

R. 55073

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Problemas actuales en la química de los compuestos de sulfonio

LECCION INAUGURAL DEL CURSO
ACADEMICO 1954-55

POR EL

Prof. Dr. Joaquín de Pascual Teresa

Jefe del Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias
de Salamanca



SALAMANCA

1954

529123

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Problemas actuales en la química
de los compuestos de sulfonio

LECCION INAUGURAL DEL CURSO
ACADEMICO 1934-35

por el

Prof. Dr. Joaquín de Pascual Torres

Impreso en la Universidad de Salamanca, España, en el Instituto de Estudios
de Salamanca



Hemos elegido este tema, para la lección inaugural del Curso Académico 1954-55, como tributo de agradecimiento a la Universidad de Salamanca, ya que de aquí salió el primer impulso y problema que me orientó hacia este dominio de trabajo.

Los estudios cualitativos realizados en el Laboratorio de Química Orgánica de esta Facultad de Ciencias por el Profesor Ribas y colaboradores (1) durante los años de nuestra guerra, y publicados en 1940, dieron por resultado un método analítico más sensible y seguro para la detección de la iperita o gas mostaza, cuyo mecanismo de reacción aclaramos, bajo la dirección de mi maestro, en la Facultad de Ciencias de Valencia (2).

Por una vez, y posiblemente por una múltiple casualidad, ha podido subsanarse uno de los problemas que, en las cátedras experimentales, no tiene bien resueltos la Universidad española y que se relaciona con el sistema imperfecto de la selección del profesorado, la continuidad en las tareas de investigación que determinan una organización y crean una tradición que son elementos indispensables para el éxito del trabajo científico de una Cátedra.

En esta primera y solemne ocasión, en que me dirijo al Claustro de Profesores y estudiantes de la Universidad de Salamanca, es para mí un entrañable deber, y posiblemente la mejor lección, manifestar el agradecimiento al maestro, antecesor efectivo e incansable investigador, que tan magníficamente instalara y con tanto acier-

(1) I. RIBAS, A. CAÑO y A. S. CONTRA: Rev. R. Acad. Ciencias 34, 478 (1940).

(2) I. RIBAS, J. DE PASCUAL: ION 4, 73-78 (1944).

to dirigiera la Cátedra y Laboratorio de Química Orgánica, don Ignacio Ribas Marqués, fundando sólidamente una tradición científica, que en la actualidad trato modestamente de mantener.

El comportamiento químico de los compuestos orgánicos del azufre se sistematiza pedagógicamente por su analogía con los compuestos oxigenados y nitrogenados. La importancia que estos dos tipos de compuestos tienen en la Química Orgánica y la posibilidad de establecer, con bastante acierto, estas semejanzas generalizadas, hace que en los textos pedagógicos se reduzca considerablemente la extensión de los capítulos dedicados al estudio de estas sustancias. Ello hace que para mí sea un problema más arduo el poder hacer llegar al distinguido auditorio que asiste a esta solemnidad académica las cuestiones científicas del tema, que hemos deliberadamente elegido.

Però a pesar de la antedicha semejanza, la química de los compuestos orgánicos del azufre presenta particularidades que justifican la especialización como dominio de trabajo.

Esta necesaria especialización en dominio relativamente exiguo, el olor poco agradable de los laboratorios dedicados a estos trabajos y las múltiples dificultades que en él se presentan, son probablemente las causas de que las investigaciones sobre ciertos aspectos de la química de los compuestos de sulfonio no hayan progresado lo suficiente en los noventa años que median desde su descubrimiento en 1864 por Oefele (3) y Cahours (4), y sólo en los últimos diez años han adquirido una mayor importancia.

Hasta hace unos años, se habría podido incluso decir, teniendo en cuenta la denominación de «Orgánica» asignada a la Química de las sustancias de los seres vivos, que apenas si se podría incluir en ella a los compuestos carbonados de azufre, pues eran relativamente escasas las sustancias que conteniendo dicho elemento habían sido identificadas en los seres vivos. Unos aminoácidos, si bien de importancia vital, y ciertos sulfuros, producidos en la destilación del ajo, eran, con algunos pocos más, los únicos representantes de las sustancias sulfuradas descubiertos en los seres vivos.

(3) OEFELE: Ann. 132, 82 (1864).

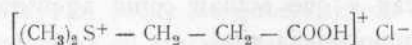
(4) CAHOURS: 135, 355 (1865).

El numeroso grupo de sustancias carbonadas que contenían dicho elemento azufre eran productos de síntesis.

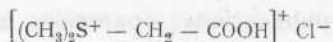
El descubrimiento de la penicilina y los intensos y numerosos trabajos realizados, por equipos de investigadores internacionales, durante la última contienda mundial, para establecer su estructura y publicados al final de la misma, han proporcionado a este dominio una nueva sustancia natural que ha ocupado a químicos y bioquímicos de primera talla, entre los que hay que citar a R. Robinson y Du Vigneaud, y ha impulsado decisivamente el perfeccionamiento de las técnicas de trabajo en los compuestos sulfurados.

El año 1948 marca una fecha muy importante en el dominio de las sustancias orgánicas del azufre. Stoll y Seebeck (5) aislaron y determinaron la constitución de la alliina y alicina del ajo, y meses después Schmid y Karrer (6) dieron a conocer la constitución del sulforafeno contenido en los rábanos, que son los primeros sulfóxidos naturales.

Para el dominio que nos ocupa, esta fecha supone su bautizo orgánico, pues Challenger y Simpson (7) descubren en el alga marina *Polysiphonia fastigiata* la primer sal de sulfonio identificada en plantas, el cloruro de dimetil-2-carboxietil-sulfonio:



confirmando con ello una intuitiva predicción del bioquímico Du Vigneaud, hecha con ocasión del Congreso Internacional de Química Aplicada en 1947, de que la dimetiltetina



era un agente metilante tan eficaz y suave que se podría esperar se encontrase en la Naturaleza.

Du Vigneaud había demostrado ya cuatro años antes (8) que la dimetiltetina tiene un grupo metilo móvil y que mantiene el

(5) STOLL y SEEBECK: *Helv.* 31, 189 (1948).

(6) SCHMID y KARRER: *Helv.* 1017, 1087 y 1497 (1948).

(7) CHALLENGER y SIMPSON: *Soc.* 1591 (1948).

(8) DU VIGNEAUD: *Harvey Lecture Series* 38, 57 (1942-43).

crecimiento de ratas alimentadas con una dieta exenta de colina y metionina, pero que contenía homocistina, experiencia que confirma con la tetina del alga mencionada con los mismos resultados (9). El mecanismo de su acción es, en ambos casos, la metilación de la homocisteína, que da origen a la metionina identificada en preparaciones del riñón e hígado por Dubnoff y Borsook (10).

Estos resultados expresan claramente el interés que, desde el punto de vista bioquímico, han adquirido los compuestos de sulfonio.

La primera guerra mundial, con el empleo de la tristemente célebre iperita, había aportado otra causa de interés por los compuestos orgánicos del azufre, primeramente desde un punto de vista de defensa y, por tanto, analítico, y posteriormente bioquímico; es decir, de sus acciones sobre el organismo humano. Estos últimos, se han realizado principalmente durante los años de la última conflagración mundial, por equipos de investigadores que mantuvieron el secreto de sus experiencias hasta el final del conflicto, por lo que aparecieron en conjunto en el *J. of Org. Chem.*, *11*, 469-517, 644-719 (1946). El mecanismo de la acción biológica de la iperita en los seres vivos transcurre a través de sales de sulfonio extremadamente tóxicas y que actúan como agentes alcoholantes de aminoácidos de importancia vital.

Otra faceta, en este caso de un extraordinario valor e interés, es el descubrimiento de la acción anticancerígena de la iperita o gas mostaza realizado por Bereblum, y que ha abierto un nuevo camino en la lucha contra esta plaga de la Humanidad (11).

