

REACCIÓN DE McMURRY

Maria Fernanda, Juan Barbosa [†]

Departamento de Química. [†] Departamento de Física. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

ABSTRACT:

■ INTRODUCCIÓN

La reacción de McMurry fue publicada en 1974, por John E. McMurry. Esta reacción consiste en el acoplamiento carbonilos, para formar alquenos. En este sentido la reacción es análoga al acoplamiento de Sharpless.

La reacción se lleva a cabo usando especies de titanio con bajo número de oxidación [1].

■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El titanio (IV) se reduce en presencia de zinc (Ecuación 1), formando una especie divalente oxofílica y reductora [2]. La reacción se lleva a cabo en tetrahidrofurano por dos razones: la primera es que el cloruro de titanio (IV) es soluble en THF, y por otro lado este disolvente no se reduce por las condiciones de la reacción [2]. Esta etapa comprende la primera parte de la reacción, la cual se lleva a cabo a reflujo por una hora.

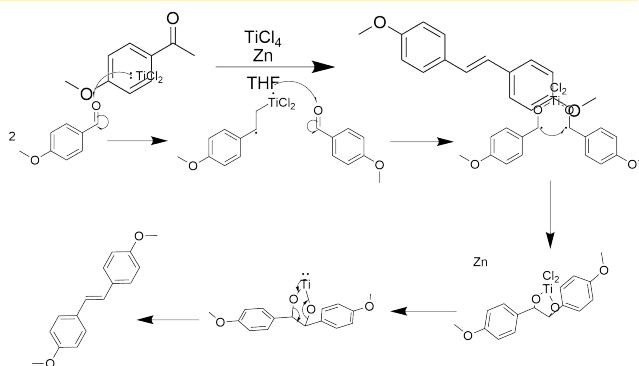


Una vez se adiciona el *p*-metoxibenzaldehído al medio de reacción un electrón de valencia del titanio ataca al oxígeno generando a su vez un radical sobre el carbono carbonílico (). Posteriormente el radical de titanio ataca de forma análoga a otra molécula de benzaldehído (). Posteriormente tiene lugar la ciclación, en este punto dos posibles intermediarios se pueden formar dependiendo de la orientación de los ciclos. Teniendo en cuenta el volumen de los ciclos y las interacciones desfavorables que se tienen si ambos se encuentran muy cerca, la ciclación se da a manera de puente, formando un pinacol (). Posteriormente un átomo de zinc reduce al titanio y se da la liberación del óxido de titanio (IV), y se genera el producto de estereoquímica *E* [2].

■ CONCLUSIONES

■ SECCIÓN EXPERIMENTAL

50 mL de tetrahidrofurano previamente seco por 48 horas usando tamiz molecular, se agregan sobre un balón de dos bocas junto con Zinc (15.0 mmol) y cloruro de titanio (7.5 mmol). La solución se lleva a reflujo por 1 hora, pasada la cual se adiciona *p*-metoxibenzaldehído (5.0 mmol). La reacción se lleva a cabo a 55 °C por 18 horas. La reacción es tratada



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto.

en 50 mL de ácido clorhídrico 1 M. Se realiza una filtración en celita y una extracción líquido líquido con dos lavados de 15 mL de diclorometano. El extracto se baña en salmuera y se extrae el sobrenadante, el cual se seca usando sulfato de magnesio y se evapora el disolvente.

■ REFERENCIAS

- [1] Malcolm H Chisholm and Jeffrey A Klang. The reductive cross-coupling of ketones and aldehydes to olefins by ditungsten hexaalkoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 111(6):2324–2325, 1989.
- [2] Ian C. Richards. *Titanium(IV) Chloride–Zinc*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

■ INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA