

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE
HEXAMETOXI-COMPUESTOS. DERIVADOS DE LA
2,4,5,2',4',5'-HEXAMETOXI-HIDROBENZOINA
Y DE LA 1,3-BIS(2,4,5-TRIMETOXIFENIL)-
-PROPANODIONA-1,2"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

PRESENTA

MARIA TERESA CUEVAS DIAZ

MEXICO, D. F..

1973

2243



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

	Presidente Prof.:	FRANCISCO SANCHEZ-VIESCA
Jurado asignado	Vocal	" MA. DEL CARMEN RIVERA MUÑOZ
originalmente	Secretario	" GRACIELA CHAVEZ BELTRAN
según el tema	1er. Suplente	" EDUARDO DIAZ TORRES
	2do. Suplente	" VICTOR M. CORONADO BRAVO

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios Superiores
de la Facultad de Química,
U. N. A. M.

Sustentante:


MARIA TERESA CUEVAS DIAZ

Asesor del tema:


DR. FRANCISCO SANCHEZ-VIESCA

ESTE TRABAJO SE DESARROLLO EN LA
FACULTAD DE QUIMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
BAJO LA DIRECCION DEL
DR. FRANCISCO SANCHEZ-VIESCA

I N D I C E .

- I.- Introducción.
- II.- Discusión teórica.
- III.- Esquema.
- IV.- Parte experimental.
- V.- Espectrogramas.
- VI.- Conclusiones.
- VII.- Bibliografía.

I.- I N T R O D U C C I O N

En el área de la investigación química, en el campo de la Química Orgánica Aromática, el grupo de los compuestos polimetoxilados ha tenido y tiene actualmente un continuado interés debido a que muchos productos naturales pertenecen a este tipo de sustancias y, además, a que la síntesis de muchos de ellos plantea dificultades especiales.

Dentro del grupo de los compuestos aromáticos polimetoxilados, se ha encontrado (investigaciones realizadas en este laboratorio) que los derivados bencénicos que contienen dos (o tres) grupos metoxilo en posiciones orto y para a otro grupo funcional, presentan propiedades químicas muy diferentes a las observadas en los dimetoxi compuestos en los que un metoxilo se encuentra insertado en posición meta. Esta diferencia de comportamiento químico es mayor, como cabe suponer, cuando la comparación se hace con los monometoxi-derivados. Es decir, la química de los compuestos polimetoxilados plantea no sólo problemas de condiciones experimentales, tales como marcadas diferencias en solubilidad, velocidad y temperatura de reacción, etc., sino que los efectos de resonancia, así como los estéricos, no sólo varían la energía de activación de las reacciones, los potenciales de oxidación-reducción de los compuestos y la reactividad en general, sino que impiden que se lleven a cabo reacciones que se efectúan normalmente en derivados metoxilados más sencillos. Esto último crea problemas teóricos ya que, al invalidar el uso de reacciones muy útiles en síntesis orgánica, dificulta seriamente la preparación de compuestos polimetoxilados más complejos.

En el presente estudio se describe la preparación de hexameto-

xi-compuestos, derivados de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-hidrobenzoí
na y de la 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiona-1,2.

II.- D I S C U S I O N T E O R I C A .

La preparación de compuestos cuya estructura química se deriva de la del 1,2-difenil-etano se lleva a cabo, generalmente, mediante la condensación benzoínica: la dimerización de un aldehído aromático, catalizada por un cianuro alcalino, conducente a la formación de una benzoína (alfa-cetol), con o sin sustituyentes en los anillos aromáticos. A partir de una benzoína se pueden obtener los demás compuestos cuyos átomos de carbono alifáticos difieren en el grado de oxidación o de reducción (bencilo, *d*-, *l*- y meso-hidrobenzoína, *cis*- y *trans*-dihidroxi-estilbeno, desoxibenzoína, *d*- y *l*- fenil-bencil-carbinol, dibencilo, *cis*- y *trans*-estilbeno y tolano o difenil-acetileno).

Es de hacer notar el hecho de que diferentes sustituyentes en el anillo aromático impiden la condensación benzoínica de los respectivos aldehídos. En el caso de los metoxibenzaldehídos, la condensación benzoínica puede o no llevarse a cabo, dependiendo del número y de las posiciones de los substituyentes. Como se indicó en la Introducción, los derivados bencénicos que contienen dos grupos metoxilo en posiciones orto y para a otro grupo funcional presentan propiedades químicas especiales. Así, el asaraldehído (I) no forma la correspondiente hexametoxi-benzoína y, por lo tanto, esta sustancia y los compuestos derivables de la misma han de ser preparados siguiendo otras rutas sintéticas.

En los casos en los que la condensación benzoínica no se efectúa, se puede obtener, siguiendo diferentes vías, alguno de los compuestos relacionados, *verbi gratia*, la desoxibenzoína correspondiente. Estas desoxibenzoínas se pueden preparar mediante la reacción de Friedel y Crafts o empleando la síntesis de Hoesch.

En un estudio reciente (1) se describió la síntesis del ácido 2,4,5-trimetoxifenil-acético y del 2,4,5-trimetoxifenil-acetonitrilo, precursores inmediatos de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-desoxibenzoína. La preparación de los compuestos anteriores requiere una serie de reacciones, lo cual dificulta la síntesis desde el punto de vista experimental. En el presente estudio se efectuó la preparación de compuestos derivados de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-hidrobenczoína, II, así como de la 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiona-1,2 (VII).

Con anterioridad (2) se describió la preparación, en este laboratorio, del compuesto II (hidroasaroína), mediante reducción electrolítica del asaraldehído en medio alcalino, utilizando como ánodo y cátodo electrodos de platino y de cobre, respectivamente. En la presente investigación se describe el empleo de electrodos de plomo, con el cual se obtiene un rendimiento mayor. Cf. (3). La hidroasaroína es muy sensible al medio ácido, aislándose en un experimento otro compuesto, el cual se identificó como bis(2,4,5-trimetoxifenil)-acetaldehído, III. Este aldehído, resultante de la transposición pinacólica del glicol II, absorbe en el infrarrojo en 1720 cm^{-1} (aldehído alifático). En su espectro de rnm, el grupo formilo origina una señal en 9.83 ppm, ligeramente desdoblada ($J=1\text{ cps}$) debido a la interacción con el grupo metino, el cual produce una señal en 5.16 ppm. Los protones aromáticos, aislados, dan lugar a 2 señales sencillas casi coincidentes (6.61 y 6.63 ppm). Debido a la simetría de la molécula, sólo aparecen 3 líneas provenientes de los 6 grupos metoxilo (en 3.73, 3.80 y 3.90 ppm). El aldehído es enolizable, lo cual se comprobó al dar positiva la reacción con $\text{FeCl}_3\text{-K}_3\text{Fe(CN)}_6$ (color azul). Del aldehído se preparó la

oxima IV, observándose en el infrarrojo la desaparición de la banda de carbonilo. El espectro de rnm presenta dobletes ($J=6$ cps) en 5.43 y 7.85 ppm (hidrógenos alifáticos) y señales sencillas en 6.55 y 6.73 ppm (hidrógenos aromáticos). Los metoxilos originan picos en 3.76 y 3.86 ppm, el primero de intensidad doble con respecto al segundo.

El 2,2-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol, V, se preparó por reducción con borohidruro de sodio del aldehído III. En el ir la banda de oxhidrilo se encuentra en 3455 cm^{-1} (observándose la completa desaparición de la banda de carbonilo aldehídico). En su espectro de rnm aparecen un doblete en 4.06 ppm (metileno), un triplete en 4.83 ppm (metino), ambos con $J=7$ cps, y señales sencillas en 3.75 y 3.83 ppm (metoxilos) y en 6.51 y 6.80 ppm (hidrógenos aromáticos meta y orto). El acetato respectivo, VI, absorbe en 1730 cm^{-1} (éster) y en su espectro de rnm se observa una señal en 1.95 ppm ($\text{CH}_3\text{-CO-}$). Los hidrógenos alifáticos originan un multiplete alrededor de 4.63 ppm. Las señales provenientes de los metoxilos y de los hidrógenos aromáticos prácticamente no sufren desplazamiento.

A partir de la dicetona VII se preparó el diol X con el objeto de ver si se llevaba a cabo la transposición pinacólica, ya que ésta se había efectuado con el glicol II.

La 2,4,5-trimetoxifenil-2,4,5-trimetoxibencil-dicetona, VII, ha sido preparada recientemente (4) por isomerización del epóxido de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-chalcona. En el presente estudio se preparó la dicetona VII en medio alcalino, en condiciones menos drásticas, obteniendo un rendimiento mayor. (Es de hacer notar que en los experimentos anteriores se intentaba la transposición de la dicetona para dar un α -hidroxi-ácido).

Por reducción de VII con cinc y KOH se obtuvo la monocetona

VIII. ν máx 1665 cm^{-1} . En su espectro de rnm se observa una señal múltiple alrededor de 3.1 ppm, proveniente de los 2 metilenos, y señales sencillas en 6.52 y 6.53 ppm (hidrógenos meta) y en 6.78 y 7.43 ppm (hidrógenos orto al metileno y al carbonilo, respectivamente). Aparecen también señales en 3.80, 3.82, 3.86 y 3.93 ppm, debidas a los 6 metoxilos. Esta reducción es interesante tanto por ser selectiva como por reducir el carbonilo hasta metileno (la benzofenona se reduce al alcohol en estas condiciones). Se efectuó la reducción, en las mismas condiciones (Zn y KOH), del epóxido de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-chalcona, obteniéndose la cetona anterior, VIII, lo cual parece indicar que la isomerización del epóxido a la dicetona es previa a la reducción.

El 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanol-1, IX, se obtuvo al reducir la cetona anterior, VIII, con NaBH_4 . En el ir, la banda de oxhidrilo se localiza en 3530 cm^{-1} . El espectro de rnm acusa un cuádruplete en 2.06 y tripletes en 2.78 y 4.95 ppm, correspondientes al metileno unido al metino, al metileno unido al arilo, y al grupo metino, respectivamente. Los hidrógenos aromáticos originan señales simples en 6.58 (2 H meta), 6.80 (H orto al metileno) y 7.03 ppm (H orto al metino). Se observan señales correspondientes a los metoxilos en 3.85, 3.88, 3.90 y 3.93 ppm.

El 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiol-1,2, X, se obtuvo por hidrogenación catalítica (PtO_2) de la dicetona VII. Compárese (5). Su espectro infrarrojo presenta una banda ancha, terminada en punta, en 3485 cm^{-1} , y se observa la completa desaparición de las bandas de carbonilo. El diacetato correspondiente, XI, ν máx 1750 cm^{-1} , muestra en su espectro de rnm 2 señales debidas a los grupos acetilo (en 1.86 y 2.08 ppm), lo cual pone de manifiesto la inter-

acción de un metilo con uno de los 2 grupos arilo.

EL tratamiento del diol X en medio ácido no dió el 2,3-bis-(2,4,5-trimetoxifenil)-propionaldehído, XII, ya que el compuesto obtenido, aun cuando tiene absorción infrarroja en 1730 cm^{-1} , no presenta en su espectro de rnm la señal característica del grupo formilo. Al producto se le asignó la estructura XIII, 1,3-bis-(2,4,5-trimetoxifenil)-propanona-2, en base a que este espectro muestra en 3.65 ppm una señal sencilla equivalente a 4 hidrógenos (2 CH_2). Se comprobó que la molécula es simétrica ya que sólo se observan tres señales provenientes de los 6 metoxilos (en 3.76, 3.80 y 3.87 ppm) y 2 señales sencillas (en 6.55 y 6.65 ppm) correspondientes a los 4 hidrógenos aromáticos localizados en las posiciones meta y orto. Por lo tanto, con el 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiol-1,2 no ocurre la transposición pinacólica, sino una deshidratación, formándose como intermediario el enol de la cetona XIII. El paso inicial es la formación del ión carbonio bencílico, no habiendo migración del 2,4,5-trimetoxibencil-carbanión.

De la hidroasarofina, II, se preparó el diacetato, XIV. ν máx 1740 cm^{-1} . La molécula, simétrica, origina en el espectro de rnm señales sencillas en 2.03 ($2\text{ CH}_3\text{CO}$), en 3.48, 3.58 y 3.71 (6 metoxilos), en 6.20 (CH-CH) y en 6.33 y 6.40 ppm (hidrógenos aromáticos). Es de hacer notar el corrimiento hacia campo más alto (blindaje positivo) que se observa en 2 de las señales provenientes de los metoxilos.

EL 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-bencilo, XV, se preparó por oxidación de la hidroasarofina con acetato cúprico en ácido acético. Compárese (6). Esta dicetona absorbe en el infrarrojo en 1650 cm^{-1} . Esta molécula, simétrica, origina en su espectro de rnm 3 señales agudas, de fuerte intensidad, en 3.58, 3.91 y 3.95 ppm (metoxilos).

La señal desplazada hacia campo más alto revela la interacción existente de 2 de los metoxilos (Los de las posiciones orto) con los grupos carbonilo. Los 4 hidrógenos aromáticos originan señales en 6.53 y 7.55 ppm. Este hexametoxi-bencilo es de color marfil, en contraste con el intenso color amarillo presentado por el 2,5,2',5'-tetrametoxi-bencilo (7). Esto se debe a que en el hexametoxi-compuesto, el impedimento estérico hace que se pierda, en parte, la conjugación. No se describió (7) el espectro de rnm del tetrametoxi-bencilo, desconociéndose por lo tanto si existe o no desplazamiento en las señales provenientes de los metoxilos, como en el hexametoxi-derivado.

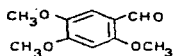
La reducción del 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-bencilo con estaño y HCl en presencia de CuSO_4 , dió la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-desoxibenzoína, XVI. Cf. (7 y 8). Este compuesto se preparó también, más fácilmente y con mejor rendimiento, por reducción del hexametoxi-bencilo con cinc y AcOH, a diferencia del 2,5,2',5'-tetrametoxi-bencilo, el cual da una mezcla de 2,5,2',5'-tetrametoxi-estilbeno y de 1,2-bis(2,5-dimetoxifenil)-etileno. La desoxiveratroína (3,4,3',4'-tetrametoxi-desoxibenzoína) ha sido preparada por este método (9). La cetona XVI absorbe en el ir en 1665 cm^{-1} . Su espectro de rnm muestra 6 picos correspondientes a los 6 grupos metoxilo existentes en la molécula (en 3.75, 3.80, 3.85, 3.86, 3.91 y 3.93 ppm). La señal debida al metileno aparece en 4.21 ppm, en tanto que los protones aromáticos dan lugar a 4 señales, en 6.53, 6.56, 6.73 y 7.45 ppm.

Habiéndose preparado recientemente la 2,5,2',5'-tetrametoxi-desoxibenzoína (4), se efectuó la reducción de este compuesto con NaBH_4 . Esta reacción tenía el interés tanto de obtener el alcohol XVII, que no había sido preparado, como de servir de guía en la obtención del alcohol XIX. El 1,2-bis(2,5-dimetoxifenil)-etanol, XVII, presenta en el infrarrojo bandas en 3435 , 3500 y 3530 cm^{-1} , siendo

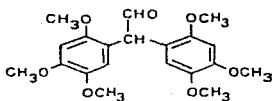
la segunda la más intensa. En su espectro de rnmn se observan 4 señales provenientes de los 4 grupos metoxilo (en 3.70, 3.73, 3.78 y 3.80 ppm). Los hidrógenos aromáticos originan una señal múltiple al rededor de 6.8 ppm (integración 6 H). En 5.18 ppm se localiza un triplete debido al grupo CH ($J=6.5$ cps) y alrededor de 3.1 ppm aparece una señal que integra para 3 H (CH_2 y OH). El acetato correspondiente, XVIII, tiene absorción infrarroja en 1740 cm^{-1} .

El 1,2-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol, XIX, ν máx 3500 cm^{-1} , se obtuvo por reducción con NaBH_4 de la desoxibenzofina XVI. El compuesto es poco estable, deshidratándose con facilidad para formar el 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-estilbeno, XX. El espectro infrarrojo de éste último carece de absorción en las regiones de oxhidrilo y carbonilo, observándose una banda en 975 cm^{-1} (C:C, trans-estilbeno, 10). El pf de este compuesto coincide con el descrito recientemente (11), al prepararlo por pirólisis de la aldazina del 2,4,5-trimetoxibenzaldehído (experimento que no ha sido posible duplicar).

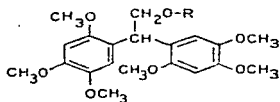
III.- ESQUEMA .



I

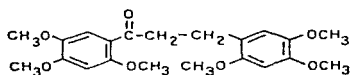


III

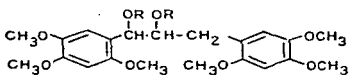


V, R=H

VI, R=CH₃CO

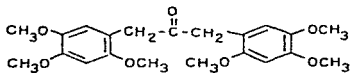


VIII

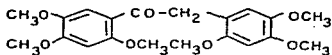


X, R=H

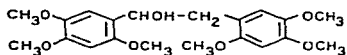
XI, R=CH₃CO



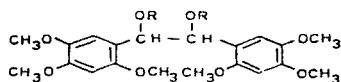
XIII



XVI

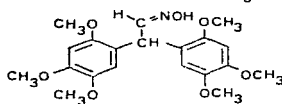


XIX

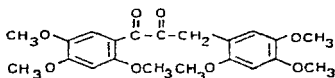


II, R=H

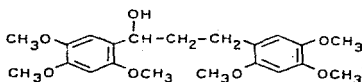
XIV, R=CH₃CO



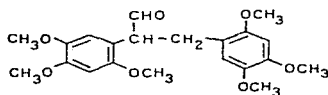
IV



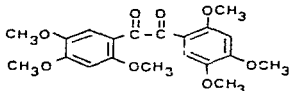
VII



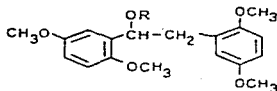
IX



XII

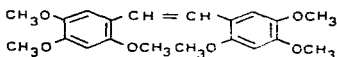


XV



XVII, R=H

XVIII, R=CH₃CO



XX

IV.- P A R T E E X P E R I M E N T A L .

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 de doble haz, en pastilla de KBr. Los espectros de resonancia magnética nuclear se determinaron en un espectrómetro Varian A-60, en CDCl_3 , utilizando tetrametil-silano como referencia interna.

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-hidobenzoína. (Hidrecasaroína). (II).-

El aparato utilizado en la reducción electrolítica consta de 1 vaso de precipitados de 3 l que contiene una solución de 24 g de asaraldehído disueltos en 480 ml de etanol, a la que se agregan 240 ml de solución acuosa de NaOH al 12%. En la solución resultante se sumerge el cátodo, lámina de plomo enrollada en forma tubular, de diámetro casi igual al del vaso. Dentro se coloca un vaso poroso (arcilla blanca) de un litro de capacidad que contiene el ánodo, tubo de plomo de 4.5 cm de diámetro, y solución acuosa de NaOH al 4%, hasta igualar el nivel de la solución exterior. Los electrodos se conectaron a un aparato rectificador de corriente. Se pasó una intensidad de 7.2 A (amperímetro de 0-10 A) controlando con un transformador variable. Al pasar la corriente hay calentamiento, manteniéndose la reacción a temperatura ambiente mediante un baño de hielo-agua. Si el nivel del vaso poroso baja, se agrega un poco de agua, controlándose así la temperatura y el amperaje (si hay concentración baja éste). La reacción se sigue mediante micro-cromatoplasmas, eluyendo con una mezcla hexano-acetato de etilo (1:1) y revelando con vapores de yodo, o mejor aún, con luz uv. La reacción se da por terminada (~4 h) cuando no aparece aldehído (R_f mayor) en la placa (uv). La mezcla de reacción se dejó por la noche en un refrigerador. Se

formó sólido, el cual se filtró y lavó con agua. El filtrado se concentró en un rotavapor, calentando ligeramente. Se separa un aceite espeso el cual solidifica al enfriar. Se suspende en agua y se induce la cristalización con una varilla de vidrio. El sólido se juntó con el formado durante la noche y se recristalizó de etanol, obteniéndose 10 g con pf 165-6°. De las aguas madres se aislaron 2 g con amplio rango de fusión, que se dejaron para posterior purificación.

ν máx (KBr) 3600 cm^{-1} . Rmn (δ) 3.03 (2 OH) y 5.18 ppm (CH-CH).

Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-acetaldehído. (III).- En un experimento similar al anterior, se neutralizó la mezcla de reacción con HCl, quedando el pH ligeramente ácido. Se concentró en rotavapor, separándose un sólido blanco con pf 120-50°. Se recristalizó disolviendo con etanol hirviendo y dejando enfriar a temperatura ambiente, cristalizando hidroasarofina (pf 165-6°). Las aguas madres se enfriaron en hielo, obteniéndose el aldehído de transposición (pf 121-3°). Por concentración del filtrado se obtuvo sólido adicional, con pf 118-20°. La relación hidroasarofina-aldehído fué de 3 a 1, en peso.

A una solución etanólica del aldehído se le agregaron soluciones acuosas de FeCl_3 y de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, obteniéndose coloración azul (reacción positiva para enoles y criptofenoles). ν máx (KBr) 1720 cm^{-1} . Rmn (δ) 9.83 ppm (CHO).

Oxima del bis(2,4,5-trimetoxifenil)-acetaldehído. (IV).- En un matraz redondo de 5 ml (Micro-Quickfit) se colocaron 200 mg del aldehído anterior, disueltos en 2 ml de etanol caliente, 150 mg de clorhidrato de hidroxilamina (la mezcla toma color azul oscuro) y una solución de 300 mg de AcONa anh. en 0.6 ml de agua (el color va a naranja). Se calentó a reflujo durante 1 h, se concentró a la mitad y se enfrió en hielo, obteniéndose un sólido de color rosa con pf 155-70°. Recristalizado de metanol fundió a 177-9° (hojuelas

blancas nacaradas). Después de una segunda recristalización se obtuvieron 140 mg con pf 178-9°. Rmn (δ) dobletes en 6.43 y 7.85 ppm (H alifáticos).

2,2-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol. (V).- En un matraz redondo de 25 ml se suspendieron 300 mg del aldehído III en 1.2 ml de metanol, y se agregaron, con agitación y en pequeñas porciones, 15 mg de NaBH₄. El producto se disolvió por completo. Terminada la adición, se agregaron 15 ml de éter, se lavó con solución salina saturada (3 X 4 ml), se secó con Na₂SO₄ anh. y se concentró. Se obtuvieron 200 mg de prismas planos, cuadrados, con pf 125-7°. Se observó abatimiento del pf al mezclarlo con el aldehído original. ν máx (KBr) 3455 cm⁻¹. Rmn (δ) 4.06, doblete (CH₂) y 4.83 ppm, triplete (CH).

Acetato del 2,2-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol. (VI).- En un matraz Erlenmeyer de 10 ml se colocaron 150 mg del alcohol anterior, 0.2 ml de Ac₂O y 0.2 ml de piridina, se tapó el matraz y se calentó a 100° (baño de silicón) durante 2 h. Se enfrió a temp. ambiente, se agregaron 5 ml de agua helada y se enfrió en hielo. Se indujo la cristalización con una espátula, obteniéndose 157 mg con pf 89-90° (prismas blancos). ν máx (KBr) 1730 cm⁻¹. Rmn (δ) 1.95 ppm (CH₃CO).

2,4,5-Trimetoxifenil-2,4,5-trimetoxibencil-dicetona. (VII).-

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiona-1,2. - 5 g del epóxido de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxichalcona (3), se disolvieron en 100 ml de etanol caliente (puede quedar un residuo insoluble de NaCl), se agregaron 5 ml de solución de NaOH al 15% y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 45 min. La solución rojo-naranja se aciduló con HCl dil. (1 HCl-3 H₂O) virando a amarillo-verdoso, cristalizando la dicetona, amarilla. Se filtró el sólido, se suspendió en agua y se dejó secar durante un día. Se obtuvieron 3.27 g de dicetona con pf 138-9°. Da color violeta con H₂SO₄ conc. ν máx (KBr)

1640 y 1705 cm^{-1} . Rmn (δ) 4.03 ppm (CH_2).

En otros experimentos en los cuales se calentó durante 30 min y 1 h, respectivamente, los rendimientos obtenidos fueron menores.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanona-1. (VIII).-

a).- 500 mg de la dicetona anterior se disolvieron en 6 ml de etanol caliente, se agregaron 650 mg de polvo de cinc y 650 mg de KOH. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h. Se filtró en caliente y al enfriar cristalizó un sólido que se filtró, se suspendió en agua y volvió a filtrar. Cristalizó de metanol en forma de rosetas de prismas incoloros con pf 135-6°. Rendimiento, 320 mg. Hay abatimiento del pf al mezclarlo con la dicetona original. Da color rojo-naranja con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 1665 cm^{-1} . Rmn (δ) multiplete \sim 3.1 ppm (2 CH_2).

b).- 0.5 g del epóxido de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-chalcona se disolvieron en 11 ml de etanol caliente y se agregaron 650 mg de polvo de cinc y 650 mg de KOH. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h. Al añadir el cinc la mezcla tomó color amarillo verdoso y al agregar el KOH pasó a naranja. Se fué decolorando hasta llegar a verde y luego a amarillo verdoso. Se filtró en caliente para eliminar el cinc sobrante, se concentró y enfrió, cristalizando prismas aciculares con pf 133-5°. Se recrystalizó de metanol, obteniéndose 220 mg de prismas blancos con pf 136-7°. No hay abatimiento del pf al mezclarlo con el producto del experimento anterior.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanol-1. (IX).- A una suspensión de 250 mg de la monocetona anterior en 0.75 ml de metanol, se agregaron, en 4 porciones, 140 mg de NaBH_4 , manteniendo la mezcla de reacción a reflujo durante 2 h. Se diluyó con 19 ml de éter y se lavó con solución salina (5.2 g NaCl -18 ml H_2O). Se concentró el éter, sin observar cristalización. Se substituyó por benceno y agregó

hexano, separándose un aceite blanquecino, espeso, el cual solidificó por reposo. Se filtraron 153 mg de microcristales blancos con pf 80-1°. ν máx (KBr) 3530 cm^{-1} . Rmn (δ) 2.06, cuádruple (CH_2 , C-2); 2.78, triple (CH_2 , C-3) y 4.95 ppm, triple (CH).

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiol-1,2. (X).- 450 mg de la dicetona VII, parcialmente disueltos en 60 ml de EtOH, se hidrogenaron durante 21 h empleando 50 mg de PtO_2 (previamente hidrogenado). Se filtró el catalizador y se concentró en rotavapor, formándose un aceite fluido que al agregarle éter cristalizó, obteniéndose 420 mg de microcristales blancos con pf 118-9°. ν máx (KBr) 3485 cm^{-1} .

Diacetato del 1,3-bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiol-1,2. (XI).- Una mezcla del diol X, 200 mg, 0.5 ml de Ac_2O y 0.5 ml de piridina, se calentó a 100° durante 1.5 h. Se enfrió y se agregaron 10 ml de agua, separándose un aceite, el cual cristalizó después de 2 días de reposo. Se obtuvieron 175 mg de un sólido beige con pf 99-104°. Por recristalización de metanol-agua se obtuvieron 135 mg de microcristales blancos con pf 105-7°. ν máx (KBr) 1750 cm^{-1} . Rmn (δ) 1.86 y 2.08 ppm (2 CH_3CO).

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanona-2. (XIII).- 0.3 g del diol X, 9 ml de etanol y 0.3 ml de HCl dil. (1 HCl conc.-2 H_2O) se calentaron a reflujo durante 2:15 h. Se enfrió a temperatura ambiente, se agregó Na_2CO_3 , cristalizando el producto de reacción. Se enfrió en hielo y filtró, pf 113-4°. Se recristalizó de cloroformo-metanol, obteniéndose 110 mg de hojuelas blancas con pf 115-6°. ν máx (KBr) 1730 cm^{-1} . Rmn (δ) 3.65 ppm (2 CH_2).