Las numerosas publicaciones aparecidas en los últimos años sobre este dominio de la terapéutica del cáncer enlazan de nuevo a los compuestos de sulfonio y amonio, preparados para realizar las pruebas biológicas en la técnica de tanteo característica en estas investigaciones quimioterápicas llevadas a cabo por los laboratorios de las grandes empresas farmacéuticas, que mantienen en

(9) MAW y DU VIGNEAUD: *J. Biol. Chem.* *174*, 381, 477; *176*, 1029-37 (1948).

(10) DUBNOFF y BORSOOK: *J. Biol. Chem.* *176*, 789 (1948).

(11) BEREBLUM: *J. Pat. Bact.* *32*, 425 (1929); *34*, 731 (1931); *40*, 549 (1935); *Biol. Chem. J.* *30*, 709-15 (1936).

secreto, y de la cual son un indigio las publicaciones de los trabajos realizados en laboratorios universitarios o estatales como, por ejemplo, la de H. A. Rutter (12), que describe la preparación de veinte sales de dialquil-fenacil-sulfonio, de las cuales sólo seis son efectivas contra el sarcoma 37.

Esta misma semejanza ha sido constatada en las diversas nuevas aplicaciones de las sales «onio». Las propiedades bactericidas descubiertas por Domagk (13) en las sales de amonio cuaternario con sustituyentes hidrófobos, las ejercen también las sales de sulfonio, de constitución semejante. Los trabajos de R. Kuhn y colaboradores (14 y 15) sobre la forma de actuar de tales sustancias catiónicas han demostrado dicha semejanza, tanto en el desdoblamiento de simplejos (14) como en la floculación de proteínas (aniones), cuyo orden de magnitud permiten explicar la acción desinfectante de tales sustancias, porque las concentraciones óptimas para realizar dichos fenómenos coinciden con las necesarias para ejercer la acción bactericida.

En estos mismos trabajos se demuestra la acción desnaturalizante que ejercen las sales «onio» sobre proteínas sencillas o complejas, pudiendo con ello modificar las constantes hereditarias en animales y plantas; es decir, los genes, siendo sus acciones semejantes a las producidas en muchos casos con rayos X.

Así pues, las sales de sulfonio han adquirido una importancia técnica en las industrias detergentes y de acabados textiles; pero además, en el dominio farmacéutico y biológico ocupan un papel predominante en los problemas terapéuticos y biológicos de mayor actualidad por sus acciones bactericidas, de desdoblamientos de simplejos de importancia vital, reactivo en la química de proteínas, agentes auxiliares en la investigación genética y quimioterapia del cáncer.

(12) H. A. RUTTER JR.: *Am. Soc.* 73, 5905 (1951).

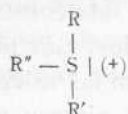
(13) DOMAGK: *Dtsch. med. Wschr.* 1935, I, 829; *D. R. P.* 680, 599 y 682, 44

(14) R. KUHN y H. J. BIELIG: *B.* 73, 1080 (1940).

(15) R. KUHN y O. DANNH: *B.* 73, 1092 (1940).

LOS COMPUESTOS DE SULFONIO

Los compuestos de sulfonio contienen el grupo catiónico

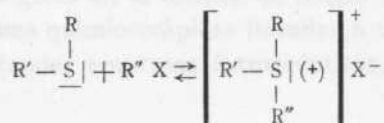


y son por tanto, combinaciones salinas. Estereoquímicamente, los tres radicales carbonados se encuentran situados en los vértices de un tetraedro, cuyo vértice restante está ocupado por el par de electrones libres, constituyendo en total los cuatro resonadores diferentes que son característicos en los isómeros ópticos. El desdoblamiento de isómeros ópticos en los compuestos de sulfonio fué realizado simultáneamente por Pope y Peachy (16) y Smiles (17) en 1900.

Por el número de radicales, las sales de sulfonio son idénticas a las de oxonio, pero debido a la menor electronegatividad del azufre y a su mayor volumen atómico tienen una mayor basicidad, por lo que por su estabilidad y reacciones características se asemejan mucho más a los compuestos de amonio. El nombre de sulfinas con que son designados en la literatura antigua se ha desechado, incluyéndose en el conjunto de los compuestos «onio».

El carácter básico de los tioéteres es debido a los pares electrónicos aislados del átomo de azufre, capaces de fijar cationes.

El método general más frecuentemente usado para su preparación es una reacción cationoidea de segundo orden entre el tioéter básico y el catión alcohólico de un derivado halogenado (18).



(16) POPE y PEACHEY: Soc. 77, 1072 (1900).

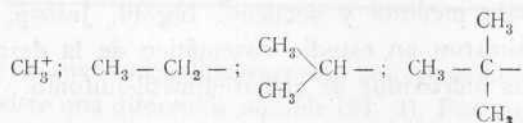
(17) SMILES: Soc. 77, 1174 (1900)

(18) GARRARA: Gazz. 24, 170 (1874).

La reacción se escribe como equilibrio, ya que simultáneamente se produce la degradación de la sal de sulfonio, que es una reacción monomolecular (19, a, b, c), según Halban, confirmada posteriormente por Essex y Gelormini y Corran en las realizadas en diversos disolventes.

Los estudios e investigaciones físico-orgánicas de la escuela inglesa (20) han determinado por medio del método de las «velocidades absolutas de reacción» las influencias de la naturaleza de los radicales alcohólicos del catión sulfonio y el efecto de diferentes aniones sobre el mecanismo de la reacción de degradación de compuestos de sulfonio.

En la degradación de los hidróxidos de sulfonio la sustitución nucleófila de segundo orden S_N2 tiende a pasar a nucleófila de primer orden S_N1 al modificar los radicales según la serie:

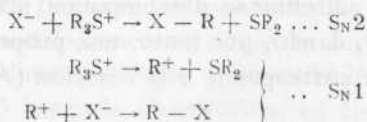


verificándose el cambio de mecanismo entre los radicales etilo e isopropilo.

En la degradación de los compuestos de trimetilsulfonio con diferentes aniones de basicidad decreciente según la serie:



también la curva de velocidades absolutas correspondiente al mecanismo S_N2 desciende al disminuir la basicidad, produciéndose el cambio a mecanismo S_N1 entre el anión fenato y carbonato, permaneciendo constante para todos los restantes. Las ecuaciones para ambos mecanismos, son:



(19) a) HALBAN: Z. Phys. Chem. 67, 129 (1909).

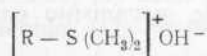
b) ESSEX y GELORMINI: Am. soc. 48, 882 (1926).

c) CORRAN: Trans. Faraday Soc. 23, 605 (1927).

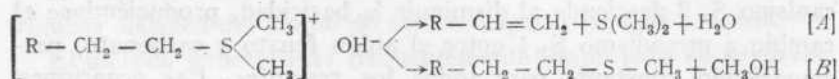
(20) GLEAVE, HUGES, INGOLD: Soc. 1935, 236.

En los casos en que $X = OH$, es decir, los hidróxidos de sulfonio, son frecuentes reacciones secundarias y en vez de formarse los alcoholes se producen etilenos. Tal es el caso en el hidróxido de trietilsulfonio y del dimetil-propil-sulfonio, en los que se produce etileno y propileno.

Esta degradación de los hidróxidos de sulfonio ha sido estudiada bastante extensamente, estableciendo un paralelismo con la degradación de los amonios cuaternarios de Hofmann por calentamiento de sus bases libres (21, a, b, c, d). En el caso de hidróxido de trimetilsulfonio, por Crum Brown y Blaikie, se produce metanol; el de trietilsulfonio, por Alvisi, se produce exclusivamente etileno. Braun, Teuffert y Weissbach hacen constar por primera vez la descomposición simultánea del hidróxido de *n*-decil-dimetil-sulfonio, dando metanol y decileno. Ingold, Jessop, Kuriyan y Mandour realizaron un estudio sistemático de la descomposición térmica de los hidróxidos de alcohol-dimetil-sulfonio



encontrando que, en general, se comportan de forma semejante a los hidróxidos de alcohol-trimetil-amonio, según el esquema de reacciones:



Los hidróxidos de sulfonio se descomponen preferentemente según la reacción (B), dando, por tanto, una proporción mucho menor de etilenos, que corresponde a la reacción (A.).

