

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE COM-
PUESTOS POLIMETOXILADOS: BENZOINAS
MIXTAS, DERIVADOS Y COMPUESTOS
ANALOGOS

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

ADELA JUAREZ JIMENEZ



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.

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE	PROF. :	FRANCISCO SANCHEZ VIESCA
VOCAL	"	ROCIO POZAS HORCASITAS
SECRETARIO	"	ALFREDO BUTENKLEPER BAEZ
1er. SUPLENTE	"	GRACIELA CHAVEZ BELTRAN
2do. SUPLENTE	"	MARIA REINA GOMEZ GOMEZ

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



ADELA JUAREZ JIMENEZ
SUSTENTANTE



Dr. FRANCISCO SANCHEZ VIESCA
ASESOR DEL TEMA

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

El grupo de los compuestos polimetoxilados ha tenido y tie
ne actualmente un continuado interés debido a que muchos produc
tos naturales pertenecen a este tipo de sustancias y además, a
que la síntesis de muchos de ellos plantea dificultades especiales.

Desde el punto de vista sintético, existe en la actualidad
un número de investigadores dedicado a resolver los problemas in
herentes a la síntesis de compuestos polimetoxilados.

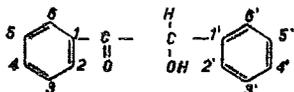
Se ha encontrado en el transcurso de investigaciones lleva-
das a cabo en esta Facultad, que los derivados bencénicos que con
tienen dos (o tres) grupos metoxilo en posiciones orto y para a
otro grupo funcional, presentan propiedades químicas muy diferen-
tes a las observadas en los compuestos dimetoxilados. en los que un
metoxilo se encuentra insertado en posición meta. Esta diferen-
cia de comportamiento químico es mayor, como cabe suponer, cuan-
do la comparación se hace con los derivados monometoxilados. Es
decir, la química de los compuestos polimetoxilados plantea no
sólo problemas de condiciones experimentales, tales como marca-
das diferencias de solubilidad, velocidad y temperatura de reac
ción, etc., sino que los efectos de resonancia, así como estéri-
cos, no sólo varían la energía de activación de las reacciones,
los potenciales de oxidación-reducción de los compuestos y la reacti
vidad en general, sino que impiden que se lleven a cabo reaccio-
nes que se efectúan normalmente en los derivados metoxilados más
sencillos. Esto último crea problemas teóricos ya que, al inva-
lizar el uso de reacciones muy útiles en síntesis orgánica, difi
culto seriamente la preparación de compuestos polimetoxilados
más complejos..

Por lo tanto, se consideró de interés llevar a cabo el presente estudio monográfico, con el fin de ser utilizado, en esta Facultad por los investigadores interesados en este tema. Por lo tanto, se centró el interés en los procedimientos de laboratorio (síntesis orgánica).

Como fuente secundaria se consultó el Chemical Abstracts. Se revisaron en su versión original (fuentes primarias) todos los artículos reseñados en la bibliografía (excepto las referencias 2, 25 y 27) y otros que no fueron incluidos.

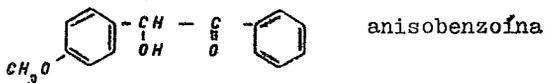
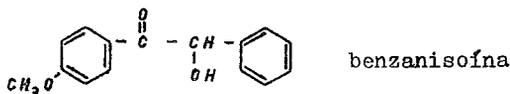
Esta revisión bibliográfica cubre las referencias (desde 1907) relativas a los siguientes compuestos: benzoinas mixtas: 2-metoxi-, 2'-metoxi-, 4-metoxi-, 4'-metoxi-, 2,4,-dimetoxi-, 2,4,4'-trimetoxi-, 2,4,6-trimetoxi-; hidrobenzoina e isohidrobenzoina; 4'-metoxi-desoxibenzoina, 4-metoxi-desoxibenzoina, 2,2',4,4'-tetrametoxi-desoxibenzoina; 4-metoxi-carbinol, 4'-metoxi-carbinol; 4-metoxi-estilbeno, 2,2',4,4'-tetrametoxi-estilbeno, 2,2',4,4',5,5'-hexametoxi-estilbeno; 2,2',4,4'-tetrametoxi-bencilo, 2,2',4,4',5,5'-hexametoxi-bencilo; 1,3-difenil-propanona-1; 1,3-difenil-propan-diol 1,2. La preparación de estos compuestos es de interés ya que están relacionados estructuralmente con sustancias que se desea preparar.

Nomenclatura.- Las benzofinas mixtas se numeran de la siguiente manera:



Los números ordinarios corresponden al anillo vecino al carbonilo, en tanto que los números con apóstrofo se refieren al anillo vecino al oxhidrilo.

Otra nomenclatura usual es la que se indica a continuación:

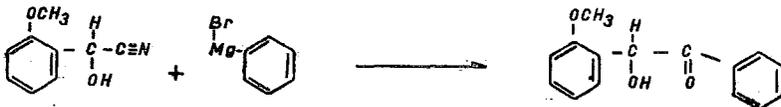


2-Metoxibenzofina.- La 2-metoxibenzofina se preparó por condensa-
ción de benzaldehido y o-metoxibenzaldehido, en presencia de KCN
(1). Por cuidadosa purificación del aceite resultante, se aisló
la benzofina deseada, p.f. 56-7°.



2'-Metoxibenzofina.- Ashaina y Terasaka (2), obtuvieron la 2'-me-
toxibenzofina por reacción de la cianhidrina del o-metoxibenzalde
hido con bromuro de fenil-magnesio.

La 2'-metoxibenzofina funde a 58°. Este compuesto ha sido tam
bién preparado por Tiffeneau y Levy (3).

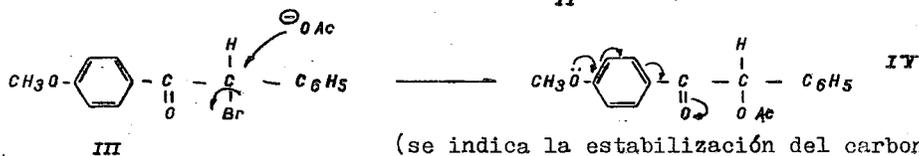
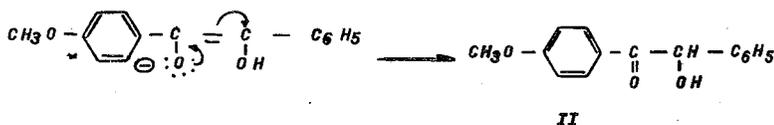
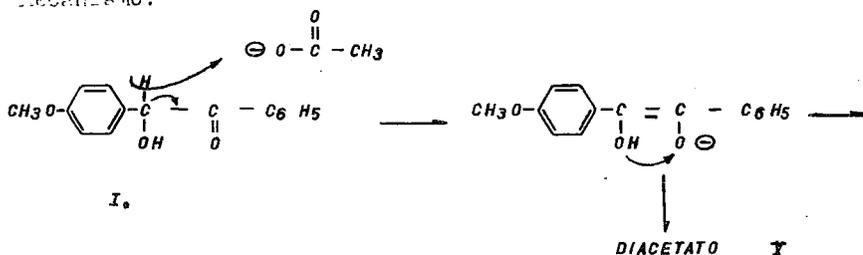


4-Metoxibenzofina.- La 4-metoxibenzofina, p-CH₃OC₆H₄COCHOHC₆H₅, ha
sido preparada (3,4) por condensación de benzaldehido y anisalde-
hido, en presencia de KCN, calentando a reflujo 1½ h.

