

UNIVERSIDAD LABASTIDA  
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**ESTUDIO DE LA OZONOLISIS  
DE ALGUNOS DERIVADOS  
DEL PROPENIL BENCENO**

Tesis Profesional

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

que presenta la Srta.

Rosalinda Núñez G.

Monterrey N. L., Mayo de 1961.



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.

A LA UNIVERSIDAD LABASTIDA.

A MIS MAESTROS.

*y a todos aquellos que en alguna forma  
han contribuido a mi formación.*

*A mi Director de Tesis*

Sr. Q. B. M. Sc. XORGE ALEJANDRO DOMINGUEZ  
*en agradecimiento a su valiosa cooperación.*

8336

*A mis Padres:*

*Sr. Joaquín Núñez M.*

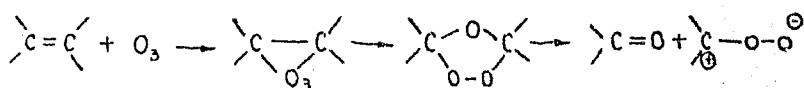
*Sra. M<sup>a</sup> Dolores G. de Núñez*

*A mis Hermanos.*

*Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química Orgánica del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, bajo la dirección del Q. B. M. Sc. Xorge A. Domínguez.*

# Introducción

El ozono  $O_3$  es una forma alotrópica del oxígeno de olor característico, que tiende a descomponerse en  $O_2$  y  $O$ . El ozono fue descubierto por Schenbein en 1841 y desde entonces ha interesado a los químicos (1). En 1905 Harries (2), observó que el ozono se adicionaba a las insaturaciones formando ozónidos. Estos compuestos son inestables, y al descomponerse, liberan compuestos carbonílicos resultantes de la ruptura de los enlaces  $C - C$  en el sitio de la insaturación. Criegee (3) ha propuesto para esta reacción el siguiente mecanismo.



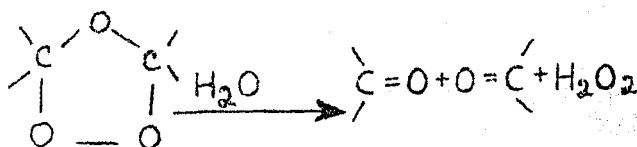
La ruptura de cadenas de carbono por ozonolisis constituye un valioso método para averiguar la posición de insaturaciones y aclarar las estructuras de compuestos orgánicos. Además, el ozono ofrece un medio muy económico y directo para la obtención de compuestos interesantes por degradación de sustancias fácilmente asequibles. Así, por ozonolisis se convirtió comercialmente el alfa-pineno, componente principal del aguarrás, en ácido pinónico (4); el fenantreno en ácido difénico (5); el ácido oleico en ácido azelaico y pelargónico (6). Se ha propuesto la ozonolisis del iso-eugenol a vainilla, del anetol a anisaldehído y del isosafrol a piperonal (heliotropina) y muchas otras ozonolisis interesantes han sido resumidas críticamente por Bailey (7).

A pesar de ser el ozono un oxidante más barato y selectivo que el cloro, ácido nítrico, ácido crómico y permanganato de potasio, se

le ha usado poco en la síntesis de laboratorio e industriales por varias razones, entre ellas los problemas de generación de ozono producido por hora y las dificultades para descomponer los ozónidos, particularmente cuando se desea obtener aldehídos (8 y 9).

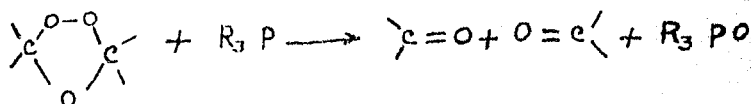
Aunque el ozono se puede generar por irradiación ultravioleta del oxígeno, por reacciones químicas o por descarga eléctrica en atmósfera de oxígeno, los ozonizadores comerciales operan por este último método. De los diferentes ozonizadores comerciales, los fabricados por la Cía. Welsbach de Estados Unidos, son los más eficientes, sencillos y económicos (10).

Como durante la hidrólisis de los ozónidos se libera oxígeno atómico, el cual se transforma después en agua oxigenada, sustancia que puede oxidar los:

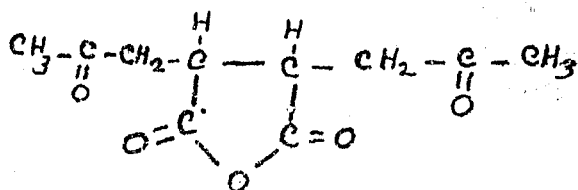


aldehídos y en algunos casos las cetonas formadas (II), es necesario destruir lo más rápido posible el oxígeno atómico o el agua oxigenada.

Con este propósito se acostumbra añadir al ozónido, zinc en polvo y ácido acético o reductores similares. En 1955, Homer y Jurgeleit (11), (12, 13), observaron que las fosfinas terciarias redujeron los peróxidos y los ozónidos según las siguientes reacciones:



Así, usando cantidades equimoleculares de la trifenil fosfina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , redujeron el ozónido del ciclo hexeno, formando el adipodialdehído  $(\text{OHC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHO})$  con un rendimiento de 70% y del ozónido del anhídrido del 4,5-dimetil-cis-tetrahidro ftálico, obtuvieron con un rendimiento de 65% la dicetona siguiente:

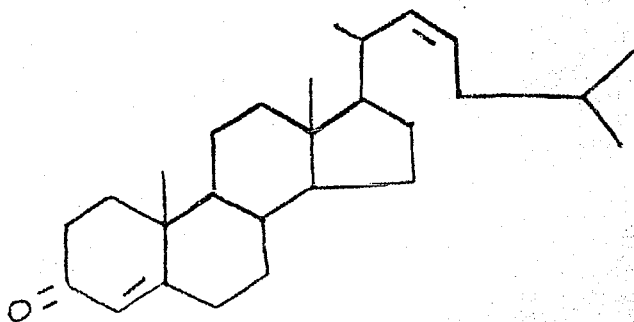


Los hidruros de sodio, boro y de litio aluminio, en exceso, han sido empleados para reducir los productos de ozonolisis a alcoholes, así Witkop y Patrick (14), estudiaron la reducción del óxido del 2-fenilescatol con hidruro de litio aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ), e hidruro de sodio-boro ( $\text{NaBH}_4$ ). Warnell y Shriner (15), redujeron en forma similar al ozónido del indeno y otros autores (16, 17, 18 y 19), han utilizado los hidruros mixtos para reducir los ozónidos.

