

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

SINTECIS ELECTROQUIMICA DE LA HIDROASAROPINA

T E S I S

VICTOR NATIAS GUZMAN PEREZ

México, D. F. 1967



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS ELECTROQUIMICA DE LA HIDROASARONA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
VICTOR MATIAS GUZMAN PEREZ

México, D. F. 1967

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

PRESIDENTE PROF. : ALICIA BENITEZ DE A.
VOCAL " : JOSE M. GARCIA S.
SECRETARIO " : FRANCISCO SANCHEZ V.
1er. SUPLENTE. : MA. ELENA CASO B.
2do. SUPLENTE : ENRIQUE JUJUEZ R.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: LABORATORIO DE LA DIRECCION DE
DOCTORADO DE LA ESCULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

VICTOR MATIAS GUZMAN PEREZ.

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO SANCHEZ-VIESCA.

INDICE.

- I.- INTRODUCCION.**
- II.- DISCUSION TEORICA.**
- III.- ESPECTROGRAMAS.**
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL.**
- V.- CONCLUSIONES.**
- VI.- BIBLIOGRAFIA.**

I.- INTRODUCCION.

La condensación benzoinica es una reacción muy útil en la Química Orgánica Preparativa ya que a partir de la benzoina se pueden preparar los demás compuestos pertenecientes a la serie del dibencilo (difenil-etileno).

Se ha encontrado que determinados substituyentes en el anillo benzénico impiden la reacción de formación de benzoinas, v. gr. el o- y p-nitrobenzaldehido, el salicilaldehido y la vainillina, entre otros, no reaccionan cuando se les trata con cianuro de potasio en las condiciones usuales.

Estos resultados así como otras observaciones indujeron a Staudinger (1) a concluir que solamente los aldehidos que pueden ser oxidados fácilmente a los respectivos ácidos son capaces de formar benzoinas, ya que se observa un paralelismo entre ambas reacciones.

En los casos en los que la condensación benzoinica no se efectúa, se pueden no obstante preparar los compuestos de la serie del dibencilo empleando reacciones por medio de las cuales se forme alguno de los productos relacionados. El bencilo correspondiente se puede obtener mediante la reacción de Friedel y Crafts. Las desoxibenzoinas se pueden preparar utilizando el mismo tipo de reacción ó empleando la síntesis de Hoechst (2,3).

Muy poco usada es la preparación de hidrobenzoinas mediante reducción electrolítica de aldehidos aromáticos (4).

En especial, con el acetaldehido, 2,4,5-trimetoxibenzaldehido (1), no se efectúa la condensación benzoinica (5). Continuando

el estudio que se realiza en este laboratorio sobre la preparación de nuevos derivados del asaraldehido (6,7) se efectuó la síntesis electroquímica de la hidroasarofina (II), tema de esta tesis. La estructura química de este nuevo compuesto se comprobó mediante su análisis elemental en tanto por ciento y mediante sus espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear.

XI.- DISCUSION TEORICA.

La condensación benzoinica es la dimerización, catalizada por un cianuro alcalino, de un aldehído aromático, conducente a la formación de un alfa-cetol (acilofina) de la serie del difenil etileno (benzofina).

El mecanismo de la reacción se encuentra descrito en la mayoría de los textos de Química Orgánica (8). La reversibilidad de la reacción de formación de benzofinas fue demostrada por Rome (9) quien al emplear benzofinas en las condiciones de la reacción de Bücherer-Berge (10) obtuvo las hidantofinas correspondientes a los aldehídos originales.

Un reactivo para caracterizar alfa-cetoles es el cloruro de trifeniltetrazol (TPTZ) (11), siendo reacción positiva la formación de una coloración roja.

Las acilofinas pueden oxidarse a dicetonas con óxido de bismuto en medio acético (11). Esta reacción puede utilizarse como método preparativo ó en la identificación de los alfa-cetoles (12).

La benzofina posee un carbono ópticamente activo y por lo tanto puede resolverse en los isómeros ópticos d y l. A partir de la benzofina pueden prepararse los demás compuestos pertenecientes a la serie del dibencilo, que son, bencilo, cis- y trans-dihidroxiestilbeno, cis- y trans-estilbeno, d-, l- y meso-hidrobensofina, d- y l-fenil-bencilcarbinol, toluano, desoxibenzofina y dibencilo. Véase (13).

Es de hacerse notar el hecho de que diferentes substituyen-

tes en el anillo aromático impiden la condensación benzoinica - de los respectivos aldehidos. De igual manera, en los casos en que si hay condensación, la reactividad de los productos obtenidos es muy diferente de un ejemplo a otro. Así, un método de reducción ó de oxidación puede dar diferentes productos según el compuesto que se reduzca ó que se oxide. La piperofina (14) es - mucho menos reactiva (15) que la benzofina.

Los grupos anhídrido impiden la formación de benzofinas en - el caso de los aldehido-fenoles. La Forge (16) preparó la 2,2'-dihidroxi-benzofina formando el éter metoximetílico del salicilaldehido, $H-O-CH_2-O-CH_3$, efectuando con él la condensación benzoinica y luego eliminando el grupo éter en medio ácido. El método de protección de grupos funcionales no siempre es satisfactorio. Pearl (17) no logró la condensación benzoinica de la vanillinina empleando el éter benzílico de la misma.

En el caso de los alcoxibenzaldehidos, la condensación benzoinica puede ó no llevarse a cabo, dependiendo del número y de las posiciones de los substituyentes. El anisalaldehido y el piperonal reaccionan sin dificultad, al igual que el 2,3-dimetoxi-, 2,5-dimetoxi- y 3,4,5-trimetoxibenzaldehido (18). Sin embargo, el 2,4- y el 3,5-dimetoxibenzaldehido no se condensan (18).

Van Alphen (5) indicó que el asaraldehido, 2,4,5-trimetoxibenzaldehido, no reacciona para formar benzofina.

Estando interesados en la preparación de nuevos derivados - del asaraldehido, se estudió la condensación benzoinica en la - serie del veratraldehido, 3,4-dimetoxibenzaldehido (19), el cual es un homólogo inferior al que le falta el metoxilo en posición orto al aldehido.

El veratraldehído, O-setilvainillina, sí forma la correspondiente benzofina, aunque con mal rendimiento. Vanzetti (19) fué el primero en efectuar la condensación benzofínica del veratraldehído. Obtuvo la veratrina (V) en forma de un aceite incoloro y cristalizabile. Este hecho fue confirmado por Raiford y Talbot (20) -- quienes por destilación fraccionada y al vacío del aceite obtenido de la condensación obtuvieron veratraldehído en el destilado y un residuo color ámbar, veratrina, que solidificó en forma de un sólido amorfo de aspecto vítreo.

El veratrilo, 3,4,3',4'-tetrametoxibencilo (VI), se prepara por oxidación de la veratrina haciendo pasar una corriente de aire al través de su solución alcohólica hirviente a la que se le ha añadido hidróxido de potasio (19, 20). Es de hacer notar que en este caso no ocurre la transposición bencílica como sucede cuando se emplea benzaldehído ó anisaldehído. También se observa lo moderado de la oxidación ya que la benzofina se oxida a bencilo usando ácido nítrico concentrado (21).

La desoxiveratrina (VII) fué preparada por Allen y Buck -- (22) reduciendo el veratrilo con estaño, sulfato cúprico y ácido clorhídrico. El mismo compuesto se prepara más fácilmente -- por el método de Kubiczek (23), empleando polvo de zinc y ácido acético en la reducción de la veratrina ó del veratrilo.

Erdtman (24) obtuvo el 3,4,3',4'-tetrametoxi-dibencilo --- (VIII) por reducción del veratrilo con zinc amalgamado y una -- mezcla 1:1 de ácidos acético glacial y clorhídrico concentrado. Hattersby y Binks (25) sintetizaron el citado tetrametoxi-dibencilo a partir de desoxiveratrina empleando el método de reducción de Erdtman para el veratrilo. Los mismos autores prepararon

el 3,4,3',4'-tetrametoxi-estilbano (IX) (26) hidrogenando la -- desoxiveratrofina, utilizando paladio como catalizador, y deshidratando el alcohol formado por calentamiento a reflujo con ácido sulfúrico 2N.

La hidroveratrofina (X) y la iso-hidroveratrofina han sido -- descritas por Devar y Read (27). Resultan de la reducción electrolítica del veratraldehído en medio alcalino.

La síntesis de la hidroveratrofina, partiendo directamente -- del aldehído verátrico y no de la reducción de la veratrofina ó del veratrilo, indujo a sintetizar la hidroasarofina a partir de asaraldehído aplicando el método electroquímico.

Swann (28) ha publicado dos excelentes monografías sobre la preparación electroquímica de compuestos orgánicos. Ejemplos de este tipo de obtenciones son la oxidación electrolítica de metil-iscougenol (XI) a veratraldehído, (29), y las siguientes reducciones electrolíticas: 3,4-dimetoxifenil-nitropropileno (XII) a la correspondiente isopropilamina, (30); ácido cinámico a -- hidrocínámico, (31); y la reducción de la oxima de la vainillina a vainillil-amina, (32).

Erdtman (33) preparó el 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-bifenilo por oxidación electrolítica del 1,2,4-trimetoxi-benceno.

El asaraldehído utilizado en el presente trabajo se obtuvo mediante formilación del 1,2,4-trimetoxi-benceno con el complejo formado entre la N-N dimetil-formamida y el cloruro de fosfógeno (reacción de Vilsmeier).

Este reciente método (34, 35) es el más conveniente para -- preparar el asaraldehído.