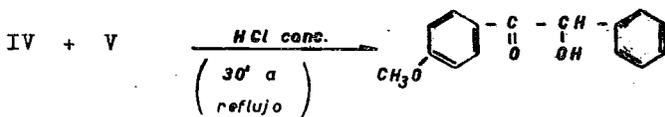
Las condiciones experimentales son esencialmente iguales. Sin
embargo, Tiffeneau y Levy (3) indican un p.f. de 105-6° y un ren-
dimiento de 90%, en tanto que Kinney (4) describe un método de se
paración y purificación más elaborado y un rendimiento menor de
producto puro (p.f. 102-3°).

La semicarbazona y la oxima funden a 185-6° y 136-8°, respec-
tivamente (3).

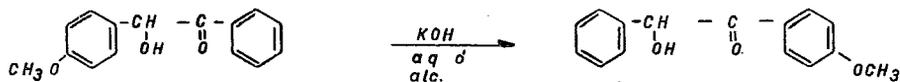
Mecanismo:



Por hidrólisis de los productos IV y V (disolución en alcohol y calentamiento a reflujo durante 30 min., en presencia de HCl conc.), se obtuvo la benzanigofina (4-metoxibenzofina).

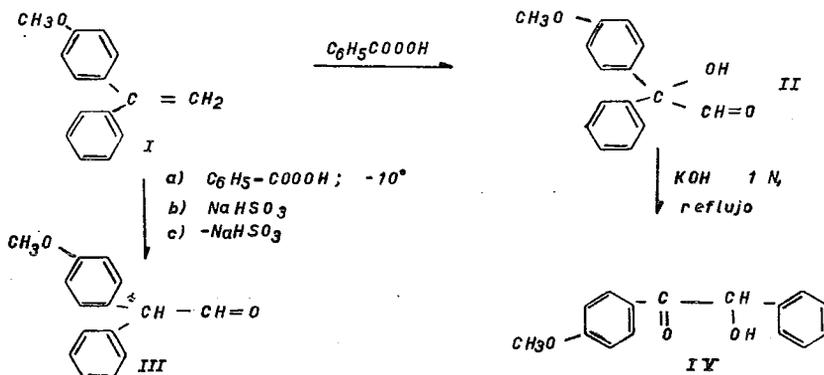


Luis (7), hizo la transformación de la 4'-metoxibenzofina en 4-metoxibenzofina por acción del KOH, en solución acuosa ó alcohólica. También encontró que el KOH no afecta a la 4-metoxibenzofina.



Julian y Passler (3) efectuaron cuantitativamente la transformación anterior, conversión de la antisobenzoina en benzanisoina, por destilación de la primera al vacío (1 mm).

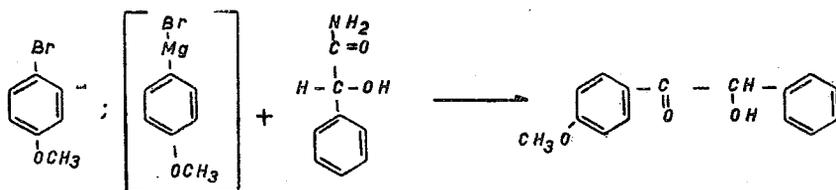
La 4-metoxibenzoina se ha preparado también por transposición en medio alcalino, a partir del α -hidroxialdehído II (9), derivado del difenil-acetaldehído.



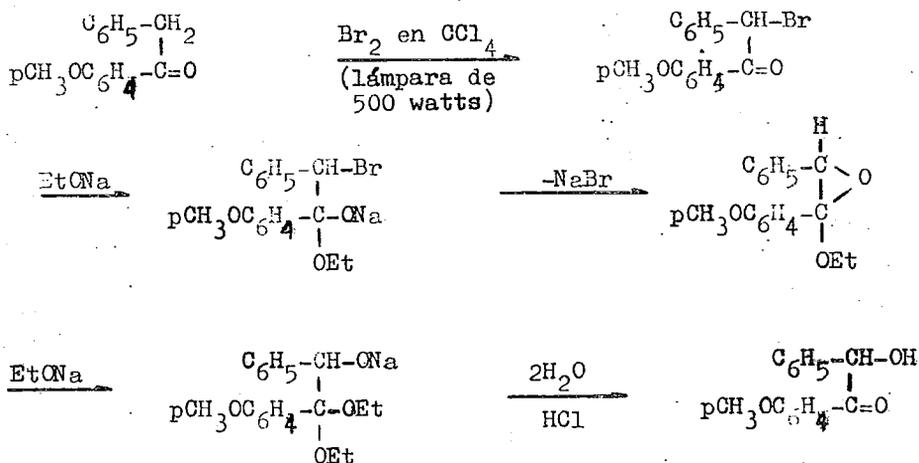
El compuesto II proviene de la oxidación de la olefina I con ácido perbenzónico a temperatura ambiente (rendimiento, 50%). Cuando la oxidación se hace a -10° y se trata la solución resultante con bisulfito de sodio para dar el aducto, la descomposición de éste da el aldehído III, en un 40%.

El aldehído II, al refluarse con KOH da un sólido con p.f. $35-100^{\circ}$; después de varias recristalizaciones se obtuvo la 4-metoxibenzoina con p.f. $104-5^{\circ}$.

Mckenzie, Louis, Tiffeneau y Weill (10) prepararon la benzoina mediante una reacción de Grignard, a partir de Mg, p-bromo anisol, éter anhídrido y mandelamida (8 h a reflujo). El producto se aisló de la manera usual, el éter se evaporó y se destiló el aceite residual. El residuo se cristalizó de alcohol, obteniéndose la 4-metoxibenzoina con p.f. 106°.

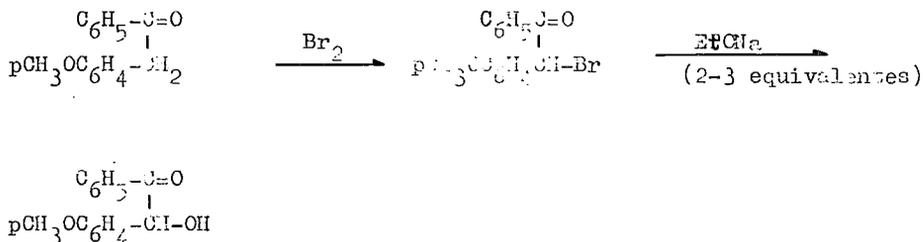


Jenkins (11) preparó la benzoina (4-metoxibenzoina), a partir de la desoxibenzoina según se indica en el siguiente esquema:

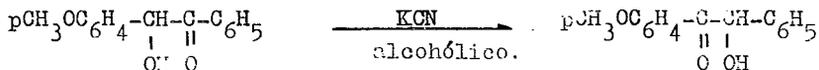


Al derivado bromado, disuelto en alcohol absoluto, se agregó el etilato sódico (3 equivalentes) y se dejó a temperatura ambiente hasta que precipita todo el bromuro de sodio.

