

1

Reacción de McMurry

Maria Fernanda Gaviria

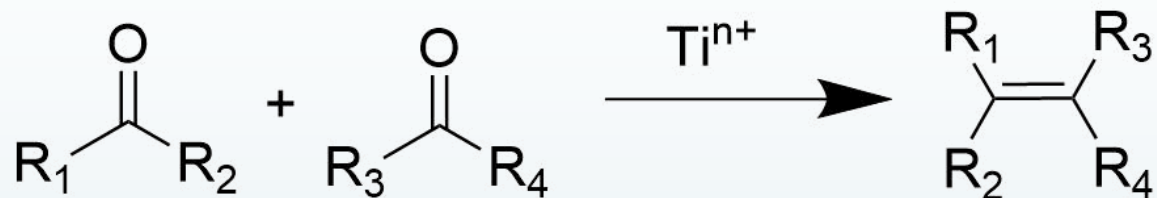
Juan Barbosa

Universidad de los Andes

Índice

- Introducción
- Sección experimental
- Resultados y discusión
- Conclusiones

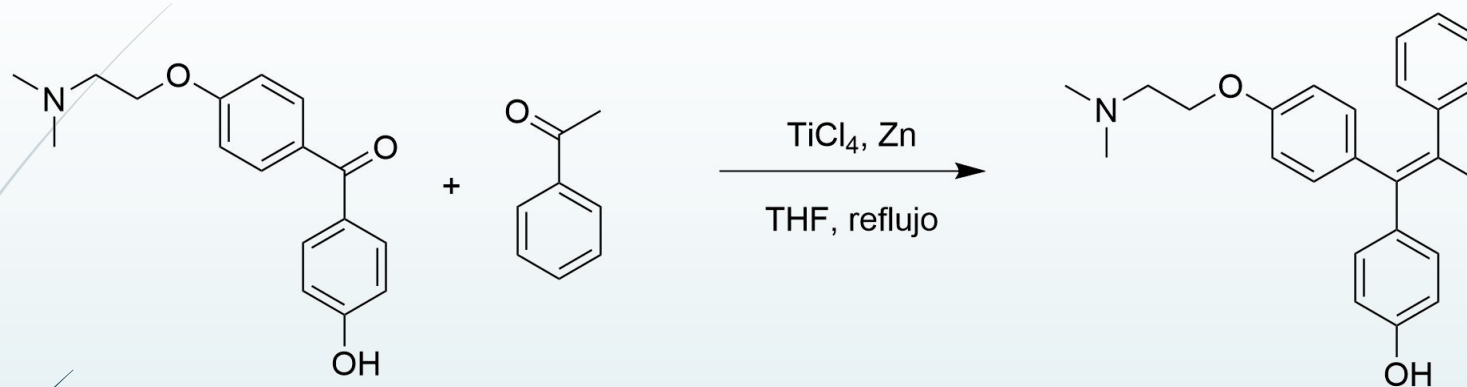
Introducción



Esquema 1: Reacción de McMurry. El estado de oxidación del titanio es 2 ó 3.
(**R1, R3**): alquil o aril, (**R2, R4**): H, alquil o aril.

- Acoplamiento de aldehídos y cetonas.
- El producto pierde dos oxígenos y forma se forma un enlace π carbono carbono.
- La estereoselectividad de la reacción se relaciona con el impedimento estérico.

Introducción



Esquema 2: Preparación de análogo al Tamoxifeno.

- Síntesis de compuestos estrogénicos.
- Tratamiento contra el cáncer de mama.

Sección experimental

Secado

- 50 mL de THF en tamiz molecular por 48 horas.

Preparación

- 15.0 mmol de Zinc junto con 7.5 mmol de cloruro de titanio (IV) en THF.
- Reflujo por 1 hora.
- Adición de 5.0 mmol de p-metoxibenzaldehído.
- Reacción a 55 °C en N₂ por 18 horas.
- Adición de 50 mL de HCl 1 M.

