

2 Ej. No. 13

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS DEL

1, 2, 3, 4, TETRAFENIL-2, 3-BUTANODIOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

TOMASA LOPEZ RENTERIA

1 9 8 4 .



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

INTRODUCCION -----	1
GENERALIDADES -----	3
Reducción de cetonas	
Método fotoquímico -----	3
Método químico -----	4
Método electrolítico -----	8
Usos de los pinacoles -----	18
PLANTAMIENTO DE LA SINTESIS -----	19
PARTE EXPERIMENTAL -----	29
CONCLUSIONES -----	42
BIBLIOGRAFIA -----	44

INTRODUCCION

Los compuestos denominados cetonas, cuyo grupo funcional es un grupo carbonilo unido a dos átomos de carbono, pueden ser reducidos a alcoholes secundarios y pinacoles por cualquiera de los siguientes métodos:

El método fotoquímico, el cual implica la abstracción de hidrógeno del disolvente utilizado que puede ser un alcohol, por la acción de la energía, formandose los intermediarios para la obtención de productos de reducción bimolecular.

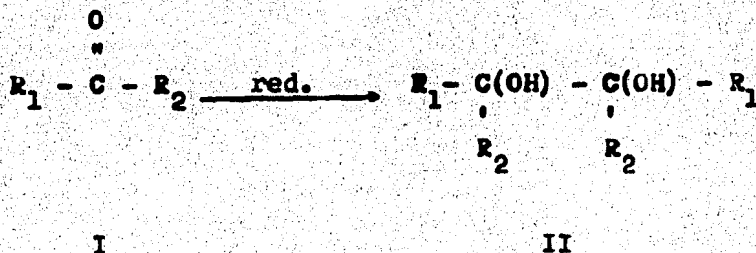
El método químico, hace uso de un agente reductor que por lo general es un metal, tal como sodio y magnesio, también se utilizan algunas amalgamas, $Mg(Hg)$, e hidruros metálicos como $NaBH_4$, siendo éste muy selectivo para la reducción de grupos carbonílicos; otros agentes reductores son $LiAlH_4$ y Zn en medio ácido. El empleo de estos reactivos es apropiado en la reducción de cetonas a los alcoholes correspondientes; sin embargo existe el inconveniente de que algunos de ellos son muy costosos y se requieren con una alta pureza y en ocasiones los tiempos de reacción son largos.

Recientemente se ha observado que el método electrolítico es el más satisfactorio para la reducción de aril alquil cetonas; haciendo uso de corriente eléctrica regulada, empleandose electrodos y un electrolito para efectuar la reducción, así como un amperímetro y un voltímetro para hacer las mediciones de intensidad de corriente eléctrica que pasa através de la celda de reacción.

Los electrodos utilizados en este tipo de reducciones pueden ser adquiridos facilmente, al igual que los aparatos de medición de corriente y voltaje.

Las cetonas (I) que pueden ser reducidas de esta manera pro

ducen los alcoholes secundarios o bien los compuestos denominados "Pinacoles"(II) que son dioles vicinales simétricos.



Habiendose efectuado la revisión de la literatura correspondiente, se encontró que se han sintetizado por éste método los pinacoles de algunos compuestos tales como la acetona, la acetofenona y propiofenona.

Tomando en cuenta esta información, se efectuó la síntesis del compuesto 1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-butanodiol por reducción electrolítica de la desoxibenzoina por lo que también se le denomina pinacol de la desoxibenzoina.

La importancia de la síntesis de éste compuesto radica principalmente en el método de preparación, ya que se ha encontrado que utilizando una densidad de corriente eléctrica adecuada, con electrodo y electrolito apropiados, se cuenta con otro método para la reducción de cetonas aromáticas, obteniéndose de esta manera los pinacoles correspondientes, los cuales son intermediarios en la preparación de compuestos de uso farmacéutico.

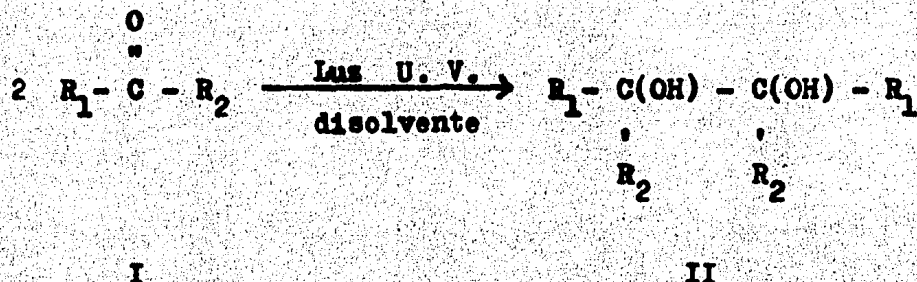
GENERALIDADES

Reducción de Cetonas

Se tiene la posibilidad de emplear muchos agentes reductores para la reducción de cetonas, dando como resultados productos diferentes, como son los alcoholes secundarios y pina-
coles. Estos últimos se obtienen por reducción bimolecular, -
ya sea por método fotoquímico, químico o electroquímico.

Método Fotoquímico

La pinacolización fotoquímica⁽¹⁾ es la reducción de ceto-
nas(I) por la acción de luz ultravioleta de acuerdo con la si-
guiente reacción:

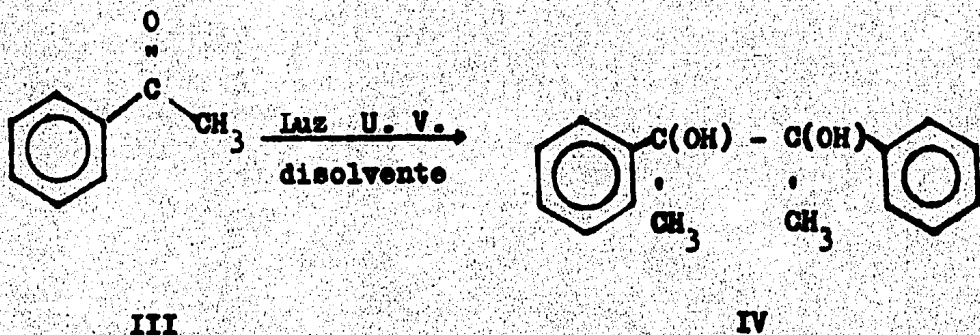


La acetofenona y benzofenona son reducidas de esta manera
a los pinacoles correspondientes⁽²⁾, ya que tienen un grupo a-
rilo que es necesario para activar el grupo carbonilo, sin em-
bargo si el grupo aromático se encuentra sustituido, la reac-
tividad fotoquímica se dificulta e incluso en algunos casos -
no se lleva a cabo⁽³⁾; lo mismo ocurre si la acetofenona se -
encuentra sustituida en el grupo metilo. Se ha observado que
la bencil acetofenona es inactiva, mientras que el 1,4-dife--
nil-1-butanona produce una pequeña cantidad de pinacol líqui-
do que posiblemente sea una mezcla de ambos isómeros y la

p-metoxipropiofenona no reacciona totalmente.

Cuando fué irradiada benzofenona a una concentración de 6.7 % en isopropanol, se obtuvo el 100 % de rendimiento del pinacol después de 10 horas de reacción, sin embargo el pinacol de la acetofenona solo se obtuvo en un 70 % de rendimiento.

La reducción de cetonas asimétricas produce dos formas diastereoisoméricas⁽⁴⁾ de los pinacoles, la meso y la mezcla racémica dl. En la reducción de acetofenona(III) se obtienen ambas formas del pinacol(IV).



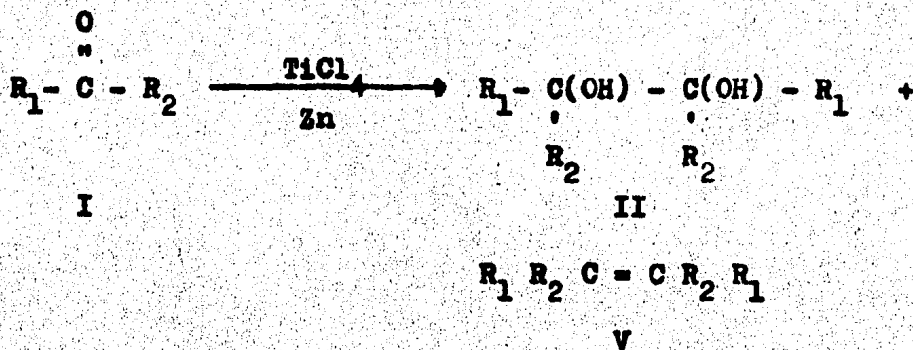
Formas meso y dl

Método Químico

Las reducciones llevadas a cabo por este método, se efectúan utilizando metales, amalgamas, hidruros de metales o mezclas binarias como se ilustra a continuación:

Acoplamiento reductivo de compuestos carbonílicos a pina-

coles y olefinas.- Las cetonas(I) son reducidas a los pinacoles(II) y olefinas(V) correspondientes, por la reacción con TiCl_4 y Zn. Los productos se obtienen en altos rendimientos - dependiendo de las condiciones de reacción.

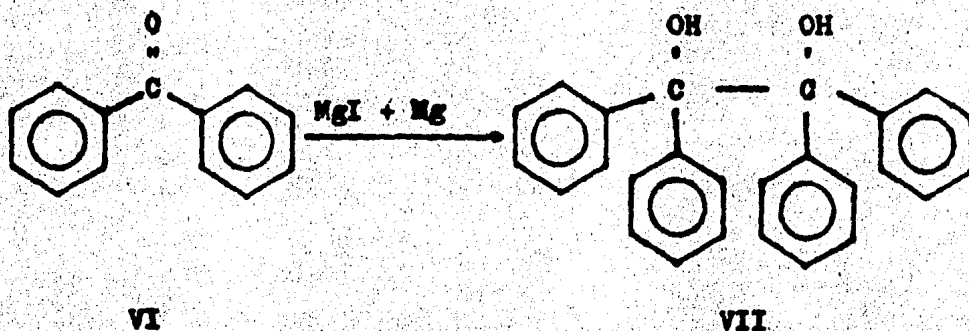


Esta reacción⁽⁵⁾ se lleva a cabo usando como disolvente - dioxano ó tetrahydrofurano de acuerdo con el producto deseado. Al reducir acetofenona y benzofenona en THF a -10°C , se obtienen los correspondientes pinacoles. Si se utiliza dioxano a - temperaturas elevadas solo se formarán las correspondientes olefinas.

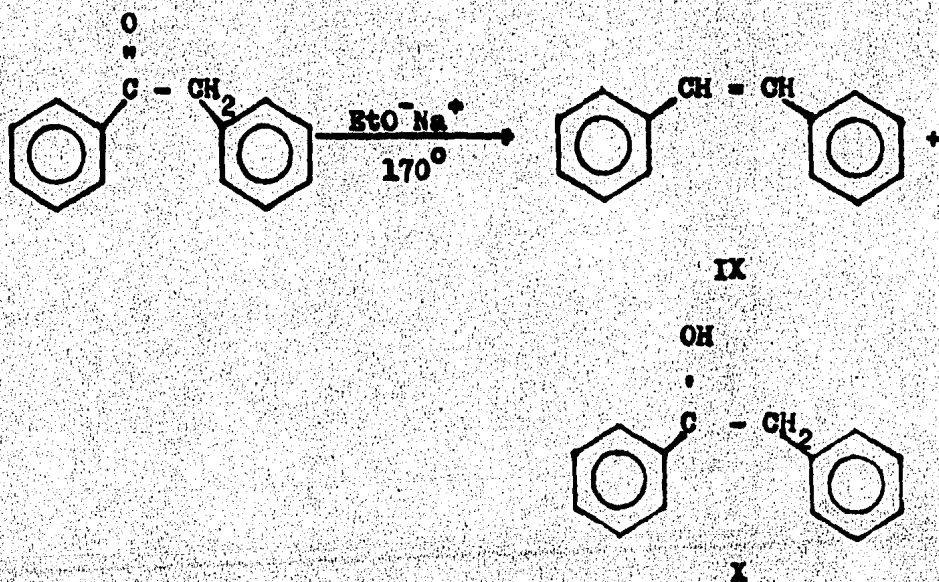
Reducción pinacólica de cetonas aromáticas con mezclas binarias de yoduro de magnesio y magnesio.- La combinación de estos reactivos tiene una gran potencia reductora en contraste con cualquiera de las dos sustancias solas, esto se debe a que se origina por la interacción de ambos compuestos, el agente reductor activo, que es el subyoduro de magnesio MgI , - el cual es altamente electropositivo y es el que ataca a la molécula de cetona, adicionandose él mismo, al átomo de oxígeno del grupo carbonilo, formandose el radical cetilo de halomagnesio, que dimeriza al pinacolato, posteriormente por hi-

drólisis se obtiene el pinacol.

El pinacol(VII) de la benzofenona(VI) es obtenido en un 99 % de rendimiento por esta ruta (6).

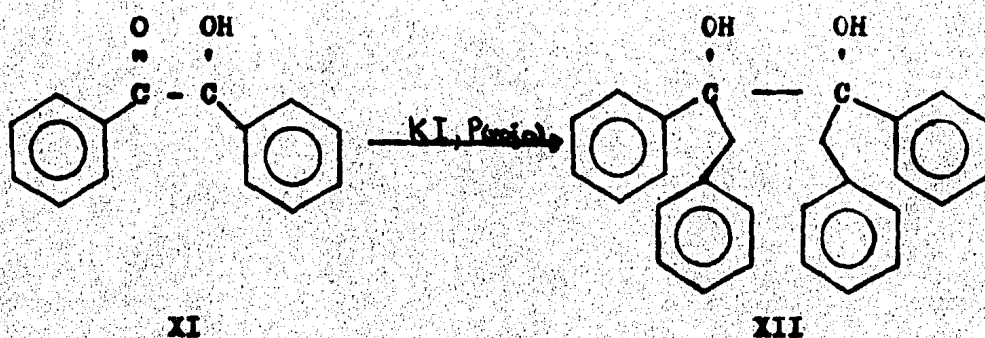


Reducción de desoxibenzofina con etóxido de sodio.- La reducción de la desoxibenzofina (VIII) con este reactivo (7) produce entre el 40 y 50 % de estilbemo(IX), cuyo punto de fusión es de 125°C, el resto del producto corresponde al hidroxidibencilo(X) que tiene un punto de fusión de 63°C y recristaliza de eter de petróleo.



Reducción de benzofina a pinacol de la desoxibenzofina.-

Una mezcla de benzofina(XI), yoduro de potasio y fósforo rojo, se calienta suavemente y se adiciona ácido clorhídrico concentrado, se deja 20 horas a reflujo y se observa la formación de un aceite que al enfriar solidifica; como producto se obtiene una mezcla de desoxibenzofina y pinacol(XII), calentando la mezcla con etanol al 80 % se separa el pinacol, el cual recristaliza de etanol y tiene un punto de fusión correspondiente a 172° con un rendimiento del 30 % (8).



La reducción de la desoxibenzofina con bromuro de n-butilmagnesio, solo produce trazas del pinacol.

Además de las reducciones con algunos metales, puede utilizarse peróxido de ter-butilo para inducir la reducción, obteniéndose los pinacoles dl y méso, cuando son empleadas cetonas asimétricas.

La acetofenona al ser reducida por ésta técnica, produce el 100 % del pinacol, utilizando como solvente 2-pentanol. (9)

Método Electrolítico

La aplicación de este método en síntesis orgánica es muy reciente en el País, con él es posible realizar reducciones e electrolíticas, las cuales se llevan a cabo en el cátodo de una celda electroquímica, en la cual son sumergidos dos electrodos en la solución, conectando los dos polos a una fuente de corriente eléctrica, a dicha celda se aplica un voltaje lo suficientemente grande para vencer la resistencia del circuito⁽¹⁰⁾.

A la solución por la cual fluye la corriente eléctrica se le denomina electrolito y el flujo de corriente através de la celda, electrólisis. El electrodo negativo ó cátodo es aquel que suministra electrones, mientras que el que los acepta es el electrodo positivo ó ánodo.

Sí el cátodo se encuentra separado del ánodo por medio de un diafragma poroso, el electrolito recibe el nombre de católito si se encuentra en el compartimento del cátodo y anólito si está en el del ánodo.

La cantidad de corriente que pasa através de la solución es medida en coulombs y la fuerza de la corriente en amperes. La corriente tiene la fuerza de un amper cuando pasa un coulomb durante un segundo.

La cantidad de producto formado en los electrodos, está relacionada con la cantidad de corriente que atravieza la celda de reacción. Esta relación fué expresada por primera vez por Paraday⁽¹¹⁾ en dos leyes que dicen lo siguiente:

1.- La cantidad de sustancia depositada sobre el electrodo es proporcional a la cantidad de corriente que pasa através de la solución.

2.- La cantidad de electricidad que fluye através de la so

lución, es proporcional al número de equivalentes de sustancia en los electrodos.

Un peso equivalente de material será liberado por el paso de aproximadamente 96 500 coulombs de electricidad o sea un **Paraday**.

La concentración de material formado en un electrodo, dependerá de la densidad de corriente o del número de amperes que fluye dentro de la superficie del electrodo que generalmente se expresa en amp/cm^2 .

La cantidad de material formado en un electrodo, después de cierto tiempo, dividido por la cantidad de producto que deberá ser formado, se llama eficiencia de la corriente.

Calculo de corriente eléctrica necesaria para efectuar una reacción electroquímica .- La corriente teórica necesaria para llevar a cabo la reducción de una determinada cantidad de muestra, así como el tiempo necesario para efectuar ésta, se calcula por medio de las ecuaciones siguientes ⁽¹²⁾:

$$\frac{P. M.}{p} = \frac{n F}{n}$$

$$n = \frac{m}{i}$$

Donde P.M. es el peso molecular del compuesto; p es el peso del compuesto usado como muestra en la electrólisis; F es el número de Paraday; n es el número de amp-hr requeridos, y n es el número de electrones intercambiados durante el proceso

de reducción.

