

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

HIDROGENOLISIS CON NIQUEL RAINEY
DE ALGUNOS COMPUESTOS SULFURADOS.

TESIS

Que presenta para su examen
profesional de Químico

Miguel Romero Sánchez.

MEXICO

1950

2432



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

HIDROGENOLISIS CON NIQUEL RANEY
DE ALGUNOS COMPUESTOS SULFURADOS.

TESIS

Que presenta para su examen
profesional de Químico

Miguel Romero Sánchez.

M E X I C O

1950

A MI MADRE Y A MIS HERMANOS.

ESTA TESIS FUE HECHA EN EL

INSTITUTO DE QUIMICA

BAJO LA DIRECCION DEL

DR. JESUS ROMO A.

INDICE

INTRODUCCION	1
DESCRIPCION DE LOS METODOS.....	3
A.- Métodos para la síntesis de mercaptales y - mercaptoles.....	3
B.- Métodos para la síntesis de tioésteres.....	6
C.- Diferentes tipos de níquel Raney.....	7
D.- Métodos de hidrogenolisis.....	8
DISCUSION DEL TRABAJO DESARROLLADO	
A.- Vainillina.....	12
B.- Fluorenones.....	13
C.- Benzoina.....	16
D.- Acido Cinámico.....	26
E.- Acido difenilacético.....	28
F.- β -Metil-umbeliferona.....	30
G.- Antipirina.....	31
H.- 4,4'-Diacetil-benzofenona.....	32
J.- Clorhidrato de dimetilaminometil- acetofenona.....	32
PARTE EXPERIMENTAL.....	33
BIBLIOGRAFIA.....	54
Notas.....	57

INTRODUCCION.

En el año de 1938, Bougault, Cattelain y Chabrier (1) - encontraron por primera vez la propiedad que tiene el níquel Raney de eliminar el azufre combinado en los compuestos orgánicos. En 1943, Mozingo y sus colaboradores (1) lo usaron en la hidrogenolisis de sulfuros, disulfuros, sulfóxidos y sulfonas, empleando como disolvente alcohol etílico diluido. Más tarde Wolfrom y Karabinos (2) lo utilizaron con el fin más específico de reducir grupos carbonílicos a metilenos. - Por ejemplo, la obtención de desoxiazúcares mediante la formación intermedia de mercaptales y mercaptoles (compuestos ~~sulfurados obtenidos de la reacción de los grupos carbonilos con mercaptanos~~) y la hidrogenolisis posterior con níquel Raney.

En 1946, Berstein y Dorfman (3) introdujeron este método de reducción al campo de los esteroides y así lograron, -- por ejemplo, la reducción de la colestano-3 a colestano, - desulfurando el compuesto intermedio colestano-3-dietiltio acetal.

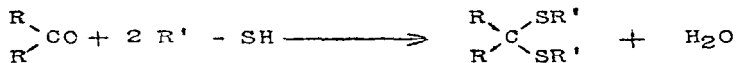
Ultimamente han sido varios los autores que han usado - este método en el campo de los esteroides, haciendo algunas - modificaciones tanto en lo que se refiere a la formación del tioacetal intermedio, como en la técnica de efectuar la hidrogenolisis. Otros investigadores lo han aplicado con el - fin de reducir ácidos carboxílicos a aldehidos y alcoholes, mediante condiciones que más adelante se especificarán.

En el presente trabajo se ha estudiado la hidrogenolisis de los derivados sulfurados de las siguientes sustancias: -- vainillina, fluorenona, benzoina, ácido cinámico y ácido difenilacético.

DESCRIPCION DE LOS METODOS.

A.- Métodos para la síntesis de mercaptales y mercaptolles.

Los métodos para la formación de mercaptales y mercaptolles varían según la naturaleza de los grupos carbonílicos, y en cada caso se han encontrado las condiciones mediante las cuales se obtienen mejores resultados. Están basados en la siguiente reacción:



En su formación se utilizan generalmente catalizadores ácidos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y clorhidrato de piridina y agentes deshidratantes como cloruro de zinc -- fundido y sulfato de sodio anhidro. Se usa también ácido -- p-toluensulfónico, que además del carácter ácido tiene gran poder deshidratante.