4'-Metoxibenzofina.— Jenkins (12), preparó la anisobenzofina a partir de la p-metoxibencil-fenil-cetona mediante bromación y reacción del derivado bromado con etóxido de sodio. Rendimiento 65%. P.f. 89° (de alcohol).



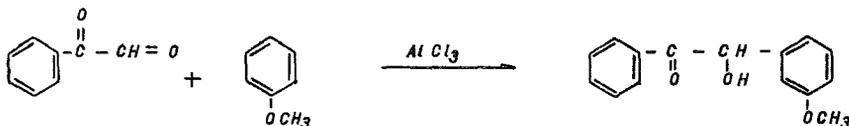
La anisobenzofina se transpone rápidamente en presencia de KCN alcohólico dando la benzanisoína (13). Véase también pag. 7.



Otro método para la preparación de benzofinas mixtas es a partir de aril glioxales.

Los glioxales se pueden preparar con buenos rendimientos siguiendo la técnica de Riley y Gray (14), con algunas modificaciones descritas por Arnold y Fuson (15).

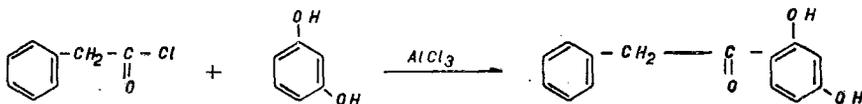
Para la obtención de la 4'-metoxibenzofina se hicieron reaccionar fenil-glioxal, anisol y cloruro de aluminio, disueltos en CS₂, durante 5 h. Rendimiento, 48%. P.f. 100°.



Ashaina y Terasaka (2), llevan a cabo la obtención de la 4'-metoxibenzoina a partir de la cianhidrina del anisaldehído y bromuro de fenil-magnesio. P.f. 89°. Rendimiento, 40.5%.

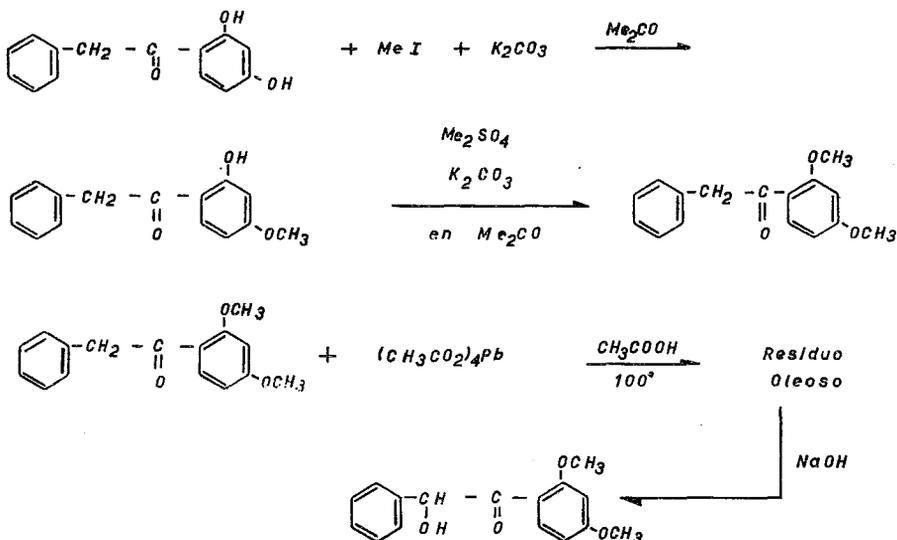


2,4-Dimetoxibenzoina.—Para la obtención de la 2,4-dimetoxibenzoina (16) se partió de la 2,4-dihidroxi-desóxi-benzoina. Esta última se obtuvo por reacción de Friedel y Crafts a partir de resorcinol, cloruro de fenil-acetilo en nitrobenzono y cloruro de aluminio. Después de 24 h se trató con HCl conc.-hielo. Se eliminó el nitrobenzono y el producto viscoso se cristalizó de alcohol acuoso.

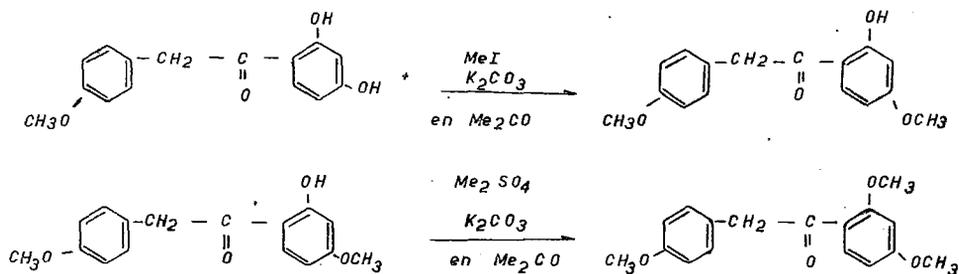


La metilación de la dihidroxi-cetona se efectuó con yoduro de metilo y K_2CO_3 en acetona caliente dando 2-hidroxi-4-metoxi-desoxibenzoina, la cual por metilación con sulfato de metilo y exceso de K_2CO_3 , en acetona, dió la 2,4-dimetoxi-desoxibenzoina. Esta se oxidó con tetra-acetato de plomo en ácido acético a 100°, hasta reacción negativa del tetra-acetato de plomo, después se diluyó

con agua y se extrajo con éter. Se lavó con Na_2CO_3 ; secó y evaporó, dando un residuo oleoso que no solidificó, pero tratando con NaOH una solución alcohólica de la sustancia, da la 2,4-dimetoxibenzoína, que cristalizada de alcohol, funde a 104° .

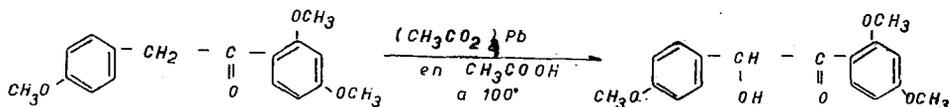


2,4,4'-Trimetoxibenzoína.- La 2,4,4'-trimetoxibenzoína (16) se preparó siguiendo una secuencia similar a la de la 2,4-dimetoxibenzoína, pero empleando cloruro de p-metoxifenil-acetilo. La 2,4-dihidroxi-4'-metoxi-desoxibenzoína, funde a 158° . La metilación de esta cetona con yoduro de metilo y K_2CO_3 en acetona da la 2-hidroxi-4,4'-dimetoxi-desoxibenzoína, p.f. 104° . Por metilación con sulfato de metilo- K_2CO_3 se obtiene la 2,4,4'-trimetoxi-desoxibenzoína, p.f. 184° .

