



ADICIÓN DE 2-METOXIFURANO A COMPUESTOS TIOCARBONILOS ACTIVADOS

Carlos E. Castillo-Espinoza^a, Clarisa Villegas Gómez^a, David Cruz Cruz^a.

^a Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato. Departamento de Química, Sede Noria Alta, Colonia Noria Alta S/N, CP 36050, Guanajuato, Guanajuato. ce.castilloespinoza@ugto.mx

Resumen

En el presente trabajo, se reporta una nueva metodología en la cual se lleva a cabo la reacción entre el 2-metoxifurano a compuestos tiocarbonilos activados como ditioamidas y ditioésteres, con el objetivo de explorar su reactividad mediante el análisis de los productos obtenidos, ya que pueden provenir de una reacción tio-Diels-Alder o de una adición para la formación de tiiranos. Esta investigación contribuye a plantear nuevas perspectivas para la reactividad de los compuestos azufrados, así como el 2-metoxifurano.

Palabras clave: 2-metoxifurano; ditioamidas; ditioésteres.

ADDITION OF 2-METHOXYFURAN TO ACTIVATED THIOCARBONYL COMPOUNDS

Abstract

In the present work, a new methodology is reported in which the reaction between 2-methoxyfuran and activated thiocarbonyl compounds such as dithioamides and dithioesters is carried out, with the objective of exploring their reactivity, through the analysis of the obtained products, since which may come from a thio-Diels-Alder reaction or from an addition for the formation of thiiranes. This research contributes to raising new perspectives for the reactivity of sulfur compounds as well as the methoxyfuran.

Keywords: 2-methoxyfuran; dithioamides; dithioesters.

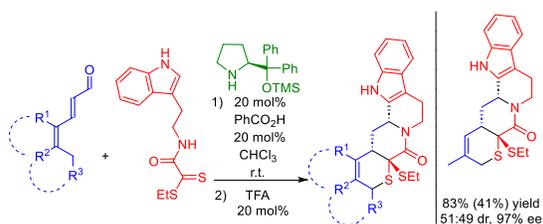
1. Introducción

Actualmente, las reacciones empleando ditioamidas y ditioésteres, han ocupado un

lugar importante dentro de la síntesis orgánica, esto debido a que las ditioamidas

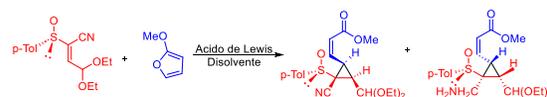


han fungido como heterodienófilos en reacciones tio-Diels-Alder. En el 2020 Villegas, Cruz y col., reportaron una reacción en cascada organocatalítica vía activación trienamina. Dicha metodología, permitió obtener productos con alto nivel de stereocontrol. Adicionalmente se promovió una reacción intermolecular Pictet-Spengler como secuencia en cascada, obteniendo compuestos policíclicos en una reacción one-pot (Esquema 1), (Cruz y col., 2020).



Esquema 1. Reacción organocatalítica vía activación trienamina.

Por otra parte, es conocido que el 2-metoxifurano ha sido utilizado como nucleófilo en reacciones de ciclopropanación asimétricas empleando al grupo sulfóxido como especie activante e inductor quiral. Bajo este concepto, el 2-metoxifurano actúa como nucleófilo con el 2-sulfonilacrilonitrilo, generando los correspondientes ciclopropanos (Esquema 2), (García y col., 2005).



Esquema 2. Síntesis asimétrica de ciclopropanos con 2-metoxifurano.

Partiendo de los dos temas ya mencionados, se llevarán a cabo reacciones entre ditioamidas y ditioésteres con 2-metoxifurano con la finalidad de establecer su reactividad, ya sea a través de reacciones hetero-Diels-Alder o de adición conjugada.

2. Metodología

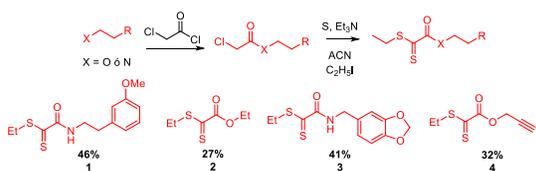
Se exploró la reacción entre el 2-metoxifurano con ditioamidas y ditioésteres, con diferentes condiciones de reacción como, disolvente y equivalentes con el fin de obtener las condiciones óptimas previo a la generalización de la metodología.