Pueden citarse como típicos los siguientes métodos de preparación:

I.- Se disuelve el aldehído o cetona en ácido clorhídrico concentrado y se añade el mercaptano en ligero exceso. Cuando la reacción es violenta (4) es necesario enfriar con hielo. El producto sólido formado se filtra y se recristaliza para purificarlo. Cuando la reacción es más lenta (5), es necesario agitar la mezcla más de veinte horas, al cabo de las cuales es posible obtener el derivado sulfurado en forma sólida. El producto se vierte entonces sobre agua, se filtra

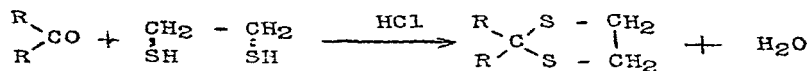
y se cristaliza.

Este método se usa algunas veces en azúcares, para formar mercaptales y mercaptoles con fines de caracterización.

II.- A una mezcla de aldehído o cetona, sulfato de sodio y cloruro de zinc anhidro, se agrega la cantidad teórica del mercaptano y además un ligero exceso. En un recipiente bien tapado se deja la mezcla en reposo el tiempo necesario a temperatura ambiente o enfriando con hielo según la velocidad de la reacción (3,6,7). Algunas veces se usa dioxano anhidro como disolvente (8).

~~Terminada la reacción se vierte en agua helada saturada de bicarbonato de sodio y se filtra o se extrae con el disolvente adecuado.~~

III.- De acuerdo con el método propuesto por Hauptman (7), al aldehído o cetona se le agrega en exceso ditioglicol (en lugar de mercaptanos monovalentes) y se pasa una corriente de ácido clorhídrico seco; en este caso se forman mercaptoles cíclicos. El tiempo que dura la reacción es variable, dependiendo de la naturaleza de los grupos carbonilos.

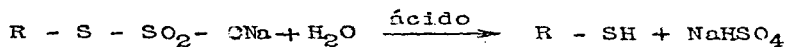


Esta reacción se efectúa a baja temperatura, enfriando con hielo. Una vez que se ha terminado de pasar el ácido clorhídrico, se elimina éste en un desecador con hidróxido de sodio. La masa que se forma se filtra y se lava con éter de petróleo para disolver el mercaptano residual. El produc-

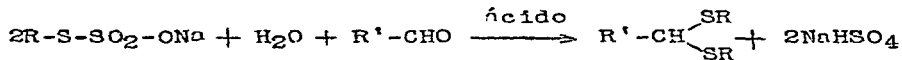
to se cristaliza.

IV.- En este método (9), el aldehído o cetona se disuelve en benzol y se añade el mercaptano en exceso y una pequeña cantidad de ácido p-toluensulfónico como catalizador. La mezcla se refluja el tiempo necesario, que es variable para cada compuesto, destilando cada dos horas unos veinte centímetros cúbicos de la solución, para arrastrar el agua formada en -- reacción. Al final se diluye con benzol, se lava con solución de carbonato de sodio y después con agua, se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se evapora a sequedad. El producto se -- cristaliza.

V.- Westlake y Dougherty (10) prepararon varios mercaptanos usando las sales "Bunte" (ésteres del ácido tiosulfúrico), aprovechando la propiedad que tienen de formar mercaptanos al ser disociadas con ácidos:



Estos investigadores reportan que obtuvieron mejores rendimientos que cuando usaban directamente los mercaptanos, tal vez porque la reacción se produce directamente sin previa hidrólisis:

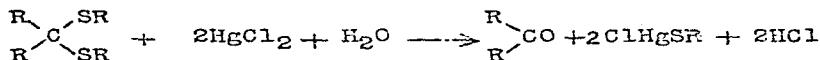
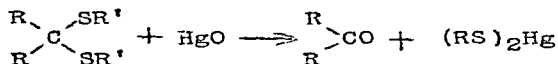


Las sales "Bunte" se preparan reflujiendo una solución -- de tiosulfato de sodio con el correspondiente cloruro de alquilo disuelto en alcohol etílico, hasta que la mezcla sea --

homogénea y después se destila el alcohol. A la sal Bunte formada se agrega la cantidad teórica del aldehído y unos -- cuantos centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado. Se refluja la mezcla de ocho a diez horas, se extrae con éter, se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se evapora a sequedad. El residuo se cristaliza.

