

## La protonación del 2-etenilfurano por el ácido trifluoroacético

R. MARTÍNEZ

*Dpto. de Química-Física, Fac. de Química, Universidad de La Habana, Cuba*

*Recibido: 15 de abril de 1981*

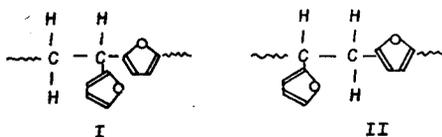
**ABSTRACT.** By studying reaction products of 5-deuterio-2-methylfuran with 2-ethenylfuran in methylene chloride, catalyzed by deuterium trifluoroacetic acid, it was proved that 2-ethenylfuran can be protonated at the olefin double band or at the furan ring 5-position. The active center produced in the second case is responsible of polyethenylfuran "anomalus" structure obtained at  $-22^{\circ}\text{C}$ .

**RESUMEN.** Se comprobó mediante el estudio de los productos de la reacción entre el 5-deuterio-2-metilfurano y el 2-etenilfurano en diclorometano, catalizada por el ácido trifluoroacético deuterado, que el 2-etenilfurano puede protonarse por el doble enlace olefinico o por la posición 5 del anillo furánico.

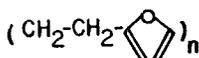
### INTRODUCCION

El estudio de la polimerización catiónica del 2-etenilfurano (EF) y del 2-propenilfurano en diclorometano, catalizada por el ácido trifluoroacético, mostró que paralelamente a la polimerización vinílica se producía la alquilación de los anillos furánicos tanto del monómero como del polímero<sup>1</sup>.

En el caso del EF se encontró además que a temperatura ambiente los anillos no estaban alquilados de la misma forma y entre las secuencias irregulares del polímero podían observarse las estructuras:



Mientras que a  $-22^{\circ}\text{C}$  el polímero presentaba una estructura casi regular<sup>2</sup> del tipo:



III

Las estructuras II y III no pueden explicarse por el ataque de un centro "normal" (que cumple la regla de Markownikoff) sobre el anillo furánico, sino por el ataque de centros activos "anómalos",  $\text{Fu-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  (Fu- representa el grupo 2-furil). Para explicar la formación del polietenilfurano de estructura III, propusimos anteriormente<sup>3</sup> que el centro activo "anómalo" se producía al protonarse el EF por la posición 5 del anillo. El objetivo de este trabajo es probar esa suposición, tomando como modelo la reacción entre el 2-metilfurano y el EF que permite obtener en cantidades aproximadamente iguales<sup>2</sup>, los isómeros 1,2-furil,1,2-(5-metil-furil) etano (FMFE-1) y 1,2-furil, 2,2-(5-metilfuril) etano (EMFE-2), compuestos de masas moleculares pequeñas análogos a las estructuras I y II respectivamente.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó una línea de alto vacío convencional para el almacenamiento y manipulación de los reactivos y la preparación de las experiencias.

## MATERIALES

*2-etenilfurano.* Su obtención, purificación y almacenamiento fue reportado anteriormente<sup>4</sup>.

*D'clorometano.* Se purificó, secó, almacenó y dosificó según lo descrito en la literatura<sup>5</sup>.

*Acido trifluoroacético deuterado (TFAD).* Se empleó el reactivo de la firma Aldrich sin purificación adicional.

*5-deuterio-2-metilfurano (DMF).* Fue obtenido semejantemente a otros compuestos furánicos deuterados<sup>6</sup>. Se sintetizó el 5-metil-2furillitio, según reportan Heathcock y cols.<sup>7</sup>, y se llevó a la línea de alto vacío donde fue extraído el solvente. Sobre el producto se destiló la cantidad este-

quiométrica de agua deuterada. El DMF formado fue destilado a un balón con llave metálica que contenía tamices moleculares activados. Mediante el espectro de masas se determinó que el producto poseía un 40% del compuesto monodeuterado, 12% del dideuterado y 0,2% del trideuterado. La proporción del compuesto dideuterado fue superior a la reportada por otros autores<sup>8</sup>.