(21) a) BLAIE: Jr. pr. Chem. 23, 395 (1881)

b) ALVISI: Aang. Chem. 14, 302 (1897).

c) BRAUN, TEUFFERT y WEISSBACH: Ann. 472, 121 (1929).

d) INGOLD, JESSOP, KURIYAN y MANDOUR: Soc. 533 (1933).

Alcoholo	R — S (CH ₃) ₂ OH	R — N (CH ₃) ₄ OH
R	Proporción de olefinas formadas	
CH ₃ — CH ₂	27 por ciento	95 por ciento
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	7,7 » »	84 » »
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	3,8 » »	79 » »
CH ₃ — CH — CH ₂ — CH ₃	1,5 » »	63 » »
CH ₃ — CH — CH ₃	63 » »	casi 100 » »

por tanto, aun cuando cualitativamente son semejantes, cuantitativamente existe una diferencia notable (21, d). Por tanto, la teoría de Ingold de la descomposición de las bases de amonio cuaternario es válida para las bases de sulfonio [*Soc.*, 99 (1927); 3.125 (1928)]. Las diferencias cuantitativas deben residir en las derivadas de la distinta electronegatividad y volúmenes atómicos entre el nitrógeno y el azufre (21, c). La reacción (A) exige la existencia de un hidrógeno lábil (como protón) en posición β con relación al nitrógeno.

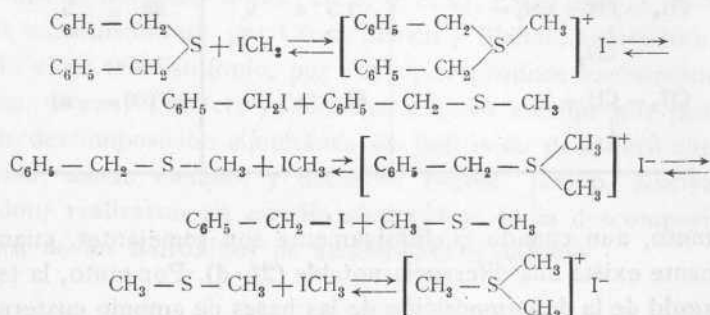
La síntesis de sales de sulfonio presenta ciertas dificultades, ya que la estabilidad de las mismas es muy diferente, según la naturaleza de los radicales carbonados que forman el catión.

En efecto, Scholler (22), al tratar de obtener el ioduro de dibencil-metil-sulfonio por reacción equimolecular de sulfuro de bencilo y ioduro de metilo, encuentra que se forma una mezcla de ioduros de bencil-dimetil-sulfonio y trimetilsulfonio. Ingold y colaboradores (21, d) hacen la observación, en ciertos métodos para la obtención de sales de sulfonio, de que se forman cantidades más o menos grandes de ioduro de trimetilsulfonio. Reacción idéntica

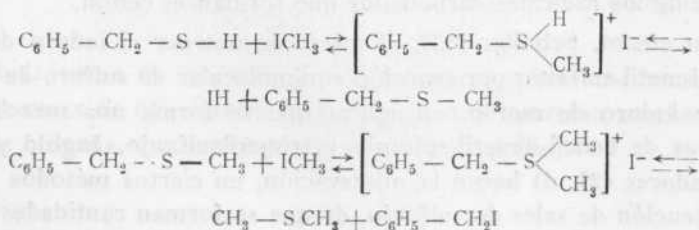
(22) SCHOLLER: B. 7, 1274 (1874).

observan Ray y Levine (23), que hacen notar lo poco que sobre esta reacción se conoce, setenta años después de su descubrimiento. Lewis y Archer (24) se refieren a la reacción anterior en sus trabajos de metilación del bencilmercaptan con ioduro y bromuro de etilo, y que titulan «Acción alcohilante de las sales de sulfonio».

La explicación teórica del mecanismo de las reacciones dadas por Lewis y Archer no la creemos afortunada. En efecto; todas las reacciones descritas se pueden formular uniformemente como degradaciones y síntesis sucesivas de sales de sulfonio, así:



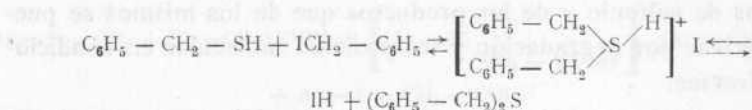
se explica la reacción de Scholler, y puestas en forma de equilibrio se puede explicar satisfactoriamente la de Lewis y Archer, ya que al reaccionar el bencilmercaptan con el ioduro de metilo obtienen sulfuro de bencilo y sólo un 64 por 100 del bencil-metil-sulfuro esperado. La primera reacción del mecanismo que exponemos a continuación se funda en las experiencias de Böhme y Krause (25) sobre la existencia de sales de sulfonio secundarias a bajas temperaturas:



(23) RAY y LEVINE: J. Org. Chem. 2, 267 (1937).

(24) LEWIS y ARCHER: Am. soc. 73, 2192 (1951).

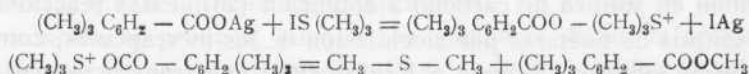
(25) BÖHME y KRAUSE: B. 82, 432 (1949).



La acción alcoholante de las sales de sulfonio queda también explicada con estas reacciones de degradación, pues, como han probado elegantemente Ingold y colaboradores (20), los radicales alcohólicos se escinden del catión sulfonio en forma de cationes.

Las degradaciones anteriores pueden incluso dar una explicación plausible a la reacción de metilación del bencilmercaptan con bromuro de metilo, que justamente estudian Lewis y Archer. En efecto, el empleo de bromuro de metilo da un rendimiento del sulfuro de bencil-metilo del 80 por 100 y evitan la formación de sulfuro de bencilo, lo cual se puede explicar por el mecanismo anterior, ya que la reacción decisiva para la formación del sulfuro de bencilo sería la segunda reacción de formación y degradación de la sal de dimetil-bencilsulfonio; es decir, la segunda metilación, que, como es bien sabido, el bromuro de metilo lo realiza con mucha menor eficacia que el ioduro.

Por lo demás, la metilación del o-cloro-bencilmercaptan se explica satisfactoriamente por el mecanismo de degradación de sales de sulfonio anteriormente expuesto. Finalmente, la metilación del mesitoato de plata con ioduro de trimetilsulfonio, en que parece hacer más hincapié para fundamentar su teoría, es simplemente la degradación del mesitoato de trimetilsulfonio:

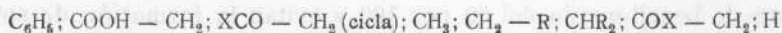


De nuestras investigaciones bibliográficas sobre estas cuestiones resulta que existe una falta de estudio sistemático, tanto de las condiciones de reacción de la síntesis de sales de sulfonio, como de la degradación de las mismas, en relación con la naturaleza de los radicales carbonados del catión sulfonio, como de los aniones correspondientes, que forman parte del alcoholante en un principio y dan el compuesto salino final. Un estudio más profundo permitiría un mejor dominio de las técnicas de preparación de com-

puestos de sulfonio y de los productos que de los mismos se pueden derivar por degradación y trasposición molecular en condiciones diversas.

Los extensos trabajos que sobre este dominio han realizado en los últimos cinco años las escuelas germanas nos han permitido establecer provisionalmente ciertos principios de trabajo de los que a continuación damos cuenta.