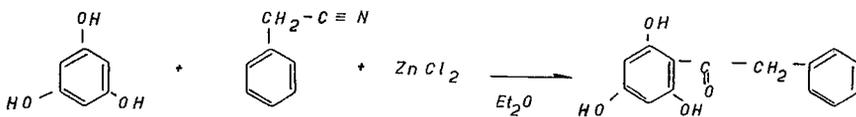


También se puede obtener la 2,4,4'-trimetoxi-desoxibenzofina por metilación con exceso de yoduro de metilo y K_2CO_3 en acetona o por condensación de O-dimetil-resorcinol y cloruro de p-metoxi fenil-acetilo con cloruro de aluminio en nitrobenzono.

La oxidación de la 2,4,4'-trimetoxi-desoxibenzofina con tetra-acetato de plomo en ácido acético a 100° , e hidrólisis subsecuente da la 2,4,4'-trimetoxibenzofina.



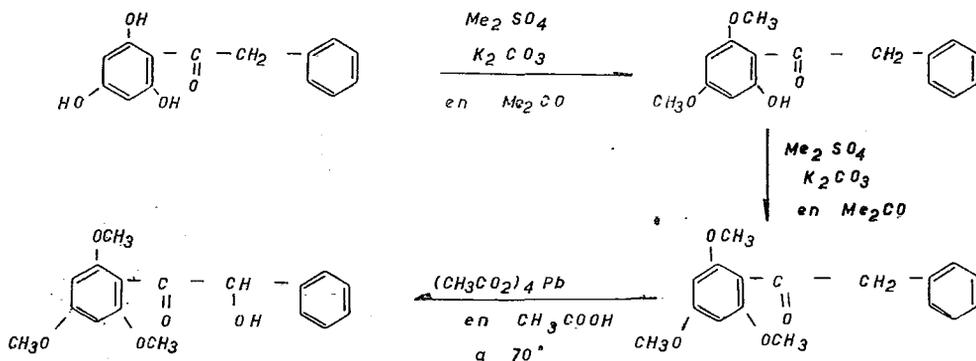
2,4,6-Trimetoxibenzofina.- La 2,4,6-trihidroxi-desoxibenzofina (16), se preparó por reacción del floroglucinol, cianuro de bencilo y ZnCl_2 en éter. Por hidrólisis se obtiene el hidrato de la 2,4,6-trihidroxi-desoxibenzofina con p.f. 162° . La 2,4,6-trihidroxi-desoxibenzofina funde a 90°



La metilación con sulfato de metilo y K_2CO_3 en acetona caliente dió la 2-hidroxi-4,6-dimetoxi-desoxibenzoína, p.f. 117° .

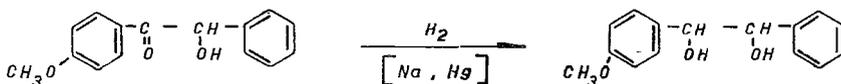
El tratamiento de éste éter dimetílico con un exceso de sulfato de metilo y K_2CO_3 da la 2,4,6-trimetoxi-desoxibenzoína, p.f. 72° .

La oxidación con tetra-acetato de plomo a 70° da lugar, con muy bajo rendimiento, a la 2,4,6-trimetoxibenzoína. Prismas incolores con p.f. 135.5° .

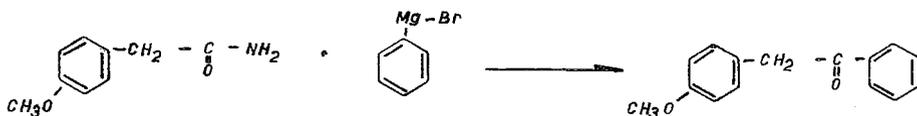


La misma benzoína se obtuvo por metilación de la 2-hidroxi-4,6-dimetoxibenzoína con sulfato de metilo- K_2CO_3 .

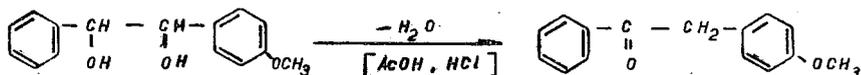
Hidrobenzanisofina e Isohidrobenzanisofina.- Se obtuvieron a partir de la benzanisofina por reducción con amalgama de sodio, dando 61% de la hidrobenzanisofina (p.f. $133-4^\circ$). De las aguas madres, por cristalización fraccionada, se obtuvo la isohidrobenzanisofina, p.f. $109-110^\circ$ (20).



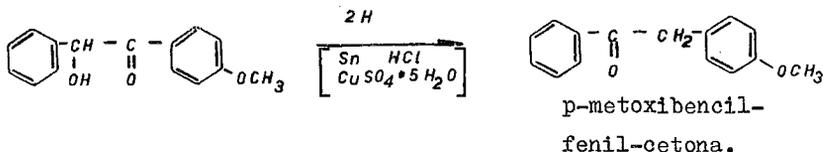
4'-Metoxi-desoxibenzoína.- La 4'-metoxi-desoxibenzoína (18) ha sido preparada a partir de p-metoxifenil-acetamida (17) y bromuro de fenil magnesio. La solución etérea se reflujoó 20 h, en atmósfera de H₂, y se hidrolizó con H₂SO₄ al 10% (18,19). Rendimiento 30%.



La 4'-metoxi-desoxibenzoína (20) se preparó a partir de una parte de glicol (hidro- ó isohidrobenzanisofina) y 20-30 partes de AcOH-HCl conc. (80-20), calentando durante 30 min. Se diluyó con agua, se neutralizó con Na₂CO₃, se enfrió y filtró el sólido obtenido. El rendimiento es del 50%, p.f. 96.5° (alcohol).



También se obtiene por reducción de la benzanisofina (20), empleando Sn, CuSO₄.5H₂O, alcohol y HCl conc., 6 h a reflujo. Se dejó en reposo varias horas, dando placas incoloras con p.f. 96.5°. Las aguas madres se diluyeron con agua, se destiló la mayor parte del alcohol y se alcalinizó ligeramente con Na₂CO₃. El sólido se filtró, lavó con agua, secó y extrajo con alcohol caliente dando más producto, p.f. 95-6°. El rendimiento total fue de aproximadamente 47%.

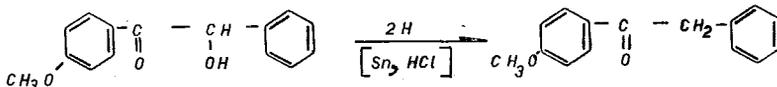


4-Metoxi-desoxibenzoína.- La 4-metoxi-desoxibenzoína (20), se obtuvo a partir del filtrado de la reacción anterior que al concentrarlo da un sólido con p.f. 55-60°. Al concentrar más el filtrado se obtiene un sólido con p.f. 52-61°. Se cristalizan ambos productos de ligroína-benceno y dan dos tipos de cristales: unos en forma de hojuelas y que son la mezcla de las dos cetonas y otros en forma de prismas gruesos con un centro común. Estos se separaron mecánicamente; después de dos recrystalizaciones de ligroína-benceno funden a 77°.