Electrodos

a) **Cátodos:** Los electrodos usados como cátodos en este tipo de reacciones pueden ser sólidos, en forma de cilindros, barras, láminas o mallas, o líquidos como es el caso del mercurio.

El material con que se fabrican los cátodos para efectuar las reducciones pueden ser de plomo, cobre, cinc, estaño, platino ó mercurio. Estos son obtenidos puros y se encuentran disponibles comercialmente. El plomo, níquel y cobre se pueden adquirir en forma de láminas; el estaño, cinc y plomo en forma de barras, delgados cilindros ó tiras; el níquel, cobre y platino en forma de malla.

Efecto de la naturaleza del cátodo en las reducciones electroquímicas .- La reducción pinacólica de algunas cetonas son realizadas con cátodo de malla de cobre cubierto con otros metales, una de estas cetonas es la p-hidroxipropiofenona, la cual fué reducida con éste tipo de electrodos obteniéndose diferentes resultados, puesto que la eficiencia y el rendimiento del producto variaron ampliamente con el material de plateado⁽¹³⁾. El plomo y el mercurio fueron los únicos que dieron alta eficiencia de corriente en medio alcalino; en medio ácido, se encontró que proporcionan mejores rendimientos de pinacoles. Al usar bismuto cadmio y talio se encontró baja eficiencia de corriente y rendimientos pobres de pinacoles. El antimonio y el arsénico no fueron efectivos. También se probaron materiales cubrientes de níquel y plata seguidos por mercurio pero los resultados fueron bajos con respecto a los que se obtuvieron con mercurio directamente. Cuando se utilizo co

bre, la reducción fué inducida fácilmente añadiendo una pequeña cantidad de mercurio, aproximadamente 0.02 mg/cm^2 , sobre una malla del número 60 en medio ácido.

Las proporciones de alcohol y pinacol como productos dependen del material catódico empleado, en un electrolito apropiado a determinadas densidades de corriente.

En el caso de la acetona, cuando fué reducida electroquímicamente, utilizaron como católito una solución de acetona en ácido sulfúrico al 10 % en una proporción de 4:1 y como ánodo H_2SO_4 al 10 %. En esta técnica se utilizaron como ánodo plomo y como cátodo una amalgama de cobre-plomo en una proporción de 60-40 %, obteniéndose como productos pinacol y alcohol isopropílico en una proporción de 1:1, utilizando una densidad de corriente de 0.67 amp/cm^2 , temperatura de 10° y voltaje de 0.4 volts durante 4 horas. Si se varía el material catódico⁽¹⁴⁾ disminuyendo la cantidad de cobre hasta alcanzar una proporción de Cu-Pb 4-96 %, se tendrá una baja eficiencia de corriente en la producción de pinacoles, teniéndose una relación de 0.47/1 de pinacol a alcohol isopropílico.

Si el cátodo es recubierto con una delgada capa de zirconio⁽¹⁵⁾, el rendimiento del pinacol mejorará bajo las mismas condiciones. Estos mismos resultados se obtuvieron cuando se utilizaron cátodos de cobre, níquel, plata, oro, platino, y latón⁽¹⁶⁾ cubiertos con una delgada capa de plomo.

La eficiencia de la corriente y el rendimiento de los productos de reacción varían ampliamente con el cátodo y el material cubriente. Cuando es utilizado estaño, su actividad decrece en experimentos sucesivos, sin embargo este problema logra superarse utilizando cátodo de cobre cubierto con una delgada capa de estaño, cubriendo el electrodo cada que fuese utilizado.⁽¹⁷⁾

b) Anodos : El número de metales que se pueden usar como ánodos se encuentra limitado ya que son fácilmente corroídos. El platino es uno de los cuales se ha utilizado en varios trabajos ⁽¹⁸⁾ dando buenos resultados, así como el óxido de plomo café. El fierro y níquel solo se han empleado en medio alcalino; mientras que el carbono y el grafito han sido usados tanto en medio alcalino como en medio ácido.

Electrolitos

Puesto que la gran mayoría de compuestos orgánicos no son conductores, se utilizan ácidos, bases y sales de compuestos orgánicos para producir la conductividad eléctrica en una solución acuosa, de los más usados son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxidos de sodio y potasio, y sales tanto de ácidos orgánicos como inorgánicos; en caso de que el medio no sea acuoso se utiliza ácido acético glacial y alcohol metílico.

El uso de electrolito para realizar reducciones a valores de pH controlado, se hace con soluciones acuosas de acetato de sodio y potasio con ácido acético, ó con acetatos de etilo y metilo, sales de amonio y fosfato monosódico.

Los disolventes usados en la electrólisis deberán tener una constante dieléctrica alta para promover la ionización del electrolito. El agua es el mejor medio para éste caso, pero tiene la desventaja de no disolver a la gran mayoría de compuestos orgánicos, por lo que son usados disolventes orgánicos miscibles, semejantes como alcoholes, dioxano, acetonitrilo y dimetilformamida para efectuar la disolución.

La disolución de ciertos compuestos orgánicos sin disolventes orgánicos, pueden ser acomplejados con soluciones concen-

tradas de metales alcalinos y sales de tetralquilamonio de ácidos arensulfónicos que tienen la ventaja de formar soluciones con una baja resistencia, permitiendo que se apliquen altas densidades de corriente.

El medio de reacción tiene un efecto muy importante en la reducción de cetonas, influyendo en la estereoquímica de los productos de reacción. En el caso de la acetofenona se obtienen las formas *di* y *meso* de los pinacoles, mostrando una proporción de 7-9 en dimetilformamida y cianuro de metilo⁽¹⁹⁾, - el predominio queda explicado por la protonación del anión radical $\cdot\text{C}(\text{O}^-)(\text{Me})\text{Ph}$ que se forma sobre el electrodo para formar el radical neutro $\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{Me})\text{Ph}$, el cual se combina para formar el pinacol racémico predominante. Esta misma cetona al ser reducida con otras variaciones de electrolito, produce *di*ferentes proporciones de pinacoles diastereoméricos⁽²⁰⁾.

De acuerdo con datos polarográficos, el disolvente también produce efectos en las reacciones electrolíticas. Una forma de variación es el cambio de valores de potenciales⁽²¹⁾ de los compuestos reducibles. En la reducción de benzofenona y - en ausencia de protones se tienen los valores de potencial de reducción a -1.8 y 2.3 volts, pero con la adición de una fuente de protones, dichos potenciales varían aumentando la facilidad de reducción, dado que al ser transferido un electrón - al carbono del carbonilo, un protón es unido simultáneamente al oxígeno del carbonilo.

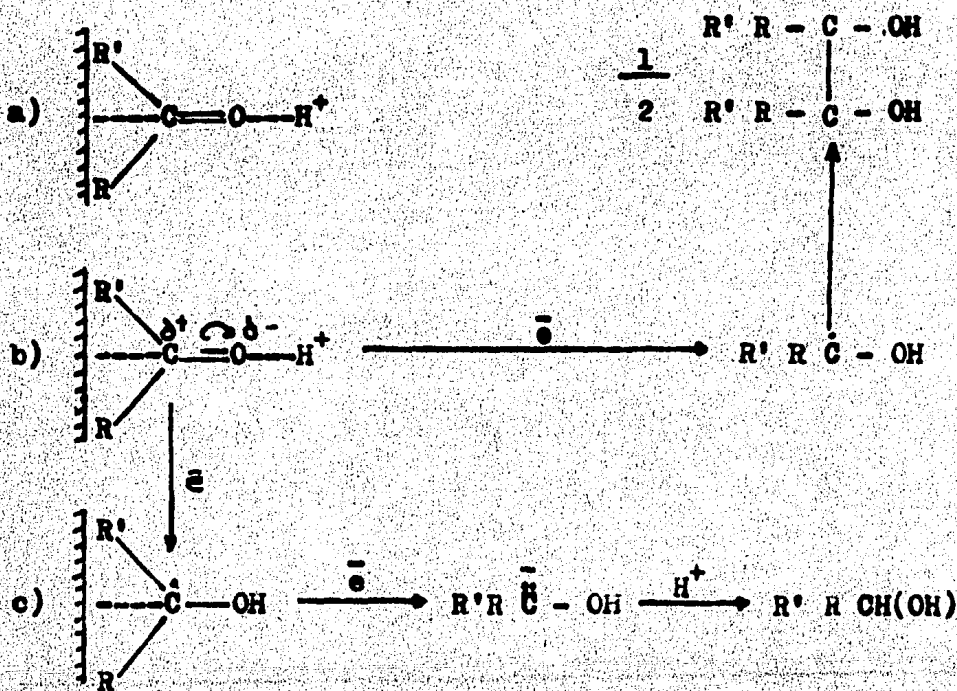
Efecto del pH en las reducciones electrolíticas

Este factor es el que influye en gran parte en la formación de productos en las reacciones electrolíticas; se encon-

tró que tanto en medio ácido como alcalino el producto principal es el pinacol, obteniéndose el carbinol solo en bajos rendimientos (22). En la reducción electroquímica de acetofenona se aislaron y purificaron pinacoles y carbinoles, encontrando que el carbinol predomina a valores de pH entre 7 y 10.