En las reacciones de degradación de compuestos de sulfonio ciertos radicales presentan una mayor resistencia a romper el enlace carbono azufre, mientras que otros se separan con facilidad, pudiéndose reemplazar éstos por aquéllos. La serie:

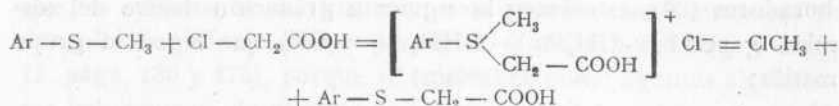


representa una gradación decreciente de estabilidad de dicho enlace, aun cuando con las limitaciones que implica el equilibrio químico que supone toda degradación y, por tanto, dependiente de las concentraciones de las sustancias correspondientes. En algunos casos este equilibrio se desplaza a favor de un radical determinado; por ejemplo, el $\text{XCO} - \text{CH}_2$ (cicla) porque el catión sulfonio formado se estabiliza por tautomería o aromatización.

El enlace $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S}$, como cabe esperar de sus homólogos los éteres fenólicos, no se rompe ni con los agentes desalcoholantes o hidrolizantes más enérgicos y, aún más, ni siquiera con iodhídrico concentrado a 160° , bromhídrico en acético glacial o cloruro de aluminio en sulfuro de carbono a ebullición (26). Estas reacciones y la síntesis de tioéteres por alcoholación de los mercaptanes, como han hecho observar Böhme y Krause (25), que transcurre con la formación de sales de sulfonio secundarias, justifican la posición del H en el último lugar de la serie.

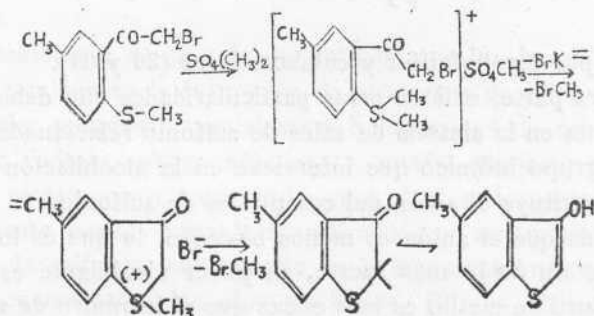
La posición del grupo $\text{COOH} - \text{CH}_2$ se justifica porque el ácido monocloroacético desplaza a todos los demás radicales, e incluso al radical metilo en la reacción:

(26) K. AUWERS y F. ARNDT: B. 42, 537 (1909).



que, según Krollpfeiffer y colaboradores (27), constituye un método sencillo aplicable a la transformación de tioéteres aromático-alifáticos en ácido ariltioglicólicos, y se puede aplicar para la caracterización y determinación de estructura de los mismos.

La posición del grupo $\text{XCO}-\text{CH}_2$ (cicla) a que hemos aludido antes se justifica por la ya clásica síntesis de derivados de tionafeno debida a Auwers y Arndt (28) y Krollpfeiffer y colaboradores (29), cuyo mecanismo de reacción ha explicado recientemente (30):



La eliminación del grupo metilo final se produce por aromatización de la sal de sulfonio cetónica que por tautomería da el núcleo tiofénico, que se produce espontáneamente. En el caso de alcoholes también se produce, aunque con menos facilidad, la aromatización por pérdida de una molécula de agua que origina el enlace doble.

Las reacciones anteriormente citadas de Scholler (22), Ray y Levine (23) y Lewis y Archer (24), junto con la de Ingold y cola-

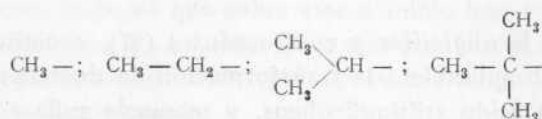
(27) KROLLPFEIFFER y col.: Ann. 566, 139 (1951).

(28) K. AUWERS y ARNDT: B. 42, 541 (1909).

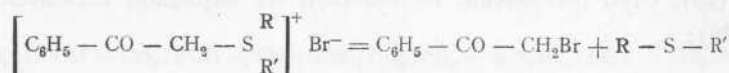
(29) KROLLPFEIFFER y col.: B. 61, 1286 (1928); 66, 739 (1933).

(30) KROLLPFEIFFER y col.: B. 563, 15 (1948).

boradores (20), establecen la siguiente gradación dentro del término general $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}_2$ y $-\text{CR}_3$ que sigue al grupo metilo:



La posición del grupo $\text{XCO}-\text{CH}_2$ resulta del estudio de las degradaciones de sales de dialquifenacil-sulfonio, cuyos bromuros se disocian en dialquiltioéter y bromuro de fenacilo:



estudiada por Krollpfeiffer y colaboradores (30 y 31).

Por otra parte, existen otras particularidades que deben tenerse en cuenta en la síntesis de sales de sulfonio relacionadas con el átomo o grupo atómico que interviene en la alcoholilación y, finalmente, constituye el anión del compuesto de sulfonio.

A medida que el anión es menos básico o, lo que es lo mismo, procede de un ácido más fuerte, su poder alcoholante es mayor. Así, el ioduro de metilo es más eficaz que el bromuro de metilo, y éste que el cloruro, para los tioéteres alifáticos. Sorprendentemente, el ioduro de metilo no produce sales de sulfonio con los tioéteres aromáticos.

Por el contrario, el sulfato de metilo no da sales de sulfonio con los tioéteres alifáticos; pero, en cambio, los produce muy fácilmente con los aromáticos. El descubrimiento de esta reactividad diferencial de los sulfuros alcoholicos y arílicos lo hacen constar por primera vez Auwers y Arndt (32); pero, en realidad, estaba implícitamente establecidas en los trabajos de Kehrmann y colaboradores (33) en 1905, en cuya primera comunicación da cuenta de

(31) KROLLPFEIFFER y col.: B. 83, 9098 (1950).

(32) AUWERS y ARNDT: B. 42, 2713-15 (1909).

(33) KEHRMANN y col.: B. 38, 4197 (1905); 39, 3539 (1906); 45, 2895 (1912).

que los sulfuros aromáticos eran considerados como incapaces de dar sales de sulfonio (Meyer-Jacobson, *Handbuch der Org. Chem.*, II, págs. 130 y 473), porque se empleaban como agentes alcohilantes halogenuros de alcohilo, mientras que él los obtiene muy fácilmente empleando el sulfato de metilo. No obstante, las ideas de Kehrmann sobre sulfuros aromáticos son confusas por la cita que hace de la reacción anómala de Scholler antes citadas y de los productos de reacción.

Los estudios sobre compuestos de azufre de Bost y Schultze (34) constituyen una amplia e interesante aportación sobre la estabilidad de las sales de sulfonio en relación con los aniones que las constituyen. Las sales de sulfonio de ácidos fuertes son las más estables, las menos solubles en disolventes dipolares, generalmente empleados para estas combinaciones, y de punto de fusión más definido.

La semejanza de las sales de sulfonio con las de amonio se manifiesta también en la formación de productos de adición con sales de metales pesados, especialmente halogenuros de cobre, mercurio, cinc, cadmio, manganeso, hierro, estaño, platino y oro.

Los picratos han constituido unos de los derivados más frecuentemente usados para la identificación y aislamiento de compuestos de sulfonio, aun cuando en la literatura antigua aparecen más frecuentemente los cloroplatinatos. En los últimos tiempos se han propuesto como reactivos analíticos de los compuestos de sulfonio los reineckatos, por Böhme y Krause (25), y los cobaltotiocinatos, estos últimos especialmente para sulfonios aromáticos, por Potratz y colaboradores (35).

Debido a la estabilidad de las sales de sulfonio de ácidos fuertes se pueden preparar éstas por la acción del calor sobre mezclas de sulfuros y alcoholes con ácido sulfúrico (36) o por la acción de este ácido sobre una mezcla equimolecular de sulfuro y halogenuro, con desprendimiento del hidrácido correspondiente (37). En

(34) BOST y SCHULTZE: *Am. soc.* 64, 1167 (1942).