## METODOS

La reacción se efectuó a la temperatura ambiente en un equipo consistente en dos balones de vidrio separados por un sello frágil<sup>3</sup>. En uno de ellos se destiló el EF, el DMF y una parte del disolvente y en el otro el TFAD y el resto del DCM. La reacción comenzó al romper el sello frágil. La mezcla reaccionante fue neutralizada con bicarbonato de sodio y destilada en la línea de alto vacío. El residuo de la destilación fue un producto oligomérico y el destilado una mezcla de isómeros que fueron separados por cromatografía gaseosa en un equipo de la firma Pye-unicam modelo 105.

Los espectros de masas se registraron en un equipo de la firma Hitachi, modelo RMU-6D y los de RMN <sup>1</sup>H en un equipo de la misma firma, modelo H-60, a la temperatura del magneto. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado y se usó el tetrametilsilano como referencia interna.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para establecer la posición en que se protona el EF se emplearon dos compuestos deuterados: el TFAD y el DMF.

Las condiciones de la reacción entre el EF y el DMF catalizada por el TFAD se muestran en la Tabla I. Además de la mezcla de isómeros se obtuvo una resina cuyo espectro de RMN <sup>1</sup>H fue similar al reportado por Ishigaki y Shono<sup>9</sup> para el polimetilfurano.

En la Tabla II se presentan los resultados de los espectros de masas de ambos isómeros, a partir de los cuales se calculó el por ciento de los productos deuterados. Estos valores están en concordancia con el grado de deuteración del DMF de partida.

TABLA I

*Condiciones y resultados de la reacción entre el EF y el DMF catalizada por el TFAD*

Sustancia	Conc. (moles/l)	Productos	Rend. (%)	
EF	0,7	FMFE-1	45	Temp. 25°C
DMF	0,9	FMFE-2	45	Tiempo 24 h.
TFAD	0,09	Polimetil-furano	10	

TABLA II

*Por cientos de deuteración calculados a partir de los espectros de masas*

Sustancia	D en la molécula	% <sup>(a)</sup>	M <sup>+</sup> <sup>(b)</sup>	Pico base
FMFE-1	0	53,1	176 (22,3)	161
	1	38,3	177 (18,8)	
	2	8,6	178 (5,9)	
FMFE-2	0	47,1	176 (9,1)	95
	1	41,4	177 (9,1)	
	2	11,4	178 (3,3)	

(a) Los por cientos de cada producto en las muestras tienen la corrección de la abundancia isotópica natural.

(b) Los números entre paréntesis son los por cientos de abundancia.

El espectro de RMN <sup>1</sup>H del FMFE-2, Fig. 1, concuerda adecuadamente con la estructura del compuesto. Las intensidades relativas de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H de los dos isómeros aparecen en la Tabla III.

