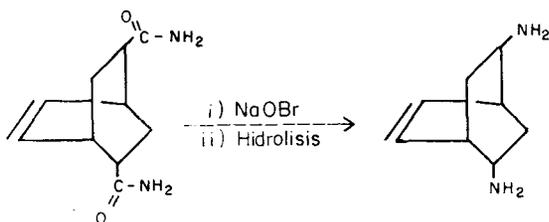
Veamos cómo sería en nuestro caso:



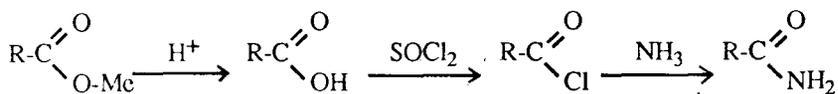
¿Cómo convertir nuestro diéster en una diamina? Habría que aplicar el llamado Rearreglo de Hofmann (no confundir rearreglo de Hofmann con Eliminación de Hofmann). Mediante este rearreglo, una amida se puede convertir en una amina:



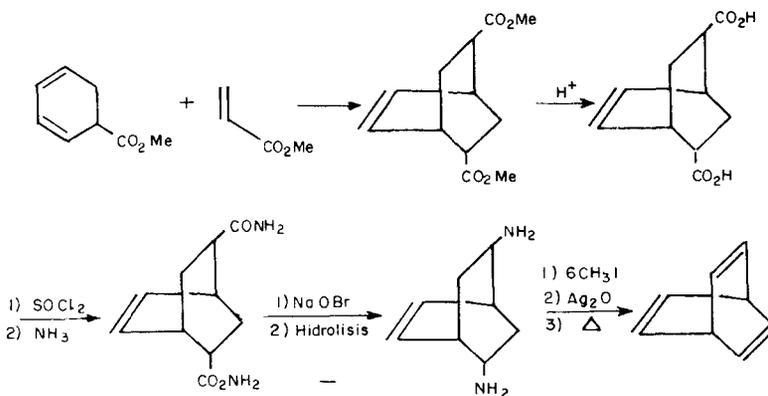
En nuestro caso:



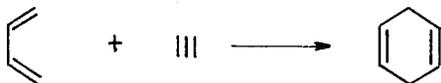
Para convertir nuestro grupo éster en una amida, se haría lo siguiente:



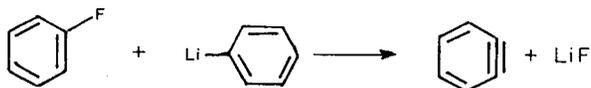
Finalmente nuestro esquema de reacción sería:



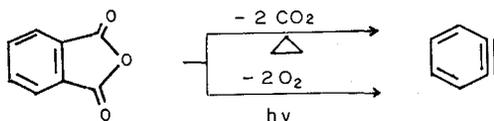
Mediante la reacción Diels-Alder también podemos sintetizar un derivado del barrelén. Un acetileno puede ser un dienófilo, sobre todo cuando está activado por sustituyentes o si está bajo tensión:



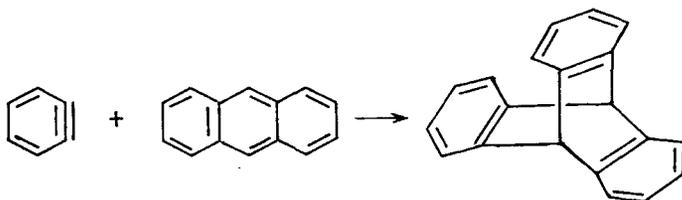
Existe un acetileno muy especial: el dehidrobenceno; este fue descubierto por G. Wittig [2] en 1962.



Actualmente existen diferentes métodos para la formación del dehidrobenceno, por ejemplo:



Al hacer reaccionar el dehidrobenceno con el antraceno como dieno, se obtiene el tripteceno (tribenzobarrelén).



