



**ESTUDIO MONOGRAFICO DE LAS PRINCIPALES
REACCIONES ORGANICAS DE LOS FENOLES**

T E S I S

SILVIA JOSEFINA PELAEZ BASURTO

MEXICO

1970



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

ESTUDIO MONOGRAFICO DE LAS PRINCIPALES
REACCIONES ORGANICAS DE LOS FENOLES

SILVIA JOSEFINA PELAEZ BASURTO

Q U I M I C O

1 9 7 0

A MIS PADRES

A MI HERMANO

A MIS MAESTROS

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	Javier Padilla Olivares.
VOCAL	José Ma. García Saiz.
SECRETARIO	Francisco Sánchez Viesca
1er. SUPLENTE	Gloria Pérez Cendejas
2o. SUPLENTE	Angel Guzmán Sánchez.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Biblioteca de la Facultad de Química.
Biblioteca del Instituto de Química.

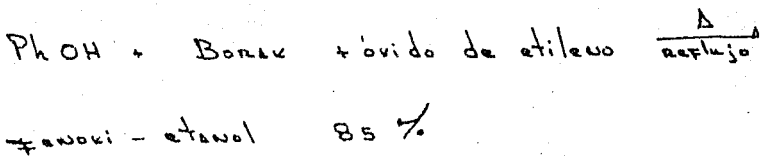
ALQUILACION

La alquilación de 4-alquilfenoles con isobutileno en resina cambiadora de cationes es acompañada de un reemplazamiento del grupo alquilo en posición para por el tert-butilo a altas temperaturas.

La orto-alquilación selectiva de fenoles se hace empleando como catalizador óxidos de aril-Zr. El fenol con un hidrógeno orto al grupo OH reacciona con una olefina a 125-300° y con una presión de 210 kg/cm³.

El catalizador se prepara calentando $ZrCl_4$, $Zr(OH)_4$, o un α -coxido de Zr con un exceso de fenol.

Los fenoles y tiofenoles se tratan con un óxido de alquileo en presencia de un fosfato metálico alcalino, borato, silicato, o carbonato, y en ausencia o presencia de un fosfito metálico alcalino para dar los fenoxi-alcános.



El bórax que se emplea es: 3 volúmenes de agua conteniendo -

10% de bórax.

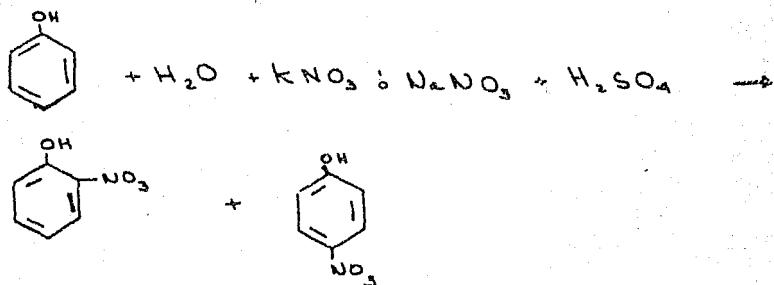
La arilalquilación de fenoles y naftoles con compuestos del tipo

PhCH_2Cl se estudiaron obteniéndose productos biológicamente interesantes.

NITRACIONES

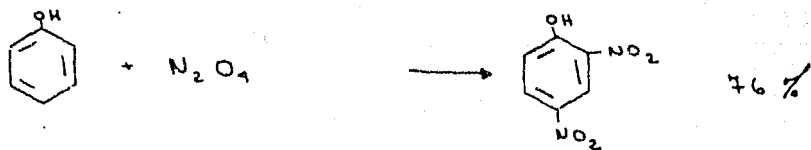
La nitración de fenoles simples se lleva a cabo con vapores nitrosos que se obtienen de una mezcla de As_2O_3 y HNO_3 . El solvente que se emplea en la nitración tiene gran influencia ya que de un mismo fenol se pueden obtener mono- o dinitro derivados dependiendo del solvente utilizado.

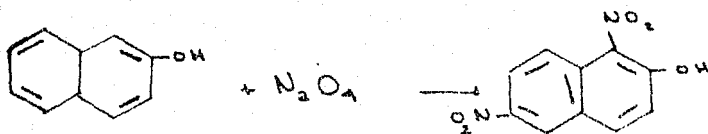
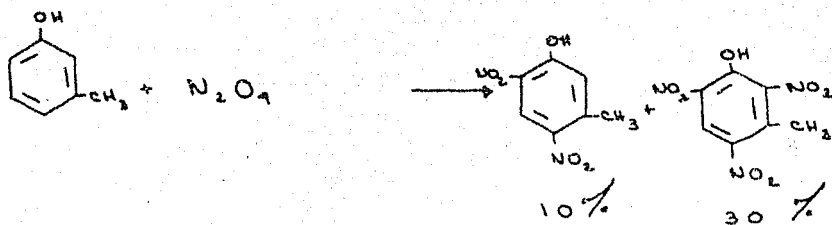
El fenol se nitra con 1.8 moles de HNO_3 y una mol de fenol.



El mejor rendimiento se obtiene a 30° y con $NaNO_3$.

La reacción del N_2O_4 líquido con fenoles y aminas es fuertemente exotérmica, lo cual se modera a 0° para prevenir la excesiva resinificación. El 2-naftol y las aminas se nitrán en cloroformo.





Hay un tipo de reacciones de nitración de fenoles en donde los sustituyentes en las posiciones orto y para como: Me_3C , CH_2OH , CHO , CO_2H se reemplazan por el grupo NO_2 . Buntón empleó como nuevo reactivo HNO_3 en eter, no se dan todos los detalles pero en muchos casos el sustituyente fue desplazado por el grupo NO . En este tipo de reacción se vió que el grupo $-CH_2O$ es el que se reemplaza más fácilmente; el Me es bastante estable, y la posición para es más reactiva que la orto.

(9) Cuando se hicieron nitraciones en fenoles sustituidos en las posiciones orto y para, se encontró que los grupos aril, aril-eter oxa, alfa-oxo-beta-hidroxi no se desplazaban mientras hubiera un grupo alquil-eter.

(10) También se han logrado preparar nitro-derivados de alquil-fenoles. Se disuelve el alquil-fenol en ácido acético glacial, y a la solución fría se le agrega gota a gota y agitando una mezcla de ácido acético glacial y ácido nítrico concentrado, se agita durante una hora y se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. El exceso de ácido se neutraliza

con una solución de NaHCO_3 , se extrae con éter, se evapora, y el residuo se destila al vacío. Por este método se lograron preparar el 2-nitro-4-sec-hexil-fenol y el o-nitro-p-sec-heptil-fenol.

(11) La determinación de orto, meta, y para-nitro-fenol, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitro fenol se puede hacer por medio de cromatografía de gases. - Se emplea como gas acarreador nitrógeno, un detector de ionización de flama, - y el pentacloronitobenceno como estándar interno; la muestra se inyecta a la - columna disuelta en 2-5 ml de éter.

REACCIONES DE ALDEHIDOS Y FENOLES

(13) Los fenoles como: el resorcinol, pirocatecol, pirogalol y floroglucinol, en soluciones al 1% en etanol contienen el HCl 4N son reactivos que dan coloración para aldehidos. Se obtiene color con una serie de 32 aldehidos.

(15) Se pueden preparar hidroxialdehidos aromáticos a partir de fenoles, usando formaldehido y nitroso-dimetil o dietil-anilina en lugar de metales, y como agentes reductores se emplean sulfitos, tiosulfatos e hiposulfitos.

(12) También tenemos reacciones de condensación entre aldehidos y fenoles. Una reacción de este tipo es en la que se obtiene el acetal interno de bis (2-hidroxil-1-naftil) acetaldehido tratando $(\text{CHO})_2$ $(\text{NaHSO}_3)_2$ y beta- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ en una mezcla de AcOH y HCl concentrado (16) o mejor con HCO_2H anhidro e hirviendo dando 62% de rendimiento. (17) El producto de esta condensación se puede bromar, empleando bromo en cloroformo o en anhídrido acético, lo cual nos da el dibromuro

(24) Hay un tipo de condensaciones entre fenoles y aldehidos con las que se obtienen polímeros. Tratando mezclas equimoleculares de fenol o cresol con etanol en ácido acético a temperaturas de -5°C con HCl seco durante dos horas, se obtienen polímeros de color blanco-amarillento. Al someter estos productos a una pirólisis lenta se obtienen como producto alquil-fenoles.

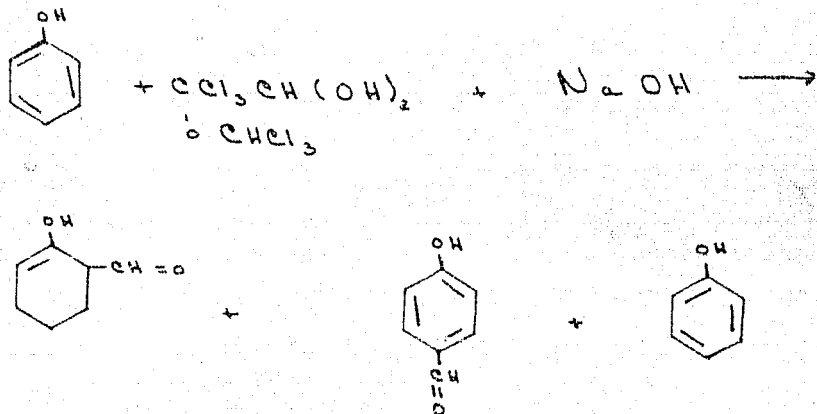
(14) La síntesis o el método de Gattermann para introducir el grupo formilo es conocida desde el año de 1907, pero cuando se trató de hacer la preparación de C-etil-floroglucinol aldehído por este método empleando ácido cianhídrico y ac. clorhídrico el producto que se obtuvo fue el C-etil-floroglucinolaldehído. Este es el único caso en que hay indicaciones sobre la formación de fenildialdehídos de fenoles en la literatura.

En la síntesis de Gattermann el ac. cianhídrico que se emplea es líquido y el HCl gaseoso suele emplearse en combinación con cloruro de aluminio o cloruro de zinc como catalizadores.

(18) La reacción de fenol con formaldehído en determinadas condiciones se convierte en una hidroximetilación selectiva de los fenoles en la posición orto. Cuando la reacción entre fenol y formaldehído se hace en medio acuoso a pH entre 4 y 5 ocurre que una hidroximetilación primeramente en la posición orto, esto ocurre en presencia de hidróxidos de metales de transición: Cu, Cr, Mn, Ni, y Co. Los hidróxidos de Mn y Co promueven la formación de un segundo producto el 2,6 bis (hidroxi-metil) fenol.

(20) Un procedimiento mejorado para la síntesis de aldehídos de Reimer-Tiemann es el siguiente: el fenol se añade a una solución acuosa de sosa calentada a 90°, después se enfría a 60° y se le añade cloroformo gradualmente durante una hora, después se refluxa dos horas. Con el fenol se obtiene un rendimiento de 37% de $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$. Se saca como conclusión que el mecanismo de la reacción va a través de la formación del intermediario que es el diaril-acetal.

(21) Otra variante de la reacción de Reimer-Tiemann son las reacciones entre el hidrato de cloral y fenoles en presencia de un álcali.



La reacción también se hizo con orto y para-cresol, orto y para-cloro-fenol y 1 y 2 naftoles para dar los correspondientes hidroxialdehidos.

(19) Las hidroximetilaciones de fenoles se llevan a cabo con el fenol correspondiente y formaldehido, usando sosa como catalizador y además -- hidróxido de bario y Me₄NOH.

ACETILACIONES

(22) Las acetilaciones en términos generales son reacciones de esterificación. La acetilación del fenol con ácido acético se lleva a cabo mejor calentando una mol del fenol y una mol de ac. acético con 0.5 moles de P_2O_5 durante una hora y a una temperatura de 100° .

(23) Un nuevo método de acetilación es aquél en el que se emplea como agente acetilante la 2-acetoxi-piridina o la 3-acetoxi-piridina. Por este método se hicieron acetilaciones de alcoholes, fenoles, aminas y ácidos.

La 2-acetoxi-piridina se prepara con cloruro de acetilo y 2-hidroxipiridina. La 3-acetoxi-piridina se prepara con anhídrido acético y 3-hidroxipiridina.

α -Naf^{to}l $\frac{naqho}{45^\circ}$ + 2-acetoxipiridina + tetrahidroquinoleno
producto acetilado.

β -Naf^{to}l + 3-acetoxipiridina + uileno $\frac{naqho}{33^\circ}$
producto acetilado.

(25) El grado de acetilación se determina midiendo la adición del alcohol a una mezcla de ac. p-toluen-sulfónico, anhídrido acético y dioxo

no , la cual se deja reposar 3 horas a temperatura ambiente, después se añade piridina al 5% en agua, y finalmente el exceso de ac. acético se titula con NaOH.

BENZOILACIONES

(26) La reacción del cloruro de benzoilo con el resorcinol en ausencia de base nos da 4- y 2-bencilresorcinol como productos principales, -- una pequeña cantidad del eter monobencílico del resorcinol y probablemente -- también se forme 2,4-dibencilresorcinol.