En general lo que ocurre en un medio ácido es lo siguiente (23): a) la cetona se difunde dentro del campo del electrodo, y éste inicia la polarización del grupo carbonilo; b) simultáneamente el oxígeno del carbonilo atrae los electrones circunvecinos, de este modo se favorece el incremento de la polarización y c) la cetona bajo la influencia de protones como del campo, completa la difusión dentro de la interfase y adquiere un electrón. Estos pasos se pueden resumir en el siguiente esquema:

Esquema 1



En el esquema se observa que es un sistema de pasos continuos e involucra estados de transición o especies en que un electrón es transferido al carbono del carbonilo, mientras que un protón es unido simultáneamente al oxígeno del mismo grupo; el radical libre formado dimeriza a pinacol o bien es reducido a carbinol.

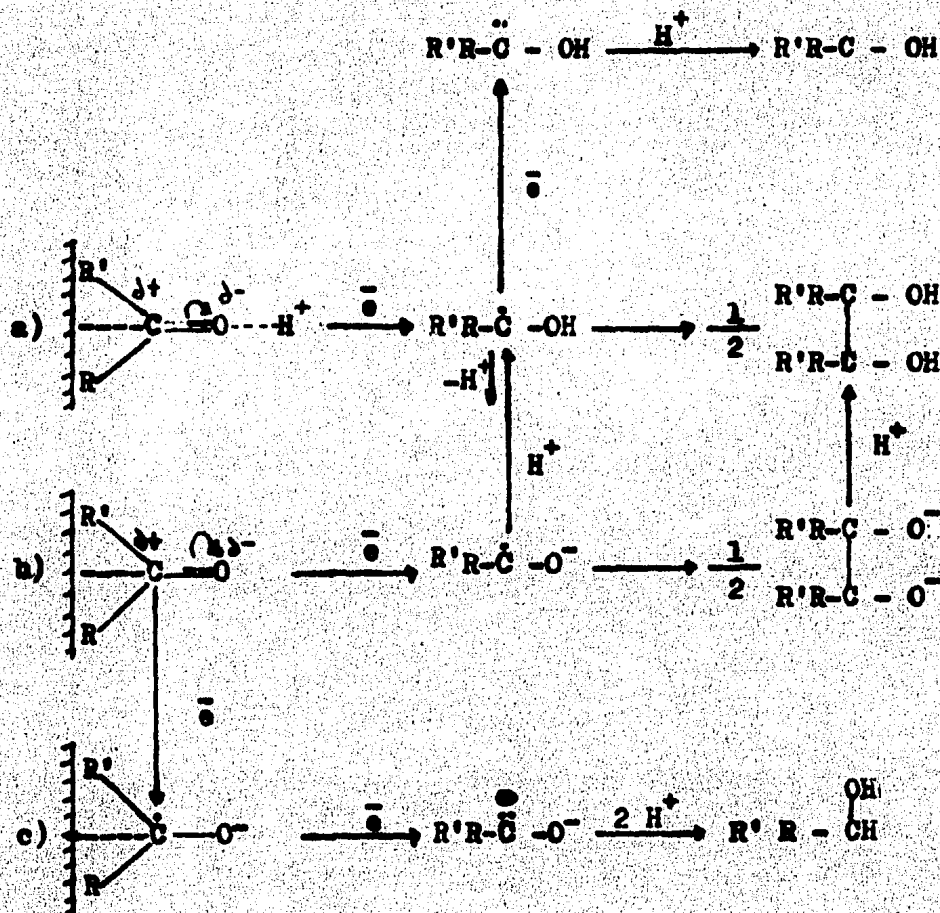
Medio alcalino: La disminución de iones hidrógeno, disminuye la probabilidad de formar una unión OH simultáneamente con la transferencia de un electrón. Consecuentemente se incrementa el ion radical libre carbinolato, el cual dimeriza hasta alcanzar un determinado potencial, que se logra con energía adicional, esta energía es necesaria para vencer la repulsión coulombica entre el electrodo y el anión. Si el ion radical libre carbinolato, se encuentra sobre el electrodo cuando se adquiere un protón, el radical libre resultante sera reducido a carbinol. Inversamente, si el radical libre aniónico se difunde hacia afuera del electrodo, el carbinol radical libre dimeriza al pinacol. Estos pasos se ilustran en el esquema No. 2 .

Efecto de la concentración de cetona

En la reducción electrolítica de acetona se obtuvieron como productos isopropanol y el compuesto denominado pinacol, observandose que la formación de estos productos estan en función de la concentración de acetona y del hidróxido de sodio que sirve como electrolito.

A bajas concentraciones de acetona se tendra la formación

Esquema No. 2



rápida del pinacol con respecto al alcohol que será lenta y - dependerá de la concentración de acetona. A concentraciones al tas de acetona, el pinacol se formará rápidamente mientras - que la formación del alcohol será independiente⁽²⁴⁾.

En la reducción de p-aminoacetofenona⁽²⁵⁾ se observaron - en los experimentos efectuados, que a concentración de 1M de la cetona se obtuvieron buenos rendimientos de pinacol, pero

si dicha concentración disminuye, aumentara decreciendo la -
formación del pinacol.

Además se encontró que la concentración de ácido clorhídri-
co afecta la proporción de productos formados durante la reac-
ción; a una concentración de 1.67 M de HCl da como resultado
altos rendimientos del pinacol, pero elevando la concentra-
ción de acidez aumentara la proporción de alcoholes, disminu-
yendo el del pinacol, formandose compuestos resinosos. La uti-
lización de ácido sulfúrico a 2.8 M no resulta adecuado para
la reacción, sin embargo otro potencial de cátodo a diferen-
tes concentraciones de H_2SO_4 producira buenos rendimientos de
pinacol.

En la reducción de acetofenona, utilizando como disolvente
metanol⁽²⁶⁾, habrá variaciones en el potencial si la concen-
tración es variada, la cual al aumentar disminuirá el poten-
cial de reducción.

USOS DE LOS PINACOLES

Algunos pinacoles como los de acetofenona, p-metoxiacetofenona⁽²⁷⁾ y p-metoxipropiofenona son intermediarios en la preparación de estrógenos sintéticos, los cuales se obtienen a partir del pinacol por medio de una transposición pinacólica, posteriormente se efectúa una reducción y por último una transposición retropinacólica para obtener el compuesto que funcionará como estrógeno.

También es posible obtener dienestroles y hexestroles a partir de p-xilenol en donde el pinacol es intermediario, sufriendo una deshidratación en un paso sintético. El tetrametilhexestrol⁽²⁸⁾ obtenido a partir de dicho compuesto, es un estrógeno completamente activo con un índice terapéutico favorable.

Otros compuestos que pueden ser usados como estrógenos son algunos diaminoestilbenos sustituidos⁽²⁹⁾ los cuales son preparados a partir de pinacoles por una reacción pinacol-pinacolona, seguido de una reducción y por último una deshidratación hasta obtener el estilbeno.

Los pinacoles pueden ser usados como insecticidas. Para este fin deben tener en su estructura un grupo fenilo unido al carbono del grupo hidroxilo o bien se puede usar la pinacolona. Otra característica que deben cumplir los pinacoles al igual que las pinacolonas es que deben tener grupos fenilo simétricos. Para que actúen como insecticidas deben ser incorporados en una emulsión o polvo para su uso⁽³⁰⁾.

PLANTEAMIENTO DE LA SINTESIS

Los pinaoles de acetofenona y benzofenona han sido preparados por los tres métodos descritos anteriormente, mientras que el pinacol de la desoxibenzofina que es el compuesto 1,2,3,4-tetrafenil-2,3-butandiol ha sido sintetizado químicamente dando bajos rendimientos, por lo que se escogió este compuesto para ser preparado por método electrolítico, de esta manera se hace aplicación de este nuevo método para la reducción de cetonas.

Se realizó primero la síntesis del pinacol de la acetofenona para conocer las condiciones de reacción y ver si bajo las mismas se podría efectuar la reducción electrolítica de la desoxibenzofina.

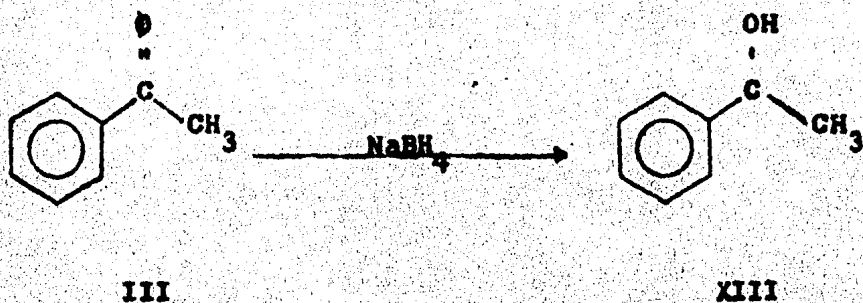
La reducción pinacólica de la acetofenona se ha realizado por técnicas polarográficas, en donde utilizan como cátodo - el electrodo de gota de mercurio, los resultados obtenidos - indican el cambio de materia prima a productos a un potencial dado, obteniéndose buenos rendimientos del pinacol, aunque - la síntesis se realiza a microescala. Por el método electrolítico, se usarán electrodos diferentes a los de gota de mercurio, como son los de plomo y cobre, realizando la síntesis a mayor escala.