II CICLOADICIONES Y REACCIONES ELECTROCICLICAS

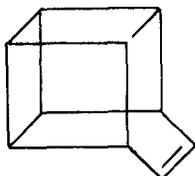
En la sección anterior usamos la reacción Diels-Alder para la síntesis del barreleno. Esta vez introduciremos 2 nuevas reacciones muy importantes, y que se encuentran en los textos de Química Orgánica:

- i) [2+2] Cicloadiciones
- ii) Reacciones Electrocíclicas

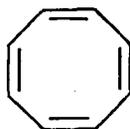
Estas nuevas reacciones nos servirán para la síntesis del basqueteno y de otras moléculas.

BASQUETENO

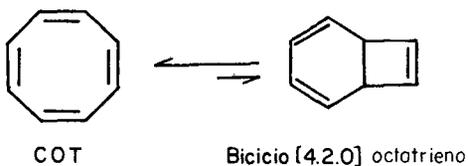
El basqueteno tiene la siguiente estructura:



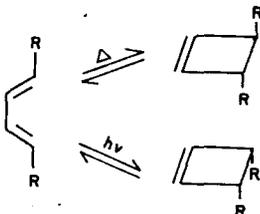
Si bien la síntesis parecería muy complicada, en realidad no lo es. Partamos del ciclooctatetraeno (COT):



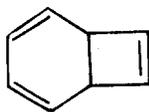
El COT establece en solución el siguiente equilibrio:



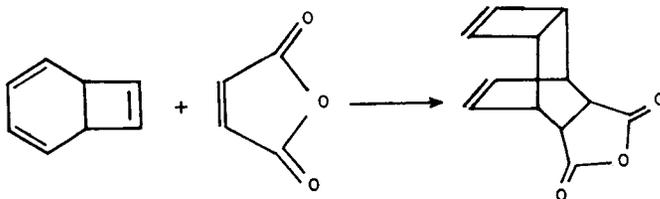
La concentración del biciclo a 100°C es de 0.01%. ¿Qué sucede? ¿Por qué se da el equilibrio? Aquí se lleva a cabo una reacción electrocíclica [3]. Dobles enlaces conjugados pueden sufrir este tipo de ciclaciones. Por ejemplo:



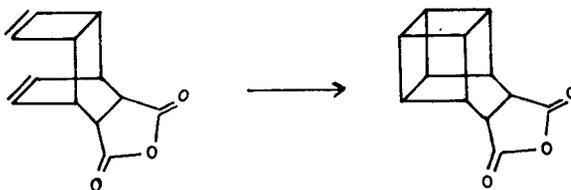
Gracias al equilibrio obtenemos:



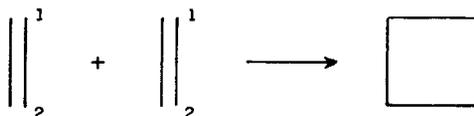
Este dieno con un dienófilo apropiado, como el anhídrido maléico, por una reacción Diels-Alder producirá lo siguiente:



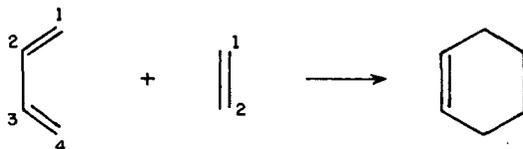
Ya se ve como un cubo. Faltaría formar dos enlaces - σ con los cuatro electrones π de los dobles enlaces y así, obtendríamos:



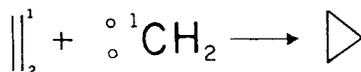
Este tipo de reacción se llama (2+2)cicloaddición:



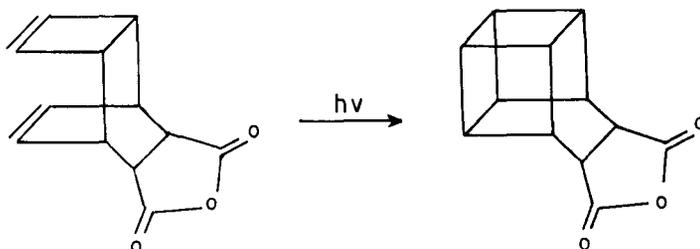
En general, (a+b)cicloaddiciones, donde a y b son los números de átomos involucrados en la formación del ciclo. Es decir, un componente de b átomos se adiciona a un componente de a átomos, formando un ciclo con a+b átomos. Así por ejemplo una reacción Diels-Alder sería una (4+2)cicloaddición.