Otra condensación en acetona y en presencia de K_2CO_3 da -- principalmente los mono- y dibencil-eteres del resorcinol, junto con una pequeña cantidad de 4- y 2-bencilresorcinol y 0', 4-dibencilresorcinol.

(29) Un método de benzoilación interesante es el que se emplea en el pirogalol. Se trata el pirogalol con K_2CO_3 y cloruro de benzoilo -- y $HCONMe_2$, lo cual se calienta durante una hora a $160-5^{\circ}$, se le agrega -- agua y se separa una capa aceitosa que da 80% del eter tribencílico del pirogalol.

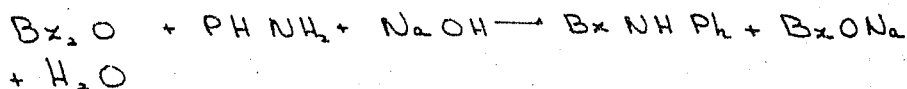
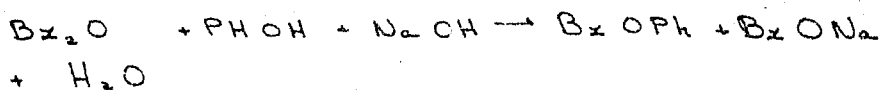
(30) Se han logrado preparar los ésteres 3,4,5- triyodobenzoicos de cincuenta fenoles con cloruro de 3,4,5-triyodobenzoilo.

(28) Las deoxibenzoínas son compuestos interesantes que se -- han logrado obtener a partir del fenol y eter fenólico, los cuales se tratan a -- temperaturas de $0-110^{\circ}$ con ac. aril-acético y una mezcla de $POCl_3$ y $ZnCl_2$ anhidro como agente condensante para dar hidroxí, alcoxi, ariloxi deoxibenzoínas sustituidas.

(27) Un método de identificaciones de fenoles es aquel en el

que los fenoles se transforman en sus 3,5-dinitrobenzoatos a los que se les sacan fotomicrogramas de sus cristales que permiten hacer las identificaciones. Se hicieron las identificaciones con 40 alcoholes y fenoles.

(31) Una extensión del método de benzoilación de Shotten- -- Baumann es la siguiente: los anhídridos de acs. aromáticos y las soluciones alcalinas de fenol y anilina reaccionan de la siguiente forma:



Las mezclas de reacción se pueden calentar tanto como para -- fundir los anhídridos; pero si éstos funden abajo de 100° la reacción es incompleta. Un exceso de anhídrido no incrementa el rendimiento de los ésteres de fenol, pero sí el de las anilidas.

IDENTIFICACIONES

(32) Una nueva reacción para la identificación de fenoles se hace con una tira de papel filtro a la cual se le pone una gota de molibdato de amonio al 5% en ácido nítrico al 26%, seguida de otra gota de Na_3PO_4 al 5% y una gota de bericidina al 0.05% en ácido acético y una gota del fenol; se desarrolla una coloración azul, la cual cambia a violeta en presencia de 6 mg.% de fenol. Se identificaron por este método: fenol, timol, alfa-naftol y orto, meta, y para-cresol.

(33) Otro método que nos permite hacer identificaciones de fenoles es el de fenildiazometano que se descompone por calentamiento en difenilcetano, lo cual inmediatamente reacciona con grupos NH_2 , NH , y OH dando cristales de amidas o ésteres del ac. difenilacético, los cuales se identifican por sus puntos de fusión.

(34) Los fenoles se pueden identificar en forma de amidas y anilidas de acs. fenoxiacéticos.

La reacción se hace con sodio metálico, etanol o alcohol isoamílico y cloroacetanilida o cloroacetamida, la mezcla se refluja una y media horas, obteniéndose la amida o la anilida. Hay reportados en esta forma 154 fenoles.

(35) Los ésteres de $\text{PhCH}:\text{CPhCO}_2\text{H}$ son adecuados para la identificación.

tificación de fenoles y se obtienen fácilmente refluendo cantidades equimoleculares de fenol y $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ con pentóxido de fósforo en tolueno. Todos tienen puntos de fusión definidos que permiten hacer su identificación.

(36) Un reactivo para la identificación de fenoles es la para-yodo-benzamida que se prepara a partir de la hidrazida por diazotización. La benzamida en ligroína hirviendo se descompone cuantitativamente en nitrógeno y para- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ el cual en presencia de fenoles inmediatamente forma para-yodo-fenil-uretanos.

(37) Los derivados del fenol se pueden tratar con para-nitroso-anilina diazotada para dar tetrazo-compuestos, los cuales en medio básico dan quelatos coloridos con magnesio. Los fenoles sustituidos y no sustituidos dan quelatos de diferentes colores. Por este método se lograron diferenciar el fenol, cresol y cloro-fenol, y sus isómeros y también el 2, 4, y el 2,6-dicloro-fenol.

(38) También se puede hacer una identificación de un fenol por observación del efecto del pH en la absorción en el espectro de ultravioleta de un fenol, se puede calcular el pK e identificar al fenol.

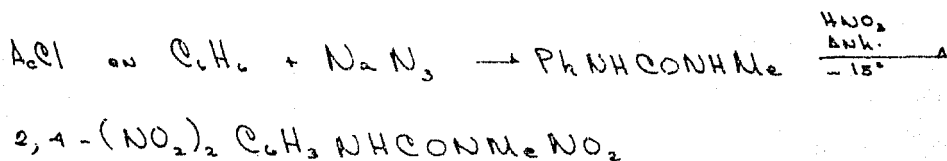
(39) Una reacción de identificación que es general para alcoholes es la del cloruro de pseudosacarina. Este cloruro se obtiene:

Este reactivo se ha empleado en la identificación de alcoholes primario y secundarios y fenoles. Con los alcoholes de peso molecular alto se necesita calentar arriba de 125° por 10 minutos. Se obtienen orto-alquil derivados de sacarina.

(40) Otra identificación de alcoholes se hace por medio de -- 1-(2,4-dinitro-fenil)-3-metil-3-nitrourea, la cual reacciona con los alcoholes -- como indicó Kniphorst dando ésteres del ac. 2,4-dinitrofenil carbámico y -- MeNHNO_2 .

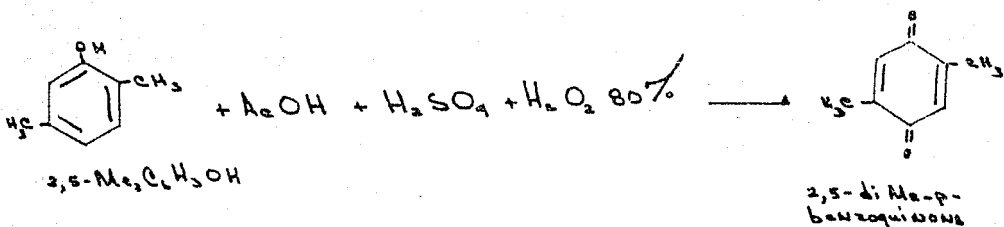
Cuando la reacción se hace con fenol se obtiene además el éster metílico.

La reacción de obtención del reactivo es:



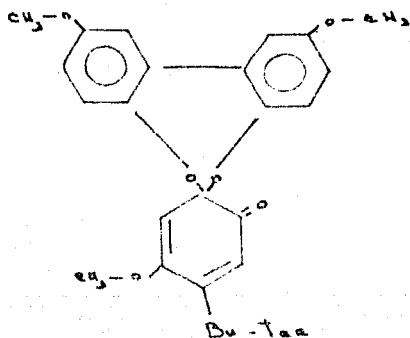
REACCIONES DE OXIDACION

(41) Una reacción de oxidación que nos permite obtener p-benzoquinonas, es aquella en la que se oxidan los fenoles con ácido peracético.



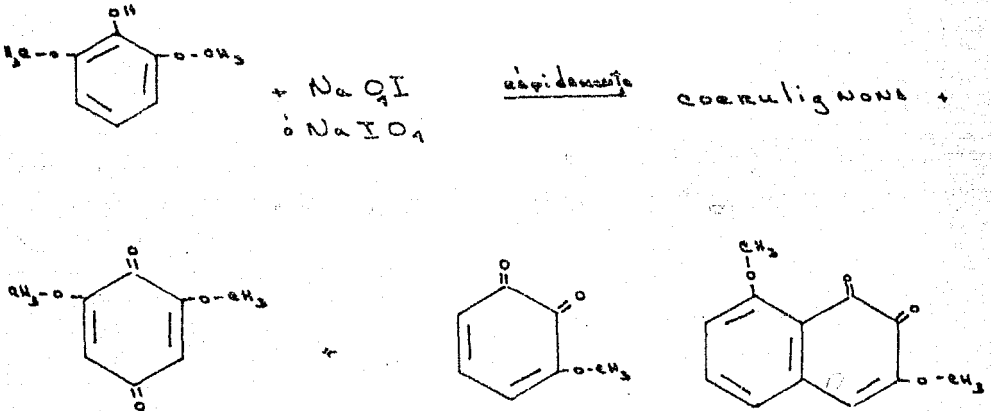
(42) En el caso de los orto-o p-arylóxifenoles que tenían sin sustituyente la posición orto- o para- en el grupo ariloxi, se oxidaron directamente con O₂ en presencia de sales cuprosas y aminas para dar poliariléteres.

(44) En la oxidación de los alcoxi-fenoles se pudo aislar un nuevo e interesante producto de oxidación que es inestable y de color azul del 4-metoxi-3-tert-butilfenol, el cual muestra el rearrreglo del espíro acetal.



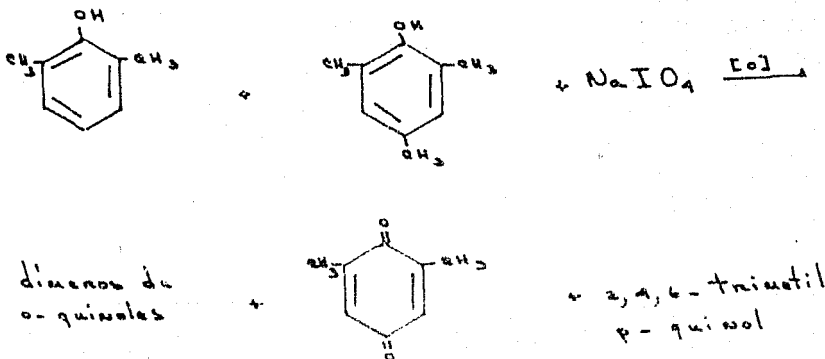
Este producto ilustra un nuevo tipo de oxidación de acoplamiento de fenoles.

(46) Un tipo especial de oxidaciones son aquellas que se hacen con peryodato de sodio y fenoles para obtener naftoquinonas.

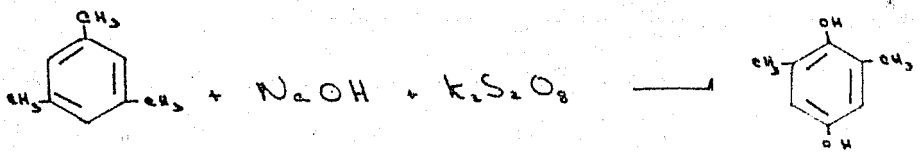
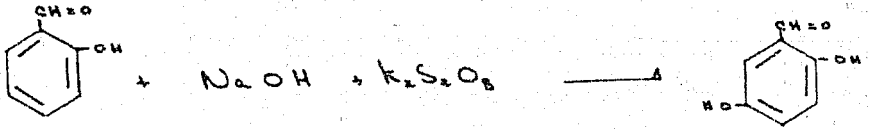
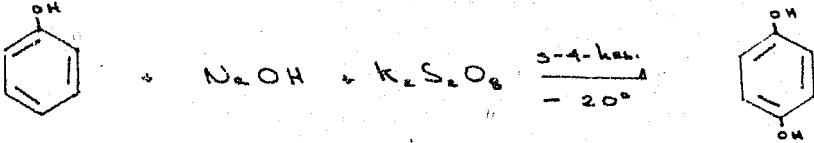


Como otro producto de esta reacción se obtuvo una sustancia --- violeta de estructura desconocida.

(47) Cuando se tratan el 2,6-dimetilfenol y el 2,4,6-trimetilfenol con peryodato de sodio como agente oxidante se obtienen dímeros de o-quinones.



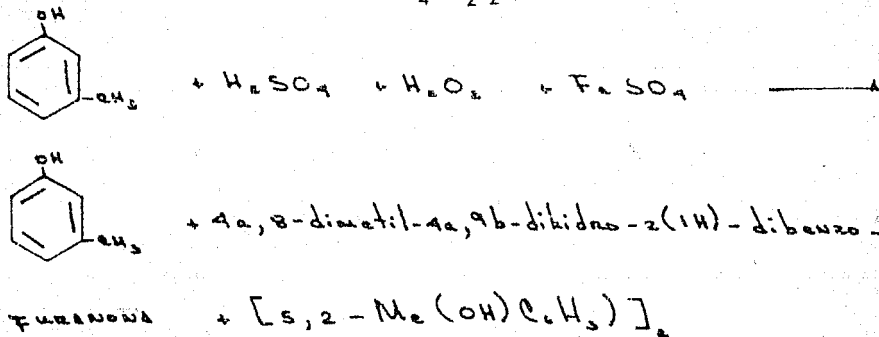
(56) Hay una oxidación de fenoles a hidroquinonas usando como agente oxidante persulfato de potasio, se llama oxidación de Elbs, y se lleva a cabo en medio alcalino.