La 4-metoxi-desoxibenzoína (20), se preparó también mediante una reacción de Grignard, a partir de cloruro de bencil magnesio y p-metoxibenzamida. La cetona obtenida funde a 77° (ligroína).

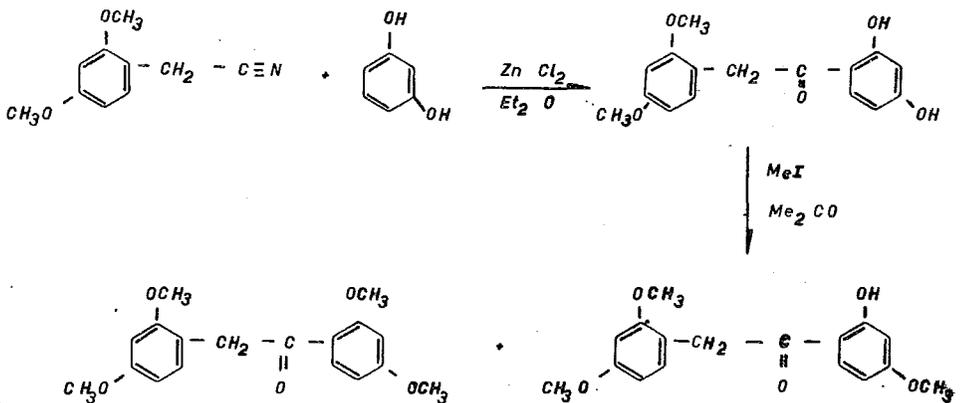


También se obtuvo la 4-metoxi-desoxibenzoína por reducción de la benzoína correspondiente (20'), el rendimiento es de 8%.

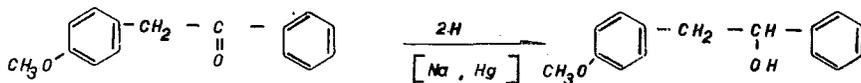


2,2',4,4'-Tetrametoxi-desoxibenzoína.- Esta desoxibenzoína fue obtenida por Sugimoto e Iwadare (21), a partir del 2,4-dimetoxi-

fenil-acetonitrilo, resorcinol, $ZnCl_2$ y éter seco, mediante la reacción de Hoesch, dando la 2,4-dihidroxi-2',4'-dimetoxi-desoxibenzoína. Esta se calentó a reflujo con yoduro de metilo en acetona, dando en un 51% (12,7 g) la 2-hidroxi-2',4,4'-trimetoxi-desoxibenzoína p.f. 109-113° y 0.9 g de la tetrametoxi-desoxibenzoína, p.f. 73.5-74°.

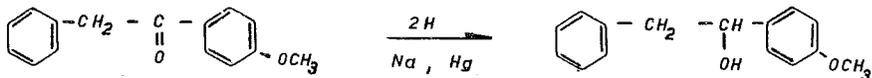


p-Metoxibencil-fenil-carbinol.- Se obtuvo (20), por reducción de la cetona correspondiente, disuelta en alcohol, con amalgama de sodio en atmósfera de gas de hulla. El producto se obtuvo con un 81% de rendimiento y p.f. 56-59° (ligrofina); más puro funde a 62°.



Bencil-p-metoxifenil-carbinol.- Se obtiene por reducción de la bencil-p-metoxifenil-cetona, con amalgama de sodio (20). El ren-

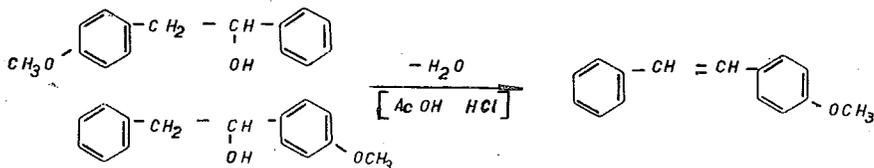
dimiento fue de 80-85% y, recristalizado de ligrofina, funde a 58°.



También se obtiene el bencil-p-metoxifenil-carbinol por reacción del cloruro de bencil-magnesio con anisaldehído. La sustancia así preparada es idéntica a la obtenida por el método anterior.

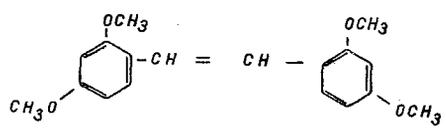
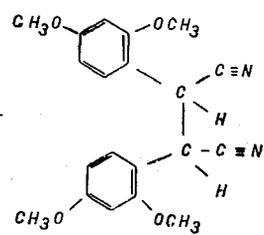
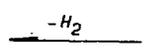
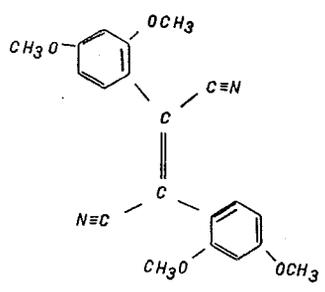
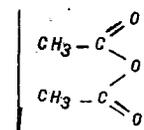
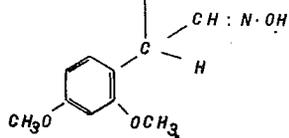
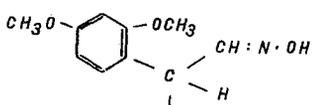
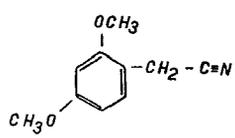
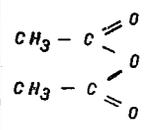
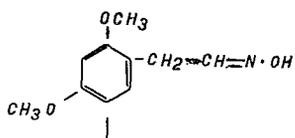
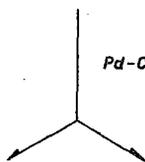
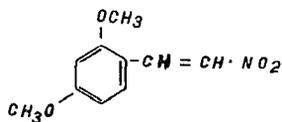


p-Metoxi-estilbeno.- Se obtuvo (20), con un rendimiento del 80-85% por calentamiento ya sea del p-metoxibencil-fenil-carbinol ó del bencil-p-metoxifenil-carbinol, con una mezcla de AcOH-HCl (80-20). Se recristalizó de alcohol, fundiendo a 135°.