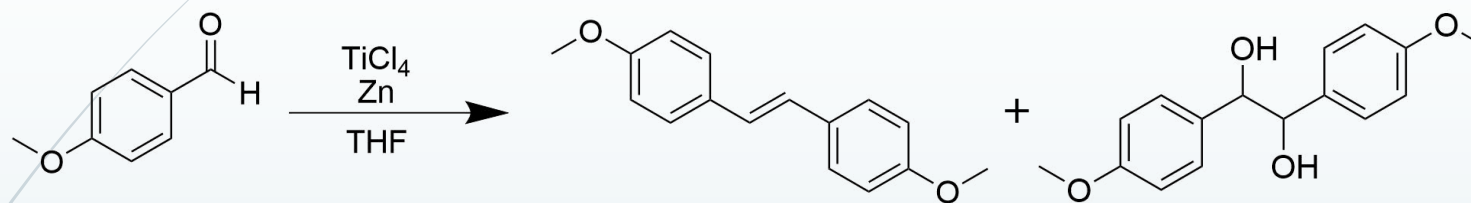
Extracción

- Filtración en celita.
- Extracción líquido líquido con dos lavados de CH₂Cl₂ y una solución saturada de NaCl.
- Secado en sulfato de magnesio y rotaevaporación.

Purificación

- Columna de silica con fase móvil de acetato de etilo : pentano (4:6)
- Fracciones 3 a 6.

Resultados y discusión



Esquema 3: preparación del (E)-1,2-bis(4-metoxifenil)eteno .

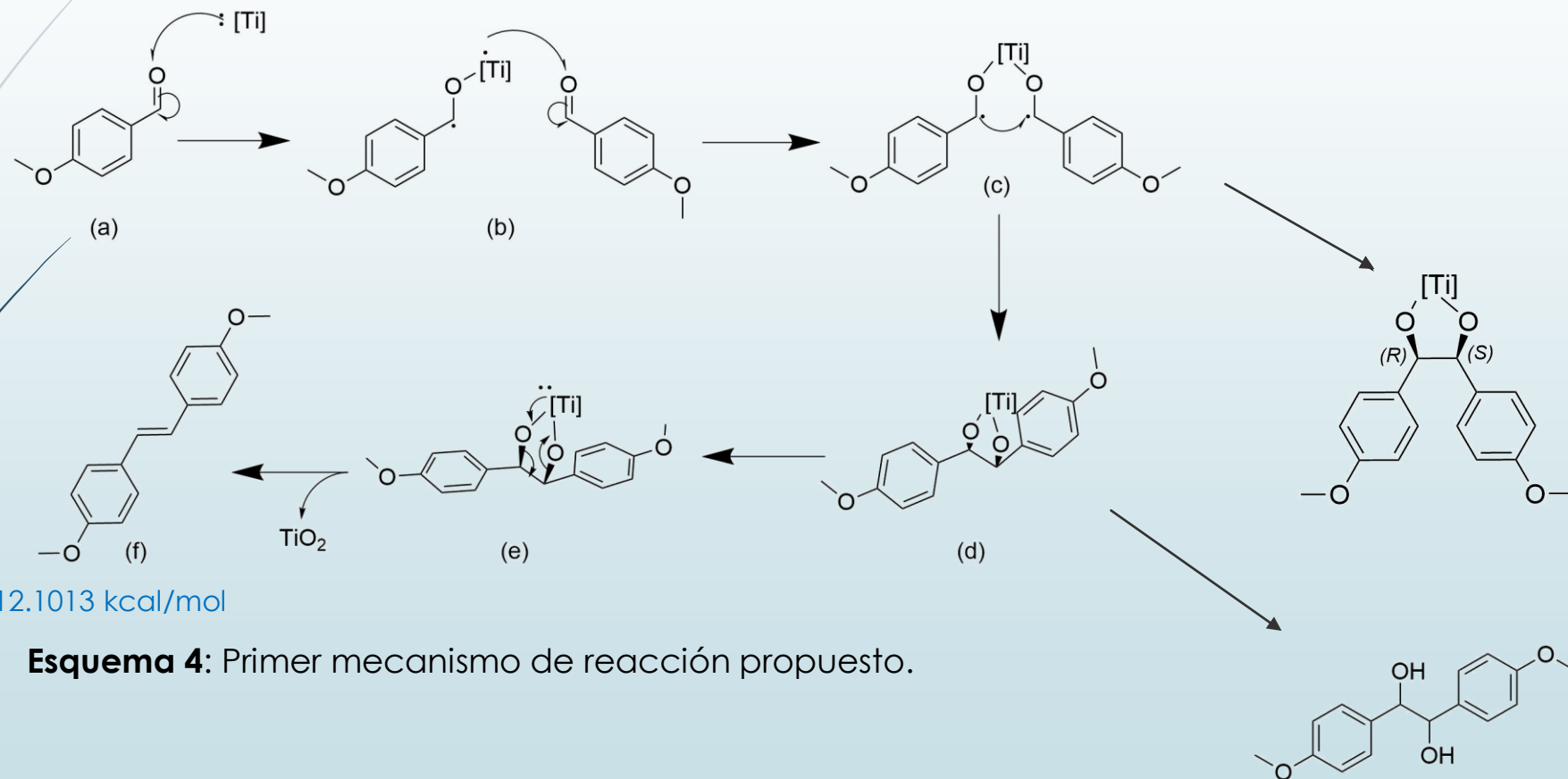
- Rendimiento de 20.3 %.
- Con cuantificación de las impurezas: > 8.0 %.