(58) La oxidación de orto, meta y para cresol por medio de soluciones acuosas de persulfato se catalizan fuertemente por los iones metálicos de Ag, Fe, o Fe, pero no por sales de Cu, Au, Zn, Hg, K, Al, Mn, Mo, Ni, Bi y otras.

(49) Cuando la oxidación con persulfato se hizo con 3 moles en lugar de una, en los compuestos fenólicos en donde el segundo oxhidrilo fue sustituido en la posición para, no hubo cambios significativos, pero en: p-HOC₆H₄OH, p-ClC₆H₄OH, p-O₂NC₆H₄OH y p-MeC₆H₄OH el grupo OH entra en la posición para y los rendimientos de los dihidroxi-compuestos mejoran considerablemente.

(57) Una oxidación que implica la formación de radicales ariloxi libres, es la que se hace con FeSO_4 , H_2O_2 y ac, sulfúrico.



(50) Por oxidación de 1-Me-2-naftol en solución alcalina con $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ se preparó 1-metil-1-(1-metil-2-naftiloxi)-2-(1H)-naftalenona para-dehidro-1-metil-2-naftol cuya fórmula propuesta se apoya por la formación de mono-dinitro-fenil-hidrazona.

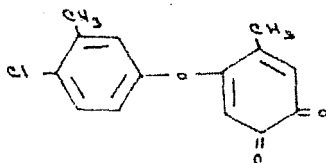
(59) La deshidrogenación de los fenoles y naftoles con ferricianuro de potasio en solución alcalina ocurre por una dislocación de los iones fenolato y naftolato en donde se forman los ariloxi.

(51) Otro método que permitió lograr la oxidación de 12 fenoles, fue tratarlos con oxígeno gaseoso en presencia de una solución acuosa de NaOH .

(61) La oxidación de fenol también se lleva a cabo con sulfato ferroso y agua oxigenada al 1%, se deja reposar la mezcla 24 horas se destila con vapor, y el residuo se extrae con éter, obteniéndose como productos de la oxidación hidroquinona y pirocatecol. Si el pH de la reacción se regula --

entre 3 y 4 los rendimientos son más altos.

(52) Varios fenoles sustituidos se oxidaron con $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ (nitrosulfonato de potasio). El efecto de inhibición de las funciones nitro y carboxilo en la oxidación de los fenoles por $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ no es compensada por la presencia de sustituyentes metilo. La tropolona no pudo ser oxidada por $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$. Se hicieron experimentos con piragalol, 2,6- $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, 4,3,5-tri- $\text{ClMe}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ y 4,3-dicloro-2-metilfenol el cual dió el producto siguiente:



que es de color rojo ladrillo. Resultados similares se obtuvieron con 5,6,1,3-tetra- $\text{OH}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2$ y el isómero 5,2,1,3.

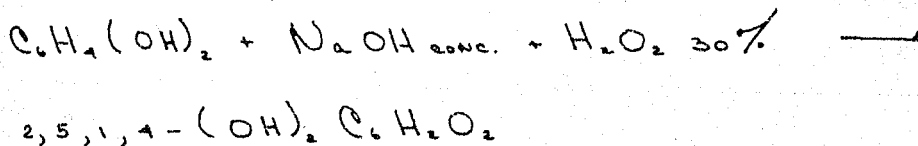
(54) Algunos fenoles son susceptibles de sufrir fotodimerizaciones. Estas fotodimerizaciones, se llevan a cabo irradiando una solución alcohólica caliente al 1% del fenol con una lámpara de mercurio mientras una corriente de oxígeno se pasa a través de la solución. Por este método se prepararon 2,2'- y 4,4'-dihidroxi-bifenilos con buenos rendimientos.

La fotodimerización oxidativa del totarol da 12, 12'-bitotarol (podototarina). La teoría más sencilla para la formación de bifenilos por irradiación envuelve un mecanismo de radicales libres.

(62) Se ha visto que el ion de Co ejerce una acción catalítica especial en H_2O_2 o con NaBO_3 oxidando numerosos orto-difenoles; en estos

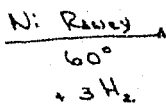
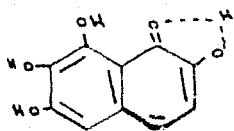
casos el agente oxidante ataca a estos compuestos en su grupo funcional, es decir el grupo OH en la posición orto.

(64) La preparación de 2,5-dihidroquinona se hace por medio de una reacción de oxidación de un difenol con sosa y agua oxigenada como agente oxidante.



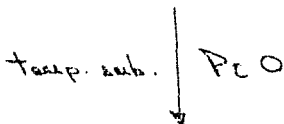
La reacción es exotérmica, y va lentamente a 25° C, pero a 40-60° el rendimiento es de 59-62% en dos horas; y a 85-95° el rendimiento es del 35%.

(66) Entre los productos de oxidación de fenoles tenemos la -- purpurogalina.



trimetil purpurogalina

derivado trimetilado



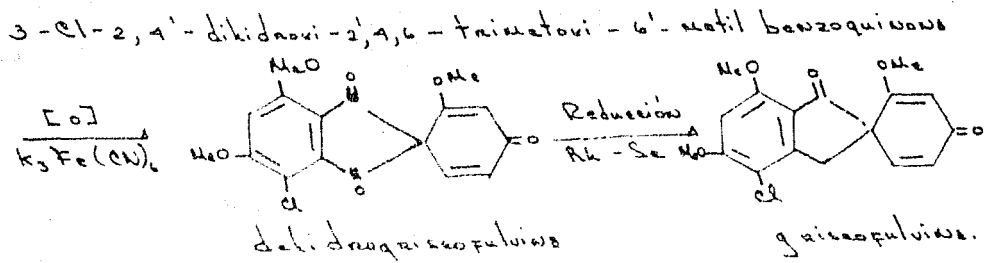
trimetil purpurogalina

Se recopila la evidencia respecto a la estructura de una purpuragalina como producto de oxidación de 1,2,3-C₆H₃(OH)₃ y se propone una nueva estructura conteniendo un anillo de 7 miembros de tropolona.

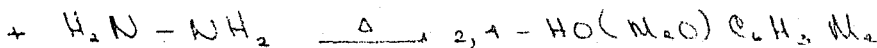
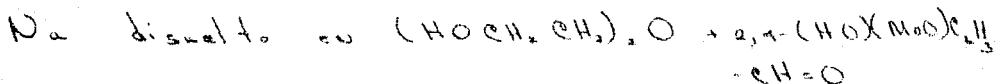
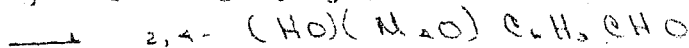
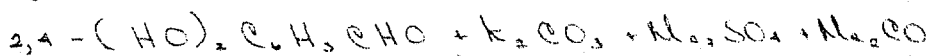
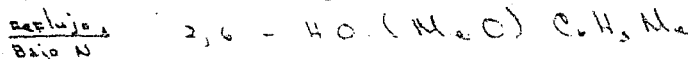
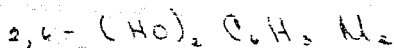
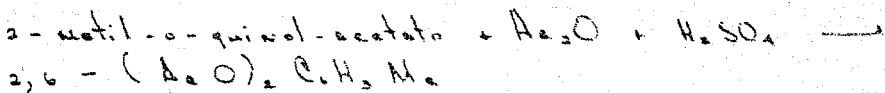
(67) La oxidación e hidrólisis de los ácidos glutaconilacéticos nos da ácidos beta-cinámicos. La condensación de AcCH₂CO₂Et con PhOMe y PhOEt en presencia de ácido sulfúrico da bajos rendimientos de los correspondientes ácidos 4-metoxi y 4-etoxi-beta cinámicos. La reacción con PhOMe también nos da un ácido C₁₁H₂₀O₄.

(68) Un método de oxidación que permite detectar pequeñas cantidades de fenoles es el siguiente: el fenol en solución ácida o neutra se trata con una solución de hipoyodito cuyo volumen es determinado y después se le agrega NaOH para formar NaOI en solución y después de un cierto tiempo se acidula y se libera el exceso de yodo el cual se titula con tiosulfato de sodio.

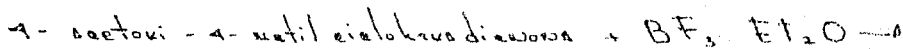
(48) La griseofulvina es un producto que se obtiene por oxidación de un compuesto fenólico:



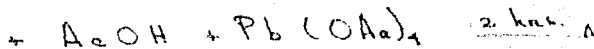
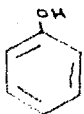
(53) Unas reacciones de oxidación interesantes son las que parten de los metoxi-o-quinol-acetatos, se han logrado obtener hasta 27 productos de oxidación.



4-acetoxi-4-metilciclohexadienona



(63) En especial con el fenol el tetraacetato de plomo reacciona:

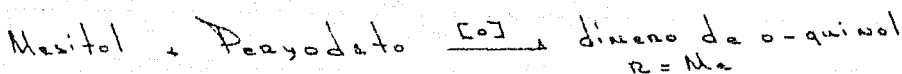
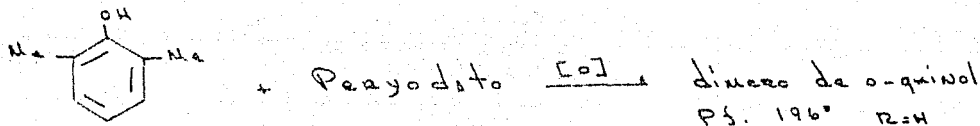


acetato de o-benzoquinol

En algunos casos se llegó a calentar de 3 a 4 horas a 60-65°C.

(65) En las oxidaciones con tetroacetato de plomo se estudiaron también en fenoles con sustituyentes en la posición orto (grupos; isopropilo, sec-butilo, o ter-butilo). También se estudió la influencia del grupo R en 2- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{OH}$ en la capacidad de formación del acetato de o-ben-quinol y el diacetato de o-quinona.

(55) La reacción de oxidación de fenoles que emplea como agente oxidante peryodato, nos da dímeros de o-quinol como productos de oxidación:



El 2,3,5-trimetil-fenol da solamente la quinona y 2,3,5-trimetil-o-quinol, el cual no se dimeriza bajo las condiciones de reacción.

REACCIONES DE COLORACION

(68) Una reacción de coloración de fenoles es con xantidrol. El reactivo se prepara con 120 mg. de xantidrol disueltos en ac. acético glacial - tratado con 30 ml de HCl y aforado a 100 ml con AcOH.

A 1 ml del reactivo se le agrega, 1 ml de ac. acético conte--- niendo de 50-60 de fenol, la mezcla se calienta en un baño de agua y se dilu- ye a 10 ml con AcOH, y la medida de la absorbancia a 503 ~~mu~~ da una estima- ción cuantitativa del fenol.

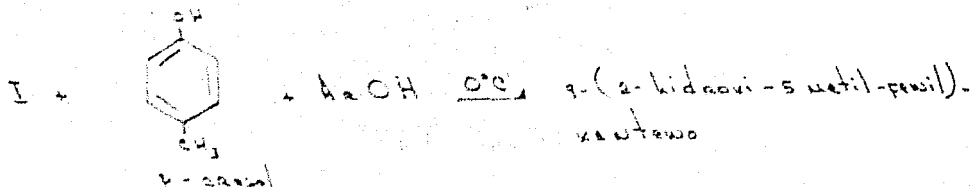
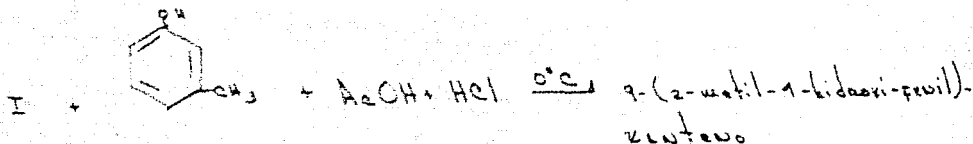
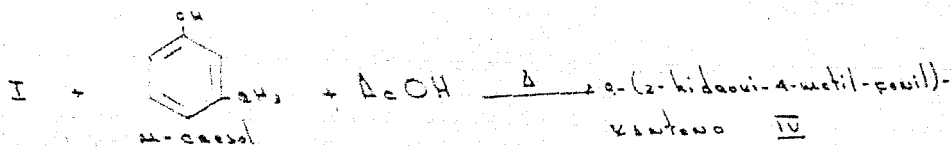
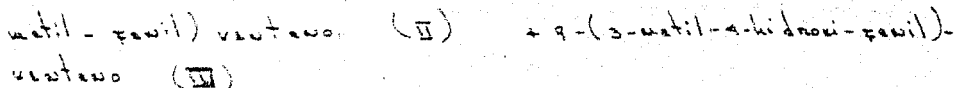
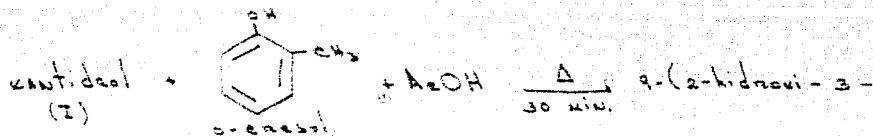
(69) El mecanismo de la reacción de coloración se presume que va a través de la formación del 9-(p-hidroxifenil) xanteno.