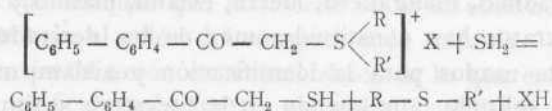
(35) POTRAZT y col.: *Anal. Chem.* 21, 1276 (1949); *Am. soc.* 73, 1905 (1951).

(36) FICHTER y SJOSTEDT: *B.* 43, 3422 (1910).

(37) DE PASCUAL y SÁNCHEZ: *An. F. y Q. (B)*, 50, 71 (1954).

forma semejante se obtienen los percloratos (38 y 37), con rendimientos cuantitativos. Ello es debido, además de a su estabilidad, a su poca solubilidad y fácil cristalización, que aprovecha Krollpfeiffer para aislar más adecuadamente compuestos de sulfonio aromático (39).

Por lo general, las sales de sulfonio de otros ácidos inorgánicos y de los ácidos orgánicos se suelen preparar a partir de los halogenuros de sulfonio y las sales de plata de los correspondientes ácidos. Cuando los ácidos de estas sales son más fuertes que el sulfhídrico, como, por ejemplo, nitratos, sulfatos neutros, benceno-sulfonatos y sulfanilatos, la preparación es más sencilla porque se puede eliminar la sal de plata empleada en exceso pasando una corriente de sulfhídrico, que la precipita. Pero la preparación por el mismo método de acetatos, benzoatos, salicilatos, etc., presenta la dificultad de ser menos estables y, simultáneamente, no se puede separar el exceso de sal de plata con sulfhídrico, porque las descompone en tioéter y mercaptan según la reacción:



En resumen: la estabilidad de las sales de sulfonio es mayor cuando la basicidad del anión es menor; es decir, proceden de un ácido fuerte, y menor a medida que el anión es más básico, por lo que los compuestos de sulfonio menos estables serán los hidróxidos.

La técnica de preparación de sales de sulfonio depende, pues, de muy variados factores. Por lo general, se debe emplear la temperatura más baja, ya que es una reacción exotérmica, y además las sales de sulfonio se degradan por la acción del calor. Naturalmente, la formación de sales de sulfonio requiere una ionización del alcoholante y, por tanto, exige en algunos casos un calentamiento para que la velocidad de reacción sea adecuada; en algunos casos

(38) DE PASCUAL: *AN. F. y Q.* 45, 241 (1949).

(39) KROLLPFEIFFER y col.: *B.* 86, 1050 (1953).

se utilizan catalizadores como cloruro férrico, cloruro de estaño, etcétera, pero en este caso se forman las sales complejas de adición.

En relación con estas condiciones térmicas, se deduce que el mejor medio para realizar estas preparaciones será el de máxima concentración y, por tanto, en lo posible sin disolventes, por disolución recíproca de los dos reactivos o fusión de la mezcla.

Cuando sea necesario el empleo de disolvente, lo mejor será elegir el de carter dipolar más pronunciado, que favorece la ionización del agente alcoholante. En este sentido se recomienda el empleo de nitrometano, por Ingold y colaboradores (21, d); el metanol absoluto, Bost y colaboradores (39, 40), y la acetona (25), Böhme y Krause. Como las sales de sulfonio son solubles en los disolventes dipolares y, en cambio, son poco solubles en los no polares, en todas estas preparaciones se precipitan y cristalizan, las sales de sulfonio formadas, por adición de éter.

Por lo general, se debe partir del sulfuro más pesado posible y emplear el alcoholante de menor peso molecular o el de mayor eficacia. Así, puede resultar más adecuado el empleo del bromuro de fenacilo para obtener una sal de fenacil-dialcohol sulfonio que el alcoholar un sulfuro de fenacil-alcoholo, a pesar de su mayor peso.

Las velocidades de formación de sales de sulfonio varían dentro de límites muy diferentes, pues mientras unas se forman casi instantáneamente y otras al cabo de unos minutos, hay síntesis que requieren días, e incluso semanas; por ejemplo, el ioduro de metil-etil-isobutil sulfonio a partir de metil-etil sulfuro y ioduro de isobutilo, requiere una semana calentando a 70° la disolución en nitrometano (21, d).

Otros métodos de preparación de sales de sulfonio tienen relativamente menos importancia, pero en ciertos casos son indispensables para la obtención de determinados compuestos de sulfonio.

La alcoholación de disulfuros es extremadamente lenta (41), pero se activa considerablemente con catalizadores como ioduro mer-

(40) BOST y col.: *Am. soc.* 62, 1752 (1940).

(41) DAVIES: *B.* 24, 2548 (1891).

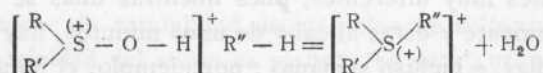
cúrico o cloruro férrico (42), cuyo mecanismo de reacción ha sido estudiado por diversos químicos (43, a y b). El producto final en estas preparaciones son los complejos mercúricos o férricos de las sales de sulfonio.

Más complejas son las reacciones de alcoholación de sulfuros de metales pesados realizadas por Klinger (44), que consigue también alcoholar directamente el azufre (45, a y b).

Los sulfóxidos por su enlace semipolar son compuestos de sulfonio en que el tercer radical es simultáneamente el anión, por lo que tiene un carácter básico, dando con los ácidos fuertes sales de dialcohol-hidróxido sulfonio (45, a, b):



al calentar dichas disoluciones ácidas en presencia de moléculas orgánicas con hidrógenos activos separables en forma de protones, como fenoles, éteres, fenólicos, aminas aromáticas e incluso hidrocarburos aromáticos se produce una condensación, con eliminación de agua formada por el anión oxhidrilo y el protón así:



constituyendo un método para la obtención de sales de sulfonio aromáticos debido a Smiles y colaboradores (46), y ampliado posteriormente por Kehrmann y colaboradores (47).

(42) HILDICHT y SMILES: Soc. 91, 1394 (1907).

(43) a) STEINKOPF y MÜLLER: B. 56, 1926 (1923).

b) HAAS y DOUGHERTY: Am. Soc. 62, 1004 (1940).

(44) KLINGER: B. 15, 881 (1882); Ann. 252, 256 (1889).

(45) a) KLINGER: B. 20, 1880 (1887).

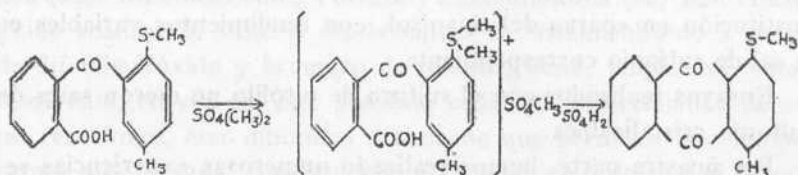
b) MASSON y KIRKLAND: Soc. 55, 135 (1889).

(46) SMILES y col.: Soc. 89, 696 (1906); 93, 759 (1908).

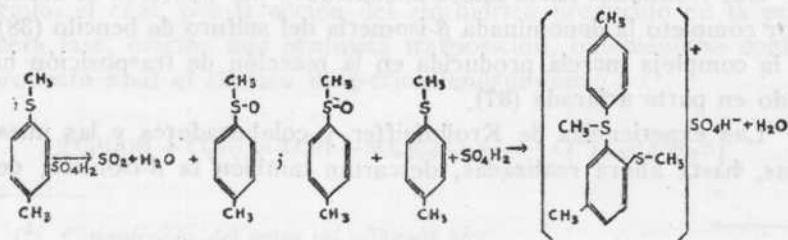
(47) KEHRMANN: B. 51, 474 (1918).

Estos métodos de formación de sales de sulfonio han permitido a Krollpfeiffer aclarar un extraño fenómeno ocurrido en la ciclación del ácido *o*-(2-metilmercapto-5-metil-benzoil)-benzoico, con sulfúrico concentrado en la forma usual. Sorprendentemente se produce un desprendimiento intenso de sulfuroso, que indica una reducción del sulfúrico, y produce la oxidación del azufre del tioéter, originando una mezcla muy compleja, y no se consigue la ciclación deseada.