Diacetato de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-hidrobencofina. (XIV).- 200 mg de hidroasarofina (II), 0.5 ml de Ac_2O y 0.5 ml de piridina (matraz tapado) se calentaron a 100° durante 2 h. Se enfrió a tem-

peratura ambiente y se agregaron 10 ml de agua. Se filtró y recristalizó de etanol, obteniéndose 180 mg de pequeños prismas blancos con pf 157-9°. De las aguas madres se obtuvieron 20 mg con pf 136-8°. ν máx (KBr) 1740 cm^{-1} . Rmn (δ) 2.03 (2 CH_3CO) y 6.20 ppm (CH-CH).

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-bencilo. (XV). - 5 g de hidroasaroína, (II), 7.5 g de acetato cúprico monohidratado, 100 ml de AcOH y 20 ml de agua se calentaron a reflujo durante 7 h. Se forma un sólido rojo (Cu_2O), el cual se filtró en caliente. El filtrado se diluyó con 200 ml de agua y se neutralizó con 50 g de KOH. Se enfrió y filtró, obteniéndose 4.1 g con pf 228-32° (ablanda antes). Por recristalización de cloroformo-etanol, se filtraron 3.7 g con pf 237-8°. Descrito (12), 232° (no fué posible obtener el compuesto siguiendo la técnica descrita en esta referencia). ν máx (KBr) 1650 cm^{-1} . Rmn (δ) 3.58 ppm (OCH_3).

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-desoxibenzofna. (XVI). -

a). - En un matraz redondo de 25 ml se colocaron 400 mg de 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-bencilo, 800 mg de estaño (granalla), 0.1 ml de solución saturada de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 12 ml de etanol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y a la suspensión se le agregó, gota a gota, en el transcurso de 4 h, una solución de 4 ml de HCl conc. y 0.3 ml de solución saturada de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Terminado el tiempo de reflujo se destilaron 10 ml de disolvente y se agregaron 10 ml de agua. Se filtró el sólido formado (275 mg), pf 128-30°. Recristalizado de metanol fundió a 129-31°. ν máx (KBr) 1665 cm^{-1} . Rmn (δ) 4.21 ppm (CH_2).

b). - Una mezcla de 1 g de 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-bencilo, 20 ml de metanol, 7 ml de AcOH y 3 ml de H_2O se calentó a reflujo durante 2 h, en el transcurso de las cuales se agregaron, en pequeñas porciones, 3 g de cinc en polvo. El bencilo en suspensión se disolvió. Se destilaron 20 ml de disolvente y se agregaron 20 ml de

H₂O. Se filtró el sólido obtenido: el producto orgánico se disolvió en metanol y se filtró el cinc. La solución resultante se concentró, cristalizando 0.71 g (agujas blancas y sedosas) con pf 129-30°.

1,2-Bis(2,5-dimetoxifenil)-etanol. (XVII).- A una susp. de 250mg 2,5,2',5'-tetrametoxi-desoxibenzoína en 1 ml de metanol, se agregaron, en pequeñas porciones, 175 mg de NaBH₄. La reacción es exotérmica y toma color gris oscuro. Se agitó manualmente, manteniendo tibia la mezcla de reacción. Se dejó reposar durante la noche, se diluyó con 25 ml de éter y se lavó con 25 ml de solución salina saturada. La fracción etérea se secó con Na₂SO₄ anh. y concentró sin observar formación de sólido, se substituyó por benceno y se cristalizó de benceno-hexano, obteniéndose 165 mg de microcristales blancos con pf 69°. Recristalizado de éter-hexano funde a 71-2° (prismas). ν máx (KBr) 3435, 3500 y 3530 cm⁻¹. Emn (δ) 5.18 ppm, triple (CH).

Acetato del 1,2-bis(2,5-dimetoxifenil)-etanol. (XVIII).- 400 mg del alcohol anterior, 0.64 ml de Ac₂O y 0.64 ml de piridina se calentaron a 100° (matraz tapado) durante 2 h. Se enfrió, se agregaron 16 ml de agua fría y se indujo la cristalización, sin éxito, tallando con una varilla de vidrio. Se apartaron unas gotas del aceite, se les agregó MeOH, cristalizando finalmente. El sólido se usó como siembra en el aceite restante. Se recristalizó de MeOH-H₂O, obteniéndose 350 mg con pf 77-79.5°. Una subsecuente recristalización de metanol elevó el pf a 78-80° (265 mg). ν máx (KBr) 1740 cm⁻¹.

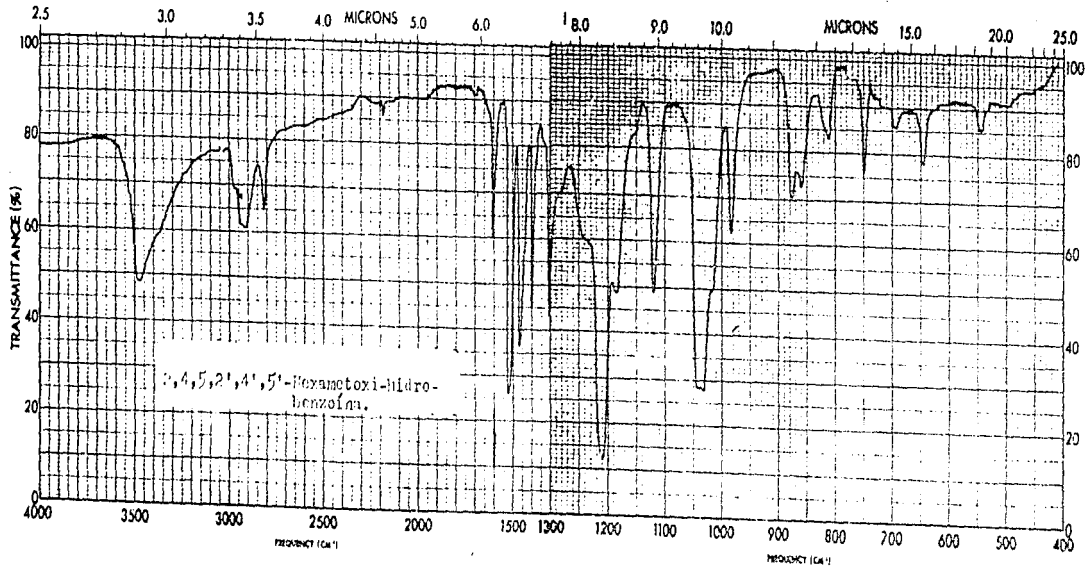
1,2-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol. (XIX).- A una suspensión de 250 mg de la desoxibenzoína XVI en 1 ml de metanol se le agregaron, poco a poco y con agitación manual, 140 mg de NaBH₄, produciendo una reacción ligeramente exotérmica. Se dejó en reposo durante la noche y se agregaron 20 ml de éter. Se lavó con 30 ml de solución salina saturada, quedando un sólido blanco en la interfase; es

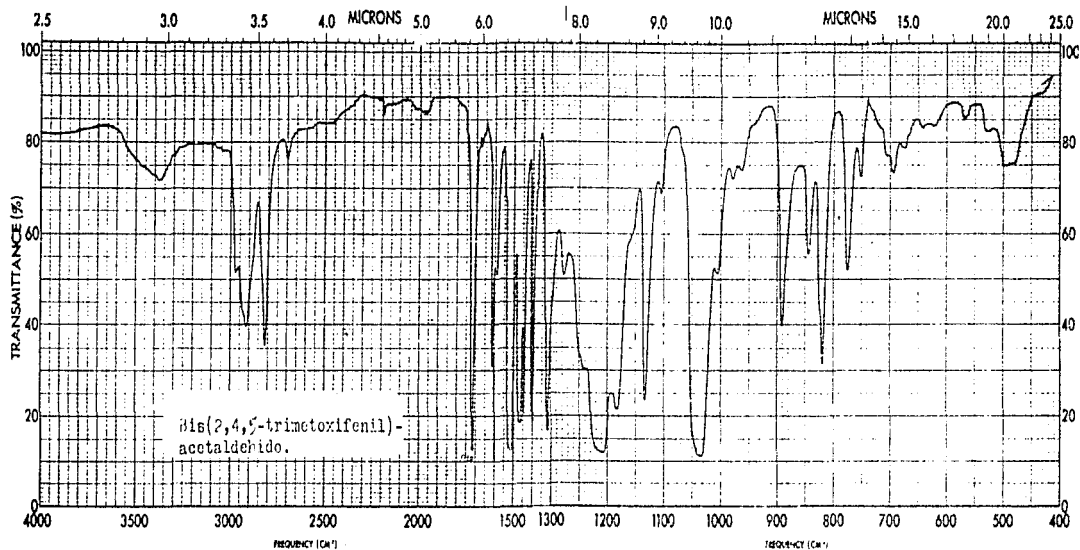
ta mezcla se filtró, obteniéndose 130 mg de sólido blanco con pf 105-7°. Recristalizado de benceno-hexano fundió a 106° (95 mg de microcristales blancos). ν máx (KBr) 3500 cm^{-1} .

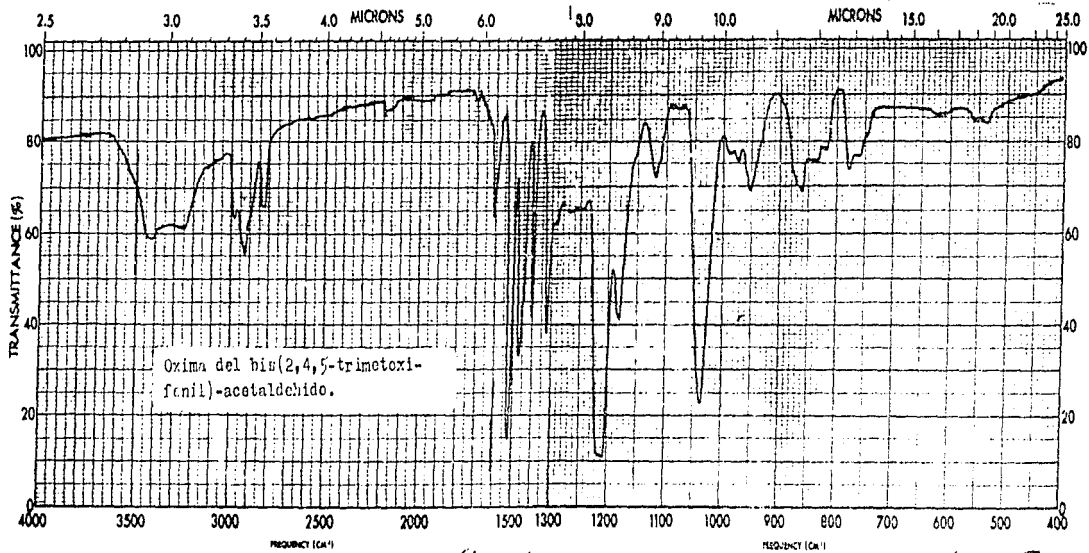
2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-estilbeno. (XX).- En otro experimento similar al anterior, se usó cloroformo en lugar de éter. La solución cloroformica incolora se secó y concentró, tomando gradualmente color amarillo. Se cristalizó de cloroformo-hexano obteniéndose 210 mg de un sólido blanco-amarillento con pf indefinido (ablanda a 100°, funde parcialmente a 128° y termina de fundir al rededor de 155°). Con esta mezcla se repitió la reacción, pero se calentó a reflujo 3 h. El producto de reacción se aisló empleando cloroformo y solución salina. Por cristalización de cloroformo-hexano se obtuvieron 140 mg de cristales color amarillo ocre con pf 173-4°. Recristalizado de etanol fundió a 173-5° (126 mg de cristales amarillos). ν máx (KBr) 975 cm^{-1} (C:C).

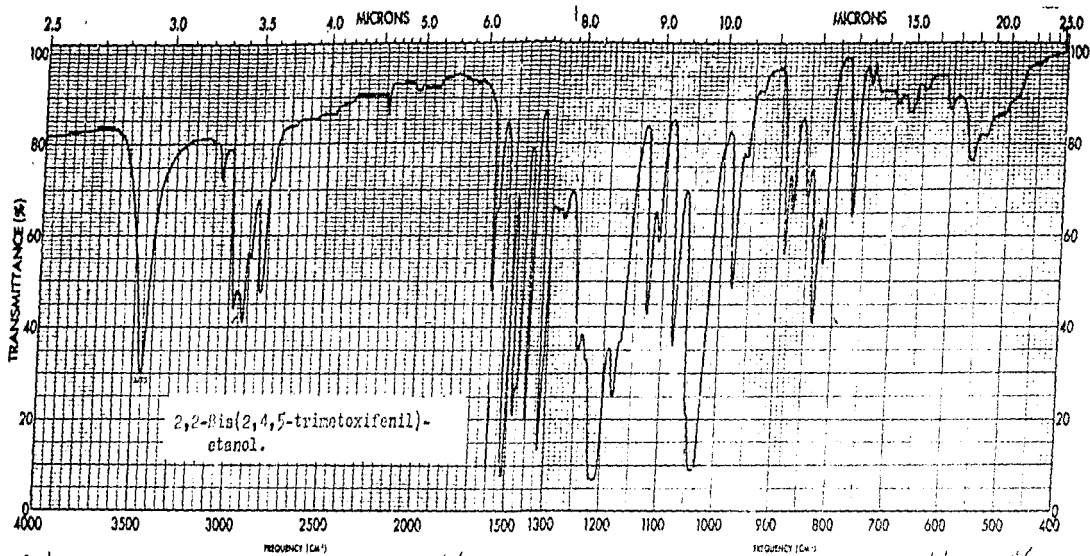
V.-ESPECTROGRAMAS.

