

N-BROMOMETILFTALIMIDA COMO REACTIVO PARA LA CARACTERIZACION DE ALCOHOLES Y FENOLES *

Octavio Mancera y Olga Lemberger. ‡

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Aunque ya hay una gran variedad de reactivos disponibles para la formación de derivados de compuestos que contienen grupos oxhidrilos, hemos investigado el uso de la N-bromometilftalimida (I) para la identificación de alcoholes y fenoles, porque ofrece las siguientes ventajas sobre los reactivos conocidos:

a) La N-bromometilftalimida se prepara fácilmente partiendo de ftalimida.

b) Se puede almacenar durante períodos prolongados de tiempo sin tomar precauciones especiales.

c) Forma derivados sólidos aun con alcoholes de bajo peso molecular.

d) La formación de los derivados es rápida y los productos se pueden aislar fácilmente.

e) La reacción no requiere las condiciones anhidras que son necesarias con otros muchos reactivos.

f) Generalmente no hay formación de productos secundarios indeseables durante la reacción.

El átomo de bromo de la N-bromometilftalimida tiene una actividad considerable y reacciona fácilmente con sustancias que

* Traducido de *The Journal of Organic Chemistry*, 15, 1253 (1950), con permiso de los editores.

‡ De una tesis presentada por Olga Lemberger a la Escuela de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, para obtener el título de Químico.

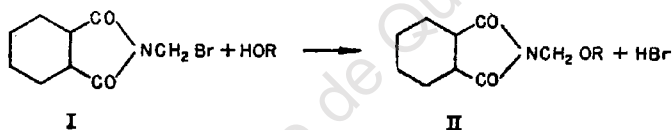
contienen grupos oxhidrilos para formar éteres ftalimidometilénicos de fórmula II.

En la tabla I presentamos un resumen de los resultados obtenidos en la preparación de los éteres ftalimidometilénicos de una serie de alcoholes y fenoles.

De la experiencia obtenida en la preparación de los derivados mencionados en la tabla I hemos deducido algunas reglas generales que pueden servir como guía para la preparación de otros compuestos semejantes:

a) La reacción debe llevarse a cabo en un medio ácido y es conveniente usar la N-bromometilftalimida cruda, la cual contiene siempre restos de ácido bromhídrico.

b) La presencia de una pequeña cantidad de yoduro de potasio en polvo parece aumentar la rapidez de la reacción, debido



probablemente a la formación *in situ* del correspondiente derivado yodado.

c) El tiempo requerido para la reacción depende de la naturaleza del alcohol. Los fenoles y alcoholes de peso molecular bajo reaccionan más rápidamente que los alcoholes de cadena larga: por ejemplo, el alcohol etílico reacciona completamente en una hora mientras que el octadecanol requiere ocho horas. Los alcoholes secundarios requieren más tiempo que los alcoholes primarios.

d) No fué posible obtener derivados de alcoholes terciarios en los cuales existía la posibilidad de sufrir deshidratación. Por otra parte, el trifenil carbinol reaccionó normalmente en cuatro horas. En el caso del benzopinacol, con dos grupos oxhidrilos terciarios, solamente uno de ellos reaccionó con la bromometilftalimida.

e) A juzgar por el comportamiento del propilen glicol, es

razonable suponer que en otros glicoles también reaccionan los dos grupos alcohólicos.

f) El benceno es uno de los disolventes más ventajosos para la reacción y puede usarse sin secarlo previamente. Cuando el alcohol y la bromometilftalimida forman una mezcla homogénea,