$$R_{(p,i)} = \left(\frac{n_H^{(p)}}{I_H^{(p)}} \right) \left(\frac{I_H^{(i)}}{n_H^{(i)}} \right) \quad C_{rel} = \frac{R_{(p,i)} PM_i}{\sum_{j=1}^N R_{(p,j)} PM_j}$$

Tabla 1: Cuantificación de los contaminantes.

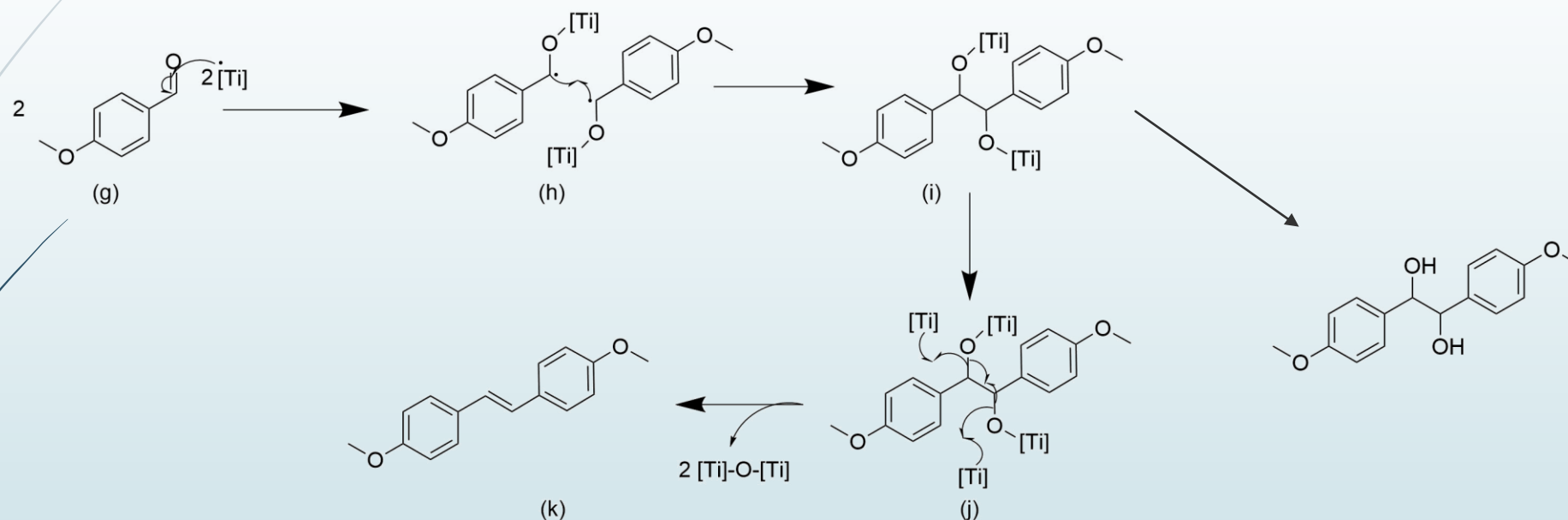
Compuesto	n_H	I_H	$R_{(p,j)} PM_j$	C_{rel}
THF	2	7.98	276.49	0.46
C ₁₆ H ₁₈ O ₄	6	0.29	79.96	0.13