U. N. A. M.
SILICON CENTER

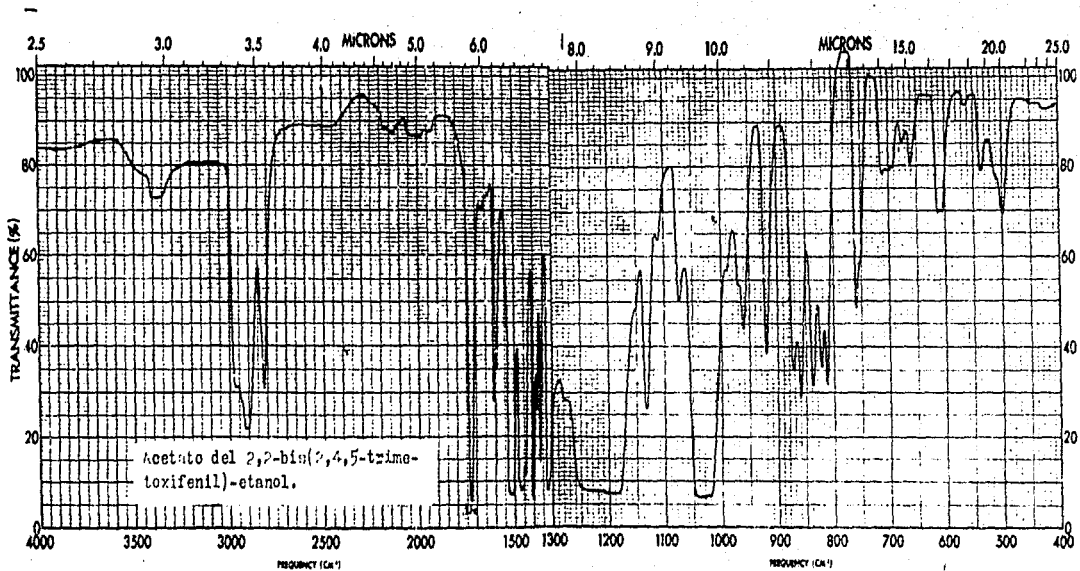


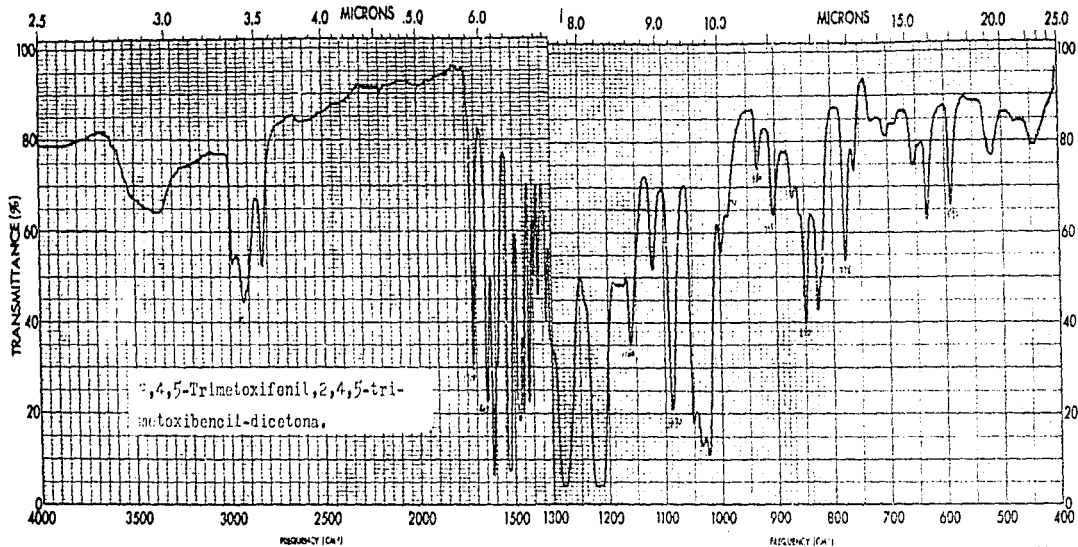


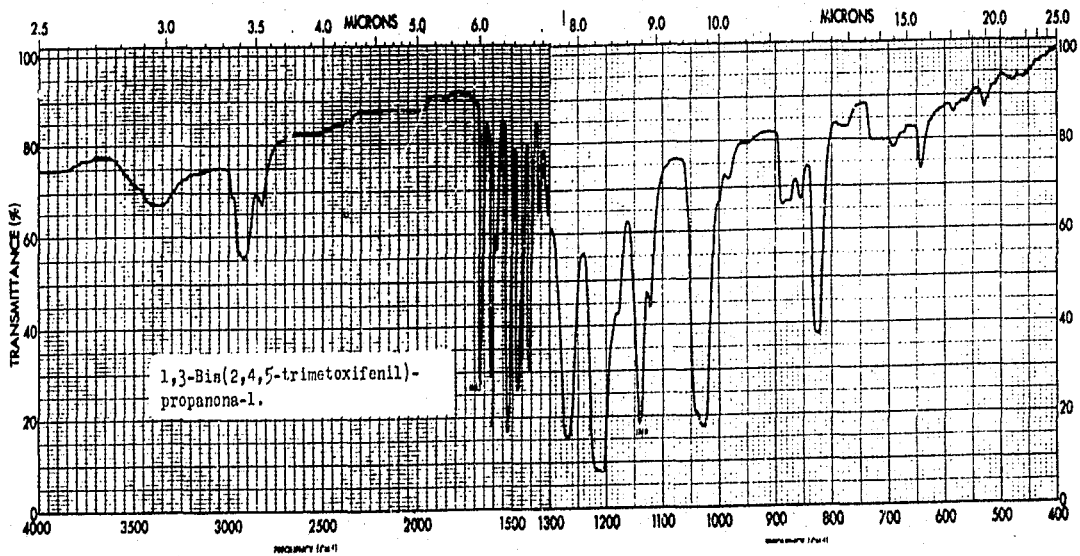


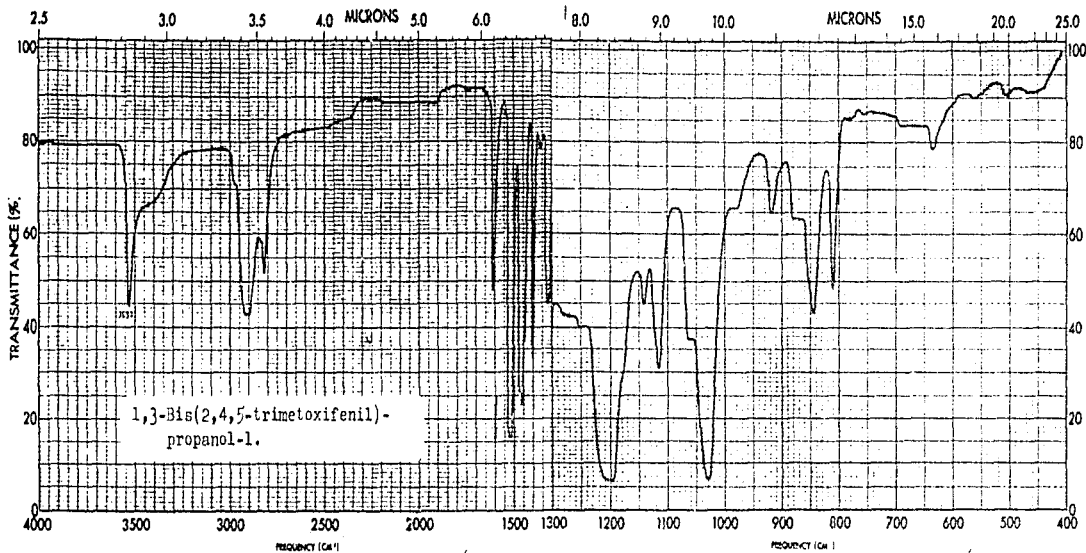


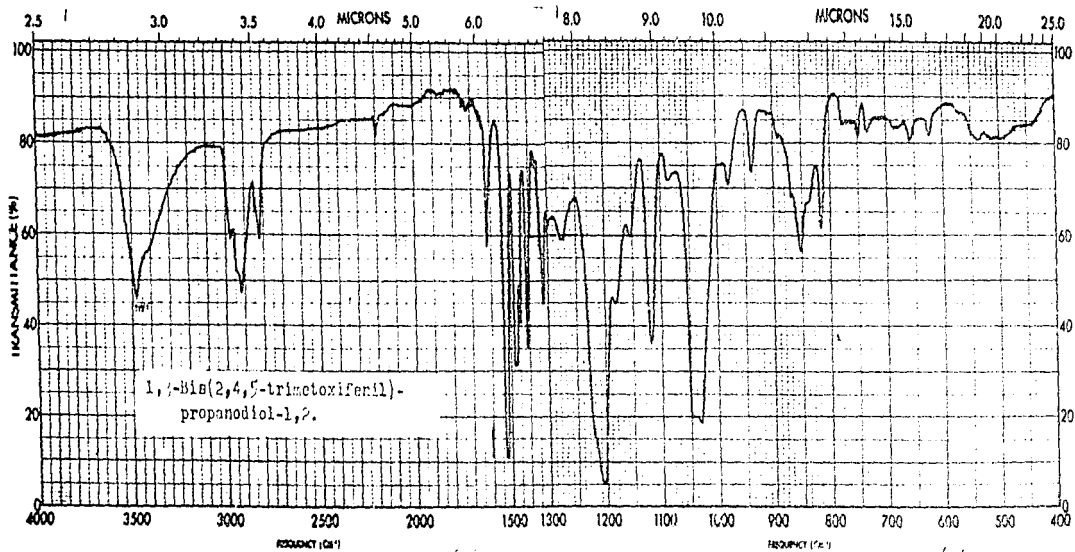
1
N
A
1

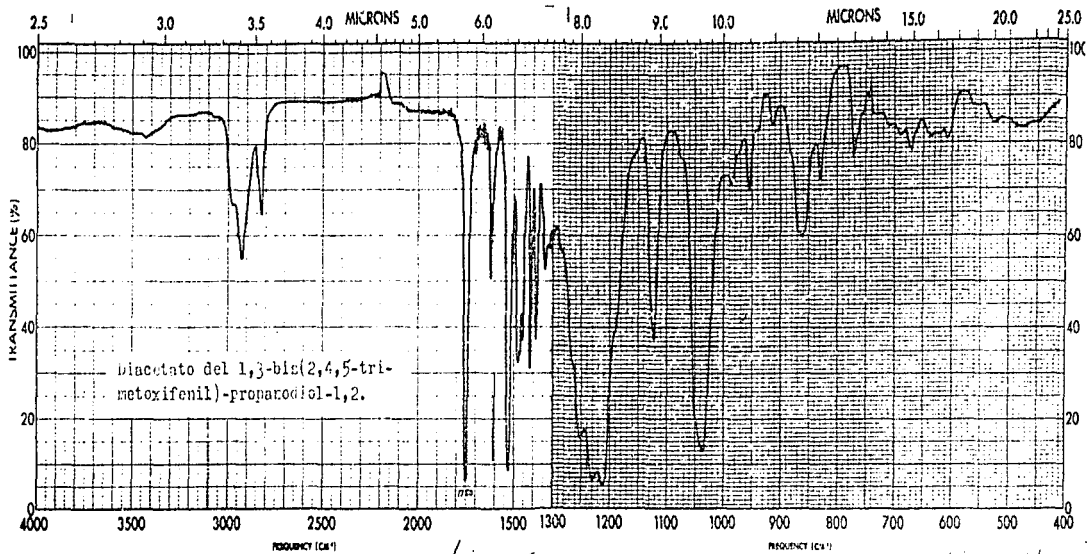


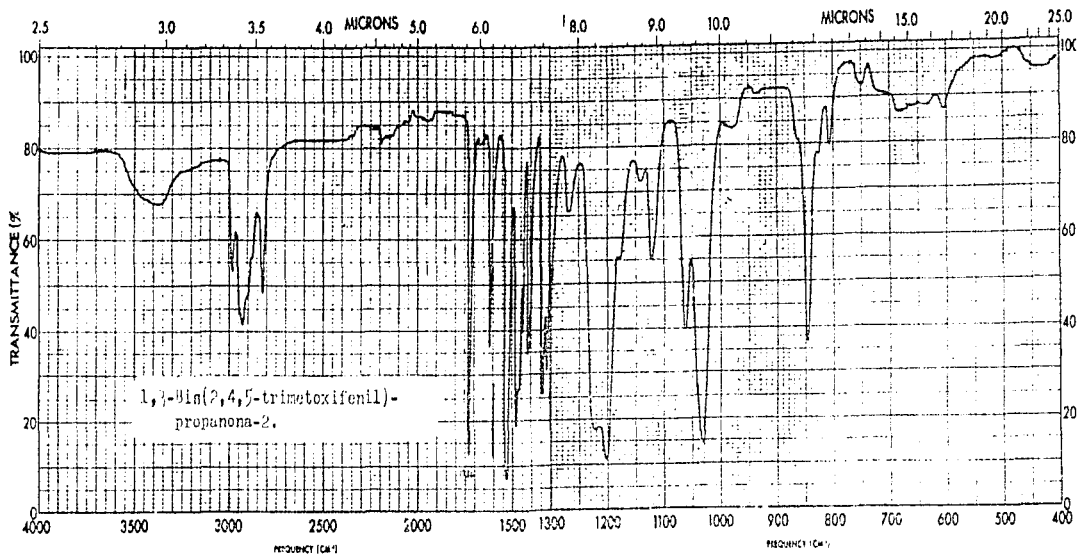


