

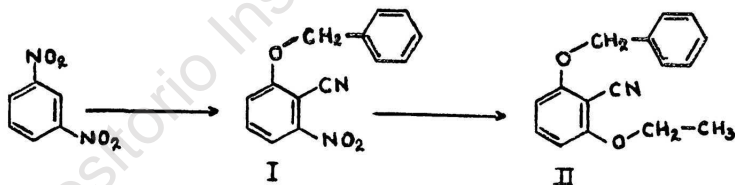
SUSTITUCIONES EN EL m-DINITROBENCENO

E. Cortés y F. Walls

Contribución No. 182 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, octubre 8, 1964.

Cuando se trató de seguir un esquema de reacciones como el descrito anteriormente (1), pero teniendo un radical 2-benciloxi en vez del 2-metoxi, se obtuvo el 2-benciloxi-6-nitrobenzonitrilo I como se esperaba. Al tratar de convertir el radical nitrilo a un α -ceto éster, por condensación con formiato de etilo, se encontró que el producto obtenido era el 2-benciloxi-6-etoxibenzonitrilo II. Se obtuvo este mismo compuesto cuando se trató el compuesto I con etóxido de sodio en etanol.



PARTE EXPERIMENTAL*

2-Benciloxi-6-nitrobenzonitrilo I. Siguiendo el procedimiento descrito (1,2) pero empleando alcohol bencilico, a partir de 84 g de m-dinitrobenzeno se obtuvieron 28.7 g (rendimiento, 22.6%) del compuesto I. P. f. 147-148.5°; λ máx. 4.5, 6.3, 8.7 μ ; rnm, 5.35 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\Phi$); λ máx. 241 (8,100) y 334 μm (2,700).

* Ver nota en la pág. 5.

Anál. Calc. para $C_{14}H_{10}O_3N_2$:	C, 66.13; H, 3.96; O, 18.88; N, 11.02
Encontrado:	C, 66.26; H, 3.90; O, 19.03; N, 11.15

2-Benciloxi-6-etoxibenzonitrilo. a) En un matraz de 250 ml se colocaron 60 ml de benceno anhidro, 20 ml de dimetilformamida anhidra, 2.54 g (0.01 mol) de 2-benciloxi-6-nitrobenzonitrilo, 3.7 g (0.05 mol) de formiato de etilo y 0.72 g de hidruro de sodio. La mezcla se reflujo durante 4 horas; se enfrió, aciduló con HCl al 10% y extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó hasta neutralidad, se evaporó a sequedad y se cromatografió en 100 g de alúmina; en las fracciones (de 50 ml cada una) 3 a 30 (benceno) se obtuvieron 2.4 g (rendimiento, 94%) de 2-benciloxi-6-etoxibenzonitrilo. P. f. 98-100°.

b) Utilizando cantidades semejantes, pero sustituyendo al formiato de etilo y al hidruro de sodio por 50 ml de etanol absoluto en los que se habían disuelto 0.460 g de sodio (0.015 mol) se obtuvieron 1.25 g (rendimiento, 50%) de 2-benciloxi-6-etoxibenzonitrilo; p. f. 99-100°; λ máx. 4.5 y 9 μ ; rnm, 5.1 (O-CH₂- Φ), 4.02 (cuadruplete) (J = 7 cps) (-CH₂-CH₃) y 1.37 ppm (triplete) (J = 7 cps) (-CH₃); λ máx. 246 (9,450) y 300 m μ (7,100).

Anál. Calc. para $C_{16}H_{15}O_2N$:	C, 75.87; H, 5.97; O, 12.63; N, 5.53
Encontrado:	C, 75.73; H, 5.84; O, 13.07; N, 5.39

SUMMARY

2-Benzyloxy-6-nitrobenzotrile (I) was obtained from m-dinitrobenzene. When (I) was treated either with ethyl formiate and sodium hydride, or with sodium ethoxyde, 2-benzyloxy-6-ethoxybenzotrile (II) was obtained.

BIBLIOGRAFIA

1. E. Cortés y F. Walls. Este Boletín, XVI, (1964).
2. A. Russell, W. G. Tebbens. *Organic Syntheses* 22, 35 (1942).