La reacción de Vilsmeier (36) introduce el grupo formilo en

compuestos aromáticos reactivos, tales como la N-N dimetil-anilina, pirrol e indol y es especialmente útil en la preparación de aldehidos derivados de éteres fenilicos. En este último tipo de compuestos, el grupo aldehido entra en la posición para al grupo étereo. Se describe (véase el esquema) uno (37) de los mecanismos de reacción propuestos (36, 37).

En la parte experimental se detalla el cuidadoso control de la temperatura al efectuar la reacción, del cual dependen tanto el rendimiento como la pureza del producto obtenido.

El 1,2,4-trimetoxi-benceno (vide supra) se sintetizó (38) a partir del triacetato de la hidroxí-hidroquinona (triacetato de 1,2,4-fenonilo), obtenido por reducción acetilante de p-benzoquinona (39, 40). Otro método para preparar el 1,2,4-trimetoxibenceno parte de vainillina, la cual por oxidación con agua oxigenada, en medio alcalino, origina metoxiquinol (XIII) (41), del cual se obtiene el 1,2,4-trimetoxi-benceno mediante metilación (42).

Se determinó el espectro de infrarrojo del 1,2,4-trimetoxibenceno (película), en el cual se identificaron las siguientes bandas asociadas a los grupos metoxilo (43); una banda en 2850 cm^{-1} , la cual se encuentra invariablemente presente en los espectros de compuestos metoxilados y generalmente se encuentra bien separada; es debida a las vibraciones simétricas de alargamiento C-H; una banda en 1465 cm^{-1} , banda de deformación asimétrica C-H (metilo del metoxilo); bandas en 1220 y en 1025 cm^{-1} debidas a vibraciones longitudinales C-O de los metoxilos, debiéndose la primera a la unión oxígeno-carbono aromático y la -

segunda a la unión oxígeno-carbono alifático, y una banda en 1130 cm^{-1} (OCH_3). El espectro presenta bandas en 1610, 1595 y 1515 cm^{-1} debidas a las vibraciones C:C del anillo aromático, y una banda en 840 cm^{-1} debida a la vibración de deformación fuera del plano de las uniones hidrógeno-carbono aromático (44)

El asaraldehido es un sólido blanco. Cristaliza de alcohol-agua en forma de agujas largas y sedosas que funden a 114° . A diferencia del benzaldehido, no se oxida al contacto del aire. El asaraldehido carece de olor. Si se le compara con el veratraldehido, 3,4-dimetoxi-benzaldehido, el cual tiene un marcado olor a vainilla, se deduce que, en el asaraldehido, el grupo metoxilo en posición orto al aldehido es el causante de la pérdida del olor.

El asaraldehido es soluble en ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico al 85% y ácido perclórico al 72%, dando color amarillo a las soluciones. Al cabo de una hora y media el color de la solución de asaraldehido en ácido fosfórico pasa a verde. El aldehido da fluorescencia azul en luz ultravioleta.

El espectro infrarrojo del asaraldehido, en solución cloroformica, presenta las siguientes bandas: tres bandas en la región de 3000 cm^{-1} , 3040, 2975 y 2875 cm^{-1} , debidas a vibraciones C-H; la banda de carbonilo aldehídico aparece en 1660 cm^{-1} , igual que en el salicilaldehido, desplazada del rango más frecuente ($1695\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$) debido a la sustitución en el anillo aromático; una banda en 1600 cm^{-1} , la banda de máxima intensidad en este espectro, debida al núcleo aromático, en especial cuando el fenilo se encuentra conjugado con un grupo no saturado

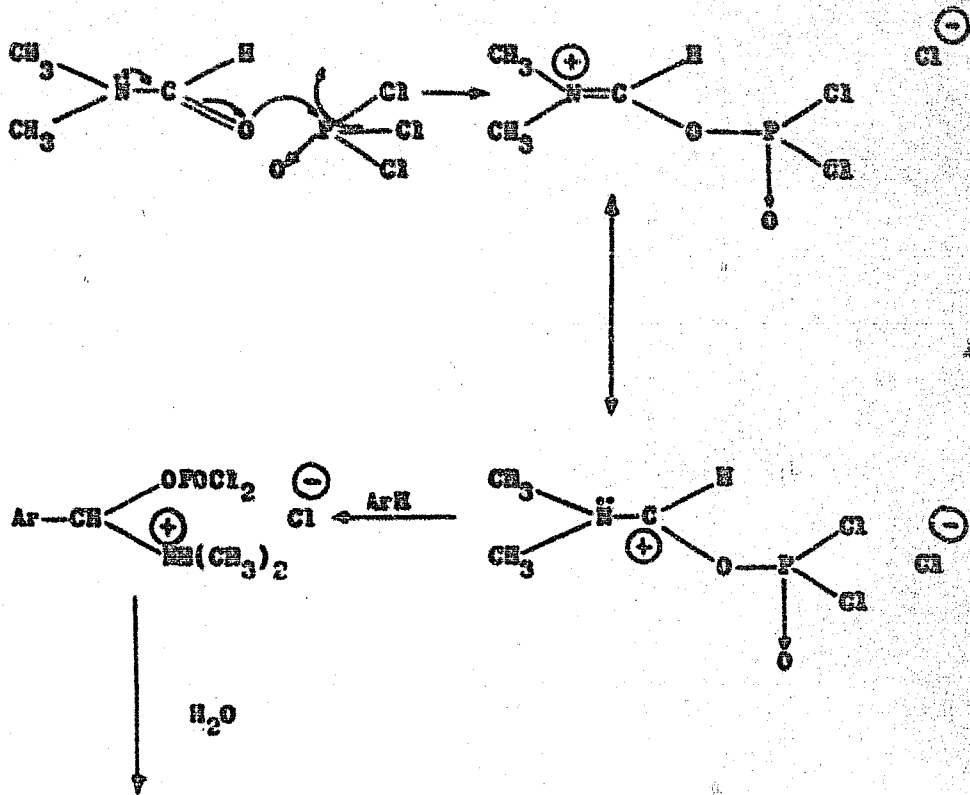
(45); una banda en 1515 cm^{-1} debida a vibraciones C-C en el anillo aromático; una banda en 1470 cm^{-1} , banda de deformación asimétrica C-H (metilo del metoxilo); una banda en 1350 cm^{-1} , en casi todos los compuestos metoxilados ocurre una banda en la región de 1340 cm^{-1} (43); bandas en 1270 y 1025 cm^{-1} debidas a vibraciones C-O longitudinales de los metoxilos, una banda en 1120 cm^{-1} (OCMe_3), y dos bandas de tipo aromático en 650 y 620 cm^{-1} , originadas por las vibraciones C-H fuera del plano.

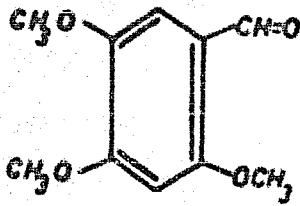
El espectro infrarrojo del asaraldehido en solución de disulfuro de carbono presenta, además, bandas en 1220 , 1200 y 765 cm^{-1} , debido a que en estas zonas el cloroformo no es transparente. Las bandas en 1220 y 1200 cm^{-1} aparecen también cuando se utiliza tetracloretileno como disolvente, y tiene la máxima intensidad en estos espectros. En esta región absorben diversos grupos aromáticos y éteres aromáticos en el presente caso.

La hidroasarofina, 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-hidrobenzofina (II), se preparó por reducción electrolítica del asaraldehido en medio alcalino, utilizando como ánodo y cátodo electrodos de platino y de cobre, respectivamente. Como fuente de corriente directa se utilizó un aparato rectificador (Véase la parte experimental). Su estructura se comprobó mediante análisis elemental y espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. En el IR se observa la desaparición de la banda del carbonilo en 1680 cm^{-1} , correspondiente al grupo aldehído original, apareciendo en 3600 cm^{-1} la banda característica del grupo hidroxilo. Los grupos metoxilo originan bandas en 1455 , 1320 , 1250 , 1100 , 1120 y 1030 cm^{-1} . En el espectro de RMN se ob-

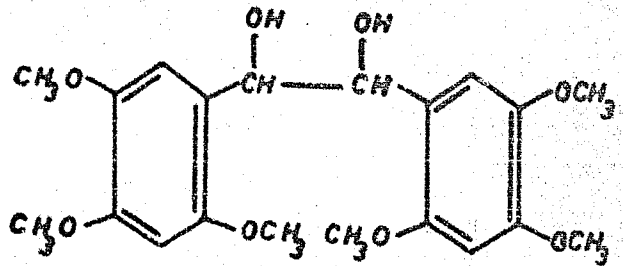
servan dobletes en 3,63 y 5,18 ppm ($J=4$ c/u), intensidad dos -
protones c/u. En presencia de D_2O , el primer doblete (2 OH) -
desaparece debido al intercambio con deuterio, en tanto que el
segundo (OH-OH) aparece en forma de singulete debido a la desa-
parición de la interacción con los grupos OH y a la simetría de
la molécula. Los hidrógenos meta y orto aromáticos originan sin-
guletes en 6,45 y 6,73 ppm (intensidad 2H c/u). Los hidrógenos
correspondientes a los grupos metoxilo aparecen en la región de
3,8 ppm.

REACCION DE VILSMEIER.