En 1960 Sousa y Bluhm (20), redujeron los ozónidos hasta los correspondientes alcoholes.

Disper y Michell (21) obtuvieron los oxiácidos por reducción de los ozónidos de ácidos insaturados con un exceso de  $\text{NaBH}_4$ .

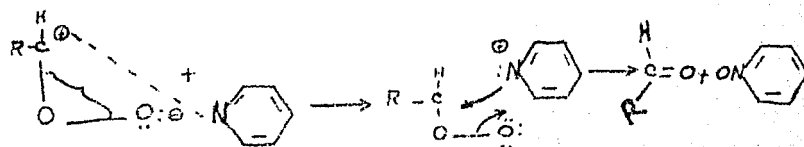
Recientemente, Slomp et al y J. L. Johnson (22) (23), buscaron las condiciones más favorables para la azonolisis selectiva de la estigmastadien-4, 22-ona-3 (I), encontrando que pequeñas cantidades de piridina incrementaban la selectividad y los rendimientos de la ozonolisis. Estos autores, al seguir el progreso de la reacción, mediante espectroscopía infrarroja, observaron la disminución de la intensidad de la banda a 10.26 u, debida a la doble ligadura lateral de un grupo aldo.



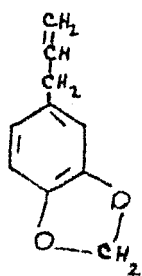
I



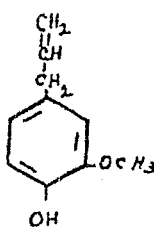
Por la reacción de la piridina con el ión híbrido (Zwitter ion) que Criegee (3), supone se forma durante las ozonizaciones y una transposición final de la piridina, formando el grupo aldo y una N-oxipiridina, aunque no aislaron el N-oxipiridina, detectaron su presencia por espectroscopía infrarroja.



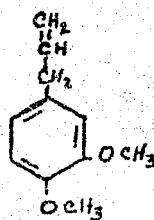
En este trabajo se estudió la ozonólisis de varios interesantes éteres fenólicos, aislados de aceites esenciales: safrol (II), eugenol (III), o-metil eugenol (IV), anetol (V) y el isoeugenol (VI).



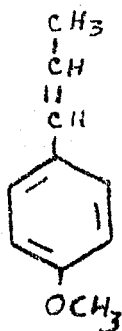
II



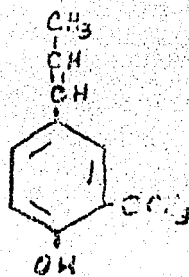
III



IV



V



VI

Usando en varias ozonizaciones cantidades variables de piridina con el propósito de hacer selectiva la reacción y averiguar si descomponía el ozónido en forma similar a las Trialkilfosfinas, dada la similitud entre el nitrógeno y el fósforo. Aunque los aldehidos vainillina y el p-anisaldehido, derivados del isoeugenol y anetol, son compuestos muy apreciados para esencias y perfumes (24), los correspondientes arilacetaldéhdos se describen como substancias fácilmente resinificables, aunque algunos son de olor agradable (24). Tanto los ácidos aril acéticos como los -ariletanoles derivables de los ozónidos de II, III, IV, son importantes para la síntesis de substancias del tipo de la papaverina (25).

Por lo anterior se consideró importante intentar la obtención de estos 3 tipos de compuestos.

El eugenol ha sido ozonizado por Verley (26) (27) obteniendo en forma impura la homo-vainillina, mencionando que era de aroma más agradable que la vainillina.

Recientemente, Briner y Flissar (28), siguieron por espectroscopía infrarroja, la ozonolisis del eugenol, así como la del cis y trans isoeugenol.

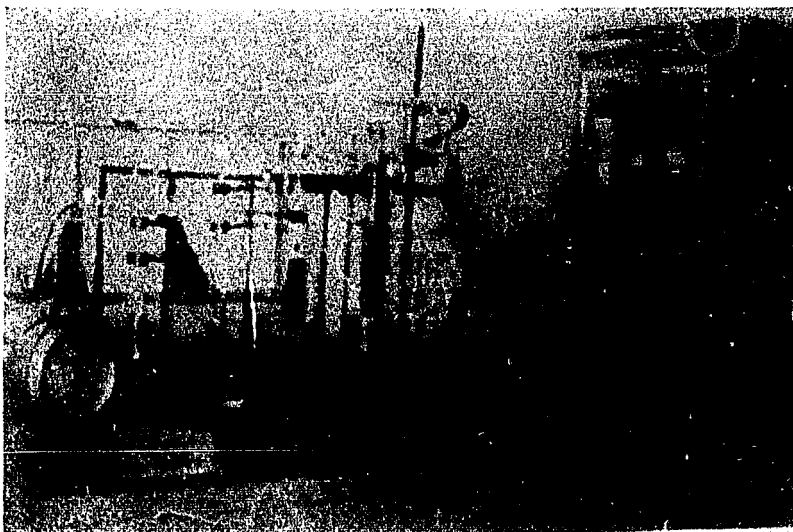
Briner et Al (29), también han estudiado espectroscopía infrarroja, la ozonolisis del cis y trans - anetol (30), el o-metil eugenol y los cis y trans o-metil iso-eugenol (31).

\* \* \*

# Material y Métodos

## Ozonizador.

Se utilizó un ozonizador Welsbach, Modelo T-23 (Fig. 1) que produce ozono por descargas eléctricas en atmósferas de oxígeno, con rendimiento máximo de 6 g. (0.125 moles) por hora, o en atmósfera de aire 3 g. (0.0675 moles) de ozono por hora. La corriente de aire y ozono se pasó a través de un reactor (Fig. 2).