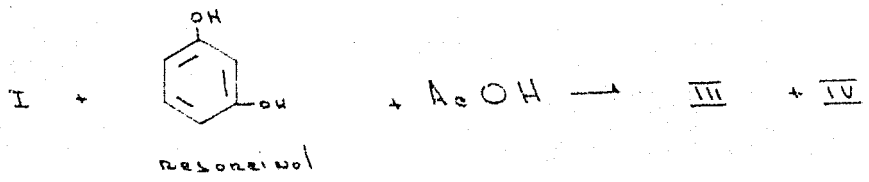
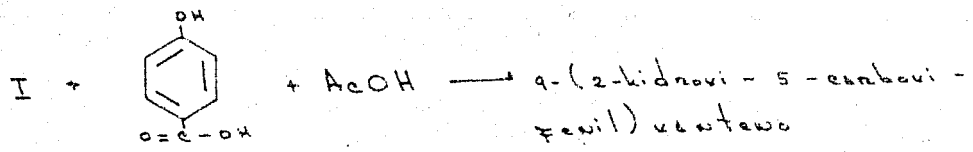
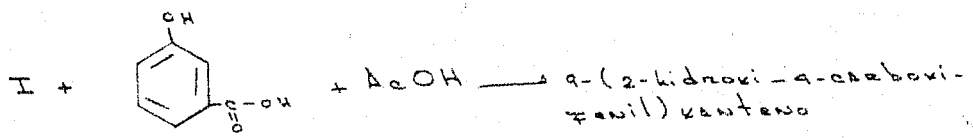
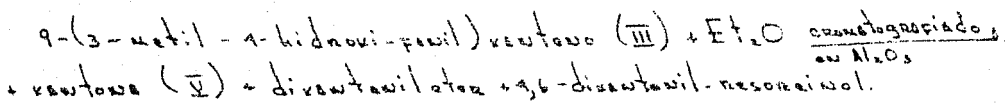
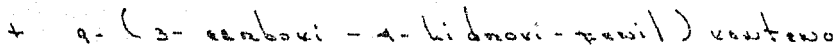
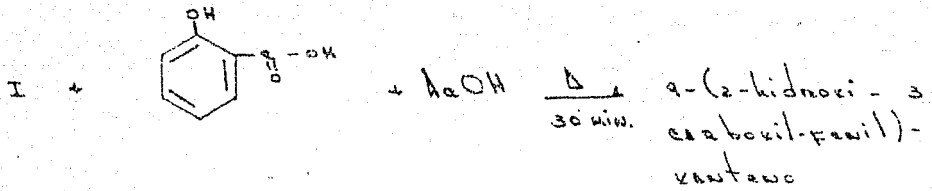
(70) Cuando el ac. clorhídrico está presente la reacción envuel- ve fenol libre predominantemente y, en tanto su energía de activación es alta - comparativamente, la diferencia entre la sustitución orto y para es marcada. -- Por otro lado en ac. acético la reacción tiene $C_6H_5O^-$ y su energía de activa- ción es baja lo cual da una pequeña diferencia entre la sustitución orto y para. Esta suposición fue confirmada por el hecho de que la sustitución sola tiene lu- gar en el caso del anisol el cual no puede formar el anión $C_6H_5O^-$.

(74) La reacción de un fenol con una solución alcohólica de xan- tidrol en presencia de HCl produce un color característico para el fenol.

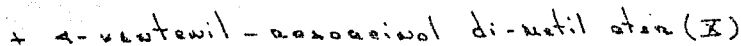
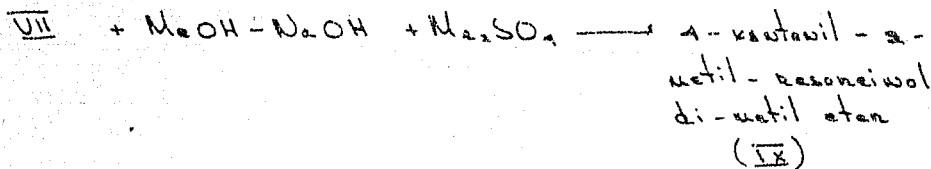
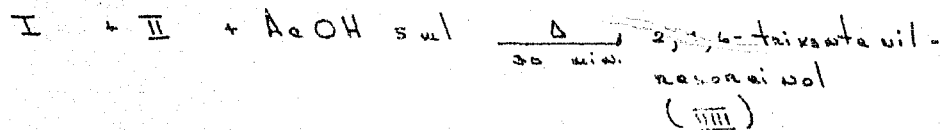
La reacción de coloración con el xantidrol produce fenoles no sustituidos con un grupo alquilo (cresoles, timol, carvacrol, eugenol, hexil-resorcina), un metoxil (guayacol), o un grupo ester (metil-salicilato). Los derivados de fenoles que contienen ácido, base, halógenos o grupos nitro no reaccionan. Se reportan el color y las reacciones de 17 fenoles.

(30)





De manera similar IV nos da I más V más dixantetil eter más VI
más 4-xantetil-resorcinol (VII).



El producto VI metilado y cromatografiado en Al_2O_3 dió 4,6-dixantenil-resorcinol-di-metil eter (XI).

(71) La reacción de fenoles y fenil-hidracinas en presencia de un agente oxidante y alcalinizando la mezcla de reacción nos da una coloración que va de rojo a azul para los fenoles.

En los fenoles que tienen grupos positivos la coloración aparece fácilmente pero en los que tienen un grupo negativo la coloración no aparece. Los fenoles que tienen un grupo positivo en la posición para dan una coloración muy fuerte.

(78) A una solución de 3 g. de alfa-naftol en alcohol se le

añadió una solución de 3 g. de 2,4-dinitro-fenil-hidrazina en ácido sulfúrico -- diluido seguida de una solución acuosa de 3 g. de cloramina T. Después de -- treinta minutos a una temperatura de 0° la mezcla dió 4-(2-4-dinitro-fenilazo)-- 1-naftol (I) que son agujas de color rojo y cuyo punto de fusión es de 277.5°C con descomposición. I dió color amarillo-naranja (absorción máxima a 460 m μ) y azul (absorción máxima a 640 m μ) en solución ácida y alcalina respectiva-- mente. Un tratamiento similar con beta-naftol dió 1-(2,4-dinitro-fenilazo)-2-- naftol (II) que también dió coloración amarillo-naranja (absorción máxima 480-- m μ) en solución ácida y alcalina respectivamente. Los productos I y II fueron identificados por sus síntesis independientes.

(73) Para la determinación de 2-naftol; se precipita con NaNO_2 y HCl en solución de $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ y nos da el 2-nitroso-1-naftol, si se le agrega más NaNO_2 el filtrado da una coloración roja. El p-cresol puede ser detectado en presencia de m-cresol por tratamiento de una solución de AcOH con NaNO_2 y HCl dando color rojo que se compara con el de las mezclas conocidas. El m-cresol puede ser determinado en presencia de p-cresol, o-cresol y fenol por nitración en AcOH frío.

(72) Hay otra reacción de coloración y es la que se lleva a ca__ bo entre fenoles para-sustituídos con ac. nitroso resultando una nitración mejor -- que la nitrosación; si se le agrega NH_4OH se forman iones coloridos muy esta-- bles de dinitrofenolato.

(75) Una reacción de oxidación, que nos da coloraciones para -

los fenoles es la que se efectúa agitando 2-3 ml de H_2SO_4 concentrado con una gota de H_2O_2 al 3% y resbalando se agregan unas gotas de una solución diluida del fenol, se observa el color y después se agregan unas gotas de HNO_3 y se vuelve a observar el color. El fenol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, floroglucinol, hidroxihidroquinona dan un anillo verde que después cambia a naranja. El pirogalol da el anillo de color violeta y después cambia a naranja. Otra reacción se efectúa también con H_2SO_4 y H_3AsO_4 , y HCl y el fenol. En esta prueba el pirogalol nos da una coloración rojo-violeta, y el floroglucinol da amarillo-limón. Otra reacción similar en con H_2SO_4 , el fenol, $K_2Cr_2O_7$, y H_3AsO_4 y HCl ; el fenol nos da una coloración verde que cambia a café con H_3AsO_4 y HCl .

(77) Se produce una reacción colorida cuando el ac. molibdico se añade a una solución acuosa hirviendo de un compuesto orgánico, la solución se refluja durante 30 min. y se enfría. Los productos resultantes fueron insolubles en benceno, xileno, tolueno, y tetracloruro de carbono, estables en la atmósfera y tenían también una intensidad de coloración también estable. Para el fenol el producto que se obtuvo fue de color rosa claro.

(79) La reacción de cloro-orto-tolidina se usa como un indicador para grupos NH pero también da colores característico con fenoles. Este método es más sensible que el de $FeCl_3$ y el del reactivo de Folin-Ciocalten.

Todos los monofenoles que carecen de otros sustituyentes dan reacciones positivas. Pirocatecol, pirogalol, pirogalolaldehido y ac. gálico dan co

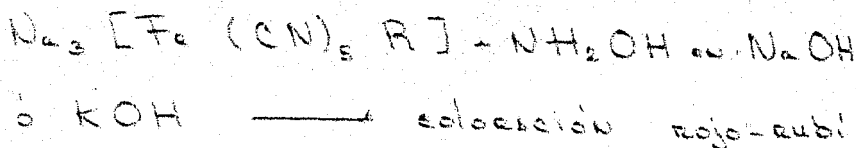
lores amarillos y naranjas. El ac. salicílico, ac. 3-nitro salicílico y ac. sulfosalicílico dan azul. El ac. 3,5-dinitro-salicílico da verde claro.

(82) Para detectar pirocatecol se añaden unas gotas de NaOH 1-N a 1-2 ml de solución neutra, la solución cambia a naranja y es decolorada por los ácidos. Con un exceso de solución alcalina cambia a verde agitando en el aire, pero después de un tiempo se vuelve naranja otra vez. La sensibilidad de la reacción es de 50 μ g y es inhibida por la hidroquinona.

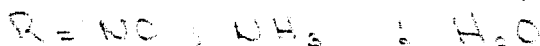
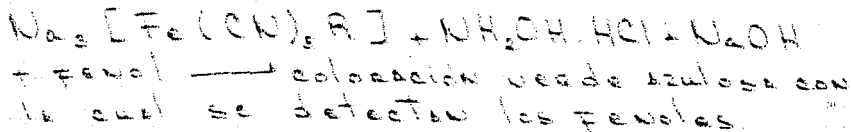
Para diferenciar alfa y beta naftol se añaden 4 gotas de H₂SO₄ al 17% y una gota de NaNO₂ (solución 0.34 g/100 ml) a 0.1-0.5 ml de la solución del naftol; el beta-naftol da rojo y el alfa-naftol da amarillo; con alcalis el color formado se vuelve amarillo y después naranja; con ácido el color original reaparece. La sensibilidad es de 5 μ g.

Para diferenciar los fenoles, se añade 1 ml de solución al 10% de NaOAc y 2 ml de la solución de sal de diazonio preparada a partir de 5 ml de solución de ac. sulfanílico (0.69 g/100 ml), 1 ml de H₂SO₄ al 17% y 5 ml de NaNO₂ (solución de 0.34 g/100 ml), a 0.1-0.5 ml de la solución del fenol. En pequeñas cantidades el fenol no da coloración, el pirocatecol y el resorcinol dan amarillo. En cantidades grandes el fenol da amarillo-verdoso, el pirocatecol da amarillo y el resorcinol naranja; y con álcalis dan amarillo, naranja y violeta respectivamente. La sensibilidad es de 5 μ g.

(76) Otra reacción de coloración que nos permite detectar fenoles es la siguiente:



Cuando está presente el fenol:



(87) Otra reacción de coloración que nos permite distinguir entre: fenol, timol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, floroglucinol y los 2 naftoles; es la que emplea como reactivo la tetrametilamina-benzofenona en ac. sulfúrica concentrada. La mayoría de los fenoles da color amarillo, pero si se le agregan 2 gotas de agua cambia a rojo, rosa, violeta, rojo sangre, y si se le añaden otras dos gotas cambia otra vez. Los naftoles dan rojo y la hidroquinona no da color.

(88) Se obtuvo una respuesta colorida con varios fenoles sustituidos, $\text{RC}_2\text{H}_2\text{OH}$, alfa- $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{R}$, y beta- $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{R}$ y otros compuestos fenólicos en la reacción de Sakaguchi con $\text{H}_2\text{N}-(\text{NH})\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (IV) y $\text{NH}_2-(\text{NH})\text{CNHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (V).

Una muestra de IV o de V se pone en papel filtro, con potasa alcohólica. Húbrsele después, más el compuesto fenólico en un solvente adecuado.

Las coloraciones obtenidas fueron:

- metacresol ----- amarilla
- fenol ----- violeta
- metacresol ----- blanco
- $2-N_2O_5-2H_2O$ ----- café

Esta reacción generalmente requiere sobre la posición para el grupo OH de para-hidro-compuestos.