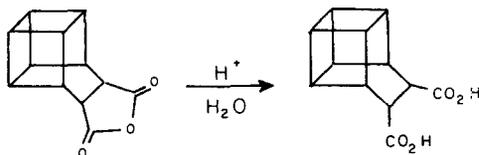
Y una adición de un carbeno a un doble enlace sería una (2+1)cicloadición.



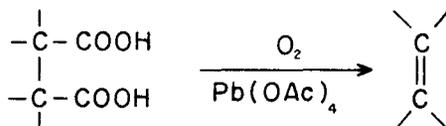
Importante es que la orientación y la distancia sean las adecuadas, como sucede en este caso donde los dobles enlaces están uno frente a otro.



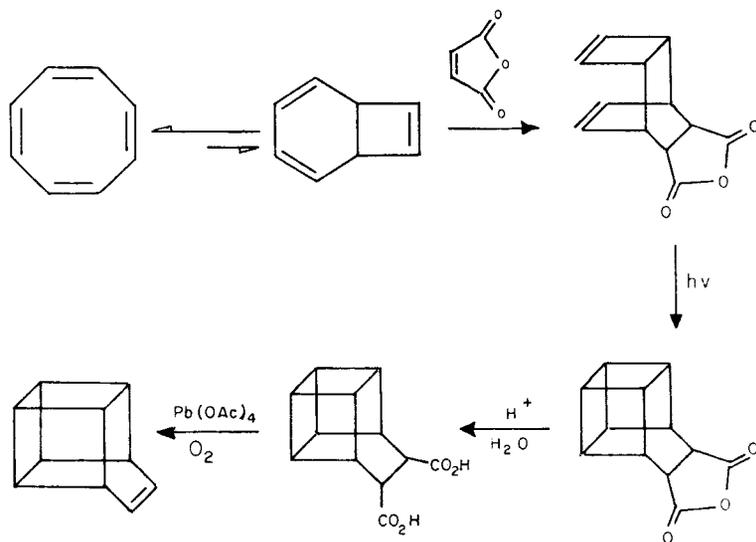
Ahora sólo falta formar el doble enlace. Primero hagamos una hidrólisis del anhídrido:



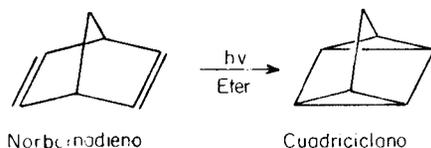
La eliminación de los grupos carboxilo y formación del doble enlace se haría aprovechando que, los compuestos que poseen dos grupos de carboxilos adyacentes pueden ser bisdecarboxilados (dicarboxi-eliminación) con tetraacetato de plomo en presencia de oxígeno, dando la olefina correspondiente.



Y así tendríamos la siguiente secuencia final de reacciones:



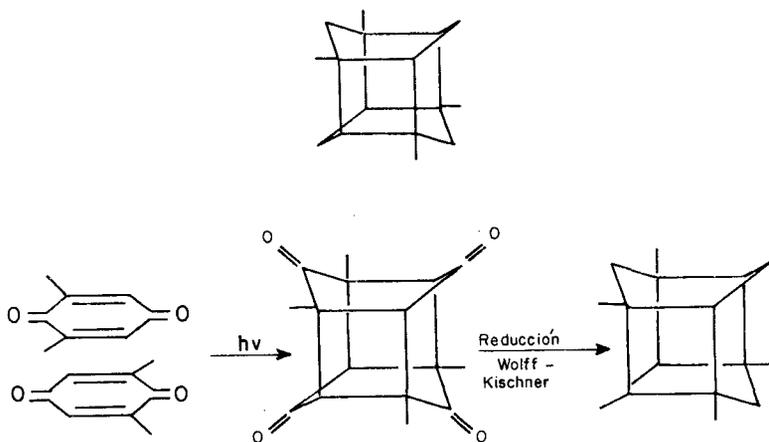
Mediante estas reacciones podemos sintetizar otras moléculas interesantes. Por ejemplo el cuadríciclano:



El cuadríciclano es muy estable a temperatura ambiente, lo cual es sorprendente por la gran tensión angular que posee.