*Fig. 1. Ozonizador Welsbach Modelo T-23 y aparato para las reacciones.*

# Substancias Utilizadas

**Eugenol:** obtenido de Química Monterrey, p. eb. 111-14°C.  
0.45 mm de Hg.  $n_D^{20}$  1.540, Dens. 1.066-1.070.

**Isoeugenol:** obtenido de Química Monterrey, p. eb. 267.5°C,  
Dens. 1.091.

**Safrol:** obtenido de Química Monterrey,  
p. eb. 232°C  $n_D$  1.5388, Dens. 1.096.

**Anetol:** obtenido de Química Monterrey,  
p. eb. 234°C  $n_D$  1.5558, Dens. 0.983.

**Hidruro de sodio boro (NaBH<sub>4</sub>):** grado técnico, obtenido de  
Metal Hydrides de Beverly, Mass. E.U.A.

\* \* \*

# Manipulaciones para controlar la ozonización

El ozonizador Welsbach T-23, está específicamente diseñado para la investigación de reacciones orgánicas en escala de Laboratorio (9), produce cantidades controlables de ozono a partir de aire seco u oxígeno seco, el equipo se encuentra montado en un gabinete. Incluye transformador de voltaje variable, voltímetro, interruptor, válvulas reguladoras de la presión del gas alimentado, manómetro, rotámetro y válvulas reguladoras de salida de gas. Todos los controles e instrumentos de medición se encuentran colocados en la parte frontal del aparato para facilitar su manejo. Se opera con corriente de 50/60 ciclos 115 voltios y consume aproximadamente 50 voltios. Su capacidad es de 3 g. de ozono por hora utilizando aire, y 6 g. de ozono por hora con oxígeno puro. En este trabajo se alimentó el ozonizador con oxígeno técnico. Antes de introducir el oxígeno al ozonizador, se pasó a través de un tren de secado consistente en dos tubos de vidrio de iguales dimensiones (4 cm. de diámetro por 42 cm. de longitud) cada uno de ellos con una entrada y salida laterales. Ambos tubos del secado se rellenaron con cloruro de calcio anhidro.

El reactor (Fig. 2), está construido en tal forma, que pueden ser fácilmente substituidos los recipientes (uno de 150 ml y otro de 300 ml) en los que se coloca la muestra por ozonizar.

Un sistema de llaves (Fig. 2 g, h, i) hace posible la separación del reactor del resto del sistema, pudiendo así detenerse la reacción en cualquier momento, pasando el flujo de ozono directamente, pasando a los tubos absorbentes. Antes de salir a la atmósfera, el ozono pasa a través de un destructor de ozono y por una solución de hidróxido de sodio al 10%, el destructor de ozono está formado por dos tubos de vidrio de 78 cm. de longitud y 4 cm. de diámetro, llenos con pedacería de vidrio y humedecido con una solución de hidróxido de sodio a 15% y conectados en serie (Fig. 2).

# Instrucciones para manejar el Ozonizador

(Fig. 3)

- 1.—Abrir un poco la llave A, de salida del ozono para permitir el flujo del oxígeno.
- 2.—Abrir el tanque de oxígeno y por medio del regulador de presión (B), ajustar la presión en el manómetro (C), 7 a 8 libras/pulg.<sup>2</sup>. Para obtener un ajuste más perfecto, se utiliza la llave (B), que controla una válvula de agua. Si se hace girar en el sentido mostrado en la figura, se eleva la presión.
- 3.—Por medio de la válvula (E), se regula el rotámetro (F), el flujo de gas requerido (el valor más usual es de 8-9 pies/min. teniendo cuidado de mantener la presión en 7 a 8 lb/pulg.<sup>2</sup>).
- 4.—Una vez regulado el flujo de gas y la presión, se abre la llave de agua (G) de enfriamiento, lo que es indispensable para evitar que se queme el aparato.
- 5.—Se enciende el ozonizador por medio del interruptor (H), esto se verifica, por el encendido del foco rojo (I) que está en el centro del aparato.
- 6.—El voltímetro (J) indica el voltaje de operación, el cual se regula moviendo la perilla (K) de un transformador en el sentido indicado en la figura 3.

Para apagar el ozonizador, debe regresarse la perilla (K) a la posición inicial, voltaje cero, antes de abrir el interruptor (H).

**IMPORTANTE:** Terminada la operación, es conveniente mantener el flujo de oxígeno a través del aparato durante 15 a 20 min. para eliminar los residuos de ozono que permanezcan dentro del ozonizador y evitar su destrucción por corrosión.