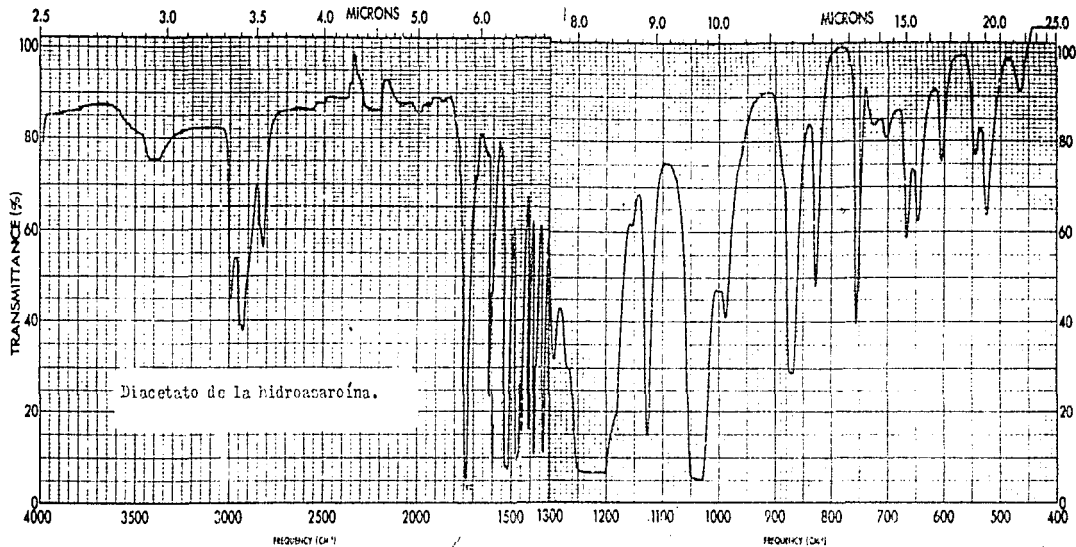


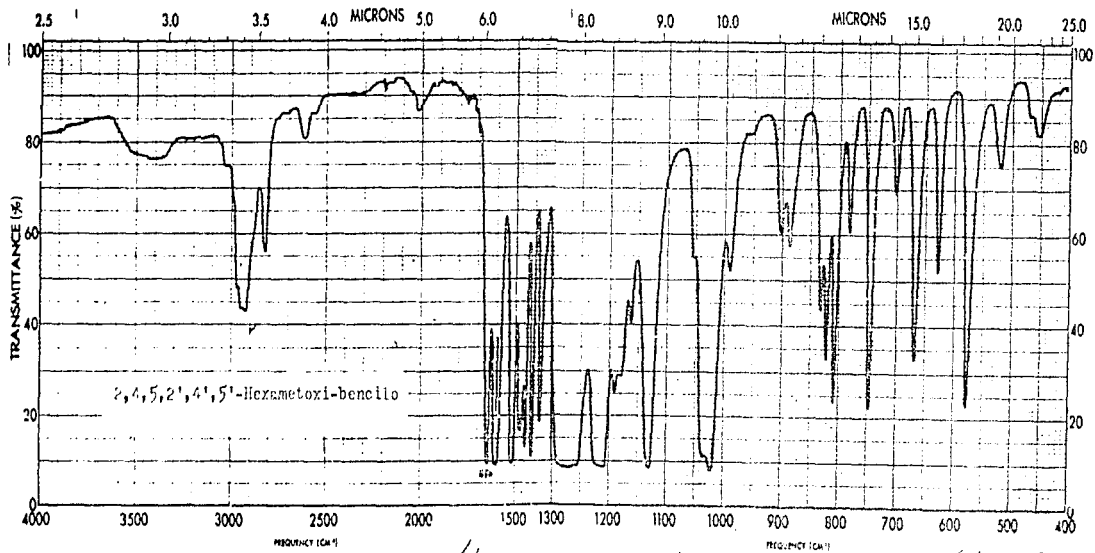


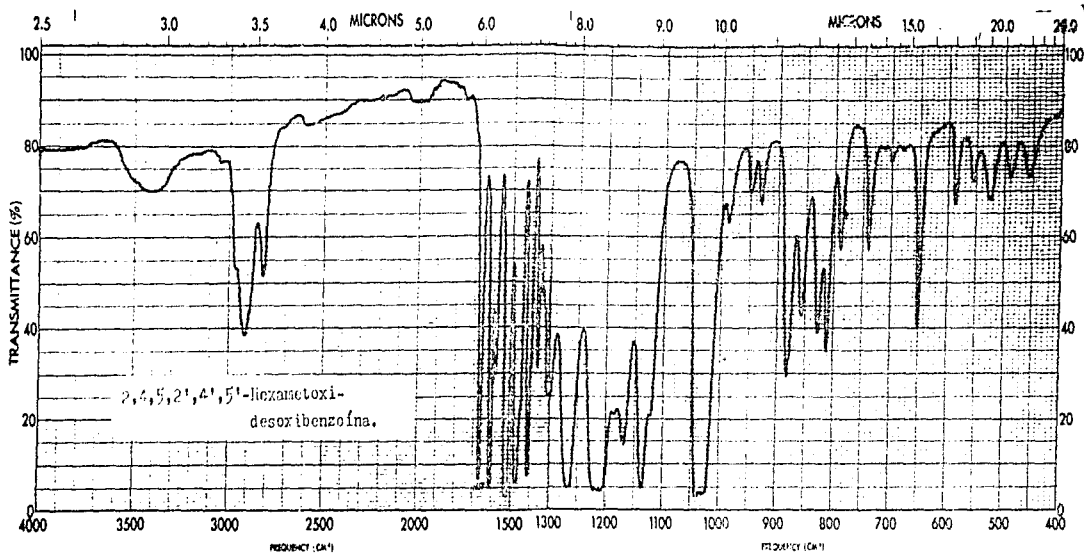


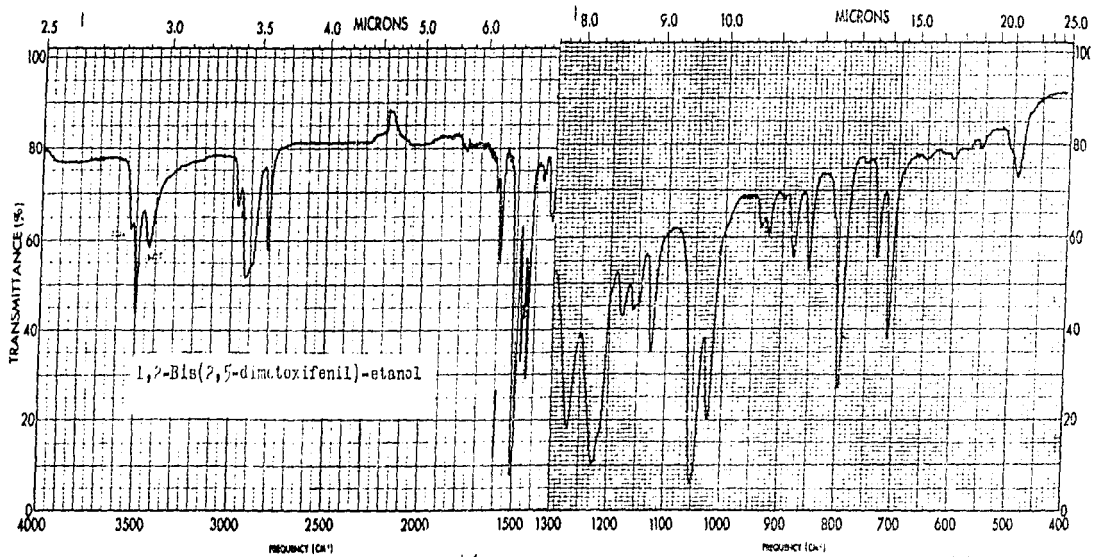


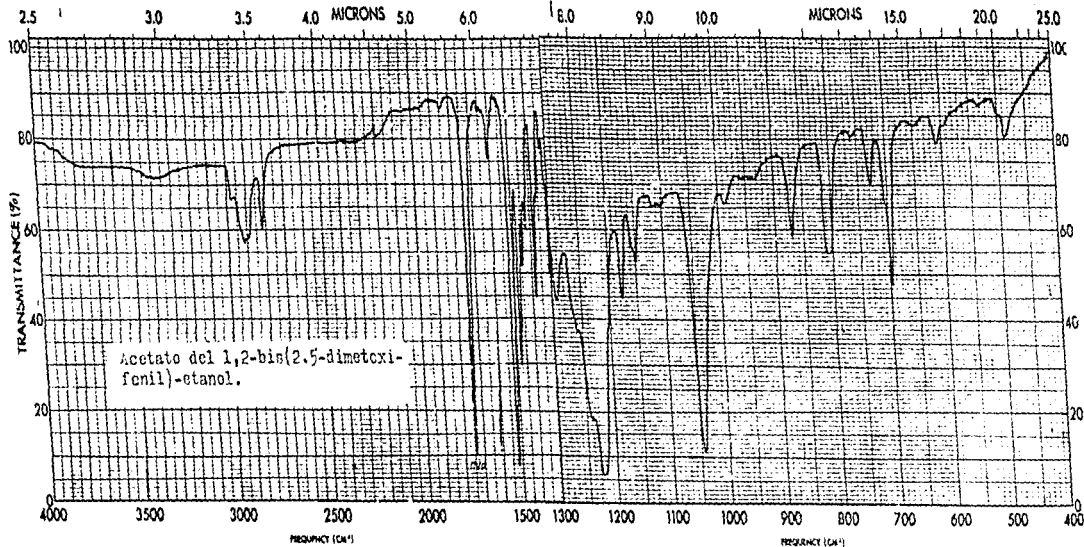


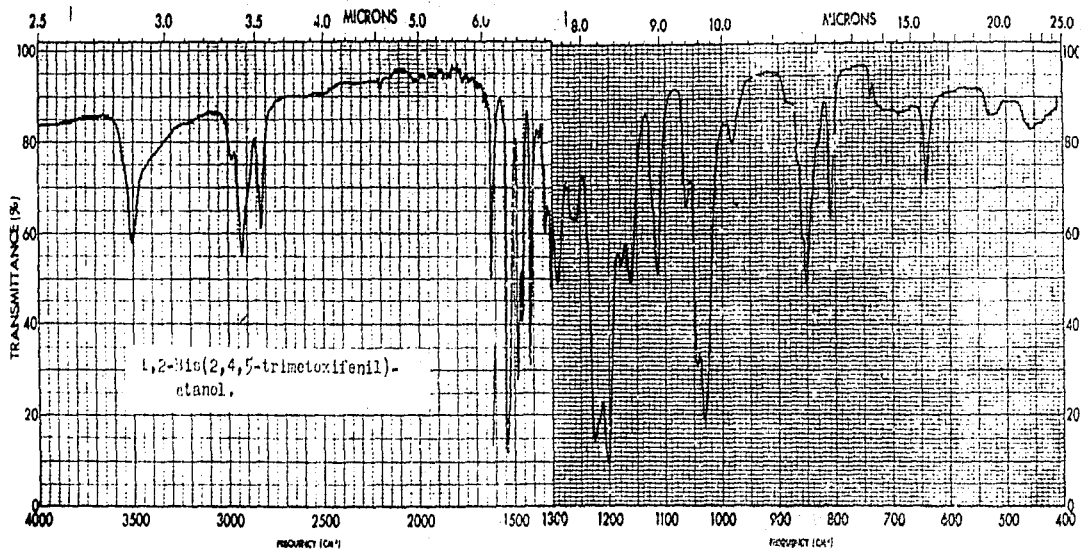


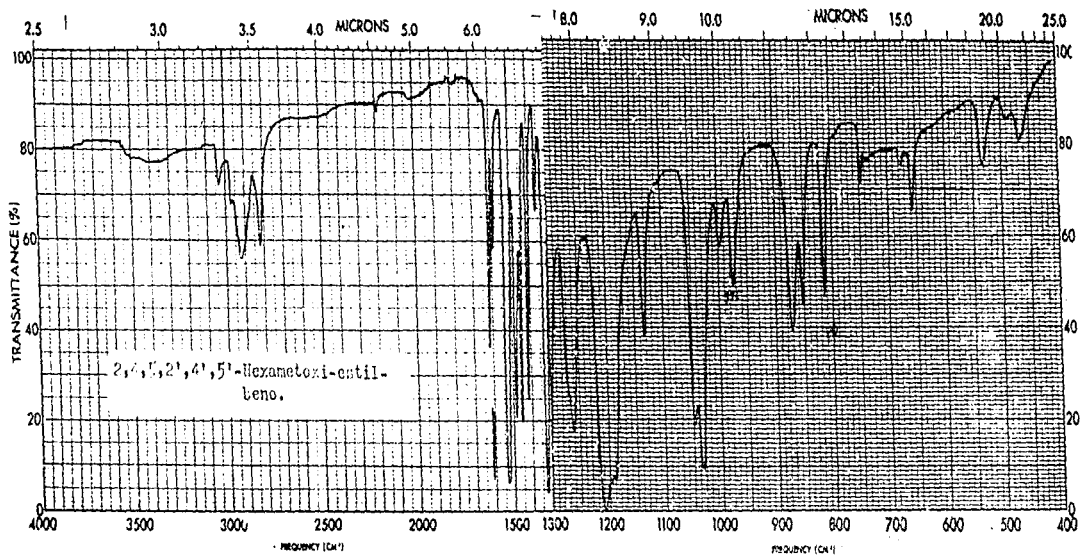


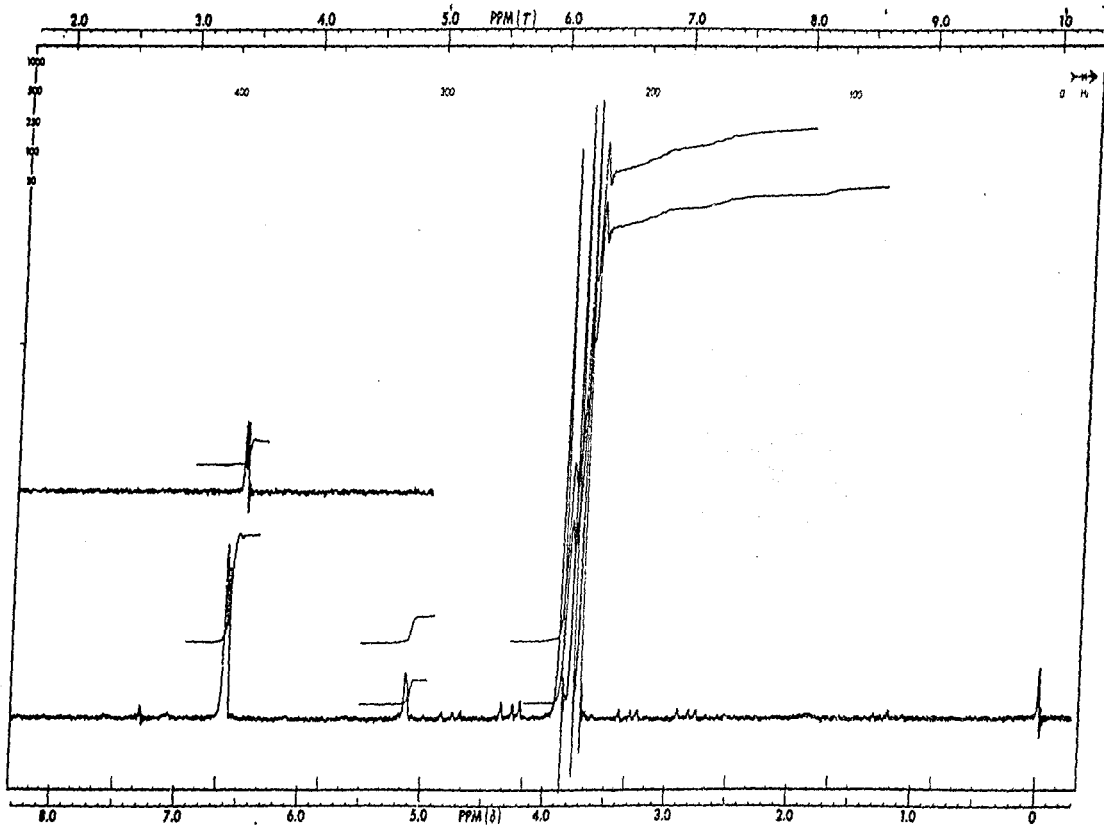