Resultados y discusión



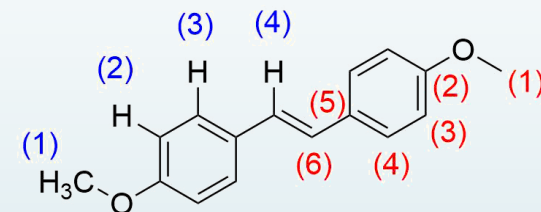
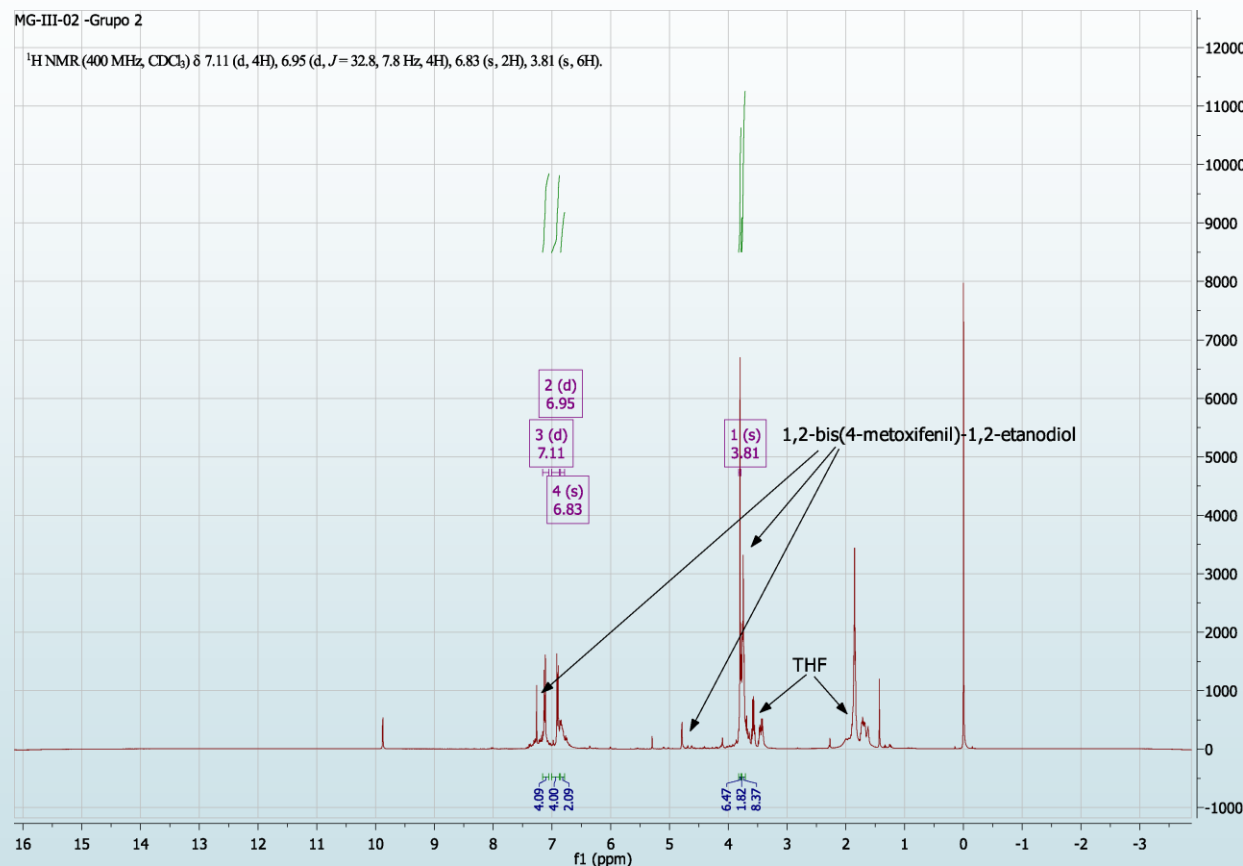
Esquema 4: Primer mecanismo de reacción propuesto.