(14) Los fenoles, aminas, bases orgánicas y ácidos reaccionan con peróxido de sodio (NaO_2) en las sulfonas para dar productos colorados. El reactivo nos da color azul, y es guayaco y azul nos da verde.

(15) Otro reactivo que nos da reacciones coloradas son fenoles en el $Na_2CO_3-2NaCl-4H_2O$ dando el azul con el fenol, con hidroxido de amonio nos da color verde. Si en lugar de Na_2CO_3 se usa carbonato de sodio nos da color amarillo.

No son color supeño, indolegano, semitrafeno, etc. almidón, etc. con Na_2CO_3 , fenol, vanilina, metacresol, etc. reaccionan con Na_2CO_3 da color verde que pasa a gris oscuro, con Na_2CO_3 el Na_2CO_3 da color.

(16) Otras reacciones coloradas que se han reportado son la reacción de oxidación de Fremmer, prueba para los derivados de la quinina, la reacción de oxidación de compuestos fenólicos con la quinina, la reacción colorada de $Na_2CO_3-2H_2O$ con fenoles y aminas aromáticas, reacciones coloradas de sulfonatos con fenoles.

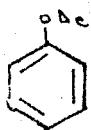
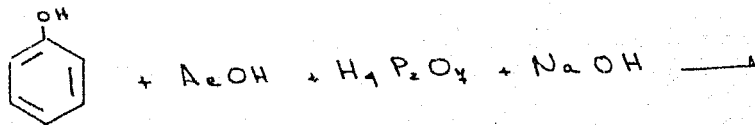
(88) Una reacción de coloración en forma de anillos es aquella en que el alcohol se trata con sulfuro de carbono y sosa y después se lava con agua por fuera del anillo, los alcoholes muestran un anillo rojo oscuro con $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ y ac. clorhídrico. Los fenoles dan un anillo rojo-sangre con el reactivo de Millón antes de lavar, o azul a púrpura con FeCl_3 al 5% después de lavar con etanol.

(89) Los compuestos aromáticos que contienen un grupo o-nitro-fenol reaccionan con el Co para formar quelatos coloridos solubles en líquidos orgánicos. Los fenoles producen los quelatos coloridos de Co cuando se calientan con una solución de $\text{H}_2\text{O}-\text{AcOH}$ y $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$.

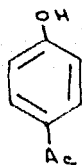
REACCIONES DE ACILACION

(90) Se lograron hacer reacciones de acilación de Friedel y Crafts usando como catalizador cloruro estanoso y empleando solventes cuya constante dieléctrica sea baja. A 25° en tetracloruro de carbono con SnCl_4 como catalizador, el beta-naftol, p-metoxifenol, y m-nitrofenol fueron acilados por cloruros alifáticos y aromáticos en el átomo de O del oxhidrilo para dar ésteres, y algo del producto se aciló en el anillo para dar cetonas. En $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ puede ocurrir algo de ataque al núcleo a través del residuo del producto predominante el éster.

(91) Un nuevo método para la acilación de fenoles es aquel en que se usa el ac. Polifosfórico como agente condensante, y la acilación se hace con ácidos carboxílicos.



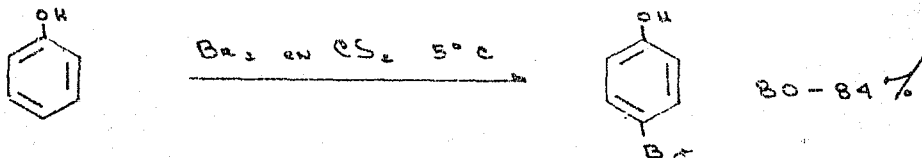
+



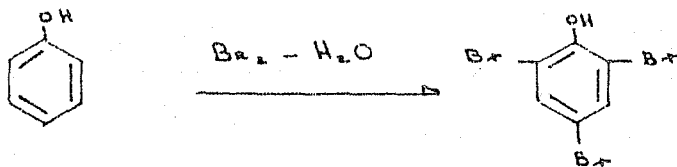
(92) También los fenoles y sus éteres con acs. alcoxibenzoicos - en ac. Polifosfórico dan ésteres y benzofenonas. El ac. polifosfórico se preparó mezclando P_2O_5 con H_3PO_4 90% y agitando a 85° durante 30 minutos.

BROMACIONES

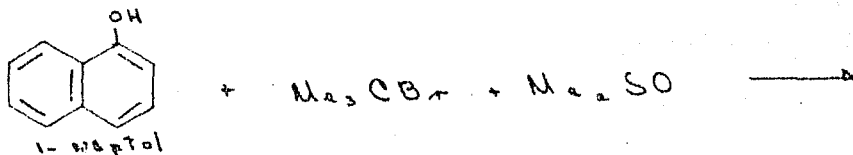
La bromación del fenol a bajas temperaturas produce casi exclusivamente sustitución en la posición para, el isómero orto solo se logra obtener en cantidades apreciables cuando la reacción se hace a temperaturas elevadas.

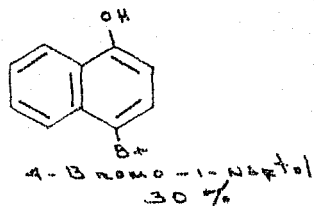
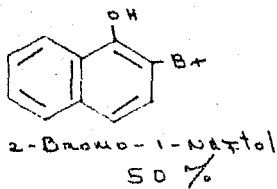


El tribromo fenol se obtiene fácilmente tratando el fenol con --
 agua de bromo.



(93) Un nuevo método de bromación para fenoles es el que se --
 lleva a cabo en dimetilsulfóxido.





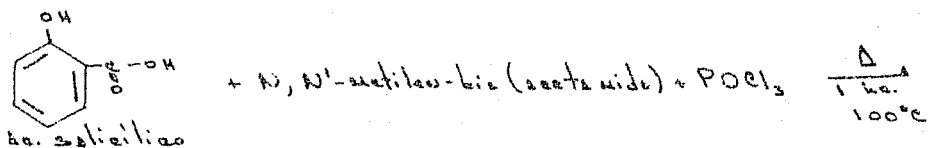
(94) Las bromaciones son reacciones en las cuales se han logrado hacer las mediciones cinéticas para la bromación de 4 anisoles y 6 fenoles, todos en soluciones acuosas.

REACCIONES CON AMIDAS

(97) La reacción de PhN:CHNH Ph y $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ para dar por hidrólisis aldehídos, se ha extendido a un gran número de fenoles; el grupo --CHO entra en la posición orto al grupo OH y el rendimiento del hidroxialdehído varía desde 60% en el caso del beta-naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$) al 10% del fenol, aunque en general la condensación primaria parece ser completa.

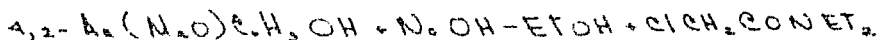
Los aldehídos no pudieron ser aislados de los productos de reacción entre PhN:CHNHPh y catecol, quinol 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ y $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

(96) Otra reacción importante es:



el producto es un aceite el cual se refluja 3 hrs. con HCl al 15% esta mezcla se enfría, se filtra, en el filtrado al evaporarse obtenemos el clorhidrato del ac. 5-amino-metil-salicílico.

(95) Una reacción para la preparación de amidas de ácidos arilo-xi-acéticos es:



→ N, N'- dietil - amida del ac. 2-metoxi - 4-metil - propanoico.

Se han logrado preparar varios compuestos de este tipo y se supone que tienen actividad hipnótica y anestésica.

CLORO-DERIVADOS

(98) La clorometilación de algunos compuestos fenólicos se lleva a cabo con diferentes proporciones molares, según el producto se usa paraformaldehído y ac. clorhídrico gaseoso en medio de dioxano. Las estructuras de los productos fueron estabilizadas por reducción a los derivados metilados conocidos o por oxidación a los ácidos carboxílicos.

(99) Los 3,5-dialcoxi-fenoles se tratan con N-clorosuccinimida para dar los 2-cloro-3,5-dialcoxi-fenoles, los cuales se pueden usar en la síntesis de compuestos antimicóticos.

(100) Se han hecho condensaciones con ac. monocloroacéticos y fenol, y algunos clorofenoles, particularmente con 2,4-diclorofenol en sosa acuosa. Se tienen dos reacciones competitivas la hidrólisis del ácido a ac. glicólico y la reacción de condensación. La hidrólisis afecta de manera adversa a la condensación, por eso se trabaja con solución diluida de NaOH en donde esta hidrólisis es más lenta. En cambio en solución concentrada o en presencia de cloruro de sodio la hidrólisis aumenta. La condensación más rápida se logró con el 4-cloro-orto-cresol.

(101) La reacción de fenoles $ArOH$ con $POCl_3$ para dar $ArOPCl_2$ y HCl es grandemente acelerada con la presencia de pequeñas cantidades de PCl_5 , el efecto se va desplazando con mayor efectividad, mientras menor es la

constante de disociación del fenol.

(103) En un estudio de la reacción de fenoles con PCl_5 , se hizo un intento de preparar compuestos orto-sustituídos estables del tipo $o-RC_6H_4OPCl_4$.

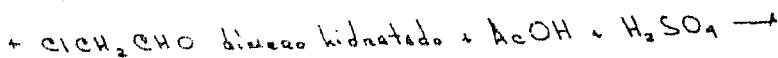
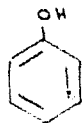


El pentacloruro de fósforo va disuelto en benceno y se agrega gota a gota y agitado. El producto es un sólido blanco excepto cuando R es igual a CH_3 .

(102) Se han logrado preparar 28 sales de fenol-piperazina por medio de la reacción de piperazina y fenoles en benceno anhidro.

(104) Se prepararon cloro-fenoles sustituidos con 3,4- $Cl_2C_6H_3CH_2Cl$ el cual se añade durante 15 minutos y con agitación a una mezcla de 4- ClC_6H_4OH y $ZnCl_2$ fundido a 100° , después la mezcla se calienta una hora a 150° y por medio de una destilación fraccionada se obtiene 2-(3,4 diclorobencil)-4-clorofenol, el cual tiene propiedades bactericidas.

(106) Hay una condensación entre fenol y un dímero del hidrato de cloroacetaldehído:



4-hidroxifenilalano-metil-etabiol

El dímero hidratado se añade al K_2OH a una temperatura de $3-5^\circ$ durante una hora, y el producto se obtiene vertiendo la mezcla de reacción en hielo. Evidentemente la reacción transfiere el dímero a $C_1-CH_2CH(OH)OAc$ y $C_1-CH_2CH(OAc)_2$ y esta reacción con el compuesto aromático para dar $ArCH(OAc)CH_2Cl$, como hace el derivado diacetílico.

(105) Los clorofenoles y los ácidos clorofenoxiacéticos se pueden detectar en soluciones acuosas. La cantidad total de clorofenoles se determinó por espectrofotometría; la proporción individual de clorofenoles por cromatografía de gases y la cantidad total de ácidos fenoxiacéticos por medio de una titulación. Las determinaciones se hicieron después de extraer con Et_2O , CCl_4 y éter de petróleo. Se determinaron: 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y sus ácidos fenoxiacéticos derivados.

(107) Varios fenoles los cuales contienen sustituyentes como: Cl , Br , OH , Me , CO_2H , $PhCH_2$, benziloxi, o clorofenoxiacético se lograron condensar con formaldehído y $MeNH_2$, $MeNH$, o metileno.

Los análogos indolénicos que se prepararon pueden ser detectados por UV y IR ; en algunos casos, la hidrogenación prolongada nos da información adicional.

6

SULFONACION

(108) Los ácidos fenolsulfónicos y las sulfonas se preparan por tratamiento de SO_3 líquido con el fenol fundido abajo de 115°C . aproximadamente en cantidades estequiométricas.

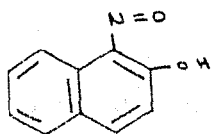
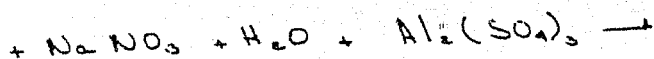
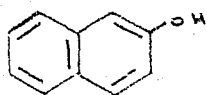
Cuando se agrega SO_3 gota a gota al fenol a $44-50^\circ$ da el ac. monosulfónico; si se agrega SO_3 de igual manera a $45-50^\circ$ y después se calienta a $80-90^\circ$ y por último una hora y media a 95° nos da como producto el ac. disulfónico; agregando el SO_3 a $45-50^\circ$ y después de 20 minutos calentando a 120° y por último durante una hora y media a 150° se obtiene el ac. trisulfónico.

Las proporciones de las sulfonaciones son: en el primer caso 84 partes de SO_3 , en el segundo 160 partes, y en el tercero 240 partes.

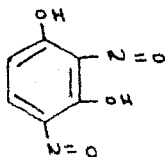
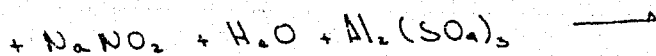
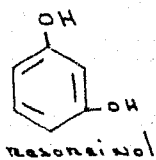
Los ácidos aril-sulfónicos, obtenidos mediante el proceso de sulfonación pueden considerarse derivados del ac. sulfúrico en que un oxhidrilo está sustituido por un grupo arilo, ArSO_3OH . Los ácidos libres están fuertemente ionizados y son muy higroscópicos. Los acs. libres se emplean principalmente como catalizadores en reacciones de: esterificación, deshidratación, polimerización, etc.

NITROSACIONES

(109) La nitrosación de alcoholes por el método de Chrétien y Longi se efectúa en soluciones saturadas de nitrito de sodio en presencia de $Al_2(SO_4)_3$, al aplicarse a fenoles y naftales se obtuvo el 80% de nitroso beta-naftol y 100% de 2,4-dinitrosoresorcinol.



Nitroso-beta-naftol



2,4-dinitroso-resorcinol

REACCIONES CON CETONAS

(110) La fenoxilación de fenoles se lleva a cabo con una reacción de los derivados bromados de los enol acetatos con fenóxido de sodio.

El 3-Br-2-acetoxi-1-ciclobexeno se trata durante 5 horas con fenóxido de sodio (PhONa) en éter de petróleo y después se trata con NaOH al 10% para dar alfa-fenoxiciclohexanona (semicarbazona); esto se calienta con un exceso de fenilhidrazina dándonos la fenilhidrazona correspondiente.

De manera similar podemos tratar AcOCMe:CBMe y fenóxido de sodio con lo cual se obtiene MeCOCHMeOPh con un rendimiento del 50%.

MeCOCHMeOPh con ac. sulfúrico a 0° nos da 2,3-dimetilcumarina. Oxidando la cetona con NaOBr a -10°, 5 horas de PhOCHMeCO₂H y tribromofenol.

MeCOCHMeOPh también se puede formar de PhONa y 3-bromo-2-butanona.

AcOCMe:CBrEt y PhONa durante una hora a 130° nos da MeCOCHEtOPh con un rendimiento del 60%. La cetona en ac. sulfúrico da 3-Me-2-Et-cumarona.

MeCO-CHEtOPh también se puede obtener con PhONa y 3-bromo-2-pentanona.

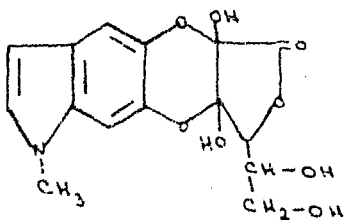
(111) La condensación entre fenoles y cetonas se puede hacer -- con fenol fundido, acetona, cloruro de calcio pulverizado y $\text{BF}_3 \cdot (\text{HCO}_2)_2$ el -- cual se añade lentamente, la mezcla se trata a 50° durante 20 horas para dar -- $(p\text{-OHC}_6\text{H}_4)_2\text{CMe}_2$.

También se obtienen productos de condensación similares con fe-- nol y ciclohexanona.

(112) Se han logrado preparar 2,5-dialcoxifenoles a partir de -- sus correspondientes acetofenonas.

(113) La preparación de hidroquinona se puede hacer con p-ben-- zoquinona, alcohol etílico e hidrato de hidrozina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) calentando en ba-- ño de agua durante 30 minutos, después se evapora el etanol y el residuo se aci-- dula con ac. clorhídrico y se extrae con éter para darnos la hidroquinona.

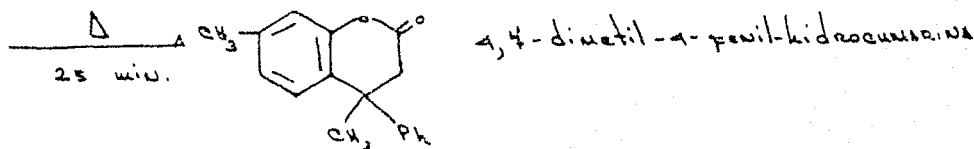
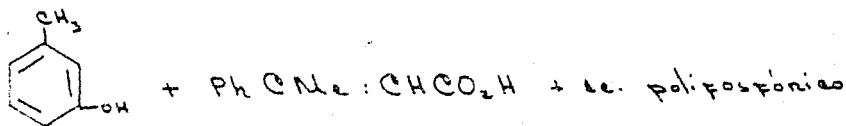
(114) Hay una interacción interesante entre o-difenoles y alfa-- dicetonas. Por ejemplo el 5,6-dihidroxi-N-metil-indol reacciona rápidamente -- con el ácido dehidroascórbico en solución acuosa a temperatura ambiente. El -- sistema de o-difenol del derivado del indol interacciona con la función de la -- alfa-dicetona del ac. dehidroascórbico para formar posiblemente un derivado de 1,4-dibenzodioxano.



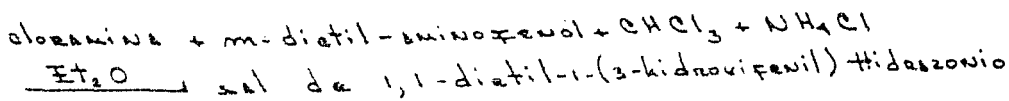
REACCIONES MISCELANEAS

(116) La reacción entre el ac. cinámico y fenoles en presencia de ac. clorhídrico nos muestra un nuevo método para la preparación de 3,4-dihidro-4-fenilcumarinas con buenos rendimientos.

(117) Una reacción semejante que se lleva a cabo es la de fenoles con derivados del ac. cinámico.



(118) Se han logrado preparar sales internas de fenol hidrazonio a partir de cloramina, amoniaco y una amina fenólica terciaria.



Y además se prepararon el cloruro, el sulfato y el picrato de esta sal.

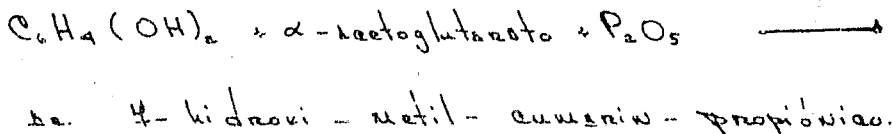
(124) El ácido mucónico $(\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H})_2$ se prepara por ruptura de fenoles o sus sales metálicas por oxidación en presencia de sales de Fe, Ni, Co, Na, Hg, Cd, Zn, Cu, Cr, y Mn preferentemente por medio de ac. acético a una temperatura de 0-15°.

(125) Las para-quinonas monosustituidas se producen por oxidación de los monómeros de hidroquinona por un clorato alcalino, V_2O_5 , HNO_2 o NaNO_2 a temperaturas de -10° a 100°.

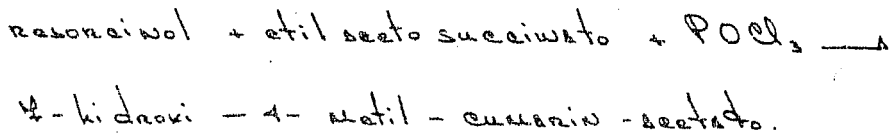
(119) Se han hecho reacciones de carboxilación de fenoles; el alquilfenol que se usa se obtiene por una reacción entre fenol y un polímero de olefina a 80° en presencia de $\text{AlCl}_3\text{HSO}_4$; y este alquil-fenol se trata con sodio fundido bajo PhMe y nos da $\text{RC}_6\text{H}_4\text{ONa}$ el cual se trata con bioxido de carbono a 163° durante 5 horas, obteniéndose $\text{RC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$.

(126) El alfa-acetoglutarat reacciona con fenoles en presencia de ac. sulfúrico para formar derivados del ac. cumarin-3-propiónico.

Se pueden usar como catalizadores: pentóxido de fósforo, ac. fosfórico, o tricloruro de aluminio.



(127) El resorcinol, orcinol, pirogalol, floriglucinol y 1 y 2 -- naftol se condensaron en presencia de ac. sulfúrico, POCl_3 , P_2O_5 , o AlCl_3 -- con etil-aceto-succinato.



(120) Los fenoles dihidroxialquilados se prepararon con un equivalente molar de fenol y una mol de carbonato de 1,2-glicerol en presencia -- del hidruro de un metal alcalino o carbonato como catalizador, a una temperatura de 160-250° y sin solvente.

(121) Las 3-sustituida-4-hidroxycumarinas se sintetizaron con buenos rendimientos por la condensación térmica en difeniléter de varios fenoles -- con ésteres malónicos por modificación del procedimiento de Mentzer y Vercier.

(122) El éter de guayacol y el monometilpirogatol así como las mezclas de fenoles y metoxi-fenoles se hidrolizan en un cien por ciento calentando a 270°-85° con hidróxido de potasio al 10 ó al 20%.

(123) En la reacción de bases fenólicas de Mannich con fenoles, el rango de descomposición de estas bases fue lento en ausencia de fenoles pero se acelera cuando están presentes. El rango de reacción de las bases fenólicas de Mannich con fenoles depende de la acidez de los fenoles. La descomposición de las orto-bases fenólicas de Mannich se acelera con la adición de nitro-fenol y anilina pero en las bases para, sólo se acelera un poco.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Alkylation of 4-alkylphenols with isobutylene on a cation exchange resin. J. Kanies (Vyzkumny Ustav Org. Syn., Pardubice-Rybitvi). Collection - Czech. Chem. Commun. 29,923-9 (1964) (in German).
- 2.- Selective ortho alkylation of phenols, Koppers Co., Inc. (by Gerd Leston). Fr. 1,407, 380 (Cl. c07 b), July 30, 1965; U. S. Appl. Ang. 13, - - 1963; 23 pp.
- 3.- Phenoxyalkanols, Societe de Produits Chimiques el de Synthese (by Michel Roussos and Jacques Lecomte) Fr 1, 366, 067, (Cl. C07 c) July 10, - 1964, Appl. May 17, 1963; 10 pp.
- 4.- Zinc chloride - catalyzed benzylations of phenol and naphthols. Ng. , - Ph. Buu-Hoi and P. Demerseman (Univ. Paris). J. Org. Chem. 20., - - 1129-34 (1965); cf. Ca 48, 1328f.
- 5.- IV. Nitration of Phenols and aromatic amines. P.P Shorygin, A. V. - Topchiev and V. A. Anon ina. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 8,986-90 - (1938).
- 6.- The nitration of Phenol by means of nitrous vapors. Lydia Monti with - Elvio Cionetti. Gazz. Chim. Ital. 67, 628, -33 (1937).
- 7.- Nitration of Phenol. B.B. Dey, T. R. Govindochari and M. T. Govin- dajaran. J. Sci. & Ind. Research (India) 2, 89-91 (1944).
- 8.- Nitratio of phenols with carbon-containing substituents. Lars Andersen-- (Helsinki Univ.,) Finska Kemistsamfundets Medd. 65, 17-18 (1956) (in Swedisle).
- 9.- Nitration of phenol substitutes with carbon-containing groups. II Lars -- Andersen (Univ. Helsinki). Finska Kemistsamfundets Medd. 66, 1-6, -- (1957); cf. CA 52, 271 a.
- 10.- Nitro derivatives of alkylphenols. I. Romadone and E. A. Kochetkova - (Polytech. Inst., Riga, Latvia). Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, -- Kim. Ser. 1964 (2), 211-13 (in Russian).

- 11.- Determination of nitrophenols by the gas chromatography, J. Hrivnák and Z. Štáta, (Vyzk. Ústav Agrochem. Technol., Bratislava). Collection - Czech. Chem. Commun. 30 (6). 2128, 31 (1965). (Ger.)
- 12.- The condensation of aldehydes on phenol. VII. The condensation of -glyoxal on 3-naphthol. 1. Preparation and constitution of the condensation product. O. Dischendorfer P. Sitzer. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. II b 148, 175-86 (1940); Monatsh 73, 45-56 (1940); cf. CA 26, 1922.
- 13.- Reactions between aldehydes and phenols. L. Van Italle and A. Hammsma Pharm. Weekblad 61, 625-9 (1924).
- 14.- Dialdehydes of phloroglucinol and its homologs. Wilhelm Gruber. Ber. 75 b, 29-33 (1942).
- 15.- Aromatic hydroxy-aldehydes. N. I. Volynki. Russ. 57,605, July 31 -- 1940, addn. to Russ. 50. 437 (CA 31, 8544b).
- 16.- The condensation of aldehydes and phenols. VII. The condensation of -glyoxal and 3-naphthol. 1. Preparation and constitution of the condensation product. O. Dischendorfer, Sitzer. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. Klasse, Abt. II b 148. 175-86 (1940); Monatsh 73, 45-56 (1940) cf. Ca 26, 1922.
- 17.- The condensation of aldehydes and phenols. VII. The condensation of -glyoxal and 2-naphthol 2. Bromination of the condensation product. O. Dischendorfer. Monatsh 73, 171-9; Sitzer. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. Klasse, Abt. II b, 149, 115-23 (1940); cf. CA 34, -- 5435
- 18.- The reaction of phenol with formaldehyde. III. Selective hydroxy methylation of phenols at the o-position. H. G. Pear (I.N.O., Dalt, Neth.). Rec. Trav. chim. 79, 825-35 (1960); cf. CA 54, 1956 b.
- 19.- The phenol-formaldehyde- resin formation reaction XXI. The mechanism of hydroxymethylation of phenols with formaldehyde in the presence of a basic catalyst. Shoie Seto and Hikam morino-I (Czaka City Ind. Res. Inst.) Kagyo Kagaky Zasshi 62, 1921-3 (1959), cf. CA 53, 101109 1-52, 467f.
- 20.- Note on the Baizer-Tierann aldehyde synthesis. M. Verzele and H. -- Sten (Univ. Ghent). Bull. Soc. chim. Belges 65, 627-9 (1956).

- 21.- The Reimer-Tiemann reaction. Reactions between chloral hydrate and phenols in the presence of caustic alkali. Chiomatsu Hamada (Nugata -- Univ.) Nippon Kagaku Zasshi 76, 993-5 (1955).
- 22.- Acetylation of phenols with acetic acid. P. C. Batia and O. N. Rozdon. Proc. Indian Acad. Sci. 29 A, 349-51 (1949). (in english).
- 23.- A novel method of acetylation using acetoxy pyridines: Yoshio Ueno, Takayakaya, and Eiji Imoto (Univ. Osaka). Bull. Chem. Soc. Japan 37 (6), 854-6 (1964).
- 24.- Equimolar condensations of aldehydes with phenol. The preparation of primary saturated alkylphenols. Joseph B. Niederl, Victor Niederl, S. Shepito and Martin E. Mc. Greal. J. Am. Chem. Soc., 59, 1113-15 (1937).
- 25.- The action of acetic anhydride on the hydroxy group in the presence of p-toluenesulfonic acid. P. Mesnard and M. Bertucat (Univ. Bordeaux, France). Bull. Chim. Farm. 101, 519-26 (1962) (in French).
- 26.- The benzylation of resorcinol. W. J. Hopwood and J. A. Stock (Chester Beatty Res. Inst., London). J. Chem. Soc. 1965 (Sept. 4972 5 (Eng.))
- 27.- Organic chemical microscopy. IV. 3,5-dinitrobenzoates of hydroxy compounds in qualitative organic analyses. Ralph E. Denbar and Frederick J. Ferrin (North Dakota State Coll., Fargo). Microchem. J. 3, 65, -82 (1959); cf. CA 52, 10939 h.
- 28.- Deoxybenzoins. Jogendra L. Bose and Romantil C. Shah (to Council of Scientific and Industrial Research). Indian 60, 826, Jan 21 1959.
- 29.- A novel benzylation of phenolic hydroxyl groups. Koichi Nakazawa and Tsuyako Miyata (Gifu Coll. Pharm.) Yakugaku Zasshi 82, 927 8 (1962).
- 30.- Phenol esters of 3,4,5-trihydroxybenzoic acid. David C. O. Donnell, Vincent A. Isaacs, Lawrence E. Kiely Richard J. Millard, and John A. Welchlin (Boston Coll., Chestnut Hill, Mass.) J. Chem. Eng. Data 8 (4) 608-9 (1963).
- 31.- Extension of the principle of the Schotten-Baumann benzoylation method to acid anhydrides. W. Anterleth and Georg Thomae. Ber. 57B, 1002-8 (1924).
- 32.- New reaction for the identification of phenols. M. Mokrajac and M.-

- Stefanovic (Fac. Pharmacy, Belgrade, Yugoslavia). *Acta. Pharm. Jugoslav.* 12, 7-10 (1962) (in Croatian).
- 33.- A new method of identifying amines and phenols. Jerzy Wolinski; Danie la Buza, Engemia Czerwinska-Fejgin, and Woclaw Zamlynski (katedra -- Chemu. Organicznej Politechniki, Warsaw). *Chem. Anal. (Warsaw)* 4, - 989-93 (1959) (English summary).
 - 34.- Identification of phenols. S. S. Namietkin, N. N. Melnikov, Yu. A. - Baskokov, and K. S. Bokarev (Acad. Sci., U. S. S. R.) *Zhur. Anal. - Khim.* 5, 7-13 (1950)
 - 35.- Identification of phenols with alfa-phenylcinnamic acid. R.A. Nicolans- (Univ. Naples). *Ann. chim. applicata* 39, 542-4 (1949).
 - 36.- P-Iodobenzamide as a reagent for the identification of phenols. Peter P. T. Sah and Ping - Te Young. *Rec. trav. chim.* 59, 357-63 (1940); cf. preceding abstr.
 - 37.- Identification of isomeric phenols and nitroanilines, and of naphthylamine and aniline. L. Legradi (Industriewerke Nitrokem., Fuzfogyartelep, - - Hung.). *Mikrochim. Technol. Acta* 1965 (5-6), 1038-46 (GER).
 - 38.- Analytical identification by spectrophotometry. Use of ionization constants of weak acids. A. I. Biggs (Univ. Malaya). *Analyst* 82, 274-5 - (1957).
 - 39.- Pseudosaccharin chloride, a reagent for the identification of alcohols. -- Jacob R. Meadow and E. Emmet Reid. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 457-8 - (1943).
 - 40.- Identification of alcohols by means of 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-3-nitrourea. J. G. von Ginkel. *Rev. trav. chim.* 61, 149-64 (1942); - *Chem. Zentr.* 1942, II 1608-9.
 - 41.- Oxidation of phenols to p-benzoquinones by peracetic acid. D. Bryce -- Smith and A. Gilbert (Univ. Reading, Engl.). *J. Chem. Soc.* 1964 - - (Feb.), 573.
 - 42.- Oxidation of phenols with oxygen. General Electric Co. (by Jack - - Kwiatek). *Ger. P.* 1,45, 360 (Cl. 39c.) *Mos.* 14, 1959; *U. S. Appl.* June 24, 1958.
 - 43.- Oxidations of phenols. H. Musso (Univ. Marburg, Ger.) *Angew. Chem.* 75 (20), 965-77 (1963).

- 44.- Oxidation of alkoxy phenols. I. 4-methoxy-3-tert-butyl-phenol. F. R. Hewgill (Univ. Western Australia, Nedlands). J. Chem. Soc. 1962, -- 4987-95.
- 45.- Oxidative pairing of phenolic radicals. II. The synthesis of picrolichenic acid. T.A. Davidson and A. I. Scott (Univ. Glasgow, Scott). J. Chem. Soc. 1971, 4075-8; cf. CA 56, 5908 H.
- 46.- Periodate oxidation of phenols. II. Oxidation of 2,6-dimethoxyphenol-- and 3-methoxycatechol. Formation of a 1,2-naphthoquinone. Frich Adler, Rune Magnusson, Britt Berggren, and Hans Thomelius (Chalmers Tek. Hogskola, Goteborg, Swed.). Acta Chem. Scand. 14, 515-28 (1960) -- (in English). cf. CA, 55, 5397 g.
- 47.- Periodate oxidation of phenols. VII. 2,6-dimethyl-phenol, 2,4,6 and -- 2,3,5-trimethylphenol. Frich Adler, Josef Dahlen, and Gertrud Westin. Acta Chem. Scand. 14, 1580-96 (1960) (in German; cf. ibid. 512; CA- 56, 10054 f.
- 48.- Oxidative pairing of phenolic radicals. I. The total synthesis of griseo-fulvin. A. C. Day, J. Nabney, and A. I. Scott (Univ. Glasgow, -- Scot.) J. Chem. Soc., 1961, 4057-74.
- 49.- Elbs persulfate oxidation. K. Babu Rao and N. V. Subba Rao (Osmania Univ., Hyderabad). J. Sci. Ind. Research (India). 14B, 130-1 (1965).
- 50.- The oxidation of phenols XII. Dihydronaphthols and a diurethan of 1-me thyl-2-naphthol. Rudolf Pummerer and Imgord Veit (Univ. Erlangen, -- Ger.) Chem. Ber. 86, 412-32 (1953); cf. CA 47, 1674 d.
- 51.- Coal oxidation. Comparative studies on phenols. G. R. Yohe, D. R. Hill, J. E. Dunbar, and F. M. Scheidt (Illinois Geol. Survey, Urbana). J. Am. Chem. Soc. 75, 2688-93 (1953).
- 52.- Reactions with nitrosodisulfonate. XXVII. Oxidation of several other phe nols. Hans J. Tenber and Otto Glasner (Univ. Frankfurt, Ger.). Chem. Ber. 98 (8), 2643-71 (1965) (Ger.); cf. CA 62, 14591 e.
- 53.- Lead tetracetate oxidation of methoxyphenols. Reaction of methoxy o-qui nol acetates. F. Wessely, J. Swaboda, and V. Guth (Univ. Viena). -- Monatsh 95 (3), 649-70 (1964).
- 54.- Oxidative photodimerization of some simple phenols. A. W. Johnson and S. W. Tam (Univ. Nottingham, Engl). Chem. Ind. (London) 1964 (32), - 1425-6.

- 55.- Periodate oxidation of phenols. VI. Dimeric acetates from methoxy and 2,6-dimethylphenol. Erich Adler, Josef Dahler, and Gertrud Pfeiffer (Chalmers Tech. School, Goteborg, Swed.; Acta Chem. Scand. 4 (2) 512-13 (1960) (in German); cf. CA 57, 7145c.
- 56.- Elbs persulfate oxidation of phenols and its adaptation to the preparation of monoalkyl ethers of quinols. Wilson Baker and N. C. Brown. J. Chem. Soc. 1948, 2303-7.
- 57.- Oxidation of phenols with the free hydroxyl radical. Stanley L. Coagrove and Wm. A. Waters (Univ. Oxford, Engl.). J. Chem. Soc. 1951, 1712-30; cf. CA 44, 4878 h.
- 58.- Oxidation studies. I. Metal-catalyzed persulfate oxidation of some simple phenols. R. G. R. Bacon, R. Grimè, and D. J. Munn (Queen's Univ. Belfast, Ire.). J. Chem. Soc. 1964, 2275-80; cf. CA 49, 7325 d.
- 59.- The Oxidation of phenols. XI. Dehydrotetraortho-quinone radical with monovalent oxygen. Rudolf Pummerer, Georg Schmidler, and Helmut Seifert (Univ. Erlangen, Ger.) Chem. Ber. 65, 535-55 (1932); cf. CA 22, 2936.
- 60.- Oxidations with hypiodite. I. Phenols. New methods of determining adrenaline and tyrosine. Karl Keimrich Stotta and Klaus Neisser, Ber. 71 B, 1611-16 (1938).
- 61.- Oxidation of phenol with hydrogen peroxide in the presence of ferrous sulfate. A. Chwala and M. Paller. J. prakt. Chem. 152, 45-8 (1939); Goldschmidt, CA 22, 787.
- 62.- Catalytic reactions in trace analyses and the study of their mechanisms. I. Janos Bogdan (Tech. Univ. Heavy Ind., Miskolc, Hung.) Mikrochim. Acta 1961, 901-13 (1961) (in German).
- 63.- Reaction of lead tetracetate with phenols. VII. Friedrich Wesseley, Erich Zhiral, and Hansjörg Sturm (Univ. Vienna) Chem. Ber. 93, 2840-51 (1960); cf. CA 52, 11775 a.
- 64.- Preparation of 2,5-dihydroxyquinone. Reuben G. Jones and H. A. Shonle. J. Am. Chem. Soc. 67, 1034-5 (1945).
- 65.- Reactions of lead tetracetate on phenols. XI. Preparation of new *o*- and *p*-benzoquinone acetates and *o*-quinone acetates.

- 66.- Oxidation products of phenols. i. The structure of purpurogallin. J. A. Borltrop and J. S. Nicholson (Oxford Univ., Eng.) J. Chem. Soc. 1948, 116-20.
- 67.- Condensation of acetoacetic ester with phenols and phenolic ethers. I.- Syntheses of 4-methoxy- and 4-ethoxy-8-methylcinnamic acids. Dattatraya B. Limaye Rasayanam. 1, 186 (1939).
- 68.- Color reaction with xanthydrol. I. Colorimetric determination of phenols. Satoshi Mizukami and Yoshikiyo Kokugaku Zasshi 83, 1152-7 (1963).
- 69.- II. Mechanism of color reactions of phenols. 1. Reaction of phenol 1. - Ibid. 1157-63.
- 70.- III. Mechanism of color reaction of phenols 2. Reaction of phenol. 2. - Ibid. 1164-8.
- 71.- Color reaction of phenols with oxidizing agents and phenylhydrazine or its derivatives. I. Color reaction of phenols with chloramine T and phenylhydrazine or its derivatives. Hiroshi Sakurai and Masuo Umeda (Sankyo Co., Ltd., Tokyo) Yakugaku Zasshi 82, 1282 6, (1962).
- 72.- Color reaction of phenols with nitrous acid-a contribution of the action of nitrous acid on phenols. J. Gusparic (Research Inst. Org. Synthesis, Pardubici-Rybitvi, Czechoslovakia). Chem. Ind. (London) 1962, 43-4.
- 73.- Specific color reactions for certain phenols and use of these reactions for the determination of 2-naphthol in 1-naphthol and the different constituents of technical m- and p- cresols. L. Nicolas and R. Burel. Chim. anal. 38, 316-21 (1956).
- 74.- Color reactions of phenols with xanthydrol. N. P. Yavorskii (State Med. Inst., Lvov). Zhur. Anal. Khim. 13, 255-6 (1958).
- 75.- Oxidation color tests for phenols. Gymla Almássy (Univ. Debrecen, Hung). Magyar Kém. Folyóirat 57, 106-7 (1951).
- 76.- Color reactions of phenol compounds and determination of inorganic alkalies with pentacyano iron complex salts with hydroxylamine. Seiichi Ohkuma (Nippon Kayau Co., Kita-Ku, Tokyo). J. Pharm. Soc. Japan 72, 872-6 (1952).
- 77.- Color reaction of molybdic acid with phenols and aldehydes. A. Tripathi (Regional Res. Center, Kaupur). LABDEV (Kaupur, India). 4 (1), 53 -- (1966) (Engl.)

- 78.- Color reaction of phenols with oxidizing agents and phenylhydrazine or its derivatives. II. Reaction product of α - or β -naphthol with 2,4-dinitrophenylhydrazine in the presence of chloramine T. Masuo Umeda (Senkyo Co. Ltd., Tokyo). *Yakugaku Zasshi* 83 (8), 792-4 (1963) (Japan); cf. CA 58, 13828 f.
- 79.- Color reaction of phenols with the chlorinetolidine reagent. S. H. Weber and A. Langenann (F. Hoffman-La Roche Co. S.-G., Basel, Switz). - *Helv. Chim. Acta* 48 (1), 1-10 (1965) (Ger.)
- 80.- Color reaction with xanthidrol. IV. Mechanisms of color reactions of phenols 3. Reactions of cresols and hydroxybenzoic acids. Stoshi Mizukami and Yoshiaki Kanaya (Shionogi Co., Osaka, Japan). *Yakugaku Zasshi* 84, 52-6 (1964); cf. CA 60, 14349 c.
- 81.- V. Mechanism of color reactions of phenols. 41 Reaction of resorcinol. - *ibid.*
- 82.- Detection of mono- and polyhydric phenols. L. Legradi *Mikrochim. International. Acta* 1965 (5-6), 865-9 (Ger.)
- 83.- Sakaguchi reaction. V. Specificity of the phenolic component in the Sakaguchi reaction. Kshirod R. Bhattacharya, Jyotirindra Datta and Durlav K. Roy (Indian Inst. Biochemistry and Exptl. Med., Calcutta.) *J. Org. Chem.* 25, 2035-7 (1960); cf. CA 54, 21290 e.
- 84.- Identification of organic compounds. L. Rosenthaler. *Pharm. Ztg. ver Apoth.- Ztg.* 103, 1066-8 (1958); cf. CA 49, 13012 e.
- 85.- The use of 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid in the study of phenols. - J. Ranedo *Anales fis. y quim. (Madrid)* 43, 1025-8 (1947).
- 86.- Barium peroxide in sulfuric acid as a reagent for certain organic substances. Enrique Ruiz Baldeón *Rev. Facultad farm. y bioquim., Univ. Nacl. Mayor San Marcos (Lima, Perú)* 10, 146-55 (1949).
- 87.- Spot tests for phenols. Lawrence S. Malowan (Univ. Panamá) *Mikrochimie ver. Mikrochim. Acta* 36, 212, (1951).
- 88.- Identification of organic compounds. IX. Micromethods. 31 Identification of organic functional groups by the ring oven technique Yao-Tzu Chen and Meng-Yan Wu. *K'lo Hsueh T'ung Pao* 8, 50-1 (1963); cf. CA 60, 4801 h.

- 89.- Organic spot-test analysis Fritz Feigl (Ministerio agr., Rio de Janeiro, - Brazil). Anal. Chem. 27, 1315-18 (1955).
- 90.- Acylation II. Friedel-Crafts acylation, with stannic chloride as catalyst, in solvents of low dielectric constant. D.P.N. Satchell (King's Coll., - London). J. Chem. Soc. 1961, 5404-15; cf. CA 54, 17339 i.
- 91.- Application of polyphosphoric acid as a condensation agent. I. Acylation of phenols by carboxylic acids (a new method of acylation of phenols). - Koichi Nakazawa and Shin Matsuura (Gifu Coll. Pharm.) J. Pharm. Soc. Japan 74, 69-72 (1954).
- 92.- Lignous. I. Acylation in polyphosphoric acid as a route to intermediates. D. C. Ayres and R. C. Denny (John Cass Coll., London). J. Chem. - Soc., 1961, 4506-9.
- 93.- A novel bromination of amines and phenols in dimethyl sulfoxide. T. -- Lloyd Fletcher, M. J. Mamkung, and Hsi Lung Pou (Univ. Washington, - Seattle). Chem. & Ind. (London). 1957, 660-1; cf. CA 51, 2696 c.
- 94.- Kinetics of the bromination of some anisoles and phenols. R. P. Bell - and D. J. Rawlinson (Phys. Chem. Lab., Oxford, Engl). J. Chem. Soc. 1961, 63-8.
- 95.- Aryloxyacetic acid amides. J. R. Geigy A.- G. Brit. 906, 822, Sept. 26, 1962; Swiss Appl. July 30, 1958.
- 96.- Reaction of amide homologs. VI. Aminomethylation of salicylic acid - with N, N'-methylenebis- (acetamide). Minoru Sekiya, Noboru Yanaiho ra, and Toshio Masui (Shizuoka Coll. Phar. Japan). Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 11 (5), 551-3 (1963); cf. CA 57, 16459 c.
- 97.- Condensation of diphenylformamide with phenols. II. The general nature of the reaction. J. B. Shoemith and John Haldane. J. Chem. Soc. - 125, 2405-7 (1924); cf. CA 18, 240.
- 98.- Chloromethylation of some phenolic compounds. K. P. Mathai and Suresh Setluna (Univ. Baroda). J. Indian Chem. Soc. 40 (5), 347 52 (1963).
- 99.- 2-Chloro-3, 5-dialkoxyphenols. Farbwerke Hoechst A.- G. Fr., 1., 317, 098, Feb. 1, 1963; Ger. Appl. Mar. 9, 1961.
- 100.- Condensation of monochloroacetic acid with phenol and its derivatives. - Josef Vahala, Jiri Spornat, and Jaromir Weigner, Chem. Prumysl 13 (10, 6-12 (1963).

- 101.- A new type of cationic catalysis IV. Catalytic action of phosphorus pentachloride in the reaction of phenols with phosphorus oxychloride. - V. V. Katyshkina and M. Ya. Kraft. Zh. Abshch. Khim. 32, 3096-8- (1962); cf. CA53, 21632 a; CA 47, 8032b; Bagauz and Klinke, CA 50, 10032 g.
- 102.- Intestinal anthelmintics. I. The preparation of bis- (-2,4,5- trichlorophenol) piperazine salt (trichlorofenol Piperazine) and other phenolpiperazine salts. Franklin W. Short and Edward F. Elslager (Parke, Davies- & Co., Ann Arbor, Mich.) J. Med. Pharm. Chem. 5, 642-6 (1962).
- 103.- Reaction of phenols with phosphorus pentachloride. A. G. Pinkus and P. G. Waldrep (Baylor Univ., Waco, Tex.) J. Org. Chem. 24, 1012-14 (1959).
- 104.- Substituted chlorophenols. Arthur F. Mac. Kay (to Monsanto Canada -- Ltd.). Can. 679, 143, Jan. 28, 1964, Appl. Nov. 3, 1961; 15 pp.
- 105.- Detection and determination of chlorophenols and chlorophenoxyacetic acids by instrumental analysis. Agnes Lechner, Mrs. A. Somogyi and Mrs. L. Biro (Res. Inst. Heavy Chem. Inds., Veszprem, Hung.). Talan- ta 13 (4), 581-7 (1966) (Eng.)
- 106.- Chlorinated aldehydes IV. Condensation of dimer hydrate of chloro- - acetaldehyde with hydroxy and methoxy derivatives of benzene. B. G. Yasnitskii, E. G. Ivanyuk, and S. A. Soriksyants (Chem. Pharm. Res. Inst., Kharlov). Zh. Organ. Khim. 1 (10), 1848-53 (1965). (Russ); - cf. CA 59, 6242 g; 61, 76 f.
- 107.- Use of substituted phenols in the Mannich reaction and the dehalogenation of aminomethyl halophenols F.F. Blicke and F. J. Mc Carty (Univ. of Michigan, Ann Arbor). J. Org. Chem. 24, 1061-9 (1959).
- 108.- Sulfonation of phenols. Hardman & Holden. Ltd. (Brian K. Davidson- and Landon F. Byrne). Brit. 820, 659, Sept. 23, 1959.
- 109.- Nitrosation by the method of Chrétien and Langi. P. Bevilard and J. Choucroun. Bull. soc. chim. France 1957, 337-8; cf. Chrétien -- and Langi, CA. 40, 1443⁵.
- 110.- Some properties of enol acetates X. Phenoxylation of ketones by reaction of their brominated enol acetates with sodium phenoxide. T. K. - Veselovskaya, I. V. Machinskaya, and A. K. Nadelyaeva (D. I. Mendeleev Chem.- Technol Inst., Moscow). Zh. Obshch. Khim. 34 (2) - 560-5 (1964); cf. CA 55, 8426 g; 60, 10561 d.

- 111.- Condensation of phenols and Ketones. Alpine Chemische A.- G. Brit. 941, 995, Nov. 20, 1963; Australian Appl. Apr. 8, 1960 and Apr. 6, 1961.
- 112.- Some 2, 5- dialkoxyphenols. CA Bartram, D. A. Batty, and C. R. - Worthing (Pfizer Ltd., Sandwich, Engl). J. Chem. Soc. 1963 (Oct.), - 4691-3.
- 113.- Reaction of quinone compounds with hydrazine hydrate. Todashi Akita- (Univ. Tokushima). Yakugaku Zasshi 82, 91-5 (1962); cf. Tokushima - Daigaku Yakugaku Kenkyu Nempo 9, 11, (1960); CA 55, 19925 e.
- 114.- The interaction of *o*-diphenols with *alpha*-diketones. The reaction of -- 5,6 dihydroxy-N-methylindole with dehydroascorbic acid. G. L. Mattok and R. A. Heacock (Univ. Hosp., Saskatoon). Can. J. Chem. 42 (6) 1401-8 (1964).
- 115.- Fries rearrangement. Mircea Leonte, Magda Beschia, Elvira Pascaru, - and Maria Stoica (Polytech. Inst., Galati, Romania). Studia Univ. Ba bes-Bolyai, Ser. Chem. 3 (1), 291-6 (1963).
- 116.- Reaction between cinnamic acid and phenols in presence of hydrochloric acid. Preparation of 3,4-dihydro-4-phenylcoumarins. J. D. Simpson - and Henry Stephen (Univ. Witwatersrand, Johannesburg, S. Africa). J.- Chem. Soc. 1956, 1382-4.
- 117.- The reaction between phenols and cinnamic acid derivatives in the presence of polyphosphoric acid. Noboru Hasebe (Univ. Yamagata). Nippon Kagaku Zasshi 83, 224-6 (1962).
- 118.- Phenol hydrazinium inner salts. Bernard Rudner and Margnerite E. - - Brooks (to. W. R. Grace & Co.) U.S. 2,953, 600, Sept. 20, 1960.
- 119.- Carboxylation of phenols. John R. Morris and James R. Roarch (to Texas Co.) U. S. 2, 685, 600, Aug. 3, 1954.
- 120.4 Hydroxylation of phenols. John C. Smith and Wilbur L. Bressler (to - Dow Chemical Co.) U. S. 3,088, 980 (Cl. 260-313), May, 7, 1963, Appl. Oct. 2. 1959.
- 121.- Thermal condensation of phenols with substituted malonic esters synthesis of 3-substituted-4-hydroxycoumarins. K. N. Trivedi (Univ. Baroda).- J. Sci. Ind. Res. (India). 21B, 402-3 (1962).

- 122.- Hydrolysis of methoxyphenols D. V. Tishchenko, V. Foliadov, and N. Nosova. Zhur. Priklad. Khim. 29, 1447-9 (1956).
- 123.- Reaction of phenolic Mannich Bases with phenols. Keiichi Higashi, - Toshiyuki Kitanueva, Yoshio Fikusaki, and Eiji Imoto (Osaka Prefecture Univ.) Kogyo Kagaku Zasshi 61, 1035-43 (1958).
- 124.- Muconic acid and derivatives. Anton Wacek (to Harald Frederiksen) - U.S. 2, 534, 212, Dec. 19, 1950.
- 125.- Substitutes quinones Wm. K. T. Gleim and Alexander Gaydasch (to - Universal Oil Products Co. U. S., 2, 573, 136, Oct. 30, 1951.
- 126.- Condensation of alfa-substituted acetoacetates with-phenols. II. Use - of various condensing agents with ethyl alfa-acetoglutarate. N. M. - Shah J. Univ. Bombay 8, Pt. 3, 205-7 (1939); cf. CA 33, 548.
- 127.- The condensation of phenols with ethylacetosuccinate. R. H. Shah. -- and N. M. Shah. J. Indian Chem. Soc. 19, 481-5 (1942) cf. CA 36, 3796².

ESTA TESIS SE IMPRIMIO EN MAYO DE 1978
EMPLEANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
XEROX OFFSET EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFGALI-G, S. A., AV. COLONIA DEL
VALLE 531 TEL. 9-25-21-05 OFICINAS MIER Y
PARRADO 349-A TEL. 9-25-03-33 MEXICO 12, D. F.