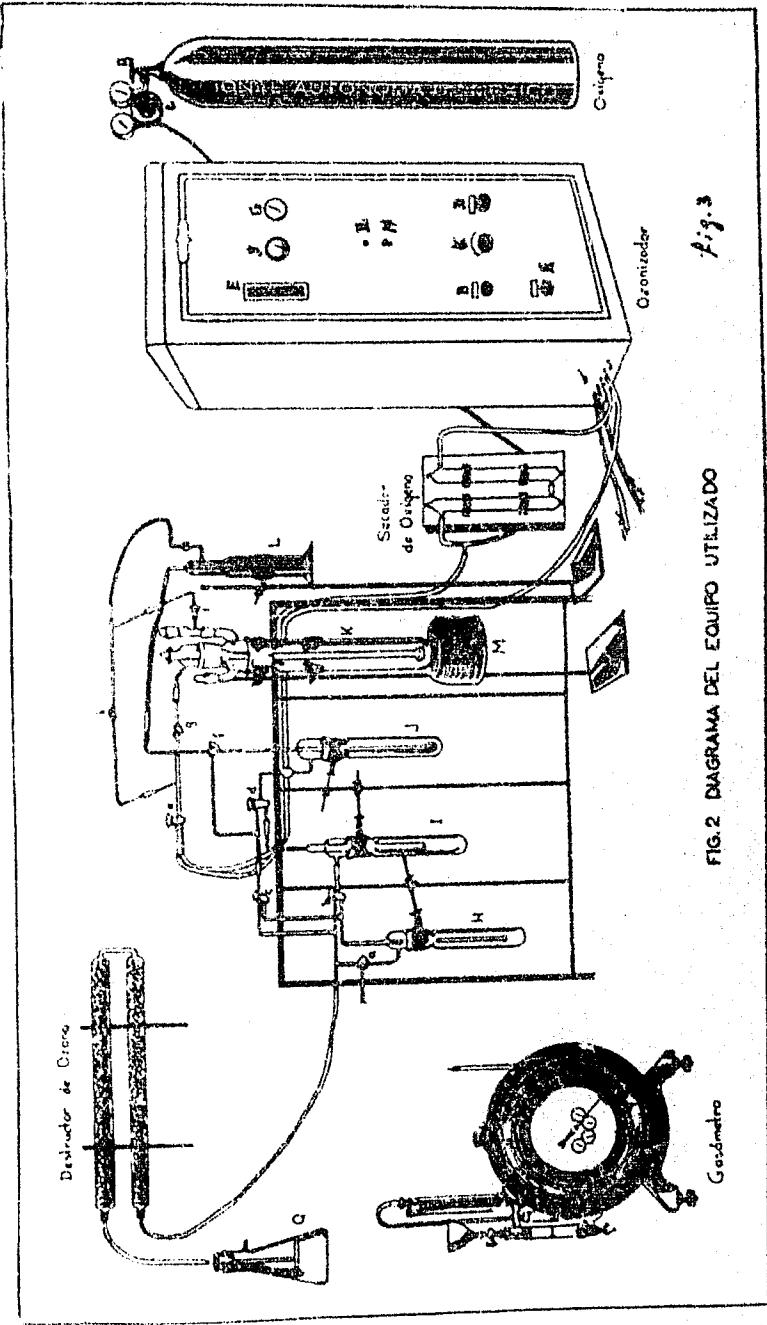


Fig. 3

FIG. 2 DIAGRAMA DEL EQUIPO UTILIZADO

# Parte Experimental

## Método general de ozonolisis.

Se determinó la generación de ozono por minuto y tomando en cuenta el número de instauraciones que se desean ozonizar y el peso molecular de la substancia reactante, se calculó el tiempo necesario para completar la reacción. Luego se procedió a colocar en el reactor J, una solución de la substancia en un disolvente apropiado, usualmente una substancia polar. El reactor J, se rodeó de un baño de hielo, se puso en operación el ozonizador (Ver Pág. 12), se ajustaron las llaves f, g, h, i, en tal forma, que la corriente de ozono pasó a través de la solución contenida en el reactor J, y en uno de los tubos absorbedores (I), con lo que el ozono que no reacciona con la muestra, se descompuso en una solución de yoduro de potasio. Al completarse el tiempo calculado para la reacción, la solución de yoduro de potasio cambió de un color amarillo pálido a café rojizo, con lo que se consideró completa la ozonización. Se interrumpió el paso de ozono, se retiró el reactor (J), vertiéndose la mezcla de reacción a un recipiente apropiado. El ozónido, todo o parte de él, se descompuso, refluándose o dejándose reaccionar con las substancias apropiadas (agua oxigenada, agua, piridina, hidruro de sodio-boro). Terminada la ozonolisis, se diluyó la mezcla con agua, arrastrándose con vapor o extrayéndose con éter etílico. Cuando se separaron por extracción los productos de reacción, se lavó la capa etérea con soluciones diluídas de hidróxido de sodio (si se desea eliminar substancias ácidas), o de ácido clorhídrico (si las substancias que se eliminaban eran ácidas). Después de lavar la capa etérea con agua salada y secarla con sulfato de sodio anhidro, se destiló al disolvente, procediéndose a purificar el residuo, por destilación a presión reducida o cristalización.

### Ozonolisis del safrol II, Exp. 1.

Condiciones de operación: 0.3, S.C.F.M.; 112 voltios 8.76 pies cúbicos por minuto; presión 8 lb/pulg.<sup>2</sup>, mg. de ozono generados



por minuto =  $V \times W \times Eq = 21.95 (0.1) \times 24 = 52.5 \text{ mg.}$   
0.00108 moles/min.).

Para ozonizar 50.8 g (50 ml) (0.308 moles) de safrol, se necesitaron 282 min. o sea 4 horas 42 minutos.

**Experimento 1.**—Se burbujeó ozono, durante 5 horas, a través de una solución de 50.8 g. (50 ml) (0.308 moles) de safrol en 50 ml de etanol. La mezcla de reacción, de color rojizo, se dividió en dos porciones iguales, la primera porción se diluyó con 50 ml de etanol y con enfriamiento exterior, se hizo reaccionar con 6 g. (0.157 moles) de hidruro de sodio-boro, agregado en pequeñas porciones. La mezcla se dejó reposar 12 horas, luego se aciduló con ácido clorhídrico. El material orgánico se extrajo con éter etílico y al mismo tiempo la capa etérea se lavó con agua salada, se secó con sulfato de sodio anhidro y después de evaporar el éter, se destiló el residuo a presión reducida, obteniéndose 20 g de un líquido, p. eb. 80-85°/3 mm de Hg,  $n_D^{20}$  1.5259, que se identificó como safrol.

S.C.F.M. = pies cúbicos estándar por minuto.

V = volumen      W = wats      Eq. = equivalente.

### Ozonolisis del safrol II, Exp. 2.

**Condiciones de operación:** A 50 ml de safrol (2), 50.8 g (0.308 moles) en 50 ml de ácido acético se le pasó corriente de ozono durante 5 horas. Terminada la ozonización, se le agregaron 25 ml de agua destilada y un ml de agua oxigenada al 30%. La mezcla se refluyó durante una hora. Después se disolvió el material sólido café rojizo con una solución de hidróxido de sodio al 15%. La solución alcalina se decoloró con carbón activado, se filtró y el filtrado se aciduló con ácido clorhídrico concentrado. Al enfriar se separó un precipitado cristalino que se recogió por succión, se lavó con agua, se secó y pesó. Este compuesto se identificó como ácido homopiperonílico, pesó 1 g., p. f. 124 (reportado (34) p. f. 127°).