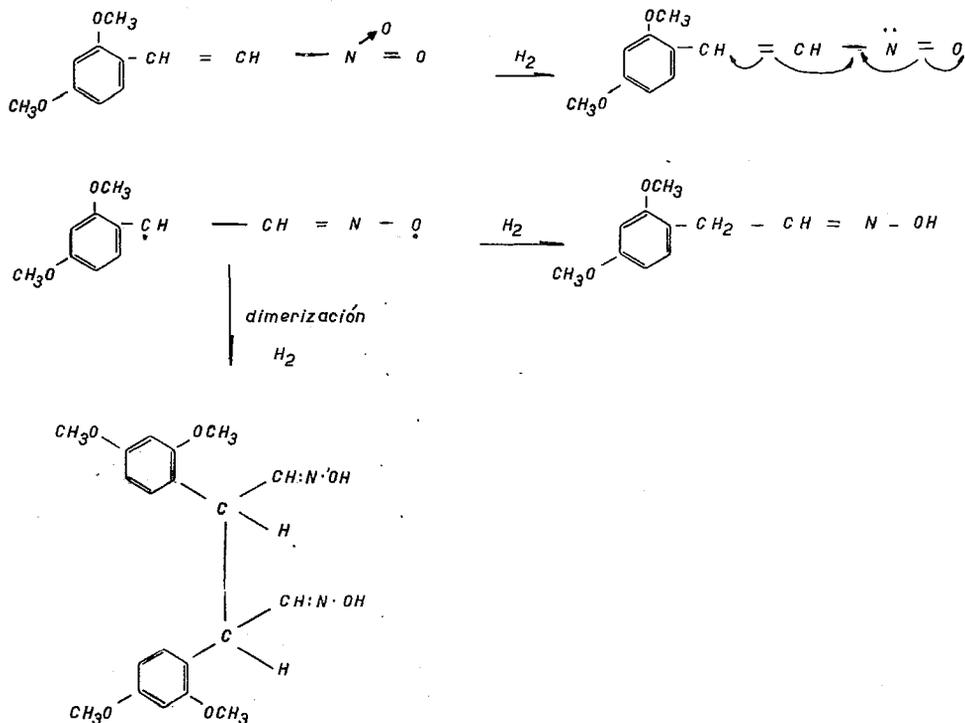
2,2',4,4'-Tetrametoxi-estilbeno.- La reducción catalítica del 2,4-dimetoxi-β-nitroestireno, sobre Pd-C da principalmente la oxima del 2,4-dimetoxi-fenilacetaldehído. Otro de los productos es la dioxima del meso-α,α'-bis(2,4-dimetoxifenil)succinaldehído.

Cuando el producto crudo de la hidrogenación reacciona con anhídrido acético, se obtiene principalmente el cianuro de 2,4-dimetoxi-bencilo, pero también se forman el α,α'(2,4-dimetoxifenil) fumarodinitrilo y el trans-2,2',4,4'-tetrametoxi-estilbeno (22).



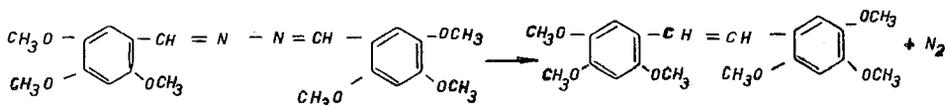
Mecanismo:

-20-



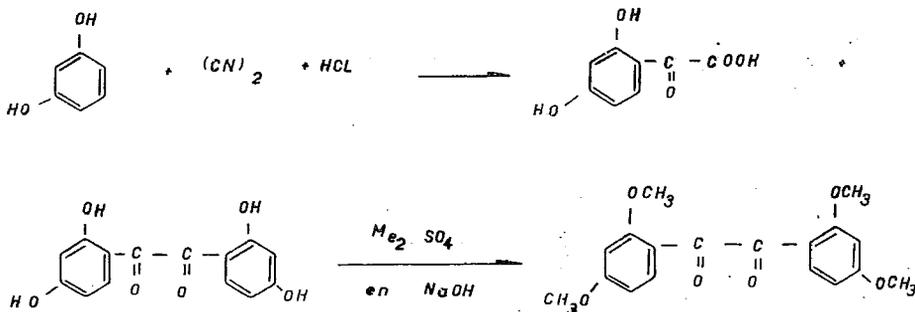
El 2,2',4,4'-tetrametoxi-estilbeno, se separa por cromatografía en alumina neutra, se obtiene en forma sólida (cerca del 1,5 a partir del nitroestireno). El tetrametoxi-estilbeno exhibe una fluorescencia a la luz ultravioleta. P.f. 144-5° (benceno).

2,2',4,4',5,5'-Hexametoxi-estilbeno.- El 2,2',4,4',5,5'-hexametoxi-estilbeno fue obtenido por Buu-Hoï y Saint-Ruf (23), a partir de la aldazina del 2,4,5-trimetoxi-benzaldehído, por descomposición térmica. El rendimiento es del 70%, cristalizando en forma de aguas incoloras, con p.f. 175°.

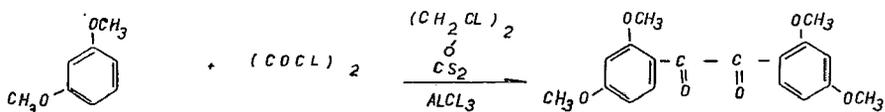


2,2',4,4'-Tetrametoxi-bencilo.- Karrer y Ferla (24) al pasar $(CN)_2$ y HCl gases, simultáneamente, en resorcinol seco y Et_2O absoluto y frío, obtienen ácido resorcilglioéflico y 2,2',4,4'-tetrahidroxi-bencilo, como productos principales.

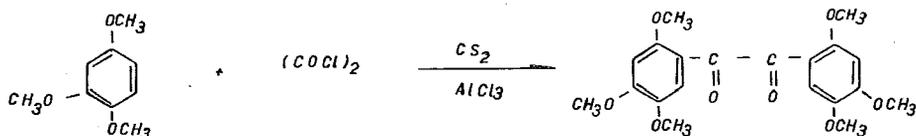
El 2,2',4,4'-tetrahidroxi-bencilo se convirtió en el correspondiente compuesto tetrametoxi por acción del sulfato de metilo en NaOH. Se obtuvo en forma de prismas incoloros con p.f. $125-6^{\circ}$.



Este tetrametoxi-bencilo también lo obtuvieron Nomura (25) y Van Allan (26), por condensación entre el m-dimetoxi-benceno y el cloruro de oxalilo, empleando como disolventes cloruro de etileno ó CS_2 , en presencia de $AlCl_3$, con agitación durante 1 h y una temperatura inferior a los 15° , seguida del aumento de temperatura a 60° y dejar la reacción así por 0.5 h, se obtiene una pequeña cantidad de m-dimetoxi-benceno que no reaccionó y una fracción que destila a $240-60^{\circ}$ (1 mm). Esta se recristalizó de etanol dando el 2,2',4,4'-tetrametoxi-bencilo con p.f. $129-30^{\circ}$.

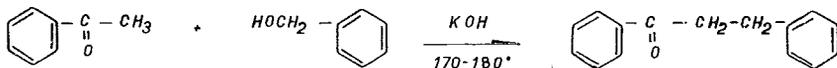


2,2',4,4',5,5'-Hexametoxi-bencilo.- Este hexametoxi-bencilo fue preparado por Oskolás (27) a partir del 1,2,4-(OCH₃)-C₆H₃ y (COCl)₂ en soluciones de CS₂, con AlCl₃ en polvo. Se destiló el disolvente residual y se obtuvo el bencilo de color amarillo claro, con p.f. 232^o.