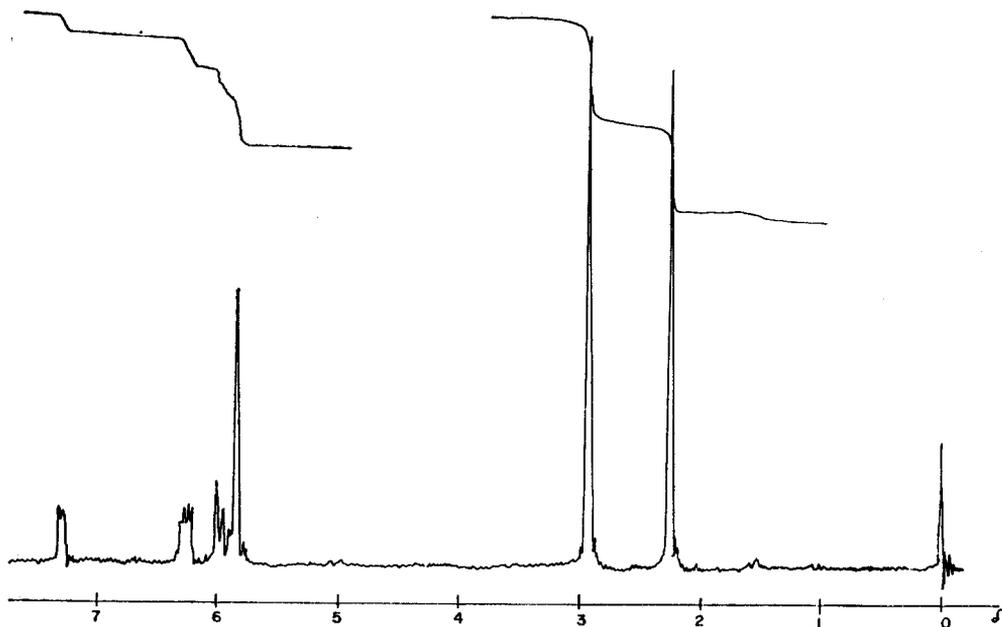


Fig. 1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del FMFE-2

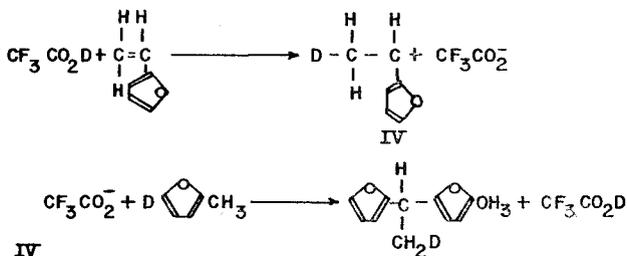
TABLA III

*Intensidad relativa de las señales en los espectros de RMN  $^1\text{H}$*

	Protón	H <sub>5</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>1</sub> +H <sub>3'</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
	(ppm)	7,23	6,20	5,95	5,82	4,10	1,52	2,19
I		1	1	1	1,9	1	2,5	3

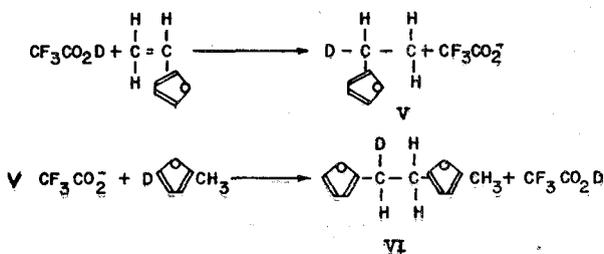
	(ppm)	7,20	6,17	5,93	5,78	2,89	2,20
I		0,6	1,0	1,0	1,8	3,5	3

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y masas de FMFE-1 concuerdan en que el producto deuterado principal es el espectro de acuerdo a:



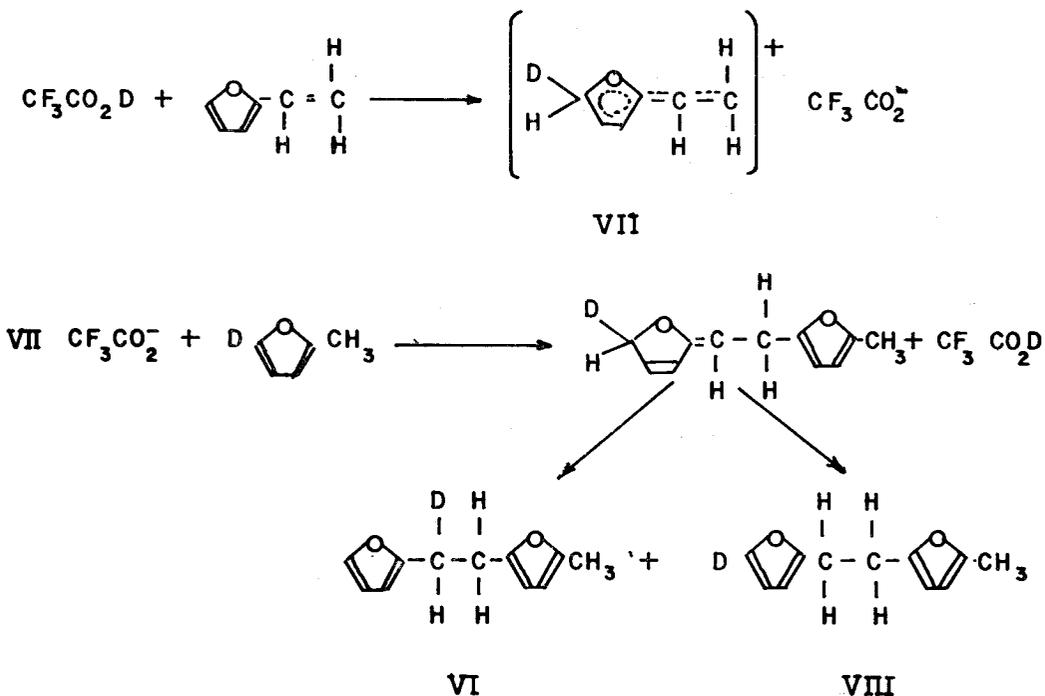
En cuanto a la formación del FMFE-2, pueden plantearse dos posibilidades, en dependencia de como se protone el EF:

Si se protona el doble enlace vinílico resultaría:



Este mecanismo contradice los datos experimentales, ya que el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del FMFE-2 muestra que el 41% de los anillos furánicos monosustituídos están deuterados en la posición 5. Un por ciento tan alto no puede atribuirse a la presencia del producto dideuterado pues, de acuerdo al espectro de masas, éste tiene una abundancia del 12%; además, el hecho de que las intensidades relativas de las señales de los protones del anillo disustituído en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Tabla III) sea menor que 2 y que el DMF empleado sólo tenía un 12% del producto dideuterado, sugieren que el segundo deuterio debe encontrarse en el anillo disustituído y no en la posición 5 del anillo monosustituído.

Si se protona la posición 5 del anillo furánico resultaría:



La concordancia de este mecanismo con los datos experimentales se refleja en la Tabla IV, donde se comparan las intensidades relativas de las señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del FMFE-2 con los valores calculados para una mezcla equimolecular de los compuestos VI y VIII con la composición isotópica obtenida por el espectro de masas.

De acuerdo con estos resultados las secuencias I y II del polietenilfurano, obtenido a la temperatura ambiente, pueden explicarse como consecuencia de la formación de dos centros activos diferentes, uno "clásico" que cumple la regla de Markownikoff (IV) y otro "anómalo" (VII), que es el predominante durante la polimerización del EF a  $-22^\circ\text{C}$ . En ésta la reacción de propagación debe ser:

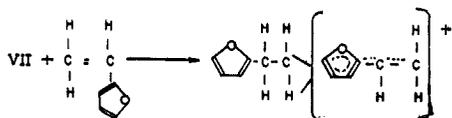
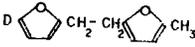
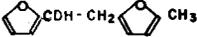
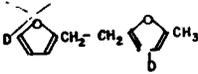
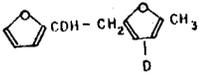


TABLA IV

*Intensidades relativas de las señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del FMFE-2*

Compuesto	% en la mezcla	Señal	Intensidad	
			Calculada	Experimental
No deuterado	46,7			
	20,8	H <sub>5</sub>	6	5
	20,8	ΣH <sub>F</sub> -H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	32	32
	5,9	-CH <sub>2</sub> -	31	29
	5,9	-CH <sub>3</sub> -	25	25

(a)  $\Sigma H_F - H_5 = H_4 + H_3 + H_4' + H_3'$

### CONCLUSIONES

El 2-etenilfurano puede protonarse por dos posiciones diferentes. Una de ellas es la protonación del doble enlace vinílico que produce un centro activo "clásico" y la otra es la protonación de la posición 5 del anillo furánico que origina un centro activo "anómalo".

### RECONOCIMIENTOS

Agradecemos al Lic. Luis González, del Lab. de Aceites Esenciales del CENIC, por la separación cromatográfica de los isómeros y al Lic. Carlos Schnaederman por sus sugerencias al trabajo.

### REFERENCIAS

1. ALVAREZ R., GANDINI A. AND MARTÍNEZ R. *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.* 13, 385, 1975.

2. GANDINI A. AND MARTÍNEZ R. *J. Polym. Sci. Symposium*, 56, 79, 1976.
3. GANDINI A., MARTÍNEZ R. Y SÁNCHEZ, R. *Rev. CENIC Ciencias Físicas*, 10, 13, 1979.
4. ALVAREZ R., GANDINI A., MARTÍNEZ R., PÉREZ C. S. Y ORTÍZ P. *Rev. CENIC Ciencias Físicas*, 5, 179, 1974.
5. LONGWORTH W. R., PLESCH P. H. AND RIGBI M. *J. Chem. Soc.*, 451, 1958.
6. CHADWICK D. J., CHAMBERS J., HODGSON P. K. G. DENIS MEAKING G. AND SNOWDEN R. L. *J. C. S. Perkin I*, 1141, 1974.
7. HEATHCOCK C. H., GULICK L. G. AND DELINGER T. J. *Het. Chem.* 6, 141, 1969.
8. HIRSCH J. A. AND STERNER D. E. *J. Org Chem.* 37, 1678, 1972.
9. ISHIGAKI A. AND SHONO T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1467, 1974.