### Ozonolisis del safrol II, Exp. 3.

Una mezcla de 50 ml (50.8 g) (0.308) 50 ml de etanol y 1.5 ml de piridina, se ozonizó por 5 horas. La solución viscosa color

-----  
En todos los experimentos se ozonizó el material con los mismos ajustes del aparato.

café rojizo, se disolvió en dos partes iguales, la parte A se oxidó con 1 ml de agua oxigenada a 30% durante una hora. Se extrajo con éter etílico la parte orgánica, lavándose con solución de hidróxido de sodio al 15%. La fase etérea después se lavó con agua salada, se secó con sulfato de sodio, se destiló el éter en baño maría, se obtuvo un residuo que se identificó como ácido. La porción alcalina se aciduló con clorhídrico, separándose el ácido, el cual se recrystalizó.

La parte 8B se redujo con 6 g. de hidruro de sodio boro, después de 12 horas se diluyó con agua, se aciduló con ácido clorhídrico, se separó un sólido de color amarillo que pesó 2.31 g. y que fundió a 200°C.

#### Ozonolisis del safrol II, Exp. 4.

**Condiciones de operación,** (las mismas del Exp. 2).—Se ozonizaron durante 5 horas, 50 ml de safrol y 50 ml de etanol y 5 ml de piridina, la solución viscosa de color café rojizo se mezcló con 1 ml de una solución de hidróxido de sodio al 15%, todo se refluyó una hora y el material se disolvió en una solución de hidróxido de sodio al 15%. La solución se decoloró con carbón activado, se filtró y el filtrado se aciduló con ácido clorhídrico. Se obtuvo un precipitado blanco que se identificó como ácido homopiperonílico, P. F. 125°, Rend. 3%.

#### Ozonolisis del safrol II, Exp. 5.

Se ozonizaron 45 ml de safrol disueltos en una mezcla de etanol y 8 ml de piridina. Después de 5 horas, se separó el material viscoso y se le agregó un ml de agua oxigenada al 30%. Luego se refluyó todo durante una hora. La porción orgánica se disolvió en solución de hidróxido de sodio al 15%, se añadió carbón activado y la mezcla se filtró, el filtrado se aciduló con ácido clorhídrico, recogiénose el ácido homopiperonílico precipitado 2.7 g. Rend. 5% P.F. 121°C.

#### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 6.

Se trataron con ozono, durante 5 horas, 50 ml de eugenol (0.308 moles) = 50.7 g. disueltos en 50 ml de ácido acético glacial.

Terminada la reacción se descompuso el ozónido por hidrólisis, refluendo con agua durante una hora. A la mezcla se le añadió una solución de hidróxido de sodio al 15%, la suspensión alcalina se filtró, el filtrado se decoloró con carbón activado, se volvió a filtrar y este filtrado se aciduló con ácido clorhídrico. La suspensión se enfrió separándose un material resinoso que no se pudo recristalizar.

#### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 7.

En una solución de 50 ml de eugenol y 50 ml de etanol, y 1.5 ml de piridina, se ozonizaron durante 5 horas, produciendo el ozono en las condiciones normales.

Terminada la reacción, el material viscoso de color café rojizo se dividió en dos porciones iguales, la parte A se oxidó con 1 ml de agua oxigenada en las condiciones descritas en el experimento No. 2, obteniéndose 0.5 g. de un sólido Rend. 0.9%, p. f. 136°C (reportado para el ácido homovainillínico (34), p. f. 139°C).

La porción B se redujo con 6 g. de hidruro de sodio-boro, la mezcla se dejó reposar dos horas. Luego se aciduló con ácido clorhídrico, recogiendo un sólido de color blanco, con p. f. 127°C y pesó 3.25 g.

#### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 8.

En las condiciones usuales se trataron 50 ml (50.7 g. 0.308 moles de eugenol) y 5 ml de piridina disueltos en 50 ml de etanol. Se burbujó ozono durante 5 horas. Terminada la reacción se agregó 1 ml de agua oxigenada, refluendo una hora. El material orgánico se disolvió en una solución de hidróxido de sodio al 15%, la cual se decoloró con carbón activado, se filtró y se dejó reposar a temperatura ambiente.

Después de 120 horas (5 días), se separaron unas hermosas agujas agrupadas en manojos. El precipitado se recogió por succión, se lavó con agua y se secó, pesó 1.96 g. Rend. 3.5%, p. f. 137°C. (reportado (34) 139°C identificado como ácido homovainillínico.

### Ozonolisis del o-metil-eugenol IV, Exp. 9.

En 70 ml de etanol, 45 ml o-metil-eugenol con 5 ml de piridina, se burbujeó ozono durante 5 horas. Se recogieron 47 ml. de ozónido color naranja, la muestra se dividió en 3 porciones iguales: a) se trató con 6 g. de clorhidrato de hidroxilamina, añadiendo piridina hasta reacción alcalina refluendo durante dos horas, se evaporó con aire, obteniendo un sólido de color negro y completamente resificado, b) 15 ml se trataron con hidruro de sodio-boro, se dejó reposar durante 12 horas, se aciduló con ácido clorhídrico obteniéndose un sólido de color blanco con P. F. 135°C. y peso 2.72 g. c) se oxidó con 1 ml de agua oxigenada en las condiciones descritas en el Exp. 2, obteniéndose el ácido homovainilínico con P. F. 148°C. a 150°C, peso 2.31 g.

### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 10.

50 ml de eugenol y 4 ml de piridina disueltos en 50 ml de etanol, se ozonizaron durante 5 horas. Terminada la reacción se descompuso el ozónido agregándosele 10 ml de piridina y refluándose durante una hora en baño maría, la mezcla se diluyó con 200 ml de agua helada. El material orgánico con éter etílico, la capa etérea se extrajo y lavó con solución de ácido clorhídrico al 6%, luego con agua y finalmente se secó con sulfato de sodio anhidro. Se destiló el éter y el residuo se arrastró con vapor de agua destilando 0.8 ml de aceite amarillo con olor agradable. Este compuesto dió pruebas de aldehído. Se obtuvieron sus derivados. El residuo de la destilación con arrastre de vapor, se disolvió en solución de hidróxido de sodio, intentándose sin éxito, obtener el ácido correspondiente.

### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 11.

50 ml de eugenol se trataron con ozono durante 5 horas, utilizando etanol como disolvente y 2 ml de piridina.

Terminada la reacción, se descompuso el ozónido refluendo durante una hora con 10 ml de piridina. Se agregaron 200 ml de agua destilada y se destiló por arrastre. El líquido destilado tenía

olor agradable, se extrajo con éter la fase orgánica, destilando el éter se recogió un aceite de color amarillo ámbar y de olor anisado que identificó como aldehído. El residuo sólido se disolvió en solución de hidróxido de sodio al 15% y acidulando con ácido clorhídrico, no logrando obtener el ácido.

#### Ozonolisis del safrol II, Exp. 12.

Se pasó corriente de ozono durante 5 horas a través de una mezcla de 50 ml (50.8 g.) (0.308 moles de safrol) y 2 ml de piridina y 50 ml de etanol. Luego se le agregaron 10 ml de piridina, refluándose durante una hora. Después se diluyó con 200 ml de agua helada. Todo se extrajo en éter etílico, la capa etérea se lavó con solución al 5% de ácido clorhídrico dos veces con agua destilada y secó con sulfato de sodio destilando el éter a baño maría. Se filtró y el precipitado recogido se disolvió en éter evaporándolo. Este sólido se disolvió en solución de hidróxido de sodio al 10% y se aciduló con ácido clorhídrico, precipitando el ácido. El filtrado también se disolvió en hidróxido de sodio, luego acidulando con clorhídrico se obtuvo el ácido homopiperonílico.

#### Ozonolisis del safrol II, Exp. 13.

Se pasó corriente de ozono durante 5 horas a través de una mezcla de 50 ml (50.8 g. 0.308 moles de safrol) y 4 ml de piridina y 50 ml de etanol.

Terminada la reacción, el ozónido se refluó con 10 ml de piridina, a todo el compuesto se agregó 200 ml de agua, refluándose la mezcla durante una hora en baño maría. El material orgánico se extrajo con éter, se lavó con solución de ácido clorhídrico al 6% luego con agua y finalmente se secó con sulfato de sodio anhidro. Se destiló el éter y el residuo se arrastró con vapor de agua, destilando 2.1 ml de aceite amarillo que identificó como aldehído. El sólido se intentó disolver en 100 ml de agua con 50 ml de agua oxigenada, no hubo reacciones, por lo que se decantó y el sólido se disolvió en solución de hidróxido de sodio y acidulando con ácido clorhídrico, precipitó el ácido homopiperonílico.

#### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 14.

50 ml de eugenol y 50 ml de etanol y 4 ml de piridina, se ozonizaron durante 5 horas, el ozónido se reflujo con 10 ml de piridina y el sólido se disolvió en solución de hidróxido de sodio, acidulando con ácido clorhídrico sin lograr precipitar el ácido.

#### Ozonolisis del eugenol III, Exp. 15.

50 ml de eugenol (50.8 g. y 0.408 moles), 2 ml de piridina y 50 ml de etanol, se ozonizaron durante 5 horas, terminada la reacción, el compuesto se reflujo con 10 ml de piridina, luego se le agregaron 200 ml de agua helada, todo se extrajo con éter etílico, la capa etérea se lavó con solución al 5% de ácido clorhídrico y dos veces con agua salada, se secó con sulfato de sodio, destilando el éter a baño maría. Se filtró y el precipitado recogido se disolvió en éter, evaporando, el sólido se disolvió en una solución al 10% de hidróxido de sodio. Se aciduló con clorhídrico, sin lograr obtener el ácido homovainillínico.

#### Ozonolisis del anetol, Exp. 16.

Se trataron con ozono durante 4 horas, 50 ml de anetol, 50 ml de etanol y 2 ml de piridina, el ozónido se reflujo con 10 ml de piridina y agregando 200 ml de agua que se destiló por arrastre. El destilado se extrajo con éter y destilando el éter, se obtuvo un líquido de color amarillo de olor dulce que identificó como aldehído.

La parte sólida se disolvió en agua caliente, se decoloró con carbón activado, se filtró, y recogió un precipitado blanco que se identificó como ácido anísico.

#### Ozonolisis del anetol Exp. 17.

Se ozonizó durante 5 horas 50 ml de anetol, 50 ml de etanol y 4 ml de piridina, se reflujo con 10 ml de piridina el ozónido obtenido. Se agregaron 200 ml de agua que destilaron por arrastre de vapor. La fase orgánica se extrajo con éter, recogiendo por evaporación del éter, el aldehído.

La fase sólida se disolvió en agua caliente, filtró y decoloró con carbón activado dejándolo enfriar, precipitó el ácido anísico. P. F. 163-165°C.

#### **Ozonolisis del iso-eugenol Exp. 18.**

Para 25 ml de iso-eugenol, 25 ml de etanol y 1 ml de piridina, se ozonizaron durante 3 horas, terminada la reacción, el ozónido se reflujó durante una hora con 10 ml de piridina, se destiló con vapor de agua, el destilado se extrajo con éter, destilando el éter se obtuvo el aldehído.

El residuo se disolvió en agua caliente, decoloró con carbón activado, se filtró y dejó enfriar sin precipitar el ácido.

#### **Ozonolisis del iso-eugenol Exp. 19.**

25 ml de iso-eugenol en 25 ml de etanol y 2 ml de piridina, se burbujeó oxígeno durante 3 horas, el ozónido se reflujó durante una hora con 10 ml de piridina, se destiló por arrastre de vapor, la fase orgánica se extrajo con éter, destilando el éter, se obtuvo el aldehído.

El residuo se disolvió en agua caliente, se filtró y decoloró con carbón activado, sin lograr precipitar el ácido.

#### **Ozonolisis del iso-eugenol Exp. 20.**

Se pasó corriente de ozono durante 3 horas a través de una mezcla de 25 ml de iso-eugenol, 25 ml de etanol y 4 ml de piridina. En las mismas condiciones se obtuvo el aldehído, no habiéndose podido precipitar el ácido.