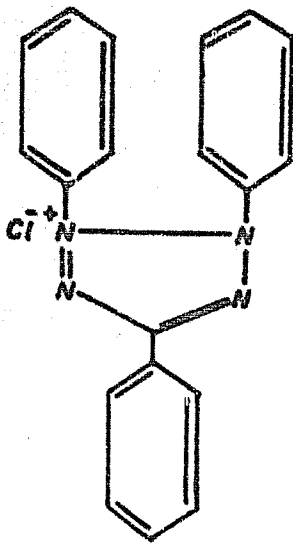




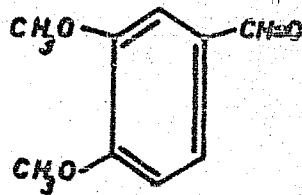
I



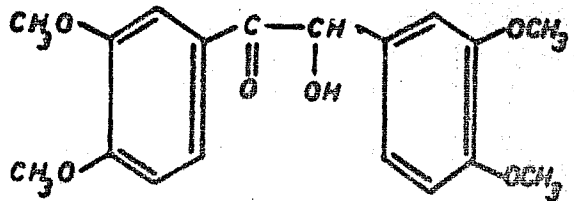
II



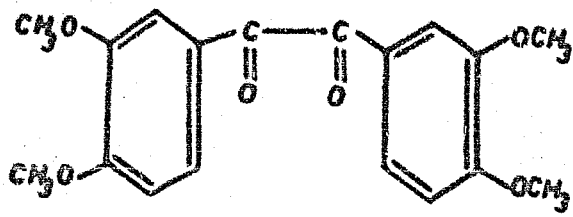
III



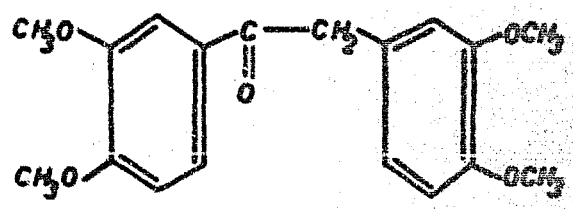
IV



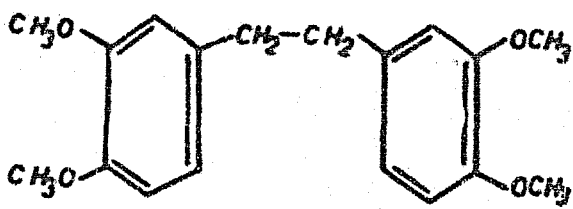
V



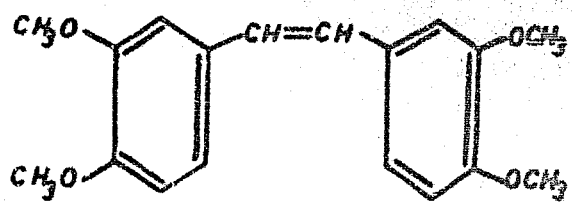
VI



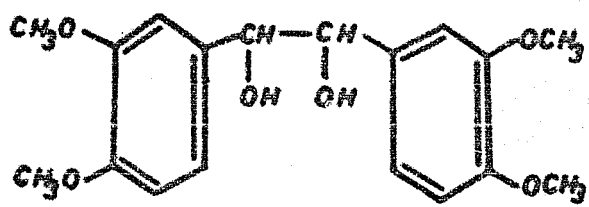
VII



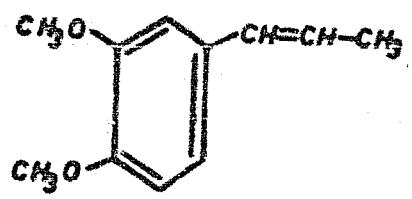
VIII