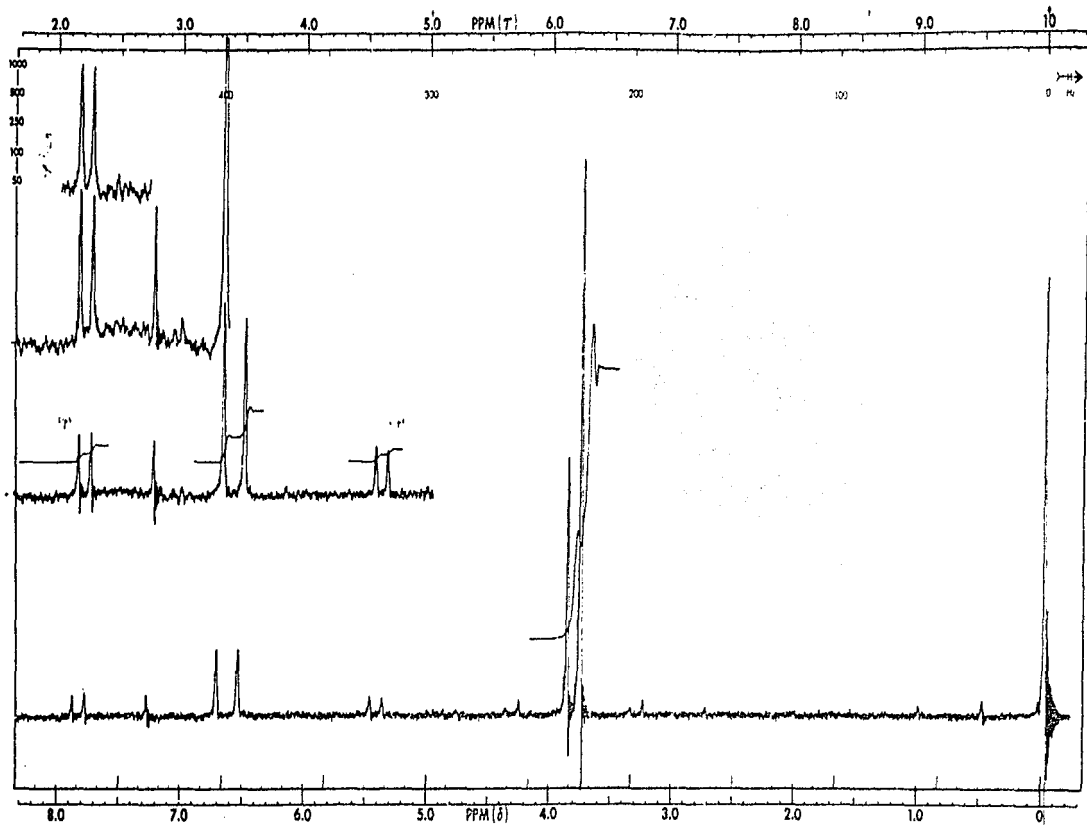




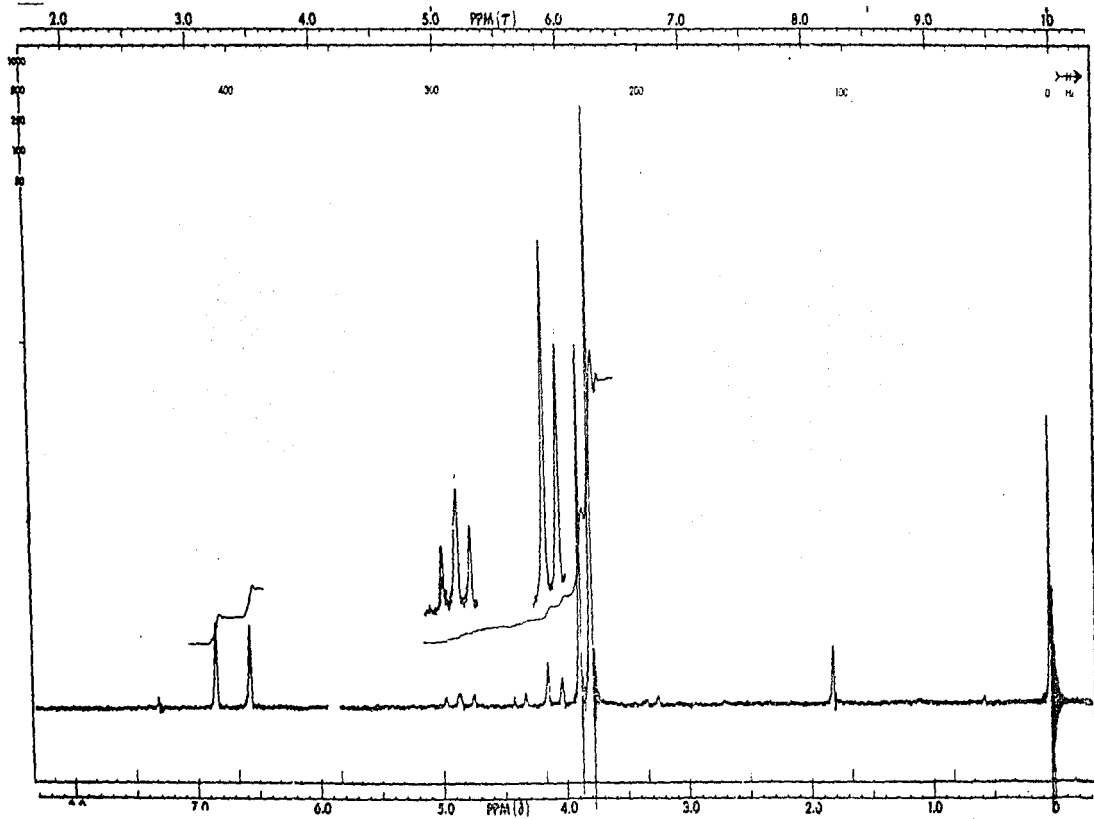




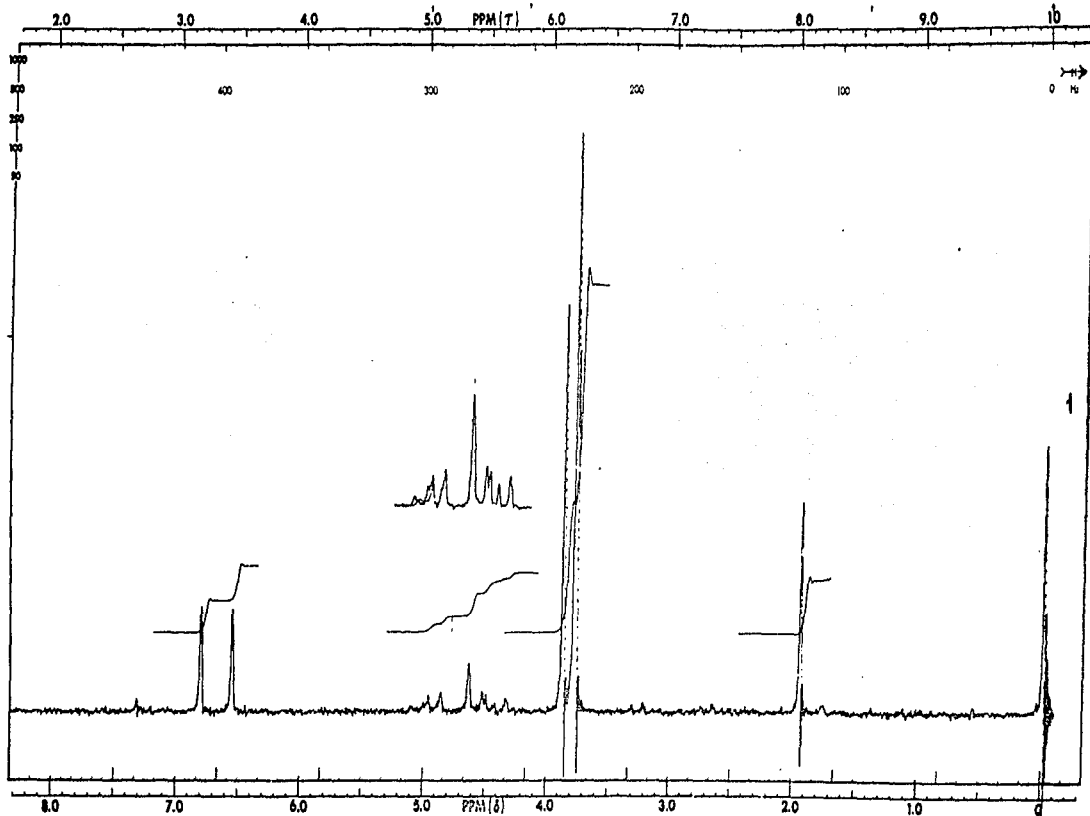
Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
acetaldehyde.



Oxima del bis(2,4,6-trimethyl-
 Fenil)-acetaldehido

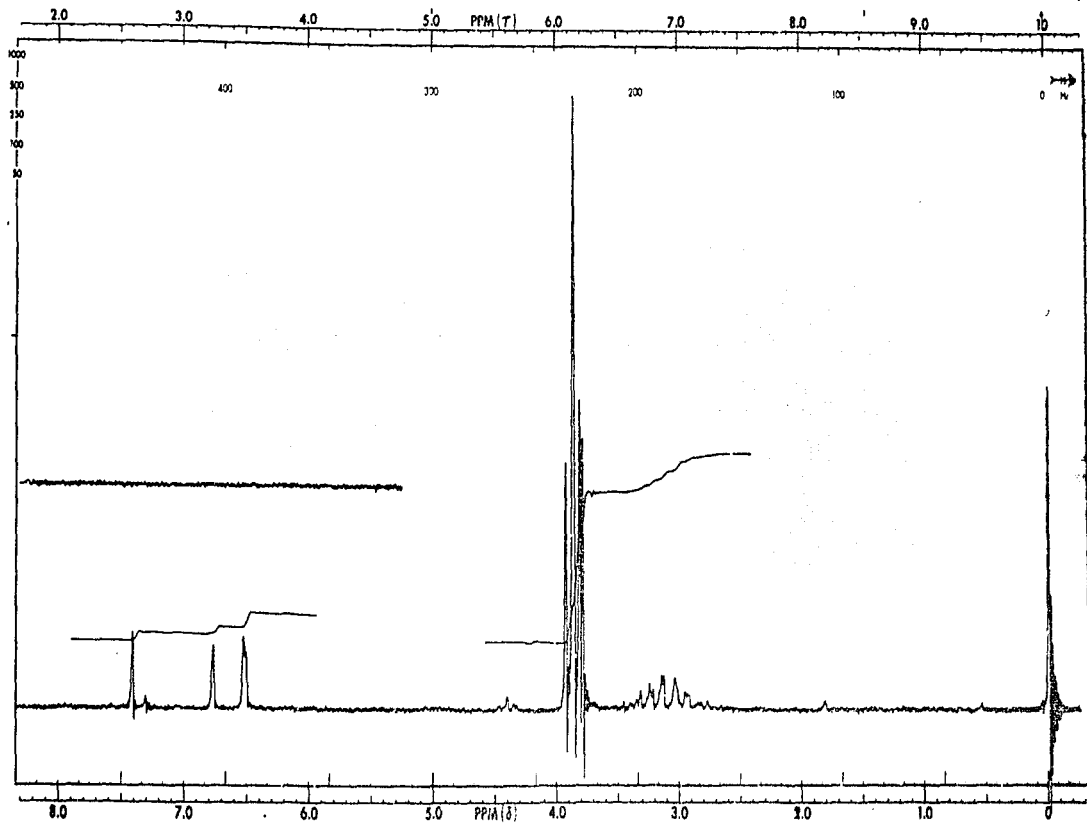


2,2-bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
ethanol.