Esta dificultad la salva ingeniosamente protegiendo la función tioéter por transformación en sal de sulfonio, la cual se cicla fácilmente en la forma deseada (48):



La reacción de oxidación supuesta ha sido comprobada por dicho autor (39), y simultáneamente, empleando una molécula más sencilla, el *p*-tioresolmetiléter ha aclarado el mecanismo de la compleja reacción, que da origen a una sal de sulfonio cuya constitución ha comprobado por síntesis y cuyo mecanismo ha sido establecido correctamente. El sulfúrico concentrado y frío oxida paulatinamente el sulfuro a sulfóxido, desprendiendo sulfuroso, y aquél reacciona con sulfuro intransformado, según una síntesis de Smiles-Kehrmann, dando la sal de sulfonio:



(48) KROLLPFEIFFER y col.: Ann. 566, 142 (1950).

Pollak (49) describe que el sulfúrico concentrado y en frío sulfona al tioanisol, dando el ácido p'-tioanisolsulfónico. Si el sulfúrico concentrado se hace actuar a 0° se produce un desprendimiento de sulfuroso, lo que, en opinión de Krollpfeiffer (39), significa que debe formarse la sal de sulfonio análoga, aun cuando no pudo en un principio aislarla en estado puro, ya que simultáneamente se origina el ácido sulfónico. Posteriormente, como hace constar en una nota de su publicación, ha logrado obtener la sal de sulfonio con un rendimiento satisfactorio (80 %), enfriando más fuertemente y empleando mayor proporción de sulfúrico concentrado.

Reacciones semejantes se producen con diversos productos de sustitución en «para» del tioanisol, con rendimientos variables en la sal de sulfonio correspondiente.

Ensayos realizados con el sulfuro de p-tolilo no dieron sales de sulfonio cristalizables.

Por nuestra parte, hemos realizado numerosas experiencias semejantes con el sulfuro de fenilo, obteniendo siempre un desprendimiento bastante intenso de sulfuroso, pero no hemos logrado cristalizar ni aislar la sal de sulfonio correspondiente.

El estudio de esta reacción nos ha interesado especialmente, por constituir uno de los temas de nuestras investigaciones en este dominio, la denominada β -isomería de sulfuros de O. Hinsberg (50), ampliamente divulgada, incluso en libros (Richter-Anschütz, *Chem. der Kholentoffverbindungen*, 12.ª ed. (1935), tomo II, 2.ª, pág. 241, y Ch. M. Suter, *The Organic Chemistry of sulfur*, 2.ª ed. (1945), página 690).

Los resultados hasta ahora encontrados por nosotros descartan por completo la denominada β -isomería del sulfuro de bencilo (38), y la compleja mezcla producida en la reacción de trasposición ha sido en parte aclarada (37).

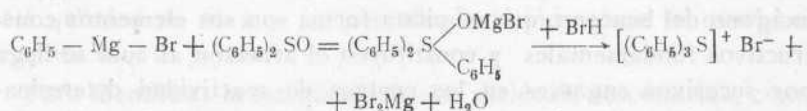
Las experiencias de Krollpfeiffer y colaboradores y las nuestras, hasta ahora realizadas, descartan también la β -isomería del

(49) POLLAK: Mh. Chem. 35, 1445 (1914).

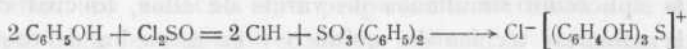
(50) O. HINSBERG B. 62, 127 (1929); 62, 2166 (1929); 64, 250 (1931); 69, 492 (1936); 70, 936 (1937).

sulfuro de fenilo y dan una explicación de la interpretación dada por Hinsberg a la solubilidad del sulfuro de fenilo (β -sulfuro de fenilo) en ácido sulfúrico concentrado, que incluso se produce en proporción algo superior a la equimolecular (*).

Todos los intentos realizados, hasta hace poco, de hacer reaccionar los sulfóxidos con los halogenomagnesianos habían fracasado (51), no obstante lo que se podría esperar de la semejanza entre sulfóxidos y cetonas, pues el enlace semipolar característico de los primeros, incluso en una reacción iónica, haría suponer una mayor reactividad que en las cetonas. Además, se había conseguido reducir sulfonas a sulfóxidos por medio de halogenomagnesianos (52). Recientemente, Potratz y colaboradores (35) han conseguido realizar la síntesis del bromuro de trifenilsulfonio a partir de difenilsulfóxido y bromuro de fenilmagnesio, empleando como disolvente, en vez del éter absoluto ordinario característico de estas reacciones, éter dibutilico o benceno que permiten una temperatura más elevada, consiguiendo un rendimiento de casi el 50 por 100 del teórico, según la reacción:



Finalmente, hacemos mención de la compleja y discutida reacción del cloruro de tionilo con el fenol, que ha sido recientemente explicada por Libermann (53), en ocasión de unos coloquios sobre trasposiciones moleculares. Según dicho autor, el cloruro de tionilo reacciona en frío con el fenol y produce el sulfito neutro de fenilo, el cual, por la acción del clorhídrico producido en la primera fase, origina una profunda trasposición, obteniéndose como producto final el cloruro de *p*-trioxifenilsulfonio:



(*) Comunicación del autor no publicada aún.

(51) SHRINER y STRUCK: Am. soc. 52, 2060 (1930).

(52) GILMAN, SMITH y PARKER: Am. soc. 47, 351 (1925).

(53) LIBERMANN: Bl. (5), 18, 141 (1951).

TRASPOSICIONES MOLECULARES EN LOS COMPUESTOS DE SULFONIO.

El método de trabajo clásico del químico orgánico es comparable, dentro del error que toda comparación implica, al de un artista joyero o a un arquitecto. La obra a realizar debe imaginarla y concebirla para cumplir un fin artístico y práctico, pero su construcción debe proyectarse sujetándose a unos ciertos materiales, enlazados entre sí según determinadas leyes o principios mecánicos que son el fundamento de la estabilidad y solidez de la obra.

Este pie forzado exige del artista y técnico una concepción de las etapas sucesivas de su construcción, que determinan una mayor sencillez y economía de la obra, lo cual sólo se consigue por el conocimiento más profundo y perfecto posible de las propiedades de cada elemento de construcción.

Las ideas arquitectónicas del químico orgánico están orientadas, y también limitadas, por la cruz de metano o el tetraedro, y el exágono del benceno, que en cierta forma son sus elementos constructivos fundamentales y constituyen el armazón al cual se llega por sucesivos engarces en los centros de reactividad determinados por la existencia de átomos o grupos atómicos (funciones). Con la aplicación de muy variadas técnicas se introducen en la molécula nuevos átomos o grupos atómicos, se transforman e incluso se pueden hacer desaparecer una vez que sirvieron para orientar ciertos engarces o introducir nuevos tramos de construcción.

Así, pues, la edificación de una molécula, es decir, su síntesis, requiere un extenso conocimiento de ciertas reglas y principios que rara vez se pueden aplicar exclusivamente, exigiendo en cada caso la aplicación simultánea de varios de ellos, lo cual constituye la compleja técnica del químico y es la piedra de toque en su formación, puesto que, a pesar de los grandes progresos de las teorías de la química orgánica, no se ha llegado a establecer un principio general que dé explicación satisfactoria de la reactividad, estabilidad y propiedades de las sustancias. Por ello el químico tiene que estar siempre con el espíritu alerta, ya que en todo

momento puede hallarse ante fenómenos nuevos, cuyo estudio perseverante le lleva al éxito del descubrimiento y si no al fracaso de lo incomprendido.

Uno de los fenómenos más característicos, que ponen a prueba tanto la paciencia como la técnica de un químico orgánico, son las llamadas trasposiciones moleculares. Para comprenderlo baste suponer que al joyero se le cae al suelo su obra de arte, y con el golpe le aparece otro objeto artístico de mayor belleza e incluso solidez, o, y esto es más difícil imaginárselo, al maestro de obras se le mueven muros y bóvedas y de pronto le aparece una construcción distinta de la proyectada y concebida por el arquitecto, de acuerdo con una técnica comprobada como buena.