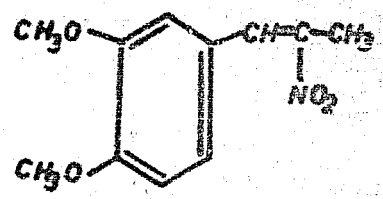
IX



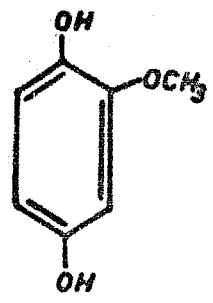
X



XI

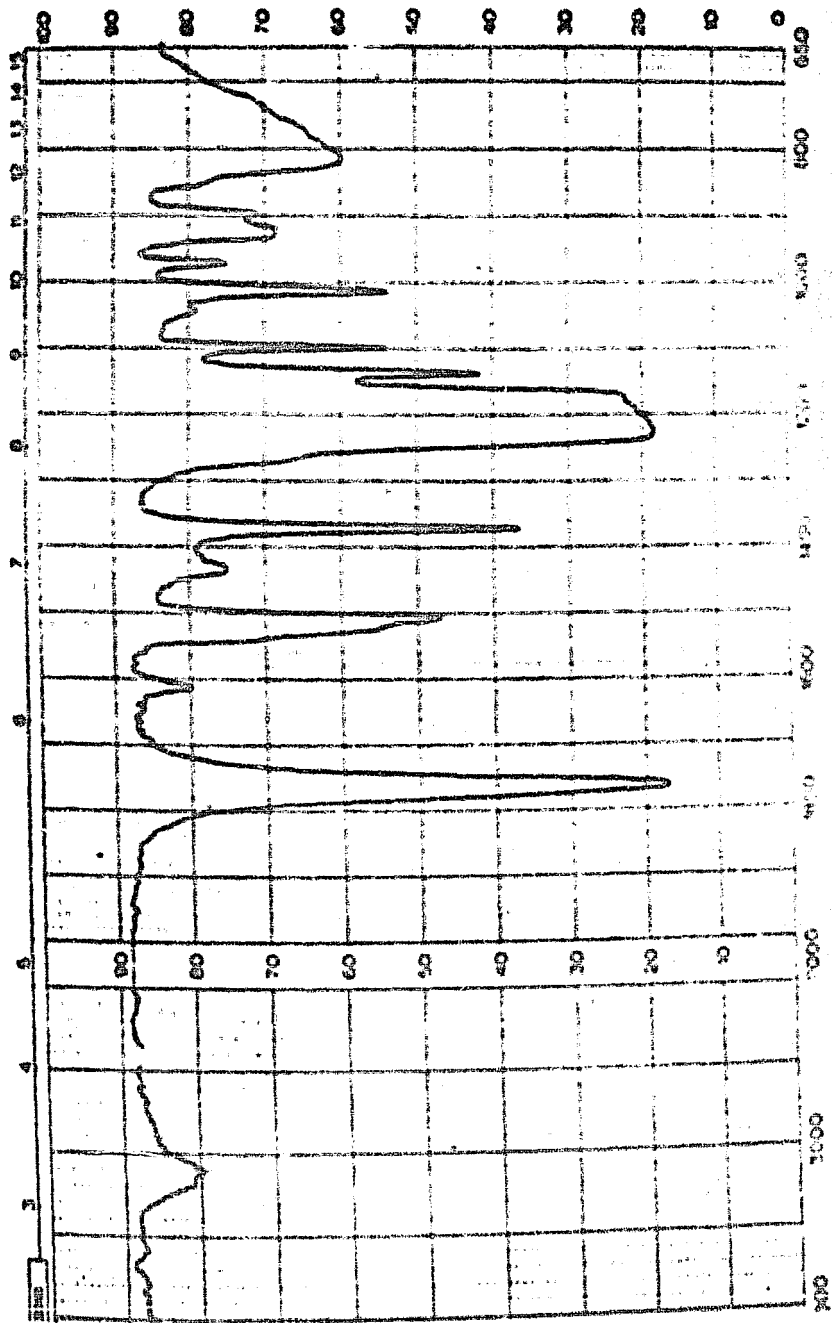


XII



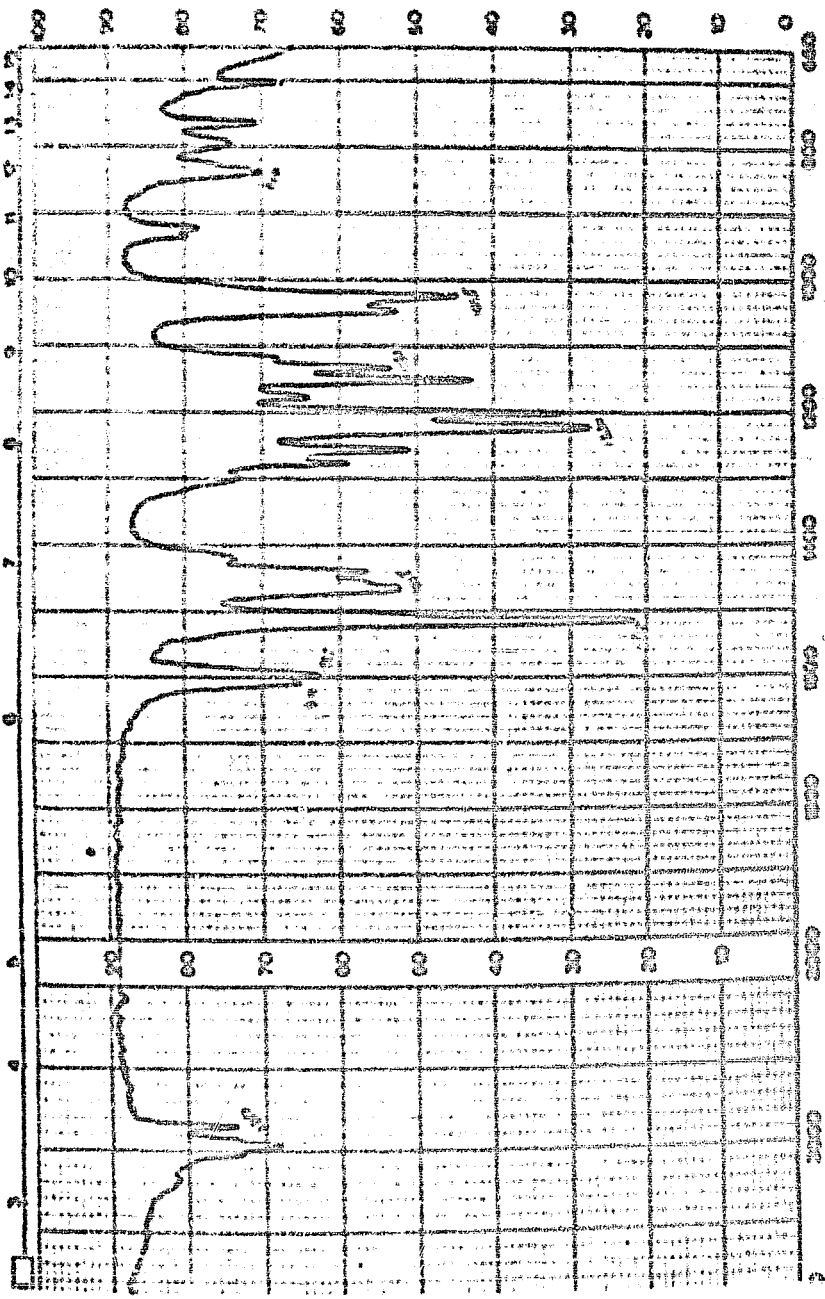
XIII

III. ESPECTROGRAMAS.



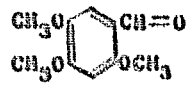
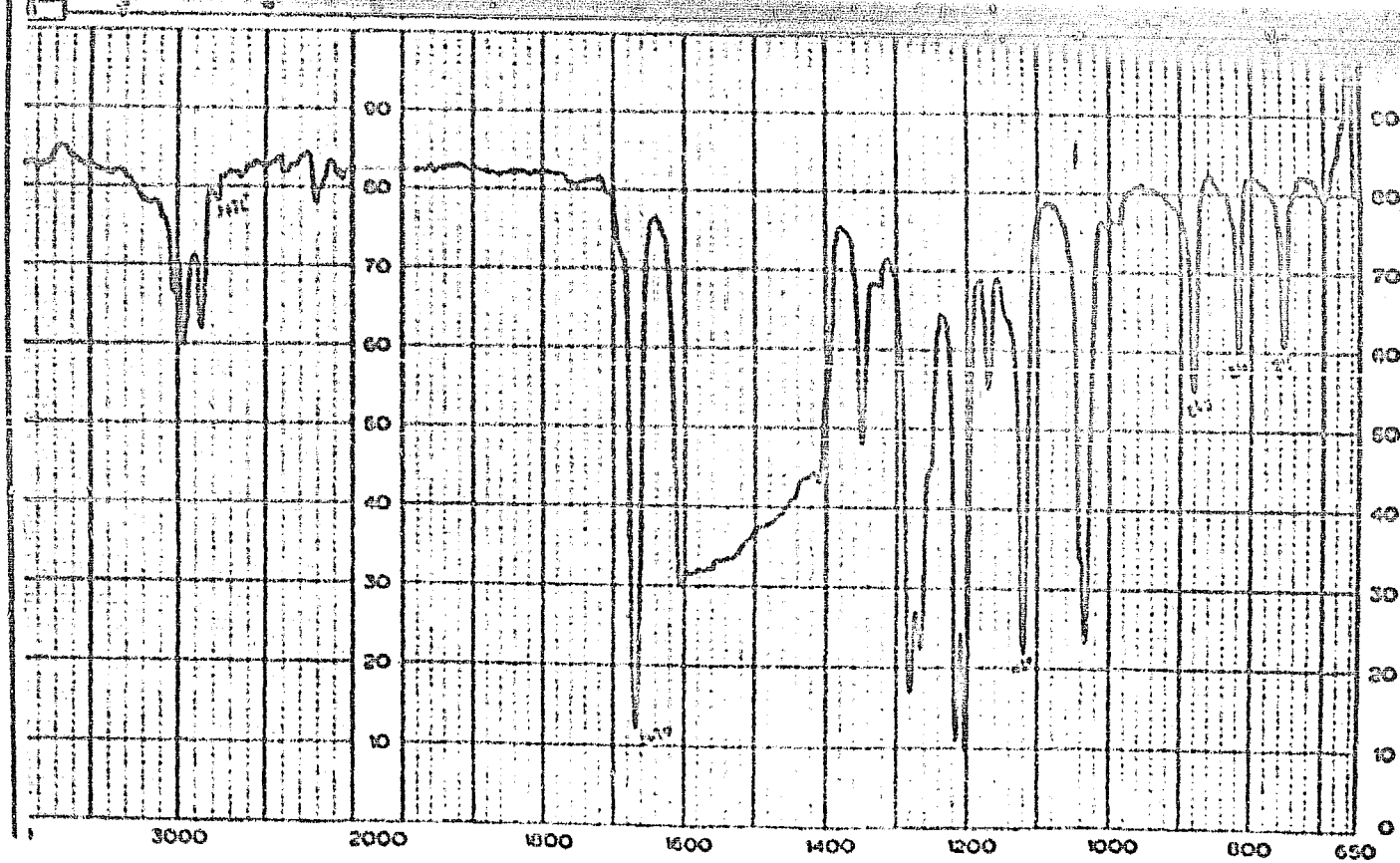
ESPECTRO INFRAROJO DEL 1,2,4-TRIACTOFENONADO.
 (SOLUCION CLOROFORMICA).



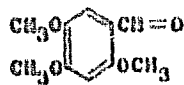
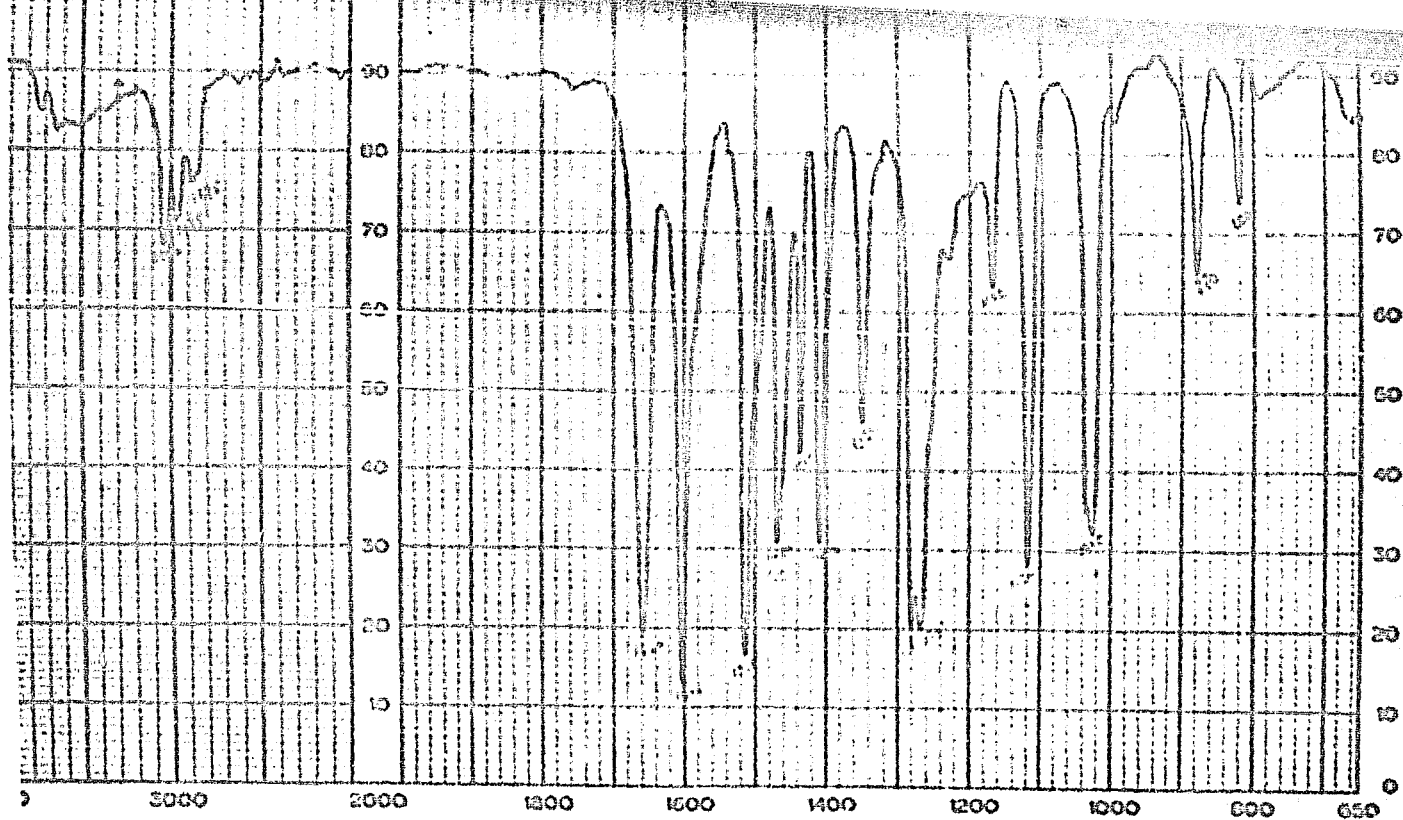