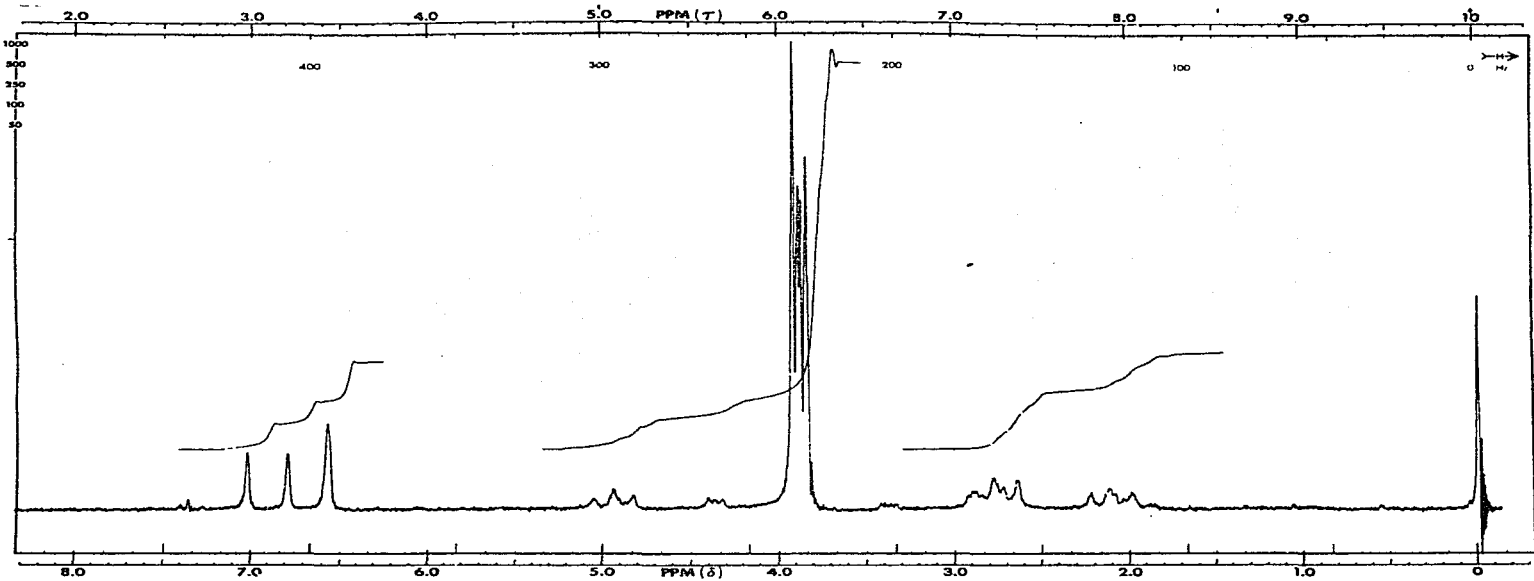


1-acetato-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethanol.

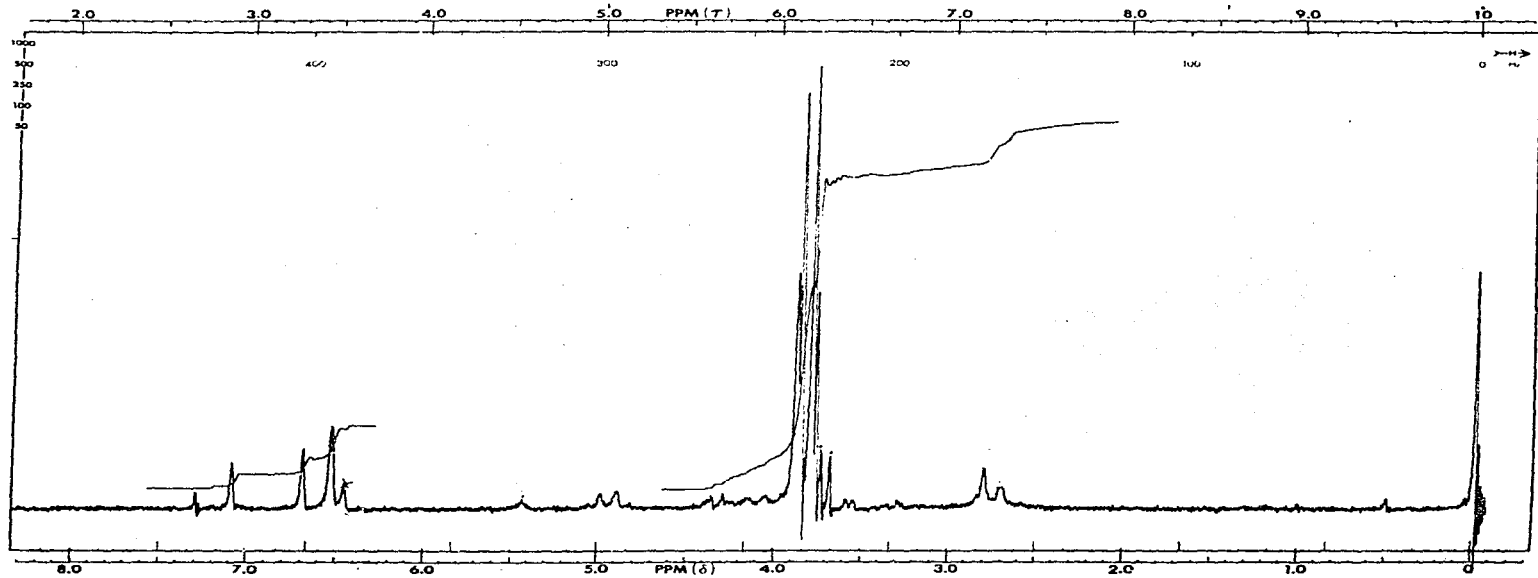
1
 10
 1



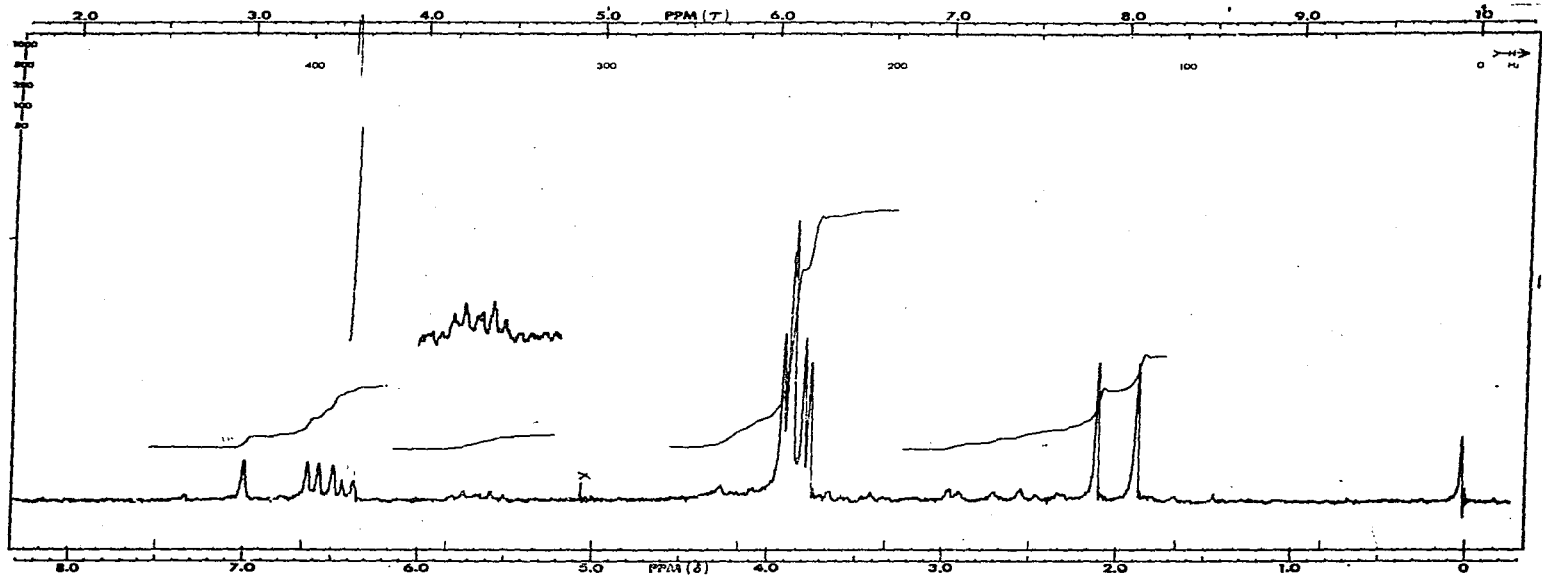
1,3-Bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
propanona-1.



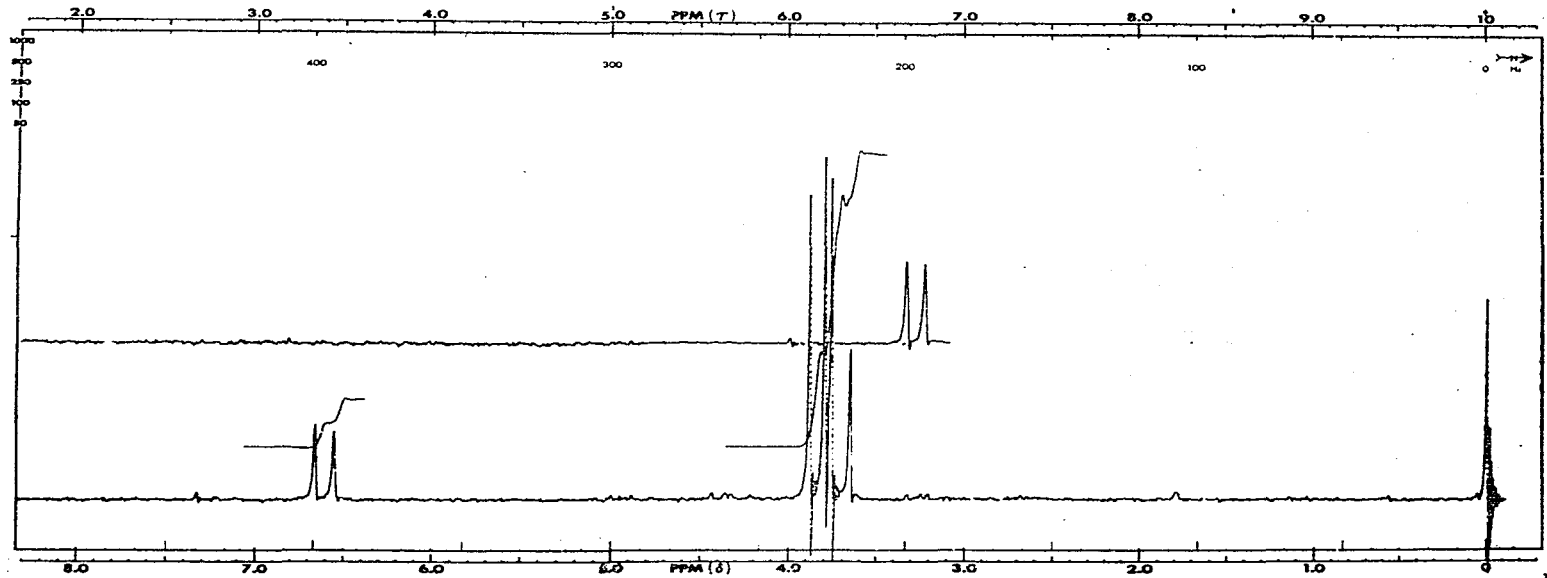
1,3-Bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
propanol-1.



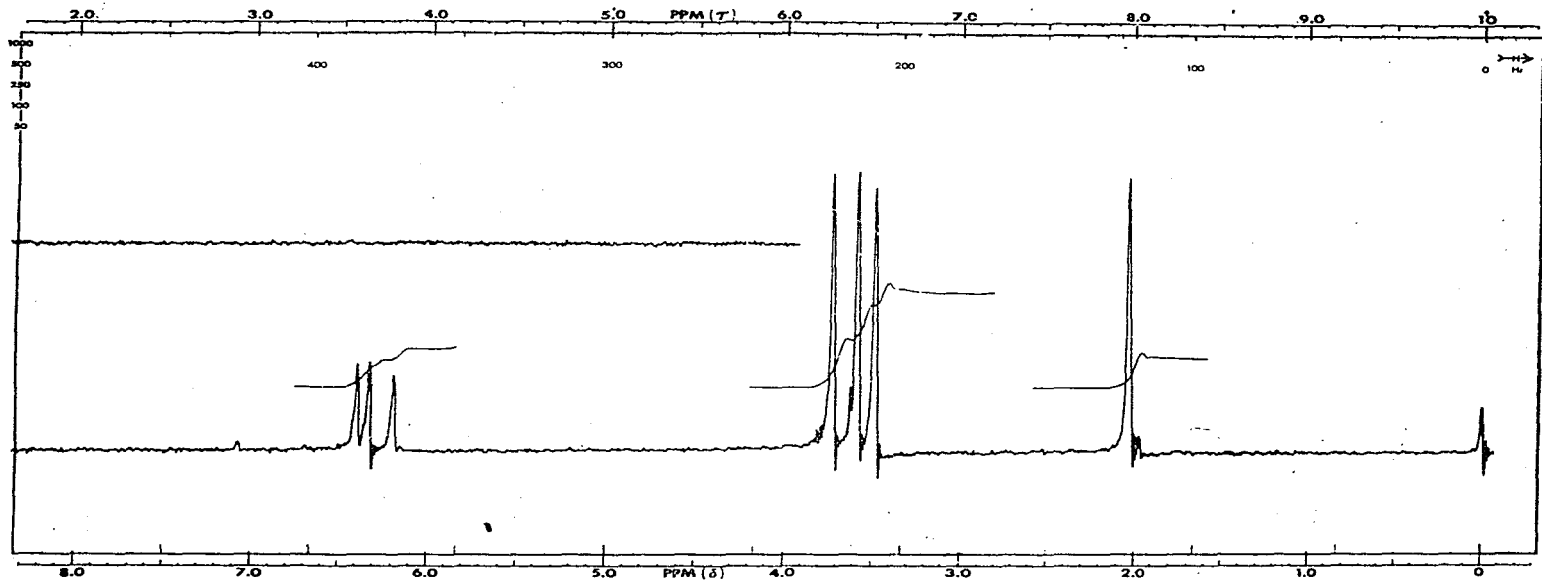
1,3-bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
propanediol-1,2.