2. Resultados y Discusión

En el presente proyecto, se llevaron a cabo reacciones entre ditioamidas y ditioésteres con el 2-metoxifurano, con el objetivo de establecer su reactividad, ya sea a través de reacciones hetero-Diels-Alder o adición conjugada. La síntesis de las ditioamidas utilizadas se realizó mediante la metodología ya establecida, a partir de la

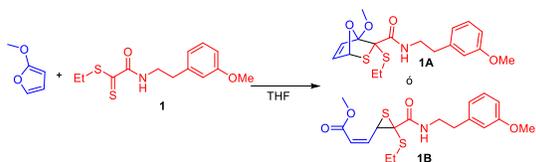


reacción entre un alcohol o amina con cloruro de cloroacetilo para generar el correspondiente éster o amida. Finalmente, el tratamiento del producto resultante con azufre y posterior yoduro de etilo generó los productos deseados (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de ditioésteres y ditioamidas.

Una vez sintetizados los materiales de partida, se llevó a cabo la reacción entre **1** y 2-metoxifurano, con el fin de explorar la obtención de dos productos principales (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción entre 2-metoxifurano y la ditioamida **1**.

Al analizar la reacción, se obtuvo un producto mayoritario, el cual no fue posible elucidar por completo mediante RMN. Debido a lo anterior, se decidió utilizar los tres compuestos ditiocarbonylos sintetizados, con el fin de realizar un análisis más detallado. Cuando se utilizó

el ditioéster **2**, el análisis de RMN demostró que el compuesto **2A** no se obtiene, lo que derivó en proponer las estructuras **2C** y **2D** (Figura 2).

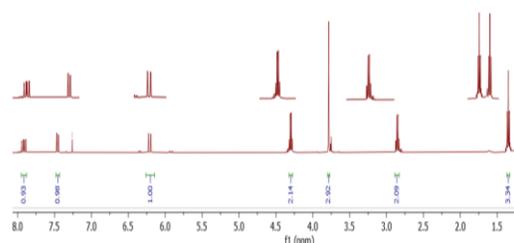


Figura 1. Espectro de RMN de ¹H de la reacción con el ditioéster **2**.

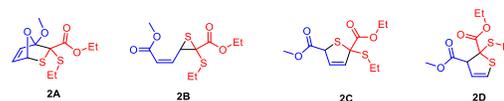


Figura 2. Derivados propuestos de la reacción con 2-metoxifurano.

Al no ser posible la confirmación de las estructuras propuestas, ya sea por RMN o HRMS, se ha decidido realizar un estudio de difracción de rayos-X de monocristal, el cual actualmente se encuentra en proceso.

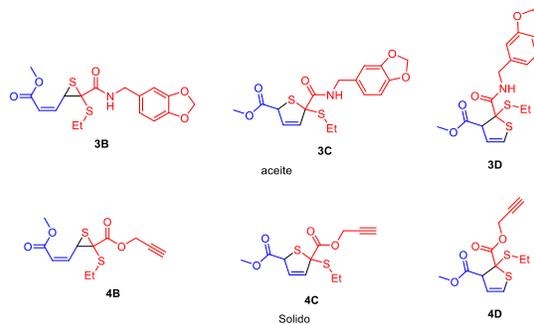


Figura 3. Posibles productos de la reacción 2-metoxifurano con ditioamida **3** y ditioéster **4**.



3. Conclusiones

La reacción entre el 2-metoxifurano y compuestos ditiocarbonilos transcurre de manera efectiva en tiempos cortos de reacción. Sin embargo, aún no ha sido posible establecer con exactitud la estructura del producto obtenido. Actualmente se trabaja en la obtención de productos que posean las características necesarias para realizar un análisis por difracción de rayos-X de monocristal con el fin de confirmar la estructura del producto obtenido.

Referencias bibliográficas

Mitkari, S. B., Medina-Ortiz, A., Olivares-Romero, J. L., Vázquez, M. A., Peña-Cabrera, E., Villegas Gómez, C., Cruz Cruz, D. (2020) Organocatalytic Cascade Reactions for the Diversification of Thiopyrano-Piperidone Fused Rings *via* Trienamine Activation. *Chem. Eur. J.*, 27(2), 618-621.

Cruz Cruz, D., Yuste, F., Diaz, E., Ortiz, B., Sánchez-Obregon, R., Walls, F., García Ruano, J. L. (2005) Asymmetric synthesis of cyclopropanes by reaction of (2*E*,*SS*)-(+)-4,4-diethoxy-2-[(4-methylphenyl)sulfinyl]but-2-enitrile

and 2-methoxyfuran *Arkivoc.*, (vi), 211-221.