RESEARCH LAB. I. P. - 300-100-1000
 GEORGETOWN, DEL. 19144

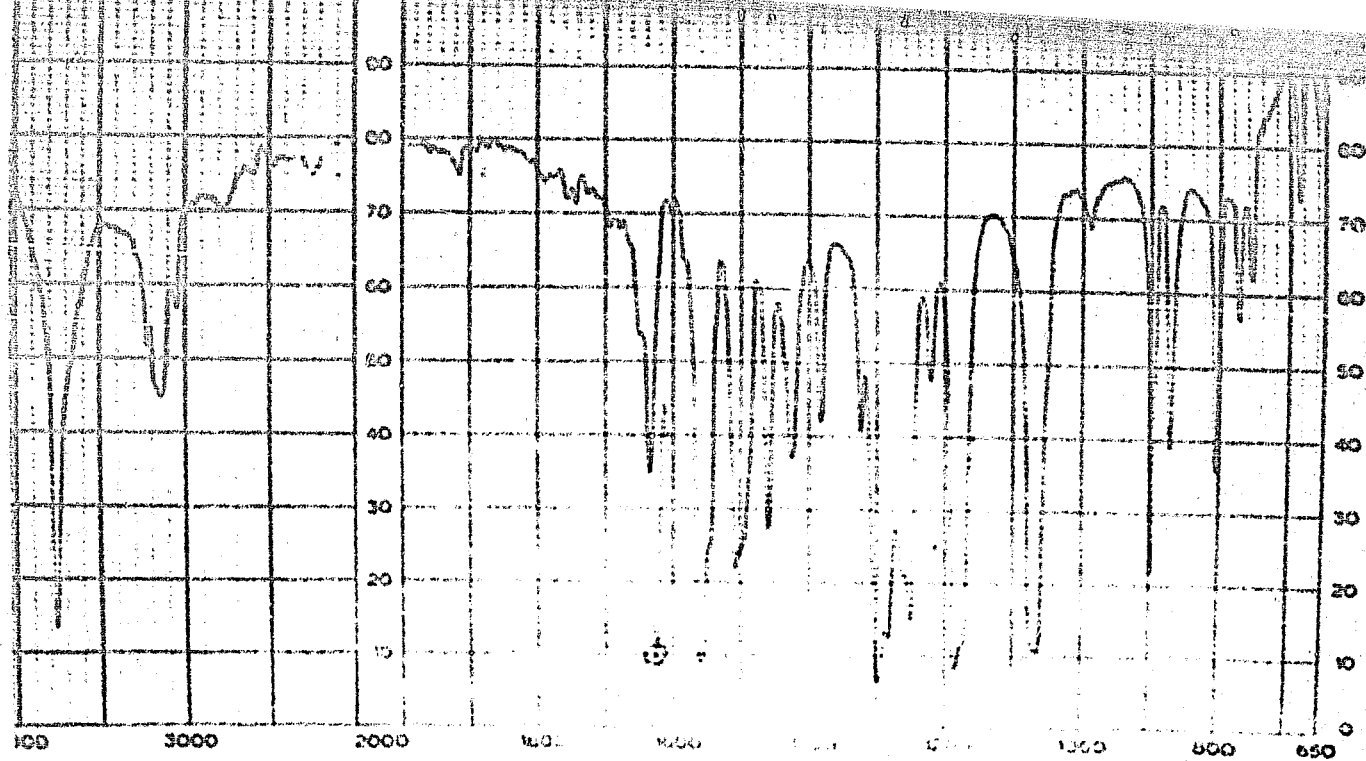
100-100-1000



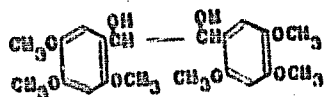
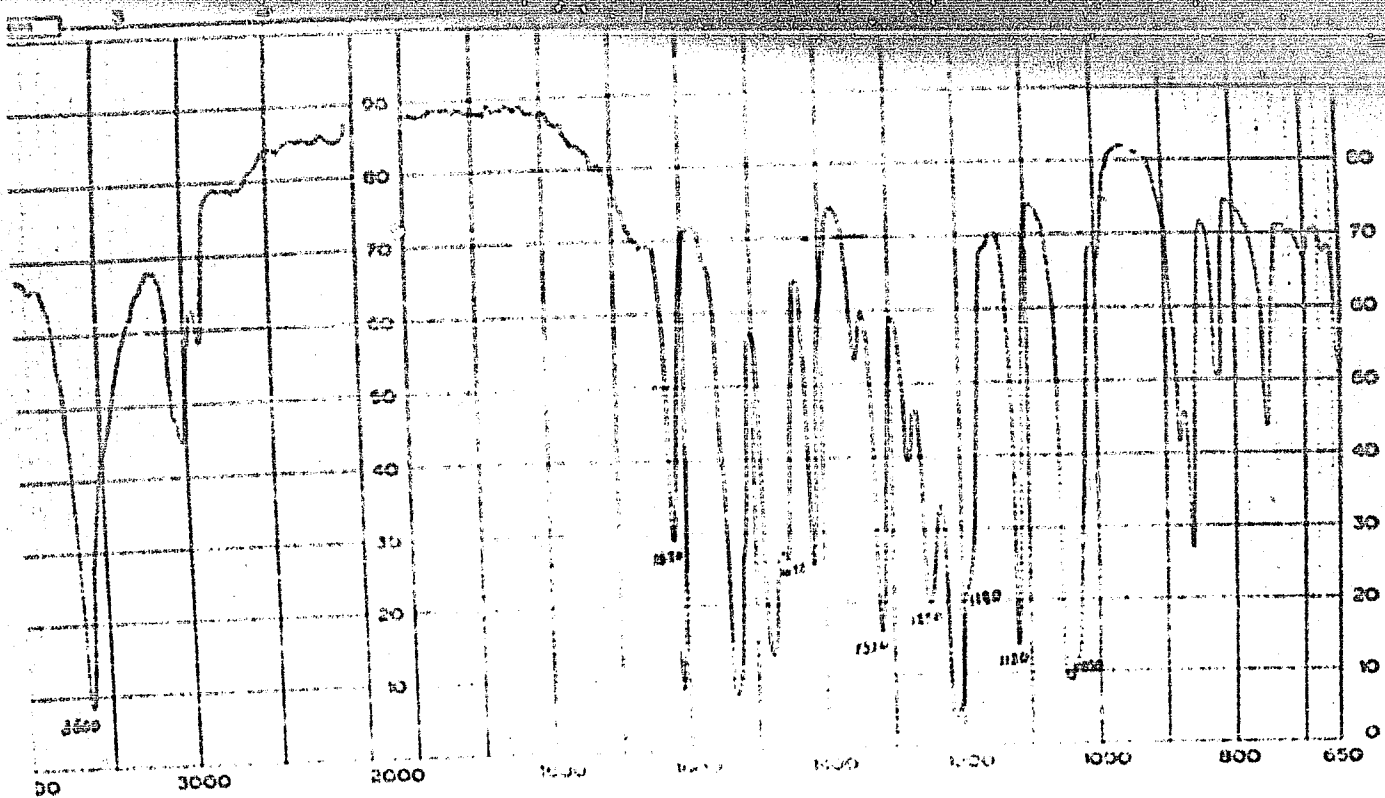
INFRARROJO DEL ASARALDEHIDO.
(DISULFURO DE CARBONO).



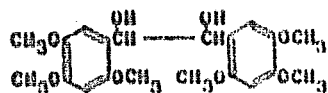
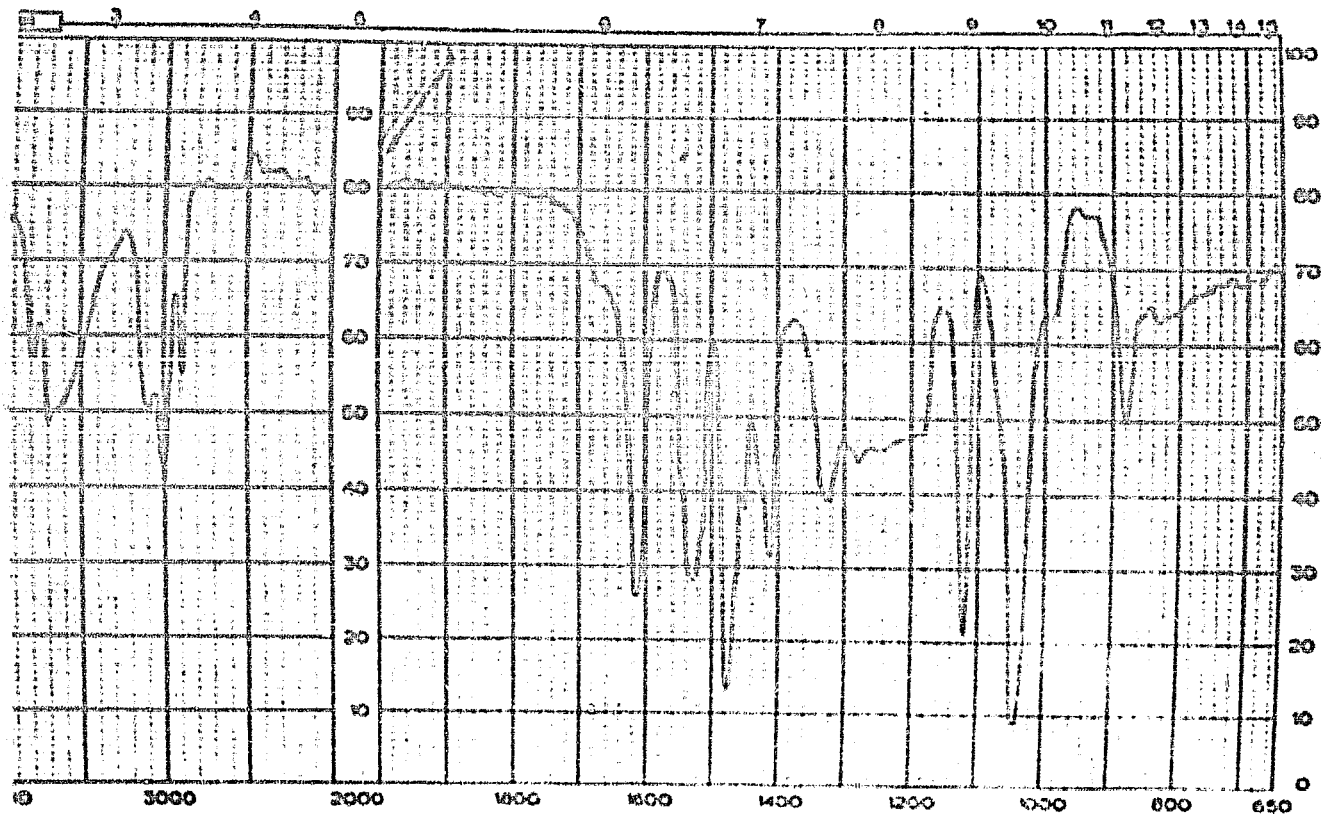
INFRARROJO DEL ANISALDEHIDO.
(SOLUCION CLOROFORMICA).