Pues tal le ocurre al químico orgánico en los fenómenos llamados trasposiciones moleculares. En la molécula, que ha tratado de obtener según técnicas bien establecidas, cambian de posición átomos o grupos atómicos, originándose una molécula de arquitectura inesperada que se manifiesta en unas propiedades completamente diferentes de las que se buscaban, que es la forma de ver del químico su obra y no por simple visión, como le ocurre al arquitecto y al joyero.

Para identificar la estructura de una molécula desconocida, como es, por lo general, la que resulta de estos fenómenos de trasposición, el químico orgánico va demoliendo sistemáticamente la molécula e identificando los trozos que resultan, como el paleontólogo que va recogiendo los huesos fosilizados. La segunda fase es la de imaginar por ellos las posibles arquitecturas y planear la forma de engarzar los diversos trozos identificados; es decir, las sustancias originadas en la destrucción sistemática. La fase final es realizar la síntesis de las diversas sustancias posibles por métodos clásicos bien comprobados, y sólo cuando por medio de ellos llega a obtener una molécula con propiedades idénticas a la que se propone llegar, solamente entonces, conoce su verdadera estructura.

Muchas veces esta última síntesis exige mucho más trabajo y gasto de productos, por lo que una vez salvada la dificultad que la trasposición originó, ésta constituye un camino más corto y económico para la preparación de cierto tipo de moléculas. Por ello

los químicos han rendido homenaje de recuerdo y gratitud a los investigadores que descubrieron y aclararon las trasposiciones moleculares, asignándoles sus nombres.

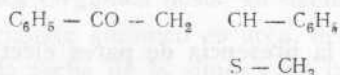
Los fenómenos de trasposición puede decirse que han dado carácter a la Química Orgánica desde su nacimiento, ya que una trasposición, la del cianato amónico en urea, descubierta por Wöhler en 1828, marca la fecha de la síntesis de la primera sustancia orgánica.

La explicación teórica de estas complejas reacciones ha puesto a prueba en todas las épocas a las ideas teóricas. En la actualidad la colaboración de métodos físicos ha permitido aclarar en algunos casos cualitativamente el mecanismo de reacción. Cuantitativamente sólo se ha podido explicar satisfactoriamente la trasposición más sencilla; es decir, el fenómeno de tautomería, que resulta del cambio de posición de un átomo de hidrógeno por emigración de un protón.

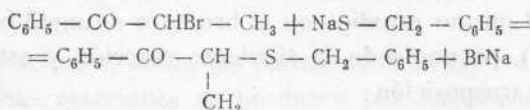
Las ideas actuales, sobre los mecanismos de las trasposiciones, son que dichas reacciones se producen por emigración de radicales (en su sentido moderno, o sea de átomos o grupos atómicos paramagnéticos por tener electrones no apareados) o de iones, y se prescinde cada vez más de los hipotéticos compuestos intermedios anteriormente en boga.

En síntesis, se supone: 1.º, disociación de la molécula en radicales o iones, la cual se verificará más o menos espontáneamente si es exotérmica o débilmente endotérmica; 2.º, electromerización de los radicales o iones que les establezca durante un cierto tiempo (mesomería de radicales o iones); 3.º, reacción o enlace, de los nuevos radicales o iones formados, entre sí; 4.º, estabilización, en su caso, de la nueva molécula formada por electromerización (mesomería) o eliminación de una molécula (agua, hidrácidos, hidrógeno, etc), que desplace el equilibrio de la reacción en una dirección determinada, puesto que en las trasposiciones moleculares se incluyen únicamente reacciones irreversibles, aun cuando se originen productos diversos, quedando, por tanto, fuera de esta designación la mutarrotaación, la racemización, inversión de Walden y la tautomería.

ción no está perfectamente establecida, sobre todo porque uno de los posibles isómeros de trasposición, el que resultaría si hubiese emigrado el radical fenacilo en vez del bencilo, daría también por reducción desulfurante la bencilacetofenona:



La complejidad de la trasposición de esta sal de sulfonio se muestra además en la reacción realizada por Böhme y Krause (25) recientemente. Estos investigadores realizan la trasposición en medio neutro (sin exceso de álcali y en agua) y obtienen un aceite que no pueden cristalizar y del cual obtienen una sulfona cuya constitución determinan perfectamente por síntesis del sulfuro según la reacción:



y oxidación a sulfona de P. F. 128° idéntica a la obtenida por oxidación del producto aceitoso de la trasposición en medio acuoso.

Nuestros estudios sobre esta compleja reacción dan los siguientes resultados: el producto aceitoso obtenido en la reacción de Böhme y Krause se puede fraccionar por destilación en alto vacío, obteniendo hasta unas cinco diversas fracciones; la más volátil da por oxidación la bencil-metil sulfona P. F. 126°; la fracción siguiente da la metil-fenacil sulfona de P. F. 107°, y entre las fracciones menos volátiles se obtiene la sulfona de P. F. 128°, que es la única que aislan Böhme y Krause y que inadvertidamente suponen corresponde al sulfuro de trasposición de Stevens, lo cual es erróneo, ya que tal sulfuro no podría dar por reducción desulfurante la bencilacetofenona, sino propionofenona (*).

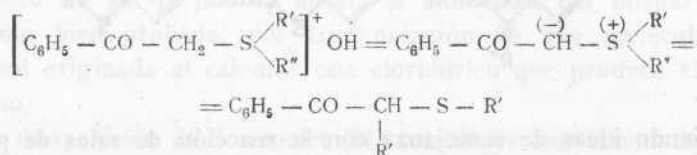
Hemos tratado de obtener por diversos procedimientos la sulfona del sulfuro de trasposición de Stevens, y no lo hemos con-

(*) Comunicación del autor no publicada anteriormente.

seguido, y es curioso que tampoco la hubieran descrito como derivado ni Stevens ni Krollpfeiffer (en la actualidad estudiamos este hecho singular y hemos comprobado que el tal sulfuro es muy inestable frente a los ácidos, descomponiéndose en una mezcla compleja, y ésta es la causa de que no se pueda obtener la sulfona).

Hacemos así constar por primera vez que en la trasposición de esta base de bencil-fenacil-metil sulfonio los productos originados dependen de las condiciones de reacción, además de la escisión en medio fuertemente alcalino y en agua, descrito por Böhme y Krause, en benzoico y hidróxido de dimetil-bencil sulfonio.

Estos autores describen además una serie de trasposiciones de diversos hidróxidos de dialquil y alquil-arilsulfonio que formulan como reacciones iónicas así:



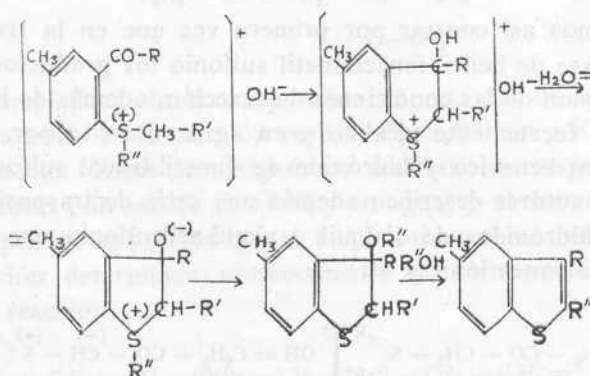
y demuestran por síntesis las estructuras de algunos de ellos.

Resulta, pues, que en trasposiciones de este tipo de compuestos de fenacil sulfonio existe uniformidad en cuanto a la posición α del radical emigrado, en relación con el átomo de azufre, aun cuando no sobre el radical que emigra. La razón teórica de ello la da el mecanismo iónico anteriormente expuesto, de acuerdo con las ideas de Wittig (56), según el cual el metileno en posición α desprende un protón, quedando dicho átomo de carbono con un par de electrones y, por tanto, cargado negativamente (anión) (al compuesto betínico así formado lo denomina Ylid), por lo que dicho átomo de carbono es capaz de fijar los cationes alcohólicos.