Reducción Fotoquímica de Acetofenona

Dado que en la literatura se encuentra reportada la preparación del pinacol de la acetofenona por método fotoquímico, se efectúa por ésta técnica dicha reducción para obtener una muestra pura del pinacol que servirá como estandar de comparación en la síntesis electrolítica. La reducción se efectúa exponiendo la cetona a la luz del sol obteniéndose como pro-

ducto el pinacol(IV) de la acetofenona(III), cuyo punto de fusión corresponde con el reportado en la literatura; el pinacol fué identificado por espectroscopía de IR y RMN.

Reducción química de acetofenona con borhidruro de sodio



La reducción química de acetofenona(III) se efectuó con borhidruro de sodio, utilizando como disolvente etanol y obteniéndose como producto el alcohol α -fenil etílico(XIII) que da prueba positiva para alcoholes secundarios, y fué identificado por espectroscopía de IR y RMN.

El espectro de IR presenta una banda a 3380 cm^{-1} , correspondiente al grupo OH; a 3040 cm^{-1} , 700 y 760 cm^{-1} , bandas correspondientes a grupos aromáticos; de $2000-1800\text{ cm}^{-1}$, pequeñas bandas que indican la presencia de anillo aromático monosustituido, y a 1370 cm^{-1} banda debida al grupo metilo.

El espectro de RMN presenta señales a 1.38 ppm , doblete que integra para 3H (protones correspondientes al grupo metilo); a 2.7 ppm , singlete que integra para 1H (protón del grupo OH); a 4.7 ppm , cuarteto que integra para 1H (protón base del oxidrilo); y a 7.23 ppm , multiplete, que integra para 5H (protones aromáticos)

Reducción electroquímica de Acetofenona

Fuente de poder: D.C. POWER SUPPLY, Soar Corporation

Modelo PS-2530 de Amperes y 0-25 V.

La celda de electrólisis, consiste de un vaso de precipitados de 150 ml, en el cual se introduce un diafragma poroso de porcelana. En éste se colocara el electrodo que funcionara como cátodo, mientras que fuera de él, es colocado el electrodo que hará la función de ánodo. Para efectuar la reducción se cierra el circuito de la celda, permitiendo el paso de la corriente eléctrica:

Las reducciones se llevan a cabo utilizando como cátodo una lámina de cobre (a menos que se indique otra cosa), agitando la solución magnéticamente. El anólito es la misma solución que se utiliza en el compartimento del cátodo.

Reactivos: Acetofenona grado reactivo; el electrolito usado es ácido sulfúrico al 20 % en etanol.

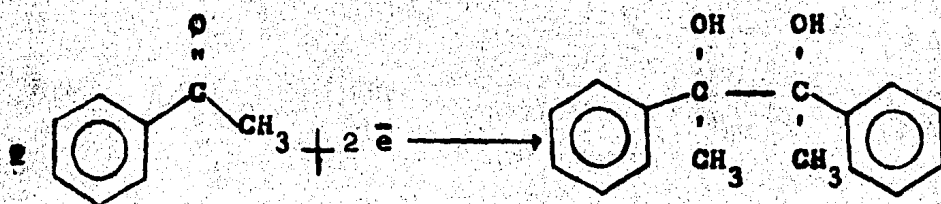
Procedimiento General

El voltaje aplicado fué el necesario para obtener determinadas densidades de corriente.

La cantidad de materia prima es de 100 mg, escogiendo el electrolito con etanol, dado que en éste medio es soluble la acetona de partida. Cuando fueron aplicadas densidades de corriente bajas, los tiempos de electrólisis fueron largos. Después de que la reducción se ha llevado a cabo, la solución se remueve del compartimento catódico, se neutraliza y el producto es extraído con un disolvente orgánico, en el cual también es recuperada materia prima.

Corriente eléctrica necesaria para efectuar la reducción.-

Reacción:



III

IV

Por cada mol del compuesto 2,3-difenil-2,3-butanodiol(IV) se requieren dos moles de acetofenona(III).

la cantidad de corriente necesaria para reducir una muestra, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{P.M.}{P} = \frac{n F}{m}$$

Donde P.M. es el peso molecular del compuesto, el cual es de 120 g para la acetofenona; p es la cantidad de muestra usada, que en este caso es de 0.1 g; n es el número de electrones intercambiados en la reacción, en este caso corresponde a 1 e por molécula de acetofenona; F es el Faraday que tiene un valor de 96 500 coulombs; m es el número de coulombs requeridos para la muestra dada: 0.1 g de muestra requieren 80.41 coulombs.

El tiempo total de reacción será deducido conociendo la cantidad de corriente que fluirá por la celda durante un segundo, cantidad que se conoce por medio de la densidad de corriente aplicada.

Se realizaron varios experimentos a diferentes densidades de corriente, por ésta razón los tiempos de reacción fueron también diferentes.

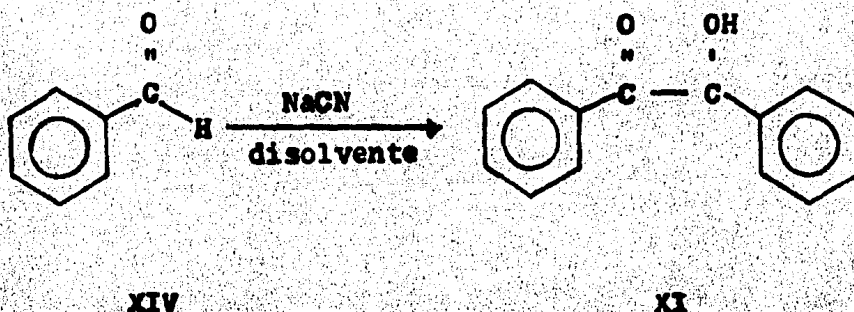
Los productos obtenidos son el alcohol α -fenil etílico que fué identificado con una muestra pura, y el compuesto 2,3-difenil-2,3-butanodiol, en diferentes rendimientos. Este último fué identificado por espectroscopía de IR y RMN.

El espectro de IR presenta bandas a 3520 cm^{-1} debida a grupos OH, otras señales aparecen a 3000 cm^{-1} indicando presencia de grupos aromáticos; a $1610, 700$ y 760 cm^{-1} también debidas a aromáticos; de 2000 a 1800 cm^{-1} característico de aromático monosustituido; a 1150 cm^{-1} señal de grupo OH y a 1380 cm^{-1} banda correspondiente al grupo metilo.

El espectro de RMN presenta señales a 1.45 ppm , singulete intenso que integra para 6H (protones del grupo metilo); a -2.65 ppm , pequeño singulete que integra para 2H (protones correspondientes a los grupos OH), señal que desaparece por el intercambio con agua deuterada; a 7.17 ppm , multiplete que integra para 10 H correspondientes a protones aromáticos.

Preparación de la Desoxibenzoína

La desoxibenzoína(VIII) es una cetona que puede ser preparada por cualquier procedimiento informado en la literatura a partir de benzoína(XI) ⁽³¹⁾. Este compuesto es una α -hidróxice tona, la cual es preparada a partir de benzaldehído(XIV) por medio de la condensación benzofínica ⁽³²⁾, ésta reacción es catalizada por iones cianuro, efectuándose a ebullición, usando como disolvente una mezcla de metanol-agua al 50 %. Si se usa cianuro de tetrabutilamonio a temperatura ambiente, la reacción se lleva a cabo casi totalmente. La reacción para la obtención de benzoína es la siguiente:



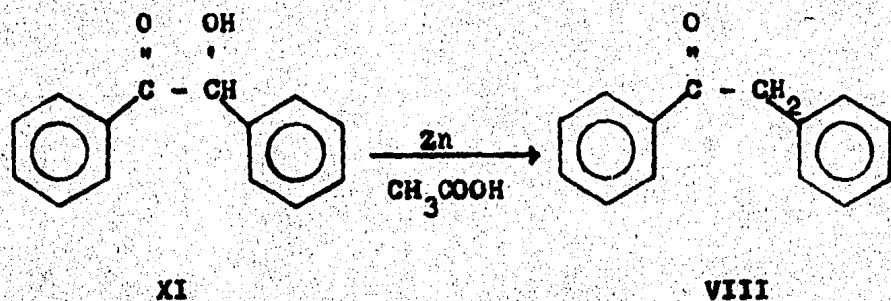
Dado que la benzoína se encontró disponible en el laboratorio, se purificó por recristalización y se utilizó como materia prima para la síntesis de la desoxibenzoína.

Se hicieron intentos para preparar desoxibenzoína a partir de benzoína con fósforo rojo y yodo, usando como disolvente - sulfuro de carbono, siguiendo el curso de la reacción por cromatografía en capa fina, usando como eluyente benceno-acetona (95-5). Después de un tiempo largo de reacción, se apreciaba en mayor proporción materia prima y solo trazas del producto, teniéndose rendimientos bajos.