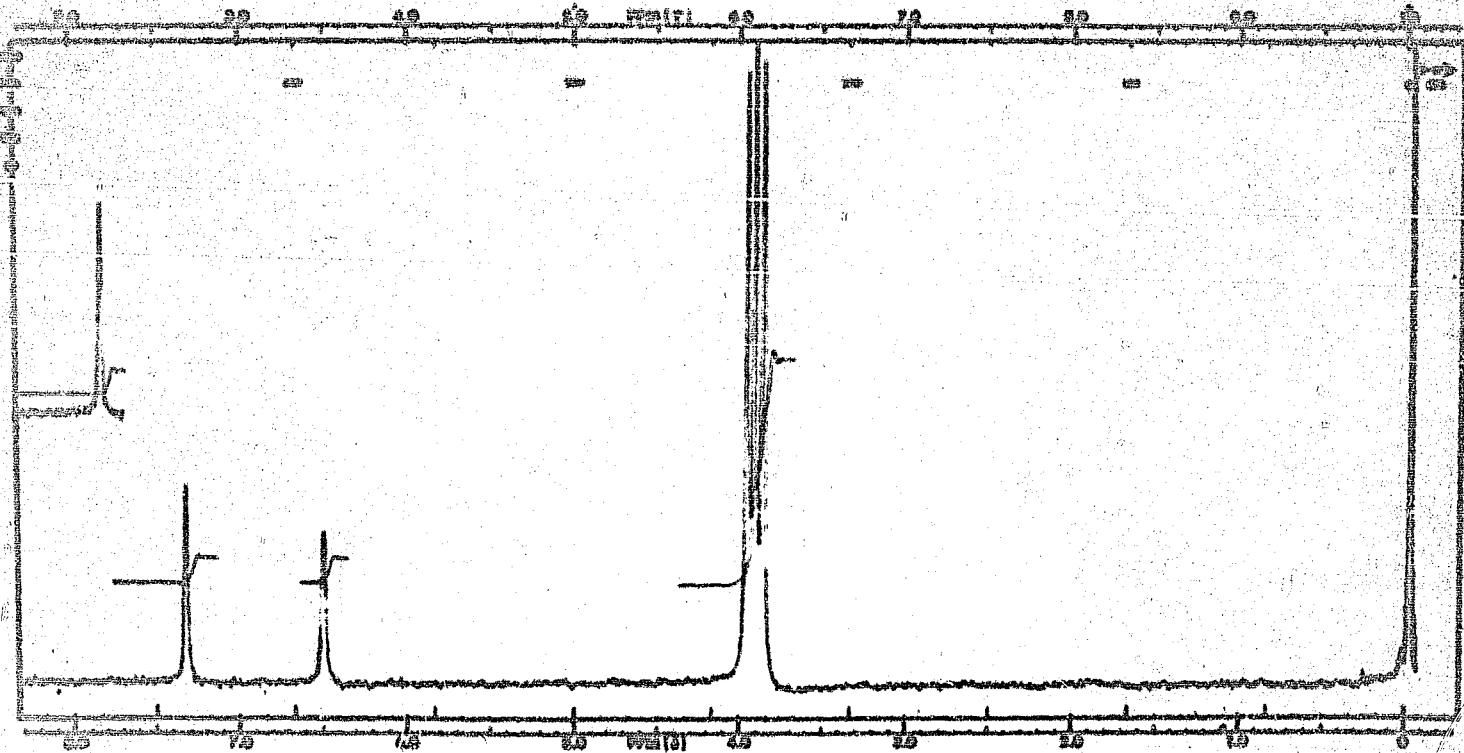
INFRARROJO DE LA HIDRO-QUININA.
(PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO).



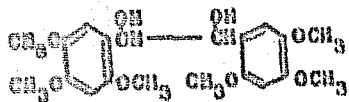
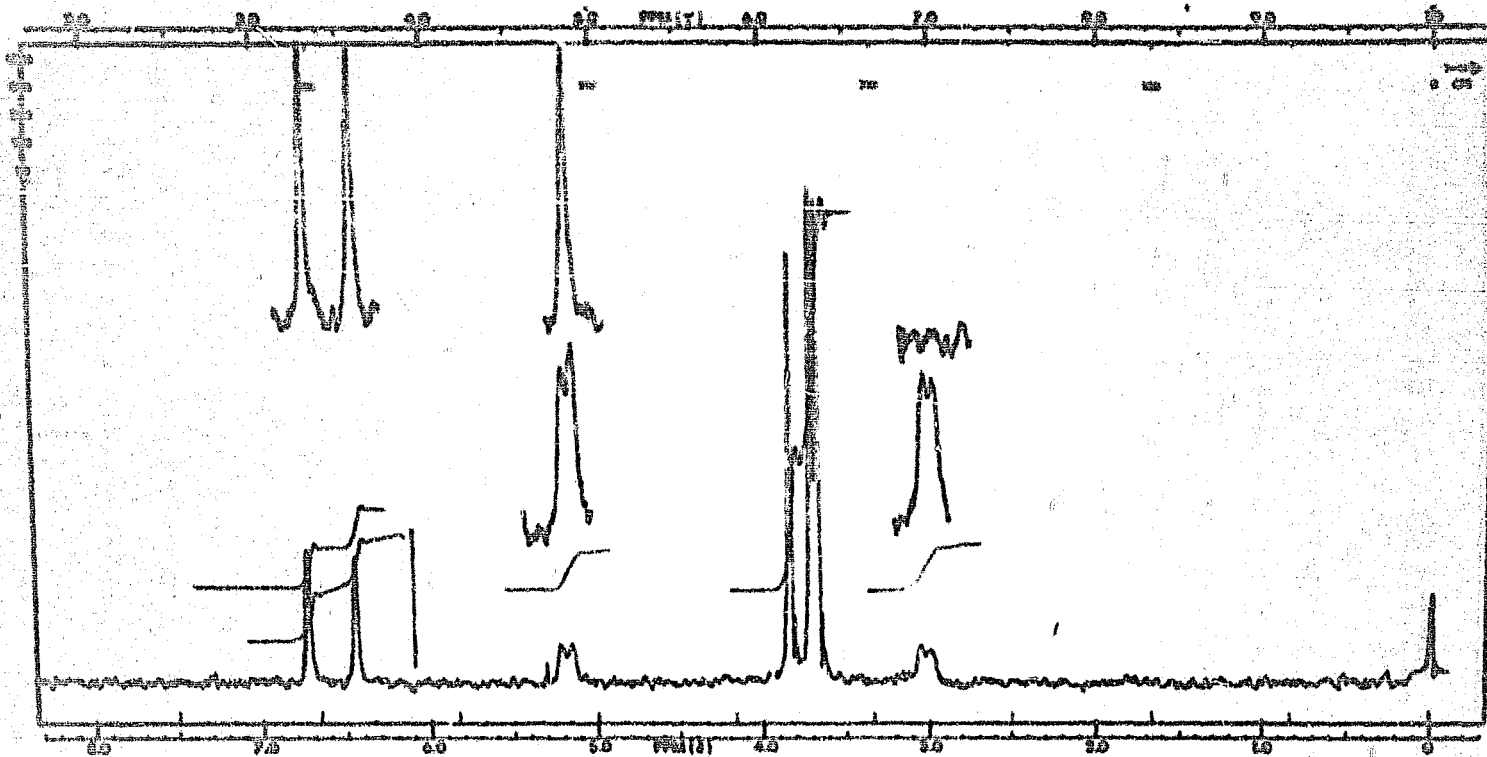
INFRARROJO DE LA HIDROQUININA.
(PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO)



INFRARROJO DE LA HIDROQUINA.
(SOLUCION CLOROFORMICA).



ESPECTRO DE RMN DEL 2,4,6-TRIMETILBENZALDEHIDO.



ESPECTRO DE RMN DE LA HIDROASAROINA.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectro fotómetro Unicam S.P. 200 de doble haz. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un espectrómetro Varian A-50, en CCl_4 , usando tetrametil-silano como referencia interna. Los microanálisis fueron efectuados por el Dr. A. Bernhardt, Max Planck Institut, Mülheim (Ruhr, Alemania).