Propiedades de los mercaptales y mercaptales.

La propiedad más característica de estos compuestos es la que tienen de perder los radicales RS- y regenerar los -- grupos cetónicos cuando sus soluciones acuosas son refluja-- das con óxido mercúrico o cloruro mercúrico. Las reacciones-- que se efectúan son las siguientes:



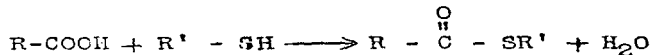
Esta propiedad diferencia a los mercaptales y mercaptales de los tioéteres y tioésteres, pues éstos no pierden el grupo RS- cuando son refluja-- dos en las mismas condiciones con óxido mercúrico o cloruro mercúrico.

B.- Métodos para la síntesis de tioésteres.

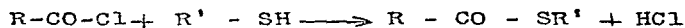
Los principales métodos (11) para preparar los tioésteres (que en el presente trabajo son el paso intermedio en la reducción de un ácido a aldehído o alcohol por hidrogenólisis), son semejantes a los métodos de esterificación con al-

coholes. Estos métodos son:

I.- Esterificación directa del ácido con el mercaptano -
(12).

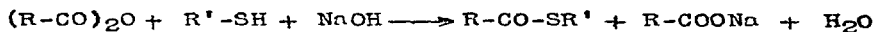


II.- El método más común es el tratamiento del cloruro de ácido con el mercaptano deseado. Algunas veces se hace esta -- reacción en solución de hidróxido de sodio y otras en condicio nes anhidras con piridina.



III.- Hay otros métodos de aplicación más reducida, por ejemplo:

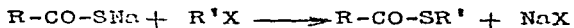
a).- Usando el anhídrido del ácido y el mercaptano:



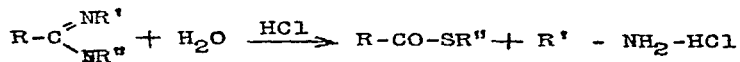
b).- Haciendo reaccionar los cloruros de ácido y el mer capturo correspondiente:



c) Por alquilación de las sales de tio-ácidos:



d).- Hidrolizando imino-tioésteres:



e).- Por reacción de mercapturos con ésteres:



C.- Diferentes tipos de níquel Rancy.

La preparación del níquel Rancy consiste en tratar una -

aleación de níquel-aluminio con solución de hidróxido de sodio. El aluminio reacciona con desprendimiento de hidrógeno formando un aluminato. Parte del hidrógeno que se desprende es absorbido por el níquel que queda finamente dividido. La suspensión se lava con agua destilada hasta reacción neutra y se guarda bajo un líquido apropiado.

La mayor o menor cantidad de hidrógeno absorbido por el níquel depende de la temperatura a la cual se efectuó la reacción. En esta propiedad se diferencian los tipos de níquel Raney que se han preparado. Para distinguirlos con precisión se les ha designado con una letra y un número; el W-1 que fué el primero, - ~~lo prepararon Covert y Adkins (13); el W-2 es una modificación hecha por Mazingo (14); el W-3 es muy semejante al W-4 que fué preparado por Pavlic (15) mediante corta digestión a 50°.~~

Para determinar la actividad se han hecho pruebas de hidrogenación (16) con los diferentes tipos de níquel Raney y parece ser que el preparado por Pavlic es el más activo. Los resultados están de acuerdo con experiencias hechas por Mazingo (1), - quien relaciona la actividad con la cantidad de hidrógeno contenido en el níquel Raney. Por ejemplo, 4 g. de un níquel que fué preparado a 80° desprende de 160 a 170 ml. de hidrógeno cuando es calentado a 220° en ftalato de butilo. En cambio, el níquel Pavlic, en las mismas condiciones, desprende 470 ml. de hidrógeno.

D.- Métodos de hidrogenólisis.

Los métodos generales que pueden usarse en las hidrogenólisis son los mismos que se utilizan en los procesos de hidrogena

ción. Pueden citarse los siguientes (17):

I.- Se hace pasar una mezcla de hidrógeno y de vapores -- del compuesto orgánico a través de un tubo que contiene el catalizador calentado a una temperatura que varía entre 20 y -- 400°. Este método se usa solamente para sustancias volátiles y tiene poca aplicación debido a que es difícil de controlar.

II.- El hidrógeno se hace burbujear en el compuesto disuelto en un disolvente adecuado que contiene el catalizador en suspensión. La reacción se efectúa a presión atmosférica y a una temperatura que varía entre 20° y la del punto de ebullición -- del disolvente. Este método tiene el inconveniente de que se -- pierde mucho hidrógeno y tampoco se puede controlar.

III.- Se disuelve la sustancia en un disolvente apropiado y se agrega el catalizador que se mantiene en suspensión por medio de un agitador. El hidrógeno se hace llegar de un recipiente graduado en el que se puede medir la cantidad de hidrógeno absorbido durante la operación. Este método es ventajoso porque se puede controlar con exactitud la cantidad de hidrógeno absorbido en la reacción.

IV.- Frecuentemente se requiere efectuar la reacción a -- presiones y temperaturas elevadas (de 50 a 300 atmósferas y de 20 a 400°). Entonces se usan bombas de acero especiales equipadas con los aparatos de medición y control apropiados.

V.- El método usado generalmente para la hidrogenolisis -- de compuestos sulfurados consiste en reflujar una solución de la sustancia con el catalizador en suspensión, que en este caso es el níquel Raney.

La cantidad de níquel Raney, la clase de disolventes y el tiempo de reflujo, son condiciones que se ajustan a cada caso, según el punto hasta donde se quiera hacer actuar la propiedad hidrogenolítica y reductora del catalizador. El tiempo que debe durar el reflujo es variable y oscila entre dos y diez horas generalmente.

En cuanto a la cantidad de níquel Raney que debe usarse, varía entre cinco y quince gramos por cada gramo de producto sulfurado, teniendo en cuenta el tipo de níquel que se use.

Los disolventes más usados son el alcohol etílico de 95 % o diluido a 75 %, el dioxano y el agua. En el caso especial de los lípidos, ~~Spera, McIntosh y Levin (18)~~ encontraron que se pueden reducir a aldehidos cuando se usa níquel Raney desactivado parcialmente. Esta desactivación se logra refluando el catalizador en acetona durante cierto tiempo. La hidrogenolisis se lleva a cabo en el mismo disolvente. En cambio, cuando usaron catalizador sin desactivar y alcohol como disolvente, la reducción llegó hasta el alcohol.

DISCUSION DEL TRABAJO DESARROLLADO.

Como se expuso en un principio, el objeto de este trabajo fué estudiar la hidrogenolisis de algunos compuestos sulfurados - mediante la acción del níquel Raney.

Los compuestos sulfurados fueron los mercaptales, mercaptoles, tioésteres y tioéteres obtenidos a partir de las siguientes substancias:

A.- Vainillina.

B.- Fluorenona.

C.- Benzoína.

D.- Acido cinámico.

E.- Acido difenilacético.

Se intentó además la preparación, por el método número 4 descrito en el capítulo anterior, de los mercaptales de:

F.- β -Metil-umbeliferona.

G.- Antipirina.

H.- 4,4' -Diacetil-benzofenona.

J.- Clorhidrato de dimetilaminometilenacetofenona.

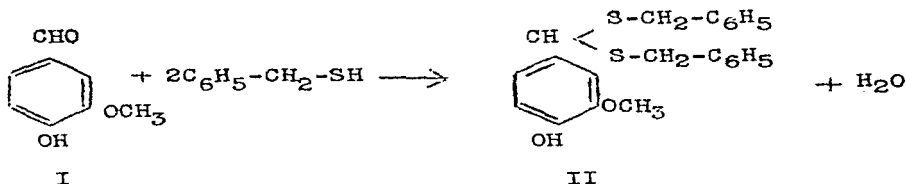
Obteniéndose resultados negativos.

Para preparar los derivados sulfurados de estas substancias se usó bencil mercaptano, debido a que es uno de los más activos y a que es fácil de manejar por ser poco volátil.

Para producir la hidrogenolisis de estos compuestos sulfurados se utilizó níquel Raney W-2 preparado de acuerdo con las indicaciones de Mozingo (14).

A.- Vainillina.

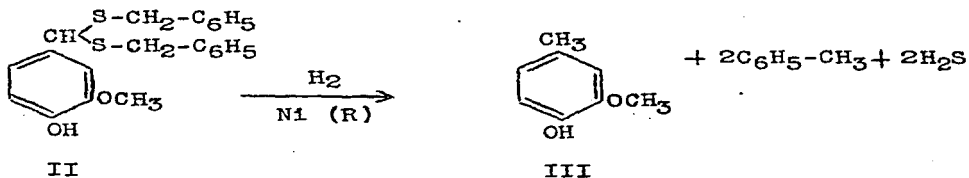
La vainillina (I) reacciona con dos moléculas de bencil - mercaptano para dar el correspondiente mercaptal (II).



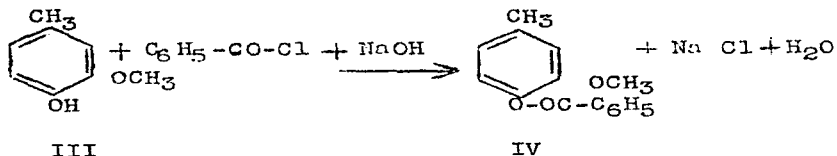
Esta reacción dió buen rendimiento debido a que el grupo aldehídico de la vainillina es muy activo y por consiguiente reacciona fácilmente con el bencil mercaptano para dar el mercaptal.

La fórmula del compuesto (II), que no se encuentra descrita en la literatura, se comprobó por medio de su análisis de azufre (encontrado: S, 16.74; calculado: S, 16.76%). Para mayor comprobación se trató de regenerar la vainillina por hidrólisis con cloruro mercúrico, pero no fué posible aislarla debido a que se polimerizó durante la reacción.

Tratando el compuesto (II) con níquel Raney, se obtuvo m-metoxi-p-hidroxi-tolueno (III), llamado también creosol, según la siguiente reacción:



El creosol se caracterizó preparando el benzoato (IV) por el método de Schotten-Baumann:

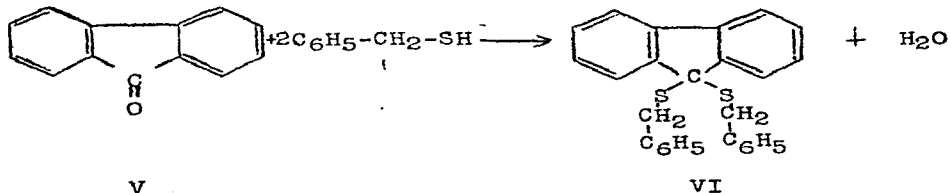


y el picrato. Los puntos de fusión de ambos derivados concuerdan con los citados en la literatura (43, 42).

B.- Fluorenona.

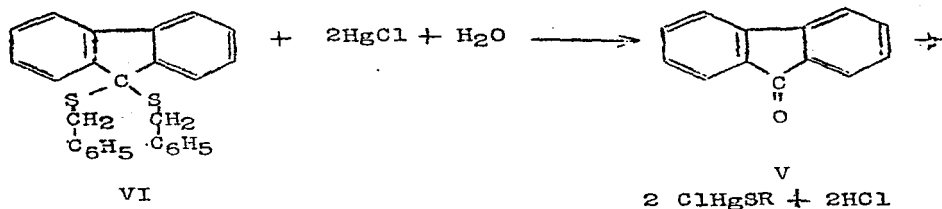
a).- Reacción con bencil mercaptano.

El carbonilo de la fluorenona (V) reacciona fácilmente con el bencil mercaptano para dar el dibencilmercaptol (VI):