TABLE I
ETERES FTALIMIDOMETILENICOS

| Alcohol | Fórmula del derivado | Rend. % | P. F. °.C. (Sin corregir) | N Calc. | N Enc. | Cristalizado de |
|----------------------|----------------------|---------|---------------------------|---------|--------|--------------------|
| Metanol ^a | $C_{10}H_9NO_3$ | — | 120-121 | 7.3 | — | Etanol |
| Etolol ^a | $C_{11}H_{11}NO_3$ | 92 | 81-83 | 6.8 | 6.8 | Hexano |
| 1-Butanol | $C_{13}H_{15}NO_3$ | 78 | 46-47 | 6.0 | 5.8 | Hexano |
| Isobutanol | $C_{13}H_{15}NO_3$ | 48 | 58-59 | 6.0 | 5.9 | Acido acético-agua |
| 1-Tetra decanol | $C_{23}H_{35}NO_3$ | 83 | 65-66 | 3.7 | 3.3 | Hexano |
| 1-Hexadecanol | $C_{25}H_{39}NO_3$ | 66 | 70-71 | 3.5 | 3.4 | Metanol |
| 1-Octadecanol | $C_{27}H_{43}NO_3$ | 97 | 80-81 | 3.2 | 3.0 | Hexano |
| Ciclohexanol | $C_{15}H_{17}NO_3$ | 94 | 81-83 | 5.4 | 5.5 | Hexano |
| Feniletílico | $C_{17}H_{15}NO_3$ | 86 | 72-74 | 5.0 | 5.0 | Hexano |
| 2,2-Difeniletanol | $C_{23}H_{19}NO_3$ | 65 | 111-112 | 3.9 | 3.8 | Benceno-hexano |
| Timol | $C_{19}H_{19}NO_3$ | 69 | 142-143 | 4.1 | 4.1 | Benceno-hexano |
| Trifenil carbinol | $C_{28}H_{21}NO_3$ | 50 | 124-125 | 3.3 | 3.1 | Benceno-hexano |
| Propilenglicol | $C_{21}H_{18}N_2O_6$ | 95 | 136-138 | 2.7 | 2.4 | Benceno-hexano |
| Propilenglicol | $C_{21}H_{18}N_2O_6$ | 50 | 136-146 | 7.1 | 7.1 | Acido acético-agua |
| Fenol | $C_{15}H_{11}NO_3$ | 62 | 204-205 | 5.5 | 5.4 | Benceno |
| β -Naftol | $C_{19}H_{13}NO_3$ | 63 | 196-198 | 4.6 | 4.6 | Acido acético |

la reacción puede llevarse a cabo aun en ausencia del disolvente. En un caso fué necesario usar dioxano debido a que el alcohol (propilenglicol) era insoluble en benceno y a que por otra parte el glicol no disolvía al reactivo.

^a Reportados previamente por Sachs, Ber, 31, 1229 (1898).

^b Todas las determinaciones de nitrógeno se hicieron por el método de Kjeldahl.

g) No se recomienda el uso del etanol para la cristalización de los derivados debido a la posibilidad de que se efectúe una transesterificación. Este fenómeno se observó en el caso del derivado del insobutanol, el cual dio etoximetilftalimida después de ser tratado con etanol caliente. No fué posible hacer sufrir este cambio a otros dos derivados (del β -naftol y del alcohol fenético), aun después de un largo tratamiento con etanol en solución ácida o alcalina.

PARTE EXPERIMENTAL

N-bromometilftalimida.—Se agregó tribromuro de fósforo (30.6 g.) en pequeñas porciones y agitando, a una suspensión de 50 g. de N-hidroximetilftalimida (1) en 150 cc. de benceno anhidro y la mezcla se reflujo durante dos horas. Al cabo de este tiempo se obtuvo una solución clara. El ácido fosforoso formado que quedó en el fondo del matraz, se separó decantando la solución caliente y lavando con 50 cc. de benceno caliente. Al enfriar la solución bencénica combinada, el compuesto bromado (54.1 g.) se separó en forma cristalina. Después de concentrar las aguas madres hasta un volumen de 50 cc., por enfriamiento se obtuvo una cantidad adicional. El rendimiento total fué de 65.6 g. (96.5%), p.f. 149-150.

Sachs (2) y Gabriel (3) han descrito otros métodos para preparar este compuesto.

Derivados.—Dos ejemplos son suficientes para ilustrar los métodos de preparación de los derivados descritos en la tabla I:

N-(β -feniletoximetil) ftalimida.—Se calentó durante 1.5 horas en el baño de vapor una mezcla de 1.5 g. de bromometilftalimida y 1 g. de alcohol fenético. Al enfriarse la mezcla, se formó una masa sólida que se disolvió en hexano hirviendo. El producto (1.5 g., 86%) cristalizó de la solución concentrada, en forma de rosetas de agujas incoloras p. f. 70-72°. El éter puro con p.f. 72-74°, se obtuvo por recristalización en benceno-hexano.

N-(1-octadeciloximetil) ftalimida.—Se reflujo durante seis horas una solución de 1 g. de bromometilftalimida y 1 g. de 1-oc-

tadecanol en 10 cc. de benceno al que se había añadido 0.1 g. de yoduro de potasio en polvo. El benceno se eliminó al baño de vapor y el residuo fué cristalizado de hexano después de filtrar el yoduro de potasio. El rendimiento del derivado fué de 1.74 g. (97%), p.f. 76-78°. Después de tres recrystalizaciones de benceno-hexano, se obtuvo el producto puro en forma de agujas finas, p.f. 80-81°.

RESUMEN

Se sugiere el uso de la N-bromometilftalimida como reactivo para la caracterización de alcoholes y fenoles y se describe como ejemplo de su uso la preparación de varios derivados.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) SACHS, *Ber.* 31, 3230 (1898).
- (2) SACHS, *Ber.* 31, 1229 (1898).
- (3) GABRIEL, *Ber.* 41, 242 (1908).