1,2,4-triacetoxi-benceno. - (Triacetato de hidroxihidroquinona). Se añaden 6.8 ml de ácido sulfúrico concentrado a 167 ml de anhídrido acético, en un vaso de 600 ml. Después se añaden gradualmente y en pequeñas porciones, con constante agitación, 60 g de p-benzoquinona (se utilizó p-benzoquinona práctica de Matheson Coleman & Bell). La temperatura se eleva. Cuando la mezcla alcanza 45° se sumerge en un baño de agua (el enfriamiento se hizo utilizando alternativamente dos baños de agua). La temperatura debe mantenerse entre $40-50^\circ$ durante la adición de quinona, influyendo la velocidad de adición de ésta en el control de la temperatura. La reacción transcurre bien y no desarrolla una cantidad de calor excesiva. Se debe evitar rascar las paredes del vaso durante la adición de la quinona ya que se cristalizaría una masa compacta y el resto de la quinona no reaccionaría como es debido. Después de añadir toda la quinona se deja enfriar la mezcla hasta alrededor de 20° , temperatura en que se rascan las paredes del vaso, con lo que se produce la cristalización brusca del triacetato que forma una masa compacta.

Se vierte la mezcla sobre 800 ml de agua destilada a la que se le han añadido unos pedacitos de hielo. Se agita para deshacer

los granos grandes y se filtra por succión. La substancia, tod^a vía húmeda, se disuelve en 250 ml de etanol de 96° en ebullición; con lo que se obtiene una solución de color rojo oscuro. Al enfriarse la solución cristaliza el triacetato y se filtra. La substancia queda de color blanco. El producto se distribuye en cajas Petri y se seca en desecador sobre CaCl_2 , pero debe usarse en uno o dos días, ya que se descompone. Rendimiento: 120 g. p.f. : 96-97°.

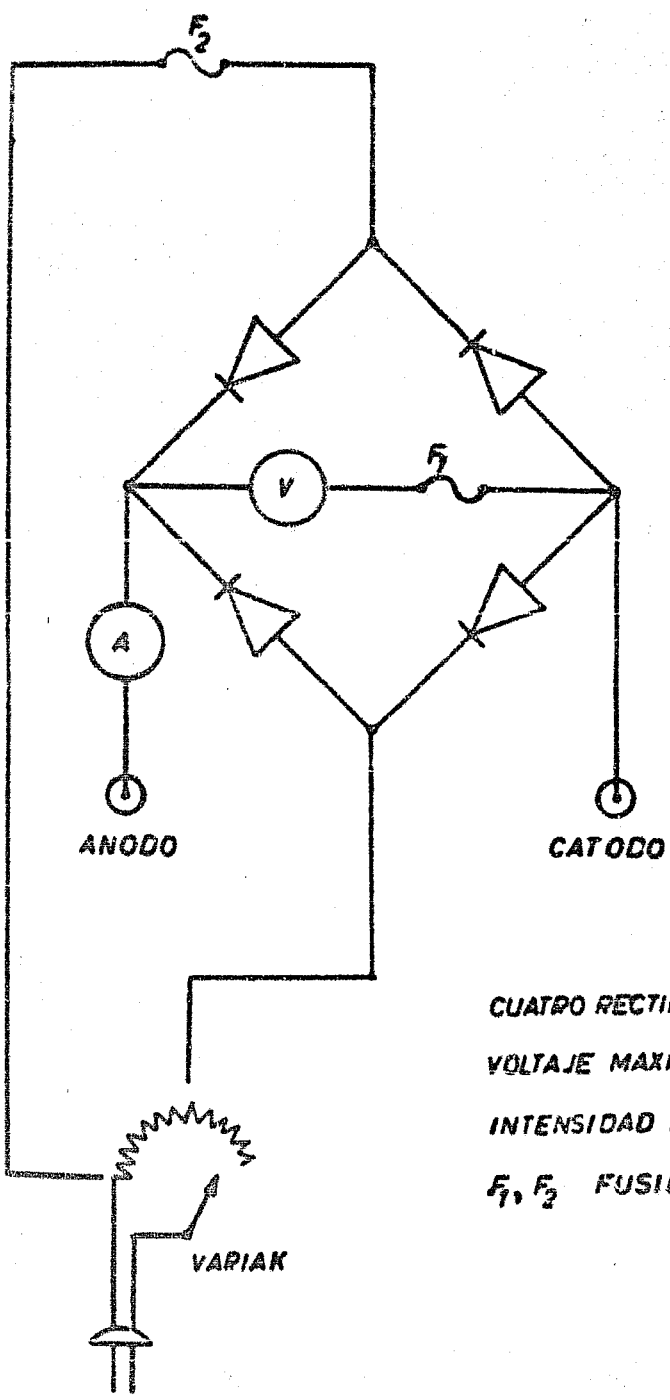
Para el siguiente paso se puede utilizar el producto ligeramente húmedo. Evítase el contacto con la piel.

1,2,4-trinitro-benceno.- 120 g de triacetato de hidroxihidroquinona se suspenden en 240 ml de metanol, en un matraz Erlenmeyer de 4 l, y a la suspensión se añaden 420 ml de sulfato de dietilo, agitando la mezcla hasta total disolución del triacetato. Se pone el matraz que contiene la solución en un baño de hielo y, una vez fría, se añade en pequeñas porciones y agitando a mano una disolución obtenida a partir de 360 g de NaOH y 240 ml de agua. A medida que se añade la sosa la mezcla reacciona fuertemente por lo que se impone la agitación. Terminada la adición de sosa se deja reposar la mezcla durante 30 min y luego se diluye con 1200 ml de agua, separándose en la parte superior una capa oleosa. Se extrae ésta con éter y después de dos extracciones (se lava el éter con agua, hasta que se de reacción alcalina) se seca con sulfato de sodio, se filtra y se evapora el disolvente. El residuo de la evaporación se destiló. La primera fracción pasó entre 220 y 234°, pasando casi todo el producto a 234° (245°/760 mm Hg). El rendimiento fué de 64 g de --

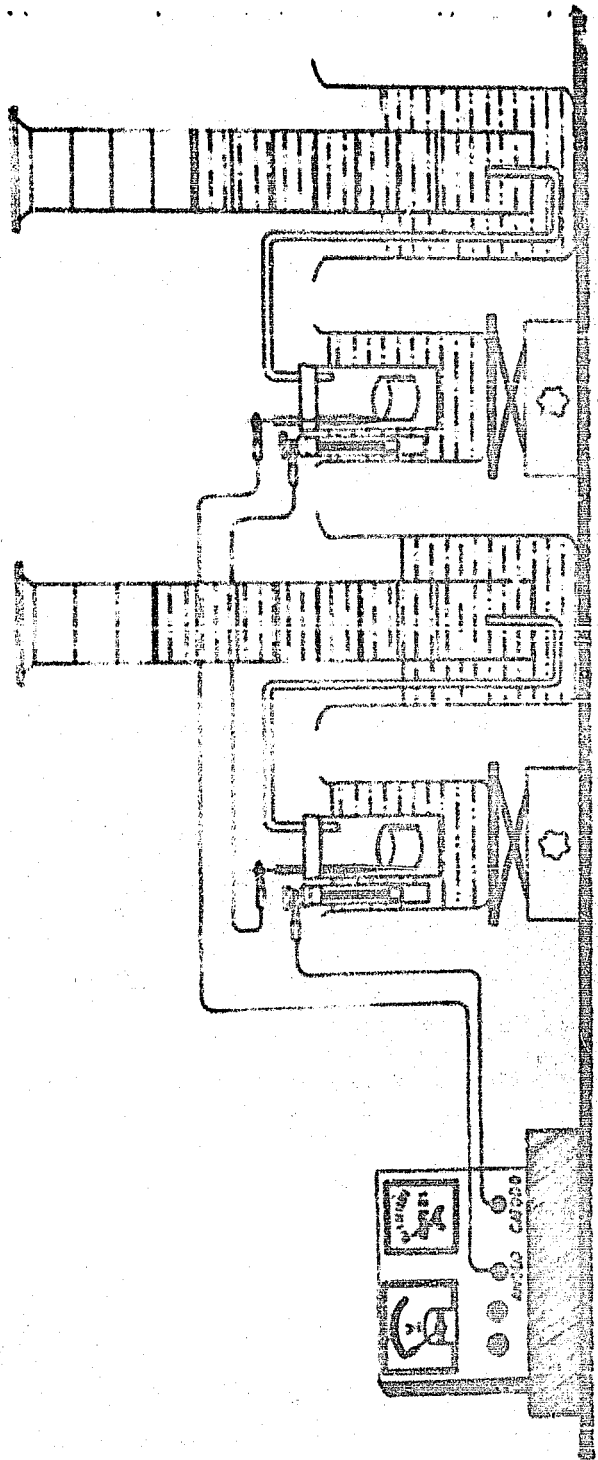
líquido casi incoloro que al cabo de algún tiempo de permanecer guardado en frasco ámbar se colorea ligeramente.

Asaraldehido. - En un matras redondo de dos bocas y 500 ml. se colocan 60 g de 1,2,4-trimetoxibenceno y 12 ml de N,N-dimetil formamida y se enfría en hielo.

A 32 ml de N,N-dimetil formamida, enfriados en hielo, se agregan poco a poco 38 ml de cloruro de fosforilo. La solución roja resultante se deja a temperatura ambiente, se vuelve a enfriar en hielo y se agrega al matras redondo. En la boca central se une un refrigerante que lleva un tubo de cloruro de calcio - en la parte superior; en la boca lateral va un adaptador que permite colocar un termómetro para tomar la temperatura de la mezcla de reacción. Se deja calentar a temperatura ambiente y se calienta poco a poco hasta 80-100° (Se emplean dos termómetros, uno en el baño y otro en el seno de la reacción). Después de 4 1/2 h a 90-100°, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se le agrega poco a poco y agitando una solución fría de 120 g de acetato de sodio anhidro en 300 ml de agua, moderando la reacción en un baño de hielo. El asaraldehido se obtiene como un sólido microcristalino de color blanco. Se filtra al vacío y se lava con agua helada hasta que el agua de lavado sea incolora. El sólido se cristaliza disolviéndolo en 100-150 ml de alcohol hirviendo y agregando un volumen igual de agua caliente. Al enfriar cristaliza en forma de agujas sedosas blancas que funden a 114°. Rendimiento, 64 g. Es inodoro, no se oxida al aire y da fluorescencia azul a la luz v. v. Es soluble en ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico al 85% y ácido fosfórico al 72%, formando soluciones amarillas.