Sin embargo la desoxibenzoína se pudo obtener en buenos ren

dimientos por reducción de benzoina con Zn en ácido acético. El producto de reacción⁽³³⁾ se recristaliza formandose un sólido blanco en forma de agujas.

Reacción:



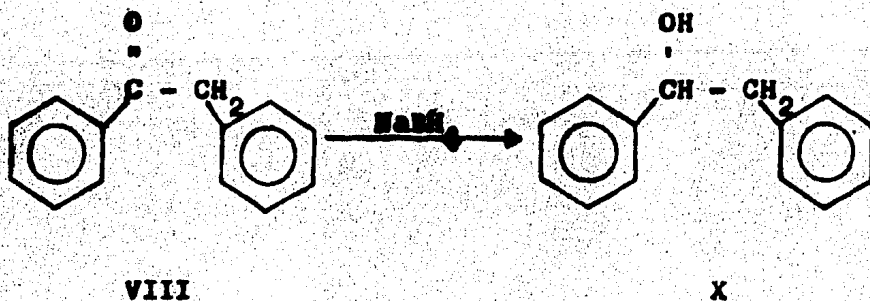
El producto fué identificado por espectroscopía de IR y RMN.

El espectro de IR muestra bandas de aromático a 3030 cm^{-1} y a 1500 cm^{-1} ; a 1450 cm^{-1} característico de grupo metileno; a 1690 cm^{-1} banda intensa debida a grupo carbonilo, y a 2900 cm^{-1} banda característica de grupo metileno.

El espectro de RMN presenta señales a 4.23 ppm, integra para 2H (protones del grupo metileno); a 7.28 ppm, multiplete que integra para 5H (protones del anillo aromático unido al grupo metileno; de 7.35 a 7.56 ppm, señal que integra para 3H (protones m- y p- de aromático unido al grupo carbonilo), y a 7.98 ppm, integra para 2H (protones o- de aromático unido al carbonilo).

Reducción química de Desoxibenzoina con borhidruro de sodio

En esta reacción el producto que se obtiene es el hidróxi-bencilo(X), da prueba positiva para alcoholes secundarios,--



identificándose el compuesto por espectroscopía de IR y RMN - observándose los siguientes resultados:

El espectro de IR muestra una banda intensa a 3320 cm^{-1} correspondiente al grupo OH; de 2000 a 1740 cm^{-1} pequeñas bandas de aromático monosustituído; a 3030 y 1600 cm^{-1} , bandas características de aromático, y a 2920 cm^{-1} correspondientes a grupo metileno.

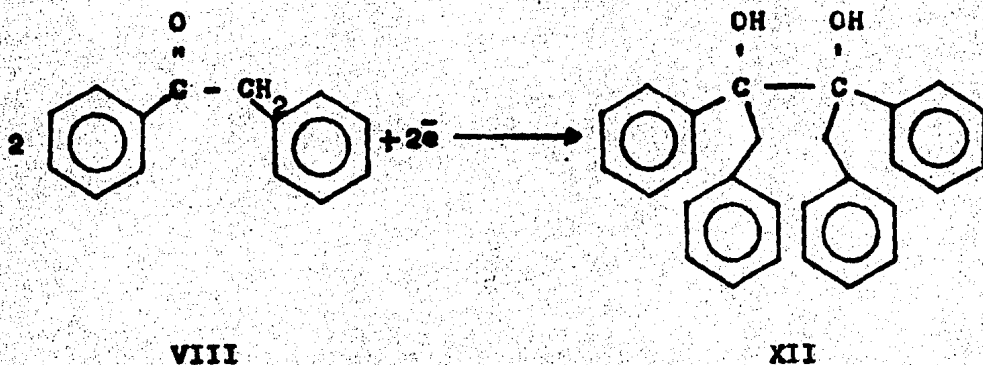
El espectro de RMN presenta señales a 2.1 ppm , pequeño singulete debido al protón del OH, señal que desaparece por el intercambio con agua deuterada; a 2.98 ppm , doblete que integra para 2H (protones del metileno); a 4.82 ppm , pequeño triplete que integra para 1H (corresponde al protón base del carbinol); de 7.08 a 7.42 ppm , multiplete intenso que integra para 10 H (protones aromáticos).

Reducción electroquímica de la Desoxibenzofina

El procedimiento seguido es el mismo que se utilizó para la reducción electroquímica de acetofenona. La cantidad de muestra fué de 100 mg de desoxibenzofina; como electrolito se usó H_2SO_4 al 20% en etanol.

La cantidad de corriente necesaria para efectuar la reduc-

ción, sera calculada de acuerdo con la siguiente reacción:



por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{P.M.}{p} = \frac{n F}{m}$$

donde

P.M., es el peso molecular del compuesto a reducir = 196.22g

p , cantidad de muestra usada en la reducción = 0.1 g

n , No. de e^- intercambiados en la reacción = 1 e^-

F , es el número de Faraday = 96 500 coulombs

y m, es el número de coulombs necesarios para llevar a cabo la reducción, que en este caso es igual a 49.17 Coulombs.

El tiempo requerido para la reducción, se conoce a partir de la densidad de corriente aplicada y de acuerdo al número de coulombs necesarios para efectuar la reacción.

Cuando fué utilizado como cátodo lámina de cobre y como ánodo barra de plomo, se obtuvo como producto el compuesto de nominado hidroxidibencilo(X) que fué identificado por cromatografía en capa delgada con una muestra pura; el eluyente uti-

zado es benceno-acetona (95-5), tiene un punto de fusión que corresponde al informado en la literatura.

Las condiciones de reacción fueron variadas para obtener el pinacol de la desoxibenzoína, adicionandose una pequeña cantidad de sulfato mercúrico para inducir la pinacolización.

Los productos resultantes bajo estas condiciones son hidroxidibencilo y 1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-butanodiol que fué identificado por espectroscopía.

El espectro de IR del pinacol de la desoxibenzoína presenta bandas a 3500 cm^{-1} , banda ancha debida a grupo OH; de 2000 a 1800 cm^{-1} , pequeñas bandas correspondientes a grupo aromático monosustituido; a 3020 cm^{-1} , banda característica de aromático y a 2940 cm^{-1} , pequeña banda característica del metileno.

El espectro de RMN presenta señales a 2.65 ppm, pequeño singulete que integra para 2H (protones del grupo OH), señal que desaparece por el intercambio con agua deuterada; a 3 ppm, cuarteto que integra para 4H (protones bencílicos); a 6.85 ppm, multiplete que integra para 10 H (protones aromáticos del anillo bencílico); a 7.13 ppm, multiplete que integra para 10 H (protones del anillo aromático unido al carbinol).

Se hizo otra variación en el cátodo, formando una amalgama con mercurio, obteniendose los mismos productos, lo mismo que con cátodo de plomo amalgamado con mercurio.

PARTE EXPERIMENTAL

Reducción fotoquímica de Acetofenona.- En un matraz quick-fit de 25 ml, se colocaron 500 mg de acetofenona(III), se adicionaron 25 ml de isopropanol y se añadió una gota de ácido acético, tapandose el matraz con un tapón de corcho se expuso a la luz solar, siguiendose el curso de la reacción por cromatografía en capa delgada, utilizando benceno como eluyente. El tiempo de exposición a la luz solar fué de 30 horas, observandose en la cromatoplaca la presencia de materia prima y el producto de reacción que es el compuesto 2,3-difenil-2,3-butanodiol(IV). Después de este tiempo se evaporó el disolvente y la mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas hasta que cristalizó el pinacol; los cristales formados se filtraron y fueron recristalizados de benceno-éter de petróleo.

Rendimiento 45 %

Punto de fusión 121-123°C

El producto fué identificado por espectroscopia de IR y RMN. (Datos espectrales en la tabla No. 2).

Reducción química de Acetofenona con borhidruro de sodio.-

En un matraz erlenmeyer de 250 ml se colocaron 5 g de acetofenona(III) agregandose 100 ml de etanol, se adicionaron 0.52 g de NaBH_4 más 1 ml de agua destilada, se agitó a temperatura ambiente durante 35 horas. La solución se neutralizó con ácido acético, se destiló el etanol y el producto se extrajo con benceno, el extracto orgánico se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtro y se evaporó el disolvente, obteniendose como producto el alcohol α -fenil etílico(XIII).

Rendimiento 75 %

Los resultados de IR y RMN se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla No. 1

IR : película

3380 cm^{-1} , banda ancha e intensa (grupo OH)

3040 cm^{-1} , característico de aromáticos

2000-1800 cm^{-1} , pequeñas bandas de anillo aromático monosustituído

700 y 760 cm^{-1} , bandas características de aromáticos

1370 cm^{-1} , banda debida al grupo metilo.

RMN : disolvente CDCl_3 , TMS.