Resultados y discusión



Esquema 5: Segundo mecanismo de reacción propuesto.

Resultados y discusión



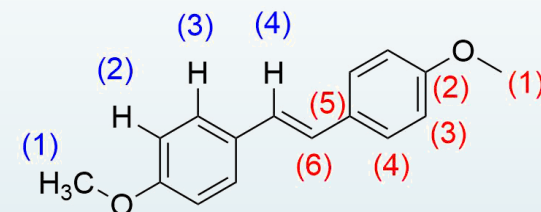
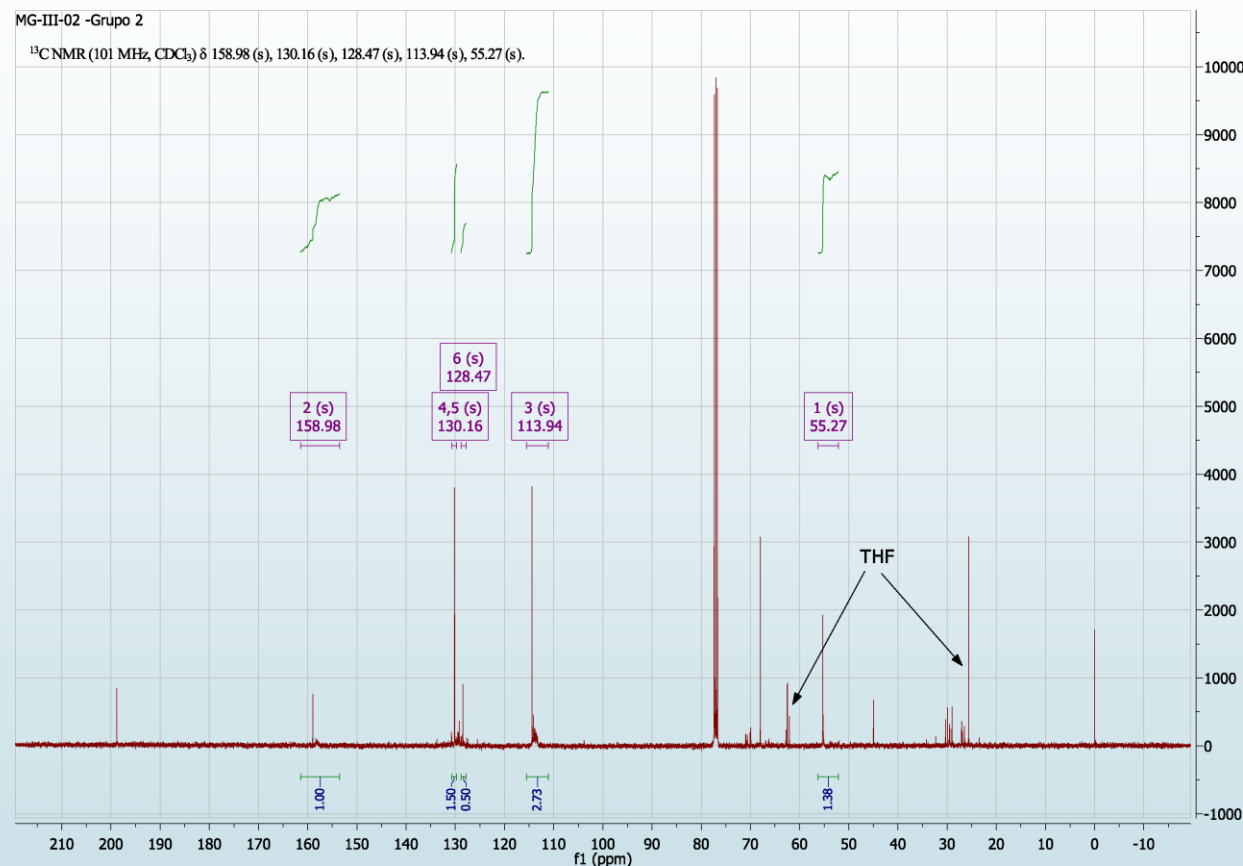
Señal	Int	Mul
1	6	s
2	4	d
3	4	d
4	2	s

Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Wu, C.-J.; Meng, Q.-Y.; Gao, X.-W.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1800–1803.

Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

Uchiyama, M.; Matsumoto, Y.; Nakamura, S.; Ohwada, T.; Kobayashi, N.; Yamashita, N.; Matsumiya, A.; Sakamoto, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8755–8759

Resultados y discusión

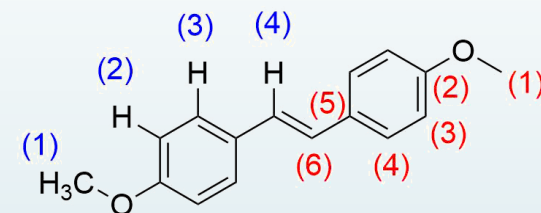
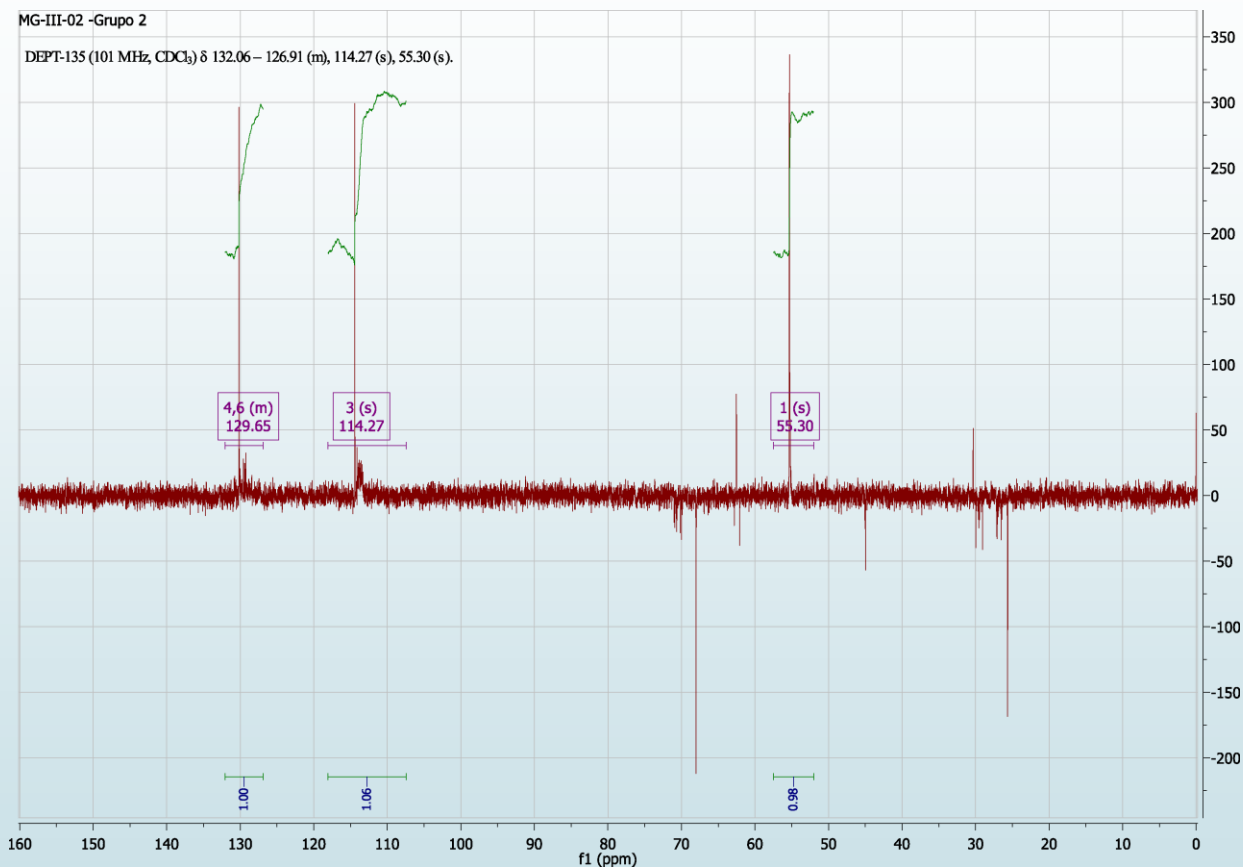


Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Wu, C.-J.; Meng, Q.-Y.; Gao, X.-W.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1800–1803.

Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

Uchiyama, M.; Matsumoto, Y.; Nakamura, S.; Ohwada, T.; Kobayashi, N.; Yamashita, N.; Matsumiya, A.; Sakamoto, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8755–8759

Resultados y discusión



Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Wu, C.-J.; Meng, Q.-Y.; Gao, X.-W.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1800–1803.

Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

Uchiyama, M.; Matsumoto, Y.; Nakamura, S.; Ohwada, T.; Kobayashi, N.; Yamashita, N.; Matsumiya, A.; Sakamoto, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8755–8759

Conclusiones

- Preparación del (*E*)-1,2-bis(4-metoxifenil)eteno con un rendimiento del 8 %.
- Determinación de la energía de los productos (*E*) y (*Z*).
- Dos mecanismos de reacción propuestos.

Referencias

- Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010.
- Zheng, L.; Wei, Q.; Zhou, B.; Yang, L.; Liu, Z.-L. *Anti-Cancer Drugs* **2007**, 18, 1039–1044.
- Mukaiyama, T.; Sato, T.; Hanna, J. *Chemistry Letters* **1973**, 2, 1041–1044.
- Mukaiyama, T.; Shiono, M.; Sato, T. *Chemistry Letters* **1974**, 3, 37–38.
- Villiers, C.; Ephritikhine, M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 2380–2382.
- Rele, S.; Talukdar, S.; Banerji, A.; Chattopadhyay, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 2990–2994.
- Huang, Y.-m. M.; Chen, W.; Potter, M. J.; Chang, C.-e. A. *Biophysical Journal* **2012**, 103, 342–351.
- Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Wu, C.-J.; Meng, Q.-Y.; Gao, X.-W.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1800–1803.
- Richards, I. C. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- Uchiyama, M.; Matsumoto, Y.; Nakamura, S.; Ohwada, T.; Kobayashi, N.; Yamashita, N.; Matsumiya, A.; Sakamoto, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8755–8759.
- Barton, D. H. R.; Willis, B. J. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, 1225.
- Kellogg, R. M.; Wassenaar, S. *Tetrahedron Letters* **1970**, 11, 1987–1990.

Gracias