CUATRO RECTIFICADORES TIPO 0A31 PHILIPS
VOLTAJE MAXIMO 65V
INTENSIDAD MAXIMA 12A
F₁, F₂ FUSIBLES



Aparato utilizado en la reducción electrolítica del acaraldehído. - (Véase el esquema adjunto). El ánodo es un electrodo de platino. La celda del ánodo consiste en un vaso de precipitados de un litro de capacidad. En su interior va la celda del cátodo.

Se utilizó una celda porosa "Coors" (Chemical and Scientific Porcelain, Golden, Colorado, U.S.A.; No. Cat. 700, tamaño 5) recipiente cilíndrico de 10 cm de altura, 5 cm de diámetro y 144 ml de capacidad. La celda lleva un tapón de hule, bisoradado, en el cual van un tubo de vidrio para el desprendimiento de hidrógeno y el cátodo, electrodo de cobre formado por una lámina enrollada, de 3,8 X 12,7 cm (Cenco, No. Cat. 79344). El desprendimiento de hidrógeno se mide por el volumen de agua desplazada de una probeta de 1 litro invertida sobre agua contenida en un vaso de precipitados de 2 l. Para la reducción se utilizan 2 de estas unidades conectadas en serie entre sí y con un aparato rectificador de corriente, constituido por 4 rectificadores de silicio (tipo 0A31 Philips), voltímetro (0-60 V) y amperímetro (0-5 A). Se utilizaron fusibles "Difus" (5 A, 250 V). La intensidad de corriente se controló con un transformador variable. Los bornes del rectificador se identificaron con papel buscapolos (48).

Reducción electrolítica del acaraldehído. - (Hidroacarofina).

La celda del ánodo lleva solución de hidróxido de potasio al 8% y la del cátodo una solución tibia de 2g de acaraldehído en 36 ml de etanol a la cual se le agregó una solución de 4g de hidróxido de potasio en 32 ml de agua. La otra unidad se lleva ac-

aldehído y sirve de testigo ya que en la celda de reducción se consume parte del hidrógeno resultante de la electrólisis del agua. Con un voltaje de 25 V pasó una intensidad de corriente de 1 A. Al igualarse la velocidad de desprendimiento de hidrógeno, según lectura en las probetas, se dió por terminada la reducción (3 h aproximadamente). La mezcla de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico diluido y se concentró, evaporándose la mayor parte del alcohol. Por reposo durante la noche cristalizó un sólido el cual se filtró y recristalizó de metanol-agua. Se obtuvieron 400 mg de un sólido blanco, n.f. 155-6°, el cual retiene agua. La muestra analítica se obtuvo, por recristalización de cloroformo-hexano, en forma de agujas blancas con p.f. 163-4°. El producto da color verde intenso con ácido sulfúrico concentrado. Calc. para $C_{20}H_{26}O_2$: C, 60,90; H, 6,64; O, 32,45. Encontrado: C, 60,93; H, 6,79; O, 32,45.

Y.- CONCLUSIONES.

1.- La hidrosarofina, 2,4,5,2',4',5'-hexametoxihidrobenzofina, - producto no descrito en la literatura química, se sintetizó mediante reducción electrofítica del asaraldehído, 2,4,5-trimetoxi-benzaldehído.

La reducción se efectuó en medio alcalino, utilizando como ánodo y cátodo electrodos de platino y cobre, respectivamente.

2.- Siendo que el asaraldehído no reacciona en las condiciones de la condensación benzofínica, no puede utilizarse la asarofina como precursor inmediato de la hidrosarofina.

3.- El asaraldehído se preparó utilizando la reacción de Vilsmeier, recientemente empleada con ventaja en substitución del método de Gattermann para introducir el grupo formilo en éteres fenólicos.

4.- La estructura química del nuevo compuesto se comprobó por microanálisis y espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Staudinger, Ber., 46, 3536 (1913).
- 2.- Cowan, J.E. y T. S. Wheeler,
Name Index of Organic Reactions, p. 124.
Longmans. Londres, 1960
- 3.- Carrera, G. y E. Cohn,
Ann. chim. ital., 56, 145 (1926)
- 4.- Dever, J. y J. Read,
J. Soc. (Chem. Ind.), 55, 347-49T (1936).
- 5.- Van Alphen, J.,
Rec. trav. chim., 46, 195-9 (1927).
- 6.- Sánchez-Viesca, P.,
Ciencia, Mex., 25, (1) 25-30 (1966)
- 7.- Sánchez-Viesca, P. y R. M. Hainero,
Ciencia, Mex., 25, (2), 61-66 (1966).
- 8.- Novelli, A.,
Química Orgánica, Vol. II, p. 478-80.
El Ateneo. Buenos Aires, 1963.
- 9.- Bono, J.,
Ciencia, Mex., 4, 210-7 (1949)

- 10.- Gowan, J. E. y T. S. Wheeler,
Name Index of Organic Reactions, p. 48
Longmans. Londres, 1960.
- 11.- Rigby, W.,
J. Chem. Soc., 1951, 793-5.
- 12.- Fenes, W. y P. Poirier,
Méthodes et Reactions de l'Analyse Organique,
Vol. III, p. 4, 20. Masson et Cie.
Paris, 1954.
- 13.- Pearl, I. A. y V. M. Dehn,
J. Am. Chem. Soc., 60, 57-9 (1938).
- 14.- Perkin, F. M.,
J. Chem. Soc., 1901, 164.
- 15.- Torrey, H. A. y J. B. Sumner,
J. Am. Chem. Soc., 32, 1492-4 (1910).
- 16.- La Forge, P. B.,
J. Am. Chem. Soc., 55, 3041, 3043-5 (1933).
- 17.- Pearl, I. A.,
J. Am. Chem. Soc., 74, 4260-3 (1952).
- 18.- Hartveit, J. E. y S. R. L. Kornberg,
J. Am. Chem. Soc., 67, 1008-9 (1945)

- 19.- Vassetti, B. L.,
Gazz. Chim. Ital., 57, 168-9 (1927).
- 20.- Raiford, L. Ch. y V. P. Talbot,
J. Am. Chem. Soc., 1992-7 (1932).
- 21.- Mann, P. G. y B. C. Saunders,
Practical Organic Chemistry, p. 232.
Longmans, Londres, 1932.
- 22.- Allen, I. y J. S. Buck,
J. Am. Chem. Soc., 52, 310-14 (1930).
- 23.- Kubiczek, G., Monatsh., 76, 65-64 (1946).
- 24.- Erdtman, H., Ann., 505, 199 (1933).
- 25.- Battersby, A. R. y R. Binks,
J. Chem. Soc., 1955, 2996-2999.
- 26.- Battersby, A. R. y R. Binks,
J. Chem. Soc., 1958, 4337.
- 27.- Dewar, J. y J. Read,
J. Soc. Chem. Ind., 55, 347-497 (1936).
- 28.- Svehn, S.,
Trans. Electrochem. Soc., 69, 297- 349 (1936);
Ibid., 77, 469-499 (1940).

- 29.- Pichter y Christen,
Helv. B. 332 (1925).
- 30.- Alles,
J. Am. Chem. Soc., 54, 371 (1932)
- 31.- Norris y Cummings,
Ind. Eng. Chem., 17, 308 (1925).
- 32.- Kaplansky,
Russ. J., 60, 1842 (1927).
- 33.- Erdtman,
Proc. Roy. Soc., A-143, 216 (1934).
- 34.- Govindachari, T.R., K. Nagarejan y P. C. Parthasarathy,
J. Chem. Soc., 548-51 (1957)
- 35.- Dandiya, P. C., P. K. Sharma y M. K. Menon,
Indian J. Med. Res., 50, 750-60 (1962);
C. A., 59, 6087-c (1963).
- 36.- Boyer, H.
Organic Chemistry, p. 419-20
Frankfurt/Main-Zürich, (1963).

- 37.- Pieser, L. P. y M. Pieser,
Advanced Organic Chemistry, p. 822,
New York, (1981).
- 38.- Bargellini G. y E. Martegiani,
Gazz. Chim. Ital., 41-II, 448-9 (1911).
- 39.- Vliet, E. B.
Org. Synth., I, 317-8 (1941).
- 40.- Packer J. y J. Vaughan,
Organic Chemistry, p.742,
Oxford, (1958).
- 41.- Dakin, H. D.
Amer. Chem. J., 42, 477 (1909).
- 42.- Taylor, V. I.
J. Chem. Soc., 2936 (1954).
- 43.- Briggs, L. H., L. D. Colebrook, E. M. Pales y V. Wildman,
Anal. Chem., 29, 910 (1957).
- 44.- Silverstein, R. M. y G. C. Bassler,
Spectrometric Identification of Organic Compounds,
New York, (1965).

45.- Nakajishi, K.

Infrared Absorption Spectroscopy,

Holden-Day, Inc., p. 29,

San Francisco, (1954).

46.- Vitoria, P.E.,

Prácticas Químicas, p. 24,

Barcelona, (1953).

ESTA TERCERA SE IMPRIME EN MARZO DE 1947
EMPLANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
HEATH-OFFSET EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFSALI-C, S. DE R. L.
EN V. P. EN EL COL. DEL VALLE, DISTRITO F. D.
TEL. 22113 Y 22114