ASTERANOS

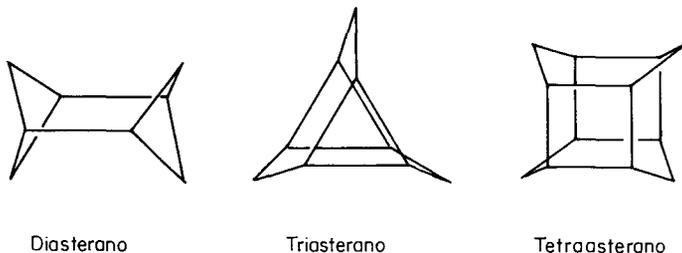
Para que una (2+2) cicloadición se lleve a cabo, se requiere que la orientación y las distancias sean las adecuadas. Naturalmente esto no siempre sucede en solución, pero sí a veces en forma cristalina donde la posición de las moléculas es fija. ¿Por qué no hacer una (2+2)cicloadición en estado sólido? Eso se llama topoquímica. Lo que se hace es irradiar con luz ultravioleta un cristal del reactivo de partida... y se obtiene un cristal del producto deseado. No es necesario el uso de solventes, ni calentar, ni separar, ni purificar, ni recrystallizar. Un ejemplo es la síntesis del tetrametiltetraasterano:



Forma cristalina

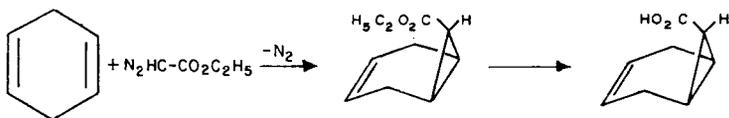
Mediante la reducción de Wolff-Kischner grupos carbonilos pueden transformarse en grupos metileno. Para esto el aldehído o cetona se calienta con hidrato de hidrazina y una base (generalmente NaOH o KOH). Actualmente se hace reflujar en etilenglicol, o para llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente se usa dimetilsulfóxido con t-butóxido de potasio como base.

En los asteranos, anillos de 6 miembros están fijos en la conformación bote. La serie de asteranos no sustituidos se muestra a continuación:



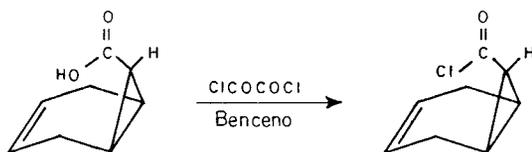
donde 2,3 y 4 anillos de 6 carbonos respectivamente están fijos.

El triasterano fue sintetizado por primera vez en 1965 por H. Musso [4]. Partamos de un anillo de 6 y formemos un anillo de 3.

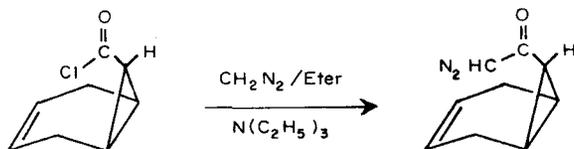


¿Qué sucede? El grupo $-\text{CHN}_2$ es un buen precursor de carbenos ($:\text{CH}-$). Estos carbenos se **añaden** a dobles enlaces formando ciclopropanos ([2+1]cicloadición). Luego el éster se convierte en ácido por **saponificación**.

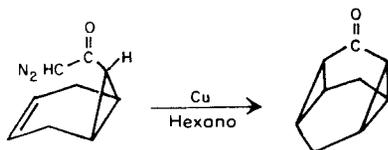
Para formar el triasterano hace falta todavía un carbono. Se trata primero el ácido con cloruro de oxalilo (ClCOCOCl) con lo cual se obtiene el cloruro de acilo.



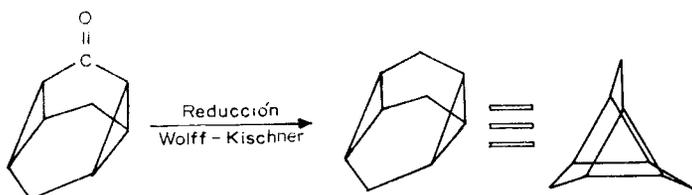
Luego para aumentar el carbono que se necesita, se hace reaccionar el cloruro de acilo con diazometano (CH_2N_2) en éter en presencia de trietilamina:



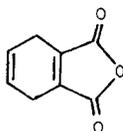
Así se tiene el carbono que faltaba, ahora **hay que formar** el último ciclopropano, esto se logra con una [2+1]cicloadición al segundo doble enlace:



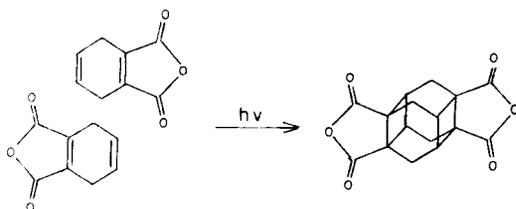
La conversión del carbonilo en metileno se hace con una reacción Wolff-Kischner.



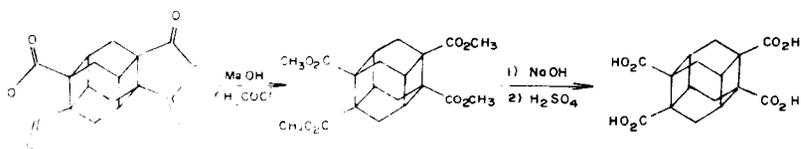
El tetraasterano fue sintetizado por H. Musso en 1975 [5]. Para el tetraasterano se parte del:



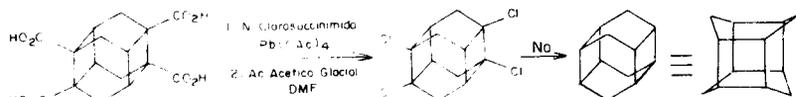
¿Cómo formar un tetraasterano? Mediante una doble [2+2]C.A.



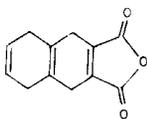
Para eliminar el anhidrido, se utilizó el método siguiente:



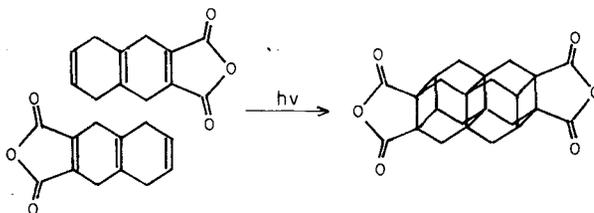
Luego se eliminan los grupos carboxilo, pero esta vez hay que poner hidrógenos. El camino empleado por H. Musso fue el siguiente:



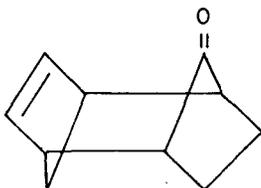
El año pasado H. Musso sintetizó el doble tetraasterano [6] mediante un método parecido al empleado para el tetraasterano, sólo que parte del:



Siendo el primer paso, un ejemplo "espectacular" de una triple [2+2] C.A.



No contento, H. Musso ha logrado sintetizar, también el año pasado, el diasterano [7] a partir del:



en una síntesis de 11 pasos. Los interesados pueden remitirse a la literatura.

Estos ejemplos demuestran lo interesante que son los hidrocarburos y sus reacciones de síntesis. ¿Quién dice que los hidrocarburos son aburridos?

REFERENCIAS

1. Otto Diels (Kiel) y Kurt Alder (Köln) se hicieron mercedores al Premio Nobel del año 1950 por el desarrollo de esta reacción.
2. Georg Wittig (Heidelberg) recibió el Premio Nobel en 1979 por su trabajo sobre ilidas de fósforo (Reactivos de Wittig).
3. George, Mitra and Sukumaran (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 973. Vollmer and Servis; *J. Chem Educ.* (1968), **45**, 214-220

4. Biethan, V., von Gicycki, U., Musso, H. (1965); *Tetrahedron Lett.* 1477
5. Hutmacher, H.M., Fritz, H-G., Musso, H. (1975) *Angew. Chem.* **87**, 174.
6. Hoffmann, V.T., Musso, H. (1987). *Angew. Chem* **99**, 1036.
7. Otterbach, A., Musso, H. (1987) *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **26**, 554.