#### **Derivados del ácido homovainílico.**

**p-toluidida del ácido homovainílico (33).**—Recristalizada en alcohol agua, fundió a 206-208°C, (34).

**Pruebas de identificación del ácido homovainílico (34).**

En las pruebas de grado de ionización, según Davison (34), vi-  
ró los indicadores A1, A2, desprendió CO<sub>2</sub> al ponerse en contacto  
con el carbonato ácido de sodio.

#### **Derivados del ácido homopiperonílico.**

p-toluidina del ácido homovainílico (33).—Recristalizada en  
alcohol agua, fundió a 144-148°C.

#### **Pruebas de identificación del ácido homopiperonílico.**

En las pruebas de grado de ionización, según Davison (34), vi-  
ró los indicadores A1, A2, desprendió CO<sub>2</sub> al ponerse en contacto  
con el carbonato ácido de sodio.

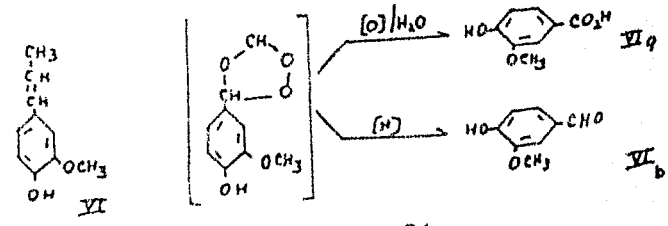
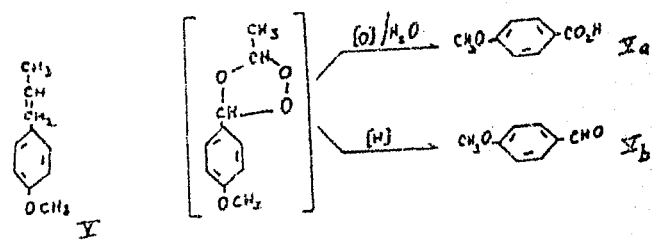
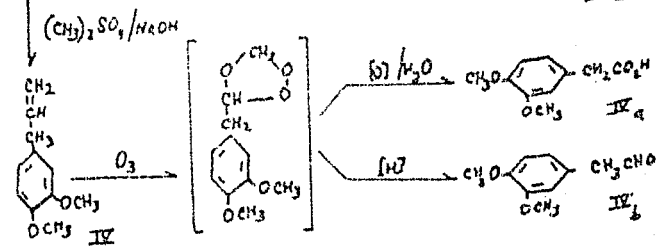
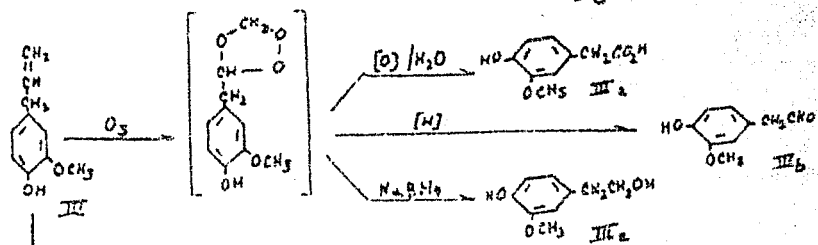
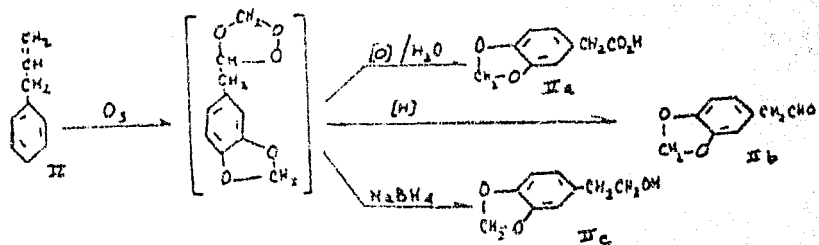
#### **Derivados del anisaldehído.**

Semicarbazida (33), hidrazona (33).

\* \* \*



GRAFICO I  
 DERIVADOS DEL PROPIL BENCENO



**COMPUESTOS OZONIZADOS CON DIFERENTES  
DISOLVENTES**

Corrida	Compuesto	Cantidad (ml)	Disolvente	Tiempo de absorción de 3 Hs.
1	safrol	50	alcohol	5
2	safrol	50	Ac. acético	5
3	safrol	50	etanol	5
4	eugenol	50	etanol	4.30
5	eugenol	50	Ac. acético	4.30
6	eugenol	50	etanol piridina (1.5 - 2,4 ml)	4.30
7	o-metil eugenol	45	alcohol (5 ml piridina)	5
8	anetol	25	etanol	3
9	iso-eugenol	25	etanol	3

**TABLA II**  
**OZONOLISIS DEL SAFROL II**

Experi- mento.	safrol	disolvente	Rend. Ac. homopipe- ronílico.	p. f. Rend. %
1	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml	0.286 g	124 0.51%
2	50 ml 50.8 g	Ac. acético 50 ml	1 g	124-5
3	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml Py. 1.5 ml		125 1.75%
4	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml Py. 5 ml	2.7 g	121 4.8%
5	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml Py. 8 ml	3.2 g	119-124 5.7%
<b>A L D E H I D O S</b>				
1	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml Py. 2 ml	1.2 ml	
2	50 ml 50.8 g	etanol 50 ml Py. 4 ml	2.1 ml	

Tiempo de reacción 5 horas.

Punto de fusión reportado (34), 127°C.

**TABLA III**  
**OZONOLISIS DEL ISO-EUGENOL**

Experi- mento.	iso-eugenol	disolvente	Rend. aldehido	Rend. %
1	25 ml 25.3 g	etanol 25 ml Py. 1 ml.	2.1 g	8.2%
2	25 ml 25.3 g	etanol 25 ml Py. 2 ml.	2.2 g	8.6%
3	25 ml 25.3 g	etanol 25 ml Py. 4 ml.	2.6 g	10.2%

Tiempo de paso de ozono, 3 horas.