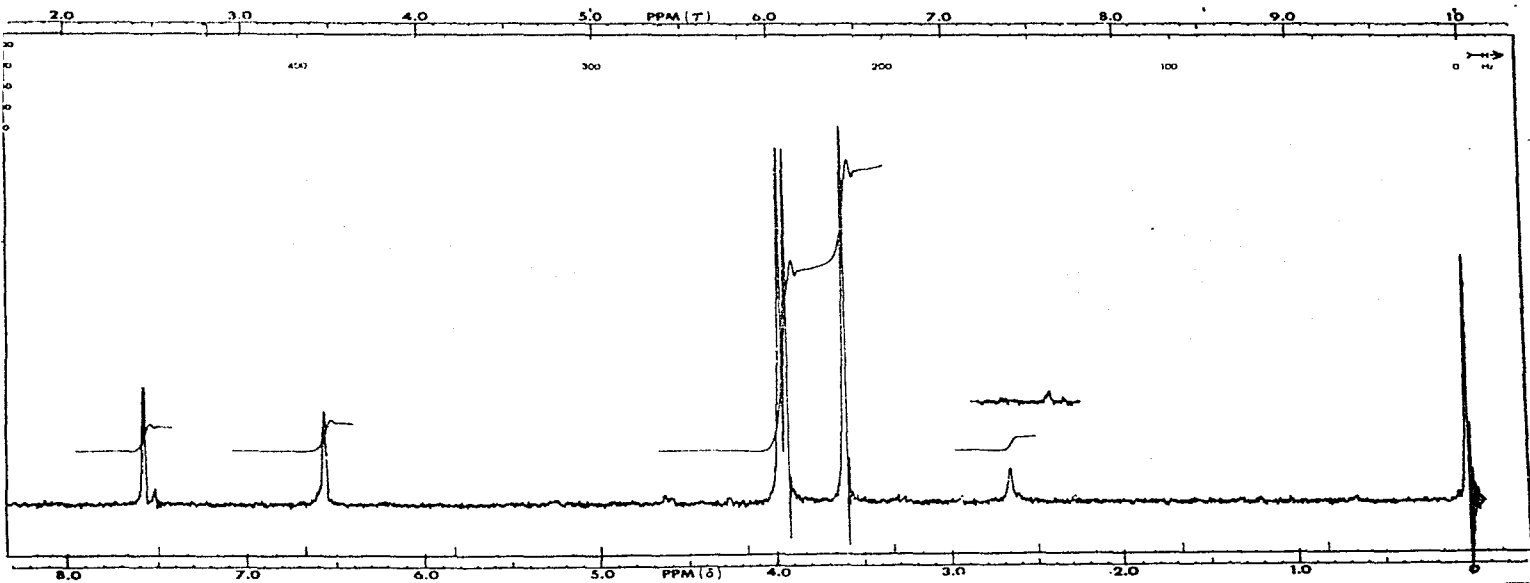
Diacetato del 1,3-bis(2,4,5-tri-
metoxifenil)-propanodiol-1,2.



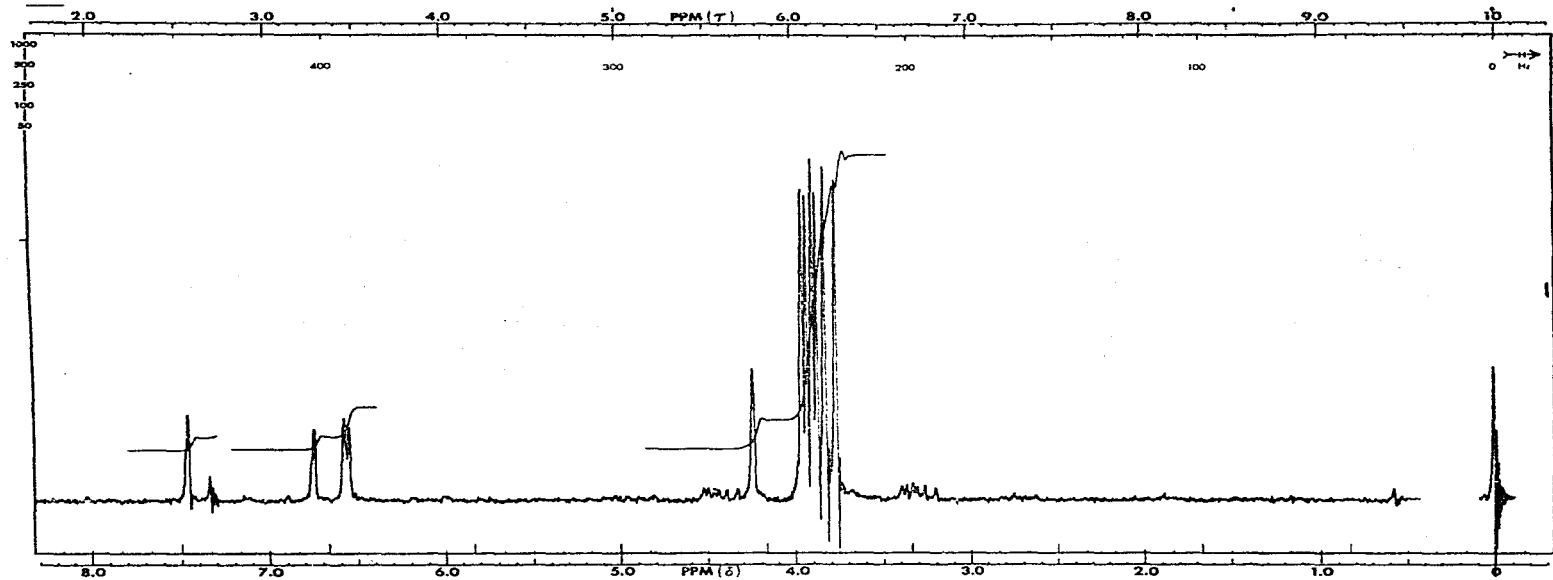
1,3-Bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
propanona-2.



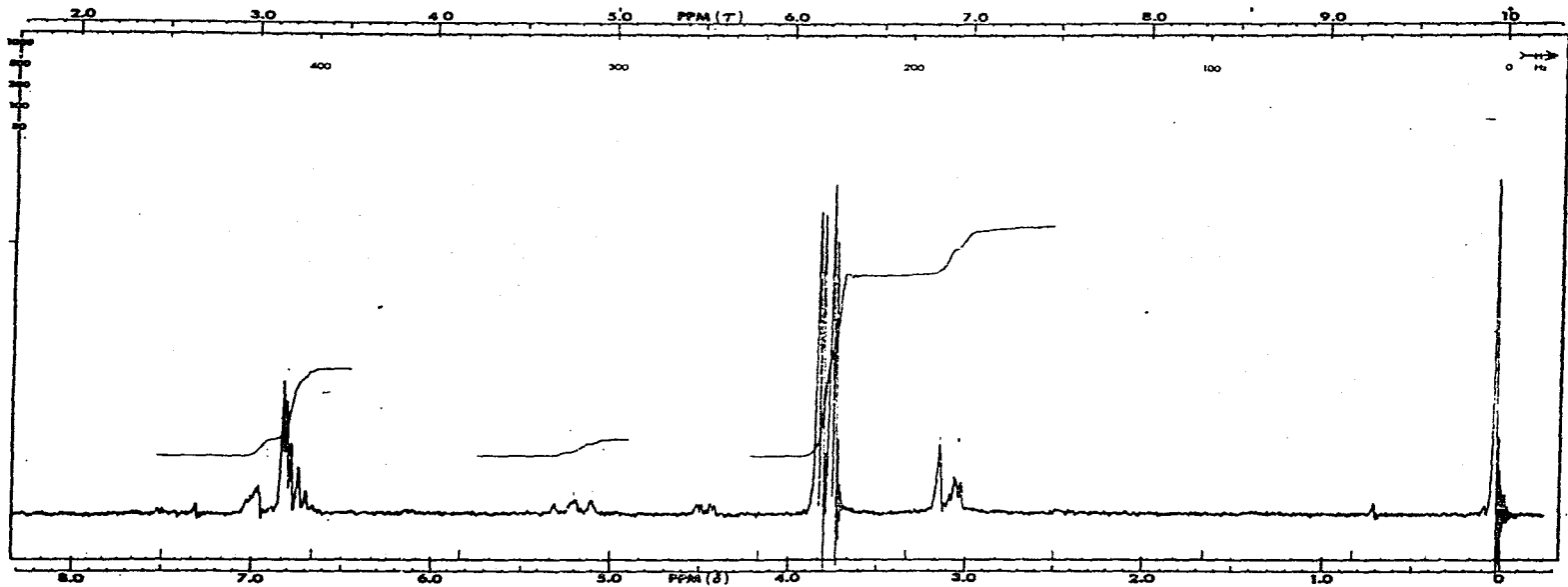
Diacetato de la hidrocuaquina.



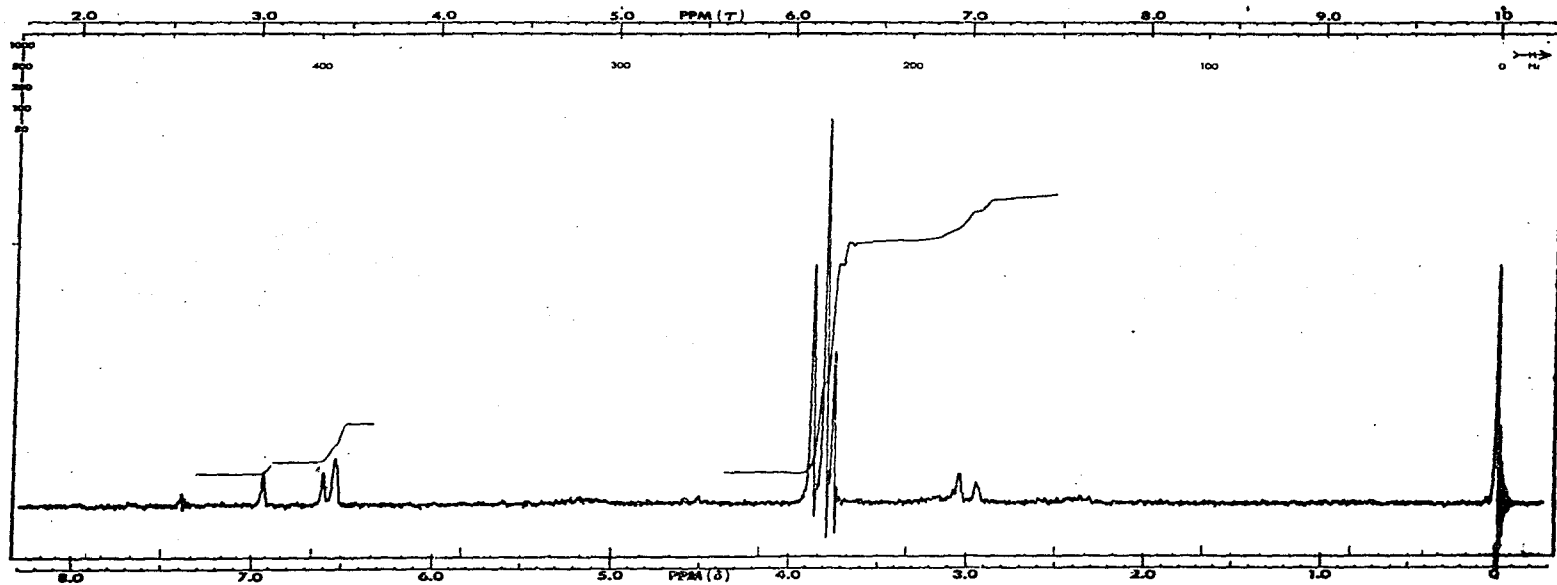
2,4,5,2',4',5'-Hexamethylbenzilo.



2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxy-desoxybenzoina.



1,2-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-ethanol.



1,2-Bis(2,4,5-trimethoxyphenyl)-
ethanol.

VI.- C O N C L U S I O N E S .

1.- En el presente trabajo se describen los productos sintéticos nuevos que seguidamente se mencionan:

Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-acetaldehido, y su oxima.

2,2-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol, y su acetato.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanona-1.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanol-1.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanodiol-1,2 y su diacetato.

1,3-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-propanona-2.

Diacetato de la 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-hidrobenzoína.

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-bencilo.

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-desoxibenzoína.

1,2-Bis(2,5-dimetoxifenil)-etanol, y su acetato.

1,2-Bis(2,4,5-trimetoxifenil)-etanol.

2,4,5,2',4',5'-Hexametoxi-estilbeno.

2.- Se hizo el estudio espectroscópico (infrarrojo y resonancia magnética nuclear de los compuestos sintetizados.

VII.- B I B L I O G R A F I A .

1. F. Sánchez-Viesca, Ciencia, Méx., 27, (4-5), 139-146 (1972).
2. F. Sánchez-Viesca y R. M. Mainero, Ciencia, Méx., 26, (2), 69-76 (1968).
3. I. A. Pearl, J. Am. Chem. Soc., 74, 4260-2 (1952).
4. F. Sánchez-Viesca y Ma. R. Gómez, Ciencia, Méx., 27, (6), 185-189 (1972).
5. A. Sohma y S. Mitsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 448-452 (1970).
6. J. Grimshaw y J. S. Ramsey, J. Chem. Soc., C., 653-5 (1966).
7. Ma. R. Gómez, Tesis profesional. Fac. Quím. U.N.A.M. México, 1970.
8. I. Allen y J. S. Buck, J. Am. Chem. Soc., 52, 312 (1930).
9. G. Kubiczek, Monatsh., 76, 55-64 (1947).
10. M. St. C. Flett, Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-red, p. 63. Elsevier. Amsterdam, 1963.
11. N. P. Bau-Hof y G. Saint-Ruf, Bull. Soc. Chim. France (3), 955-60 (1967).
12. M. Oskolós, Acta chem., min., phys. (Szeged, Hungría), 2, 182-5 (1932).