La razón de la reactividad de tal grupo metileno es debida tanto al grupo carbonilo inmediato como al grupo sulfonio. En

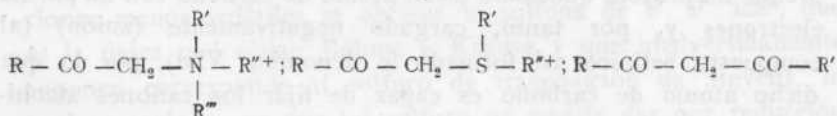
(56) G. WITTIG: *Ann.* 560, 116 (1948); *Ang. Chem.* 63, 15-18 (1951); *ibid.* 62, 367 (1950).

efecto, este último tiene la propiedad de activar el metileno en α , lo cual se pone de manifiesto por reacciones de condensación que sólo se producen en metilenos reactivados, como han realizado Krollpfeiffer y colaboradores (30):



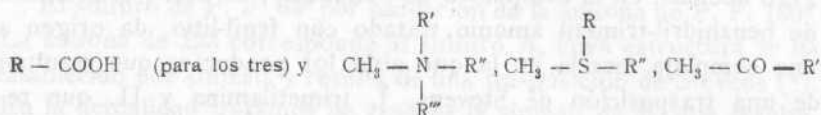
siguiendo ideas de semejanza con la reacción de sales de piridonio con un metileno en posición α y compuestos carbonílicos, que dan reacciones de condensación aldólicas, descubiertas por Kröhnke y colaboradores (57) y, que, por tanto, establecen la identidad entre el grupo sulfonio y amonio cuaternario.

Esta equivalencia entre los grupos amonio cuaternario, sulfonio ternario y carbonilo, desde el punto de vista de la reactividad, se pone de manifiesto por la semejanza de comportamiento de los compuestos de fórmulas generales:



que por la acción de álcalis concentrados experimentan la degradación alcalina y dan:

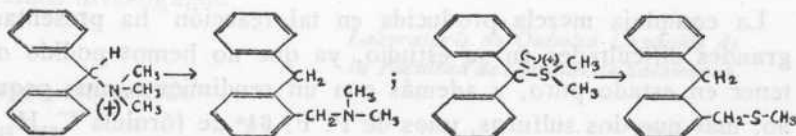
(57) KRÖHNKE y col.: B. 67, 656 (1934).



La degradación alcalina de las sales de piridonio fué descubierta por E. Schmidt y Rompel (58), y estudiada con posterioridad y simultáneamente por Kröhnke y Krollpfeiffer (59 y 60). La de las bases de fenacil-dialcohol sulfonio ha sido estudiada recientemente por Krollpfeiffer y Böhme y Krause (30 y 25).

La penúltima reacción del mecanismo de síntesis de tionaftenos, expuesta anteriormente, constituye también una trasposición en que el radical metilo emigra al átomo de oxígeno, que se encuentra en posición γ con respecto al átomo de azufre. Aun cuando tal producto no se ha podido aislar, la existencia del mismo está bastante bien probada, por la separación de una molécula de metanol originada al calentar con clorhídrico que produce el tionafteno.

La trasposición de Sommelet (61) constituye una más compleja alteración de la arquitectura molecular y la reacción semejante en los compuestos de sulfonio fué descubierta por Hilbert y Pinck (62), y para su comparación las exponemos conjuntamente:



Wittig y colaboradores (58) han establecido para ambas un mecanismo iónico de compuestos betáinicos o iones anfóteros, a los que denomina Ylidos (Ylid), que hemos formulado anteriormente.

(58) SCHMIDT, RÖMPEL: Arch. der Phar. 237, 222 (1890).

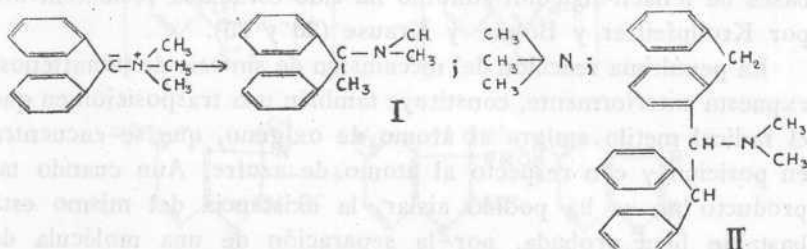
(59) KRÖHNKE y col.: B. 66, 604 (1933); 70, 864 (1937).

(60) KROLLPFEIFFER y col.: B. 66, 739 (1933); 68, 1169 (1935).

(61) SOMMELET: C. r. 205, 56 (1937).

(62) HILBERT y PINCK: Am. soc. 60, 494 (1938).

Pero además, en el compuesto de Sommelet; es decir, el bromuro de benzhidril-trimetil amonio tratado con fenil-litio, da origen a una compleja mezcla en la que aísla los productos que resultan de una trasposición de Stevens, I, trimetilamina y II, que resulta de una trasposición de Sommelet, seguida de una adición del radical benzhidrilo, cuya posición no está establecida con seguridad:

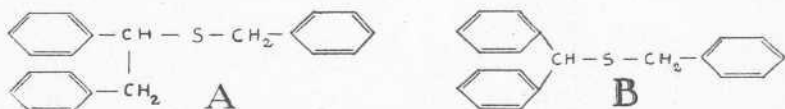


En nuestros trabajos sobre compuestos de tribencilsulfonio, relacionados con los estudios de la β -isomería de Hinsberg (38), nos encontramos también con una compleja reacción de trasposición, que se produce al calentar perclorato de tribencilsulfonio con hidróxido potásico en metanol.

La compleja mezcla producida en tal reacción ha presentado grandes dificultades en su estudio, ya que no hemos podido obtener en estado puro, y además con un rendimiento muy pequeño, más que dos sulfuros, unos de P. F. 64° de fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{S}$, y otro de P. F. 135° y fórmula $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2$. No se ha podido aplicar la destilación en alto vacío, porque se produce pirolisis, originándose grandes cantidades de estilbena y disulfuro de bencilo. La cromatografía sobre óxido de aluminio tampoco nos ha logrado fraccionar la mezcla.

La cristalización fraccionada de las sulfonas nos ha permitido una perfecta separación, obteniendo, principalmente, dos pares de sulfonas isómeras de fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ de P. F. 123 y 160° , respectivamente, y el otro de fórmula $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_4$, de puntos de fusión 250° y 288° , respectivamente.

El sulfuro de P. F. 64° por oxidación da la sulfona de P. F. 160°. La sulfona de 123 corresponde al sulfuro A, cuya estructura se ha establecido por síntesis y resulta de una trasposición de Stevens (*). En la actualidad tratamos de realizar la síntesis de B, que resultaría de una trasposición de Sommelet-Hilbert y Pinck, como posible estructura del sulfuro de P. F. 64°.



En relación con las estructuras posibles de las dos sulfonas de P. F. 250° y 288° y, por tanto, de los correspondientes sulfuros de fórmulas empíricas $C_{28}H_{26}S_2$, suponemos que deben resultar de la fijación de un grupo bencilmercapto $C_7H_7S_7-$ sobre una de las moléculas A o B, o sobre una de ellas en distintas posiciones. Hasta ahora sólo sabemos que el sulfuro de P. F. 135° no es un disulfuro, porque no se reduce a mecaptan, ni es un cetomercaptal, ya que tampoco se hidroliza. Nos encontramos, por tanto, ante una trasposición muy compleja algo semejante a la hallada por Wittig (58) en el compuesto de fórmula II, y que en la actualidad estamos investigando.

*Laboratorio de Química Orgánica de
la Facultad de Ciencias de Salamanca.*

Septiembre de 1954.

(*) Comunicación del autor no publicada anteriormente.



715832107