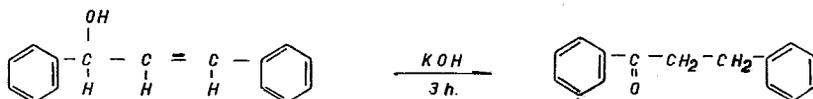


1,3-Difenil-propan-1-ona.- También se le puede llamar bencil-acetofenona, hidrochalcona y β-fenil-propiofenona.

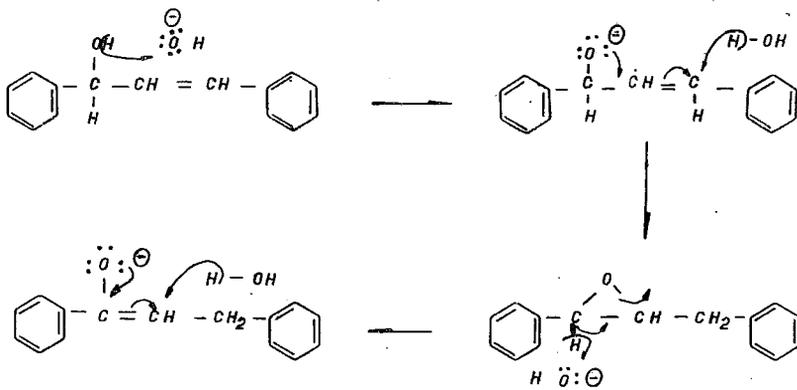
Para obtener la bencil-acetofenona, Miyano y Sako (28), hicieron reaccionar la acetofenona con alcohol bencilico, en presencia de KOH, a una temperatura óptima de 170-180^o; cuando han destilado aproximadamente 4 ml de agua, se filtró en caliente. El filtrado se fraccionó, destilando la bencil-acetofenona a 165-6^o (4.5 mm). El rendimiento fue de 70.4% (en base a la acetofenona) y p.f. 70.5-71^o (prismas incoloros).



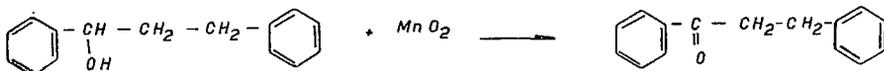
Este compuesto también se obtiene a partir del chalcol (1,3-difenil-prop-2-en-1-ol), al calentarlo a reflujo con KOH alcohólica (20% p/v KOH en EtOH al 60%). El tiempo de reacción fue de 3 h, se aciduló con HCl dil. y se extrajo con éter dando la hidrochalcona (1,3-difenil-propan-1-ona). El rendimiento en éste caso fue del 80% y el p.f. 70.5-71.5° (29).



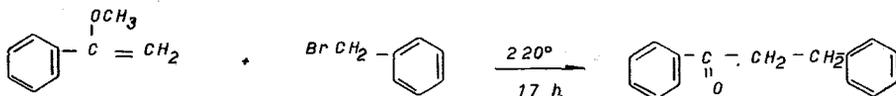
Mecanismo:



La oxidación de alcoholes aromáticos (30) con dióxido de manganeso (1:1) (31), a temperatura ambiente por 20 días (método A) ó por calentamiento a reflujo 1 h (método B), utilizando como disolvente benceno da como resultado el compuesto carbonílico correspondiente. Al emplear el 1,3-difenilpropanol-1 se obtuvo la cetona correspondiente (el rendimiento fue de 50%).

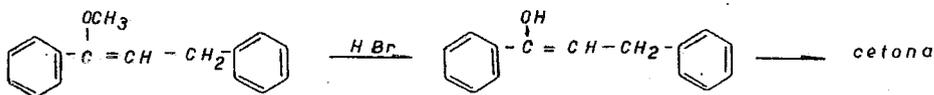


Otro método que se usó para la obtención de la β -fenil-propiofenona es el descrito por Mortenson y Spielman (32). Ellos hicieron la condensación entre el α -metoxi-estireno y el bromuro de bencilo, la reacción se llevó a cabo en tubos pyrex calentados en un horno eléctrico a presión. El tiempo de reacción fue de 17 h y la temperatura de 220°. Se hizo la destilación al vacío del bromuro de bencilo que no reaccionó y de la propiofenona formada en la transposición normal. La fracción que destiló a 150° (1 mm), se colectó y al solidificar dió la β -fenil-propiofenona en un 51%. El rendimiento del 51% se obtiene cuando se pone exceso de bromuro de bencilo (8 veces), pero cuando las cantidades son equimoleculares el rendimiento es sólo del 35%.

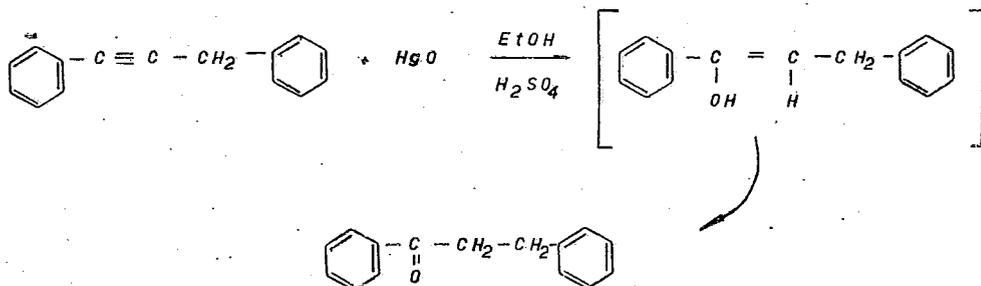


Mecanismo:

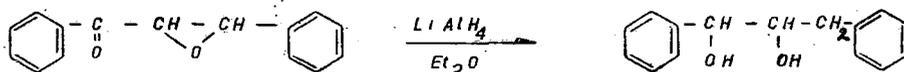




Quando se hace reaccionar el óxido de mercurio con bencil-fenil-acetileno, en alcohol etílico de 95% y H_2SO_4 (33) se produjo la bencil-acetofenona en un 50%. Funde a $72-3^\circ$.



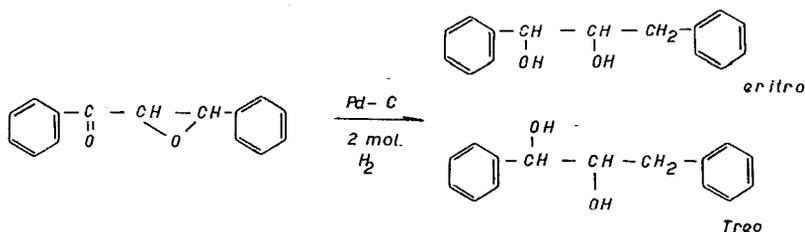
1,3-Difenil-1,2-propan-diol.— La reducción del óxido de bencil-acetofenona con LiAlH_4 en éter (la reducción es rápida a la temperatura de ebullición del éter), dió el 1,3-difenil-1,2-propanediol con un rendimiento del 79% (34).



Este diol se obtuvo también por hidrogenación catalítica del óxido de bencil-acetofenona.