1.38 ppm, d, que integra para 3H (protones del grupo metilo)

2.7 ppm, s, 1H (protón del grupo OH)

4.7 ppm, c, 1H (protón base del oxhidrilo)

7.23 ppm, m, 5H (protones de anillo aromático)

Reducción electroquímica de Acetofenona .- Dentro del compartimento catódico se colocaron 100 mg de acetofenona(III) y se adicionaron 60 ml del electrolito (H_2SO_4 al 20 % en etano) en el que se introdujo el electrodo de cobre; en el compartimento anódico se colocaron 90 ml de la misma solución y se introdujo el ánodo de plomo, se cerro el circuito iniciandose la reacción. Después de un determinado tiempo de reacción (ver tabla No. 3) se removio la solución catódica y se neutralizó con hidróxido de amonio, se filtró la sal inorgánica formada y el producto se extrajo con benceno, se evaporó el di-

solvente y los productos se separaron por cromatografía en capa fina usando benceno como eluyente. Los productos que se obtuvieron son el alcohol α -fenil etílico y el pinacol de la acetofenona. El primero fué identificado por cromatografía en capa delgada comparandola con una muestra pura obtenida por reducción química de acetofenona con borhidruro de sodio. El producto da prueba positiva para alcoholes secundarios y fué identificado por espectroscopía de IR y RMN, los datos espectrales corresponden con los reportados en la tabla No. 1.

El pinacol de la acetofenona se obtuvo en diferentes rendimientos dependiendo de las densidades de corriente aplicadas (ver tabla No. 3), recristalizó de benceno-éter de petróleo y fué identificado por espectroscopía de IR y RMN (datos espectrales en la siguiente tabla)

Punto de fusión: 121-123°C

Tabla No. 2

IR : pastilla

3520 cm^{-1} , banda ancha e intenso (grupo OH)

3020 cm^{-1} , banda debida a C-H aromáticos

2000-1800 cm^{-1} , pequeñas bandas de anillo aromático monosustituído

1380 cm^{-1} , característica del metilo

1150 cm^{-1} , banda intensa, OH terciarios.

RMN : disolvente CDCl_3 , TMS.

1.45 ppm, s, integra para 6H (protones de los grupos metilo)

2.65 ppm, s, integra para 2H (protones de los grupos OH)

7.17 ppm, m, integra para 10 H (protones aromáticos)

Variación en el material catódico .- Esta variación consiste en utilizar una lámina de cobre amalgamado con mercurio en lugar de cobre puro. Esto se logra introduciéndose el cátodo de cobre en una solución saturada de cloruro mercúrico durante dos horas, después de este tiempo se sacó el electrodo y se lavó con agua destilada e inmediatamente se uso en la electrolisis.

Con el uso de este electrodo se obtuvo un rendimiento de - 40 % del correspondiente pinacol.

Se efectuaron también reducciones electrolíticas de acetofenona utilizando grafito como ánodo y como cátodo plomo; ánodo y cátodo de plomo; ánodo y cátodo de cobre a diferentes - densidades de corriente, dando lugar a la formación de los - compuestos mencionados anteriormente en bajos rendimientos y recuperándose materia prima en todos los casos.

Tabla No.9

Densidad de corriente Amp/cm ²	Tiempo (hr)	% Productos			
		IV	XIII	III	otros
0.002	11:00	trazas	15	78	-
0.0173	1:30	20	15	60	trazas
0.02	1:06	trazas	50	40	-
0.03	0:42	-	44	56	-
0.05	0:28	2	60	38	-
0.055	0:24	-	45	45	-
0.06	0:20	-	30	30	30
Cátodo : Cobre amalgamado con mercurio					
0.0173	1:30	40	20	20	20

IV : 2,3-difenil-2,3-butanodiol (pinacol de la acetofenona)

XIII : Alcohol α -Fenil etílico

III : Acetofenona

Preparación de Benzoina .- La benzoina se recristalizó de etanol, y tiene un punto de fusión de 135°C .

Preparación de la Desoxibenzoina .- En un matraz redondo de 250 ml, se colocan 21.2 g de benzoina y se agregan 36 ml de ácido acético, se calienta la mezcla y se adiciona poco a poco 8 g de Zn en polvo. La mezcla de reacción es refluída, siguiendo el curso de la reacción por cromatografía en capa delgada, después de 18 horas se suspendió la reacción, se filtró el sólido gris formado y se adicionó agua caliente al filtrado, observándose la separación de dos fases, se enfrió sobre hielo solidificando la fase orgánica, la cual se filtró y se recristalizó de etanol-agua.

Rendimiento 78 %

Punto de fusión 60°C

Tabla No. 4

IR : pastilla

3030 cm^{-1} , banda debida a grupo aromático

$2000-1800\text{ cm}^{-1}$, pequeñas bandas de sobretono (grupo aromático monosustituído)

1690 cm^{-1} , banda intensa (carbonilo)

1500 cm^{-1} , presencia de aromático

1450 y 2900 cm^{-1} característico de grupo metileno)

RMN : disolvente CDCl_3 , TMS.

4.23 ppm, s, que integra para 2H (protones del grupo metileno)

7.28 ppm, m, integra para 5H (protones del anillo aromático unido al metileno)

(continúa pagina siguiente)

7.35-7.56 ppm, m, integra para 3H (protones m- y p- de aromático unido al grupo carbonilo)

7.98 ppm, m, integra para 2H (protones o- de aillo aromático unido al grupo carbonilo).

Reducción de Benzoina con fosforo rojo y yodo .- para la - reaccion, se prepara una mezcla de 1.8 g de fosforo rojo y - 2.2 g de yodo en 150 ml de sulfuro de carbono y se agitó du- rante 10 minutos.

Por otro lado se disolvieron 10.6 g de benzoina(XI) en 50 ml de benceno y se adicionaron a la mezcla anterior, después - de 15 minutos se agregaron 4 g de piridina. La mezcla de reac- ción de color café oscuro se dejo reposar por 3.5 horas a tem- peratura ambiente. Después de transcurrido este tiempo se pu- do observar la formación de poco producto por medio de cromatografía en capa delgada, utilizando como eluyente benceno-a- cetona (95-5). La mezcla de reacción se reflujo durante 48 ho- ras, se dejo enfriar y se vertió sobre una solución acuosa de tiosulfato de sodio, se filtro el sólido presente y se obser- vó la separación de dos fases. La fase acuosa fué extraída - con benceno, secandose con sulfato de sodio anhidro, se evapo- ró el disolvente obteniendose el producto crudo, el cual con- sistio de desoxibenzoina en aproximadamente 15 % de rendimien- to, recuperandose materia prima.

Reducción quimica de Desoxibenzoina con borhidruro de so- dio.- En un matraz erlenmeyer de 125 ml, se coloco 1 g de des- oxibenzoina(VIII) y se le adicionaron 75 ml de etanol, poste-

riormente se agrego 0.1 g de borhidruro de sodio, más 1 ml de agua destilada, se calentó a 40°C durante 4 horas. Después de este tiempo se neutralizó la solución con ácido acético, se destiló el etanol y el producto se extrajo con benceno secándose con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente y el producto que se obtuvo correspondió al hidroxidibencilo(x) que recristalizó de etanol. El producto dió prueba positiva para alcoholes secundarios.

punto de fusión 65°C

Rendimiento 95 %

Tabla No. 5

IR : pastilla

3320 cm^{-1} , banda ancha e intensa, (grupo OH)

3020 cm^{-1} , banda intensa (C-H aromáticos)

2920 cm^{-1} , banda correspondiente a (grupo metileno)

2000-1740 cm^{-1} , pequeñas bandas que corresponden a (grupo aromático monosustituido)

1450 cm^{-1} , banda correspondiente a metileno.

RMN : disolvente CDCl_3 , TMS.

2.1 ppm, s, que integra para 1H (protón del OH)
señal que desaparece por el intercambio
con D_2O

2.98 ppm, d, integra para 2H (protones del metileno)

4.82 ppm, t, integra para 1H (protón base del carbinol)

7.08-7.42 ppm, m, integra para 10 H (protones aromáticos).

Reducción electroquímica de la Desoxibenzoína .- Se disolvieron 100 mg de desoxibenzoína con el electrolito (H_2SO_4 al 20 % en etanol) y se colocaron dentro del compartimento del cátodo, donde se llevó a un volumen de 60 ml con el mismo electrolito, se introdujo una lámina de cobre que funcionó como cátodo en la reacción; en el compartimento anódico se introdujo el electrodo de plomo y se adicionó H_2SO_4 al 20 % en etanol, se cerro el circuito y comenzo a medirse el tiempo de reacción. Después de un determinado tiempo (ver tablas No.7 y 8) se retiro la solución del compartimento catódico y se neutralizo con hidróxido de amonio, se filtro la sal inorgánica formada y se lavó con benceno para arrastrar todo el producto ocluido en ésta, con las aguas del lavado se extrajo el producto y se evaporó el disolvente después de secarse con sulfato de sodio anhidro, Los productos que se obtuvieron fueron purificados por recristalización de etanol. Estos productos fueron comparados con una muestra pura que fué obtenida por reducción de la desoxibenzoína con borhidruro de sodio correspondiendo a uno de ellos, el cual es el hidroxidibencilo (1,2 difeniletanol) (X).