**TABLA IV**  
**OZONOLISIS DEL ANETOL**

Experi- mento.	anetol	disolvente	Rend. ácido	Rend. %
1	50 ml 49.15 g	etanol 50 ml Py. 2 ml	0.573 g	1.05%
2	50 ml 49.15 g	etanol 50 ml Py. 4 ml	2.84 g	5.2%

**A L D E H I D O S**

1	50 ml 49.15 g	etanol 50 ml Py. 2 ml	1.6 ml	3.2%
2	50 ml 49.15 g	etanol 50 ml Py. 4 ml	2.6 ml	5.2%

Tiempo de reacción, 3 horas.

## Discusión y Conclusiones

De todos los propenilbencenos estudiados (ver tablas II, III, IV, V) el safrol II, dió los mejores rendimientos de derivados de ozonolisis. Como se ve en la tabla V, el anetol también dió rendimientos apreciables de los productos de degradación. El eugenol tabla IV, dió en todos los experimentos en que se intentó obtener el aldehído, muy pobres resultados, lo cual puede atribuirse a la sensibilidad del oxidrilo fenólico o a los agentes oxidantes (35) o con más probabilidad a la reactividad de la homovainillina III, producida, pues el iso-eugenol se degradó a la vainillina, con rendimientos de 8.6 a 10.2% (tabla III). En la ozonolisis del eugenol con oxidación posterior (tabla IV) se obtuvieron rendimientos de 3 a 3.5%. Se encontró que la adición de 2 a 5 ml de piridina, eleva un poco los rendimientos de los productos de degradación de los propenil bencenos (tablas II, III, IV, V).

La adición de 10 ml de piridina (Exp. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, y 20) para descomponer el ozónido, sí favoreció la formación de aldehídos, ya que en los experimentos (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15) de los aldehídos en que se descompuso el ozónido sólo con agua, o agua oxigenada, se obtuvieron rendimientos poco elevados de los aldehídos.

La reducción con hidruro de sodio-boro, no dió buenos rendimientos de los alcoholes esperados, probablemente lo alcalino de la mezcla favoreció las reacciones de polimerización.

\* \* \*

# Bibliografía

1. "Ozone Chemistry & Technology" Adv. Chem. No. 21, Am. Chem. Soc. Washington, pág. 1 (1959).
2. Harries, C., Ber. **36**, 1933 (1903).
3. Criegee, R., Record of Chemical Progress, **18**, 111 (1957).
4. Hiedrick, G. W. y Lawrence, R. V. Ind. Eng. Chem. **52**, 853 (1960).
5. Schmidt, W. J., Moriconi, E. J., y O'Connor, W. F., J. Am. Chem. Soc. **77**, 5690 (1955).
6. Pryde, E. H., et al, J. Org. Chem. **25**, 618 (1960).
7. Bailey, P., The Reactions of Ozone with Organic Compounds, Chem. Review, **58**, 925, (1958).
8. Maggiolo, A. "Organic Ozone Reations and Techniques" the Welsbach Co., Philadelphia (1958).
9. Hann, V. A., y Manley, T. C., "Encyclopedia of Chemical Technology" Interscience N. Y. Vol. 2, pág. 735 (1912).
10. Wallace, G. J. Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry ' E. I. Dupont & Co. Delaware Pág. 20 (1960).
11. Horner, L., y Jurgeleit, W., Ann., **591**, 138 (1955).
12. Horner, L. y Hoffman, H. Angew. Chem. **65**, 473 (1956).
13. Witkop, B. y Patrick, J. B., J. Am. Chem. Soc. **74**, 3855 (1952).
14. S. L. Warnell y R. L. Shriner J. Am. Chem. Soc. **79**, 3165 (1952).
15. R. Tschesche y C. Ray, Chem. Ber. **89**, 1288 (1956).
16. A. C. Cope et al, J. Am Chem. Soc. **79**, 3900 (1957).

17. Yura, Ann. Reports Takamina Cab. **9**, 10 (1957).
18. H. H. Inhoffen et al, Chem. Ber. **92**, 1772 (1959).
19. J. A. Souza y A. L. Bluhm, J. Org. Chem. **25**, 108 (1960).
20. D. G. M. Diaper y D. E. Mitchell, Can. J. Chem. **38**, 1976 (1960).
21. G. Slomp J. Org. Chem. **22**, 1277 (1957).
22. G. Slomp y J. L. Johnson J. Am. Chem. Soc. **80**, 915 (1957).
23. T. F. West H. J. Strausg y D. H. R. Barton "Synthetic Perfumes their Chemistry", Edward Arnold & Co. Londres (1949).
24. J. S. Pierce ea "Medicinal Chemistry" Ed. A. Burger, 2a. Ed. Interscience N. Y. Pág. 478 (1960).
25. A. Verley, Bull, Soc. Chem. (4) **35**, 1653 (1924).
26. Otto y Verley, Pat. Alemana **97**, 620 (1895).
27. E. Briner y S. Flizar Helv. Chim. Acta **42**, 1320 (1959).
28. E. Briner y M. Rieca, Helv. Chim. Acta **41**, 2178 (1958).
29. E. Briner, E. Dallivingk y M. Rieca, Helv. Chim. Acta **41**, 1390 (1958).
30. E. Briner y S. Flizar, Helv. Chim. Acta **41**, 2063 (1959).
31. Cheronis N. D. "Semimicro Qualitative Organic Analysis" 2a. Ed. Intersciences N. Y. (1957).
32. Niegowski S. J. Ind. Eng. Chem. **45**, 632 (1953).
33. Hielbron I. y H. M. Bunbury "Dictionary of Organic Compounds" 2a. Ed., Eyre y Spottiswoode, Lubishers, Ltd., Londres (1953).

\* \* \*

## INDICE GENERAL

	<i>Págs.</i>
Introducción . . . . .	5
Materiales y Métodos . . . . .	10
Ozonizador (Figs. 1, 2 y 3) . . . . .	14
Manipulaciones para ozonizar . . . . .	12
Substancias utilizadas . . . . .	11
Parte Experimental . . . . .	15
Tabla II . . . . .	26
Tablas III, IV . . . . .	27
Gráfico . . . . .	24
Discusión y Conclusiones . . . . .	28
Bibliografía . . . . .	29