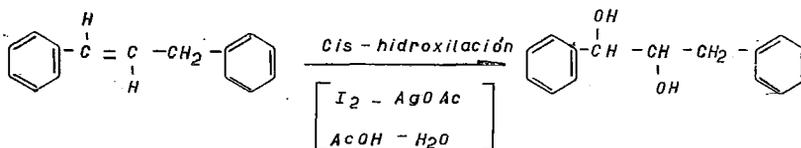
Mitsui y colaboradores (35), llevaron a cabo la hidrogenación sobre Pd-C con 2 mol de H_2 , obteniendo un 59% de eritro-1,3-difenil-1,2-propan-diol, que funde a 85° y un 7% de treo-1,3-difenil-1,2-

propan-diol, p.f. 70°.



Sohma y Mitsui (36) también utilizaron la hidrogenación catalítica del óxido de benzal-acetofenona, sobre Pd-C, obteniendo el eritro-1,3-difenil-1,2-propan-diol en un 62% siendo el p.f. 82°.

Bonner y Raunio (37) prepararon el threo-1,3-difenil-1,2-propan-diol a partir del trans-1,3-difenil-propeno (38), por una cis-hidroxilación, el producto obtenido funde a 62° y el rendimiento es de 80%.

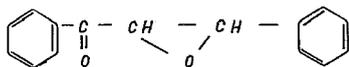


Akiko y Sekio (39), efectuaron varios experimentos para la obtención del 1,3-difenil-1,2-propan-diol, a partir del óxido de benzal-acetofenona por hidrogenación catalítica.

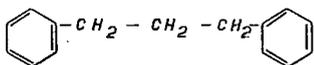
En el siguiente cuadro se concentraron los datos obtenidos en éstos experimentos:

Experimento	Substancia mg.	Catalizador mg.	NaOH mg.	Producto de reducción y rendimiento en %.						
				I	II	III	e-IV	t-IV	V	
1	450	Pd-C-B	0.2	--	2	2	5	62	25	4
2	450	Pd-C-B	0.4	40	4	2	3	77	13	1
3	450	Ni-Raney	1.0	--	7	t	39	21	7	26
4	450	Ni-Raney	1.0	80	t	t	36	27	17	20
5	450	Ni-Raney	1.0	400	t	t	8	80	10	2
6	450	PtO ₂	0.05	--	t	t	27	32	10	31
7	450	PtO ₂	0.05	5	t	t	4	91	4	1

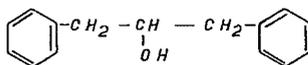
El disolvente que se utilizó fue, etanol al 99%, 30 ml.



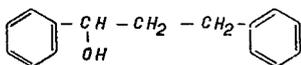
óxido de benzal-acetofenona.



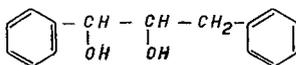
I



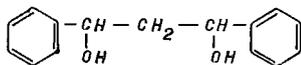
II



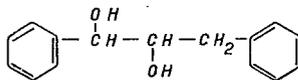
III



IV eritro



V



IV Treo

Bibliografía.

1. Brass, K., Willig, E. y Hanssen, R., Chem. Ber., 63, 2613 (1930).
2. Asahina, Y. y Terasaka, M., J. Pharm. Soc. Japan, 494, 219 (1923).
Asahina, Y. e Ishidate, M., J. Pharm. Soc. Japan, 521, 624 (1925).
3. Tiffeneau, M. y Lévy, J., Bull. Soc. Chim. France, [4], 49, 725 (1931).
4. Kinney, C. R., J. Am. Chem. Soc., 51, 1592 (1929).
5. Buck, J. S. e Ide, W. S., J. Am. Chem. Soc., 53, 2350 (1931).
6. Barnes, R. P. y Tulane, V. J., J. Am. Chem. Soc., 63, 867 (1941).
7. Luis, E. M., J. Chem. Soc., 1932, 2547.
8. Julian, P. L. y Passler, W., J. Am. Chem. Soc., 54, 4756 (1932).
9. Curtin, D. Y. y Bradley, A., J. Am. Chem. Soc., 76, 5777 (1954).
10. McKenzie, M., Luis, E. M., Tiffeneau, M. y Weill, P., Bull. Soc. Chim. France, [4] , 45, 414 (1929).
11. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 56, 682, (1934).
12. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 55, 3048 (1933).
13. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 53, 3117 (1931).
14. Riley, H. A. y Gray, A. R., Org. Syn., XV, 67 (1935).
15. Arnold, R. T. y Fuson, R. C., J. Am. Chem. Soc., 58, 1295 (1936).
16. Badcock, G. G., Cavill, G. W. K. , Robertson, A. y Whalley, W. B., J. Chem. Soc., 1950, 2961.
17. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 55, 3874 (1933).
18. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 55, 703 (1933).
19. Jenkins, S. S. y Richardson, E. M., J. Am. Chem. Soc., 55, 1618 (1933).
20. Jenkins, S. S., J. Am. Chem. Soc., 54, 1155 (1932).

21. Suginome, H. e Iwadare, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 39(7), 1535 (1966).
22. Burns, W. D. P., Cocker, W., McMurry, T. B. H. y Staniland, P. A., J. Chem. Soc., C., 1967 (16), 1554.
23. Buu-Hoi, N. P. y Saint-Ruf, G., Bull. Soc. Chim. France, 1967 (3), 955.
24. Karrer, P. y Ferla, J., Helv. Chim. Acta, 4, 203 (1921).
25. Nomura, Y., Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1109 (1956).
26. Van Allan, J. A., J. Org. Chem., 23, 1679 (1958).
27. Oskolás, M. K., Acta Chem. Mineral. Phys., (Szeged, Hungría). 2, 182 (1932).
28. Miyano, S. y Sako, Y., Chem. Pharm. Bull., 13(11), 1372 (1965).
29. Davey, W. y Hearne, J. A., J. Chem. Soc., 1964 (Dec.) 4978.
30. Turner, D. L., J. Am. Chem. Soc., 76, 5175 (1954).
31. Attenburrow, J., Cameron, A. F. B., Chapman, J. H., Evans, R. M., Hems, B. A., Jansen, A. B. A. y Walker, T., J. Chem. Soc., 1952, 1094.
32. Mortenson, C. W. y Spielman, M. A., J. Am. Chem. Soc., 62, 1609 (1940).
33. Johnson, J. R., Jacobs, T. L. y Schwartz, A. M., J. Am. Chem. Soc., 60, 1885 (1938).
34. Trevo, L. W. y Brown, W. G., J. Am. Chem. Soc., 71, 1675 (1949).
35. Mitsui, S., Senda, Y., Shimodaira, T. y Ichikawa, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 38(1), 1897 (1965).
36. Sohma, A. y Mitsui, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 42(5), 1451 (1969).
37. Bonner, W. A. y Raunio, E. K., J. Org. Chem., 31, 291 (1966).
38. Raunio, E. K. y Bonner, W. A., J. Org. Chem., 31, 397 (1966).
39. Akiko, S. y Sekio, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 43(2), 448 (1970).