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla No. 7

Variación en el material catódico .- Se hizo una modificación del método adicionandose 10 mg de sulfato mercúrico al electrolito, para inducir la reducción al pinacol ya que bajo las condiciones anteriores no fué posible obtenerlo. Con ésta variación los productos que se obtuvieron son los que a continuación se mencionan:

Hidroxidibencilo:

Recristaliza de etanol

Punto de fusión 65°C

Da prueba positiva para alcoholes secundarios

Resultados de IR y RMN en la Tabla No. 5

1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-butanodiol (pinacol de la desoxibenzoína):

Recristaliza de etanol

Punto de fusión $171-173^{\circ}\text{C}$

Resultados de IR y RMN en la siguiente tabla:

Tabla No. 6

IR : pastilla

3540 cm^{-1} , banda ancha debida a grupo OH

3020 cm^{-1} , banda debida a presencia de aromáticos

$2000-1800\text{ cm}^{-1}$, pequeñas bandas correspondientes a grupo aromático monosustituído

$1600, 1500\text{ y }700\text{ cm}^{-1}$, bandas agudas que indican presencia de aromáticos

$2940\text{ y }1450\text{ cm}^{-1}$, bandas características de metileno.

RMN: disolvente CDCl_3 , TMS.

2.65 ppm, s, que integra para 2H (protones de grupo OH), señal que desaparece por el intercambio con agua deuterada

3.33 ppm, c, integra para 4H (protones bencílicos)

6.85 ppm, m, integra para 10 H (protones aromáticos del anillo bencílico)

7.13 ppm, m, integra para 10 H (protones de anillo aromático unido al carbinol).

Cuando fué utilizado cátodo de cobre amalgamado con mercurio, se obtuvo el 25 % de rendimiento del pinacol. El procedimiento seguido, es el mismo que en el caso de la reducción electroquímica de acetofenona.

También se utilizo cátodo de plomo amalgamado con mercurio mejorando los resultados (ver Tabla No. 8).

Otras variaciones fueron: utilizar como ánodo grafito y cátodo de plomo a diferentes densidades de corriente, observándose que se obtuvieron como productos hidroxidibencilo en bajos rendimientos, trazas del pinacol en algunos casos, recuperándose materia prima en otros.

Las mezclas de reacción se neutralizaron con hidróxido de amonio puesto que fué la base más apropiada. El uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 y NaOH no fueron adecuados, debido a que en los sólidos inorgánicos quedaron ocluidos los productos orgánicos bajando notablemente los rendimientos; además la reacción de neutralización es extremadamente exotérmica con dichos compuestos, provocando un calentamiento excesivo en la solución, ocasionando la descomposición de los productos.

Tabla No.7

densidad de corriente Amp/cm ²	Tiempo (hr)	% Productos		
		XII	X	VIII
0.0017	15.5	-	90	10
0.003	9.0	-	83	10
0.005	5.5	-	83	15
0.01	1.8	-	26	74
0.0173	1.5	-	48	52
0.02	0.8	-	90	07
0.04	0.3	-	80	08
0.05	0.3	-	-	100

Reducción electroquímica de la Desoxibenzofina

Cátodo : lámina de cobre

VIII : Desoxibenzofina

X : 1,2-Difeniletanol (Hidroxidibencilo)

XII : 1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-butanodiol (Pinacol de la Desoxibenzofina)

Tabla No. 8

Densidad de corriente Amp/cm ²	Tiempo (hr)	% Productos		
		XII	X	VIII
Cátodo: lámina de Cobre (adición de HgSO₄ al catolito)				
0.007	4.0	15	20	60
0.004	7.0	40	-	60
Cátodo: lámina de cobre amalgamado con mercurio				
0.0057	5.0	25	25	25
Cátodo: Plomo amalgamado con mercurio				
0.007	4.0	40	trazas	58

Reducción electroquímica de la Desoxibenzoína
Variación en el material catódico.

VIII: Desoxibenzoína

X: 1,2-difeniletanol (hidroxidibencilo)

XII: 1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-Butanodiol (Pinacol de la desoxibenzoína)

CONCLUSIONES

Se encontraron las condiciones adecuadas para la electro-síntesis de pinacoles a partir de aril alquil cetonas, especialmente se sintetizó el compuesto 1,2,3,4-Tetrafenil-2,3-butanol (pinacol de la desoxibenzofina), el cual se obtuvo utilizando densidades de corriente bajas y cátodo de cobre o plomo amalgamados con mercurio; los mejores rendimientos se obtuvieron a densidades de corriente de 0.004 amp/cm^2 , adicionándose sulfato mercúrico al católito, mientras que con cátodo de cobre puro, solo se obtuvo el compuesto 1,2-difeniletanol (hidroxidibencilo) como único producto en buenos rendimientos.

A altas densidades de corriente, no reaccionó la desoxibenzofina, pero variando las condiciones, reacciona formando productos diferentes.

En el caso de la acetofenona, fué posible obtener el pinacol con cátodo de cobre puro, mejorando los rendimientos con cátodo de cobre amalgamado con mercurio, a una densidad de corriente de 0.0173 amp/cm^2 . El alcohol α -fenil etílico, se obtuvo a diferentes densidades de corriente, con diferentes rendimientos, disminuyendo estos al aumentar la densidad de corriente.

De acuerdo a estos datos se puede ver que las reacciones de reducción electrolíticas de cetonas, produce los alcoholes y pinacoles correspondientes a densidades de corriente bajas, y la formación de los productos dependerá del tipo de electrodo usado en la reducción, así como del pH del electrolito y de la temperatura del medio de reacción.

Los rendimientos que se obtuvieron son aceptables con respecto a los obtenidos por los métodos químico y fotoquímico, por lo tanto este nuevo campo sintético se hace importante, -

dado que con él, se cuenta con un nuevo método de reducción -
de compuestos orgánicos, existiendo la posibilidad de reducir
una gran variedad de ellos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Porter, G. and Suppan, P.; Proc. Chem. Soc. 191-2 (1964)
- 2.- Weizmann, C. H., Bergmann, e. and Hirsberg, Y.; J. Amer. Chem. Soc. 60 , 1530 (1930)
- 3.- Stocker J. H. and Kern, D.H. ; J. Org. Chem. 31 , 412-13 (1968)
- 4.- Stocker, J. H. and Kern, D. H.; J. Org. Chem. 31 , 3755-57 (1966)
- 5.- Mukaiyama, T.; Sato. T. and Hanna, J.; Chemistry Letters 1041-44 (1973)
- 6.- Gomberg, M. and Bachmann, W. B. ; J. Amer. Chem. Soc. 49 , 241 (1927)
- 7.- Sudborough, J.J.; J. Chem. Soc. 67 , 604-5 (1985)
- 8.- Ballard, D. A. and Dehn, W. M. ; J. Amer. Chem. Soc. 54 , 3970-71 (1932)
- 9.- Stocker, J. H. and Kern, D.H. ; J.Org. Chem. 35 , 1708-9 (1970)
- 10.- Milazzo, G.; Electrochemistry , pag 24 , Elsevier Publishing Company , New York (1963)
- 11.- Macinnes, A.; The Principles of Electrochemistry, pag. 22, Dover Publications Inc., New York (1961)
- 12.- Svann, S. Jr. ; in Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Vol. II , Pag. 347 , 2nd. ed. Intersciences Publishers Inc. New York (1956)
- 13.- Juday, R. E. and Sullivan, W. J.; J. Org. Chem. 20 , 617-22 (1955)
- 14.- Chem. Abst. 41 , 345 e (1947)
- 15.- Chem. Abst. 41 , 346 b (1947)

- 16.- Chem. Abst. 41 , 5805 F (1947)
- 17.- Chem. Abst. 72 , 27691z (1970)
- 18.- Wawzonek, S. ; Synthesis, 291-92 (1971)
- 19.- Chem. Abst. 70 , 111470 a (1971)
- 20.- Bevick, A. and Cowin, A.H. ; J. Chem. Soc. Perkin II
1410-13 (1973)
- 21.- Michielli, R.H. and Elving, J.P. ; J. Amer. Chem. Soc.
90 , 1989-95 (1968)
- 22.- Stocker, J.H. and Jenevein, M.R. ; J. Org. Chem. 33 ,
294-5 (1968)
- 23.- Elving, P. J. ; Can. J. Chem. 55 , 3402-04 (1969)
- 24.- Chem. Abst. 39 , 238⁵ (1945)
- 25.- Allen, M.J. ; and Corwing, A.H. ; J. Amer. Chem. Soc.
73 , 114 (1950)
- 26.- Rudd, E.J. and Conway, B.E. ; Trans. Faraday Soc.
(pte. 2) 440 (1971)
- 27.- Sisido, K. and Nosaki, H. ; J. Amer. Chem. Soc.
70 , 776-9 (1948)
- 28.- Niederl, J.B. and Weiss, P. ; J. Amer. Chem. Soc.
70 , 2894-96 (1948)
- 29.- Chem. Abst. 45 , 4744 d (1951)
- 30.- Chem. Abst. 40 , 426⁵ (1946)
- 31.- Carter, P.H. ; Craic, J.C. ; (Miss) Lack, R.E. and
Mowle, M.J. ; J. Chem. Soc. 476 (1959)
- 32.- Synthesis, 451 (1973)
- 33.- Koholer, E.F. and Nygaard, E.M. ; J. Amer. Chem. Soc.
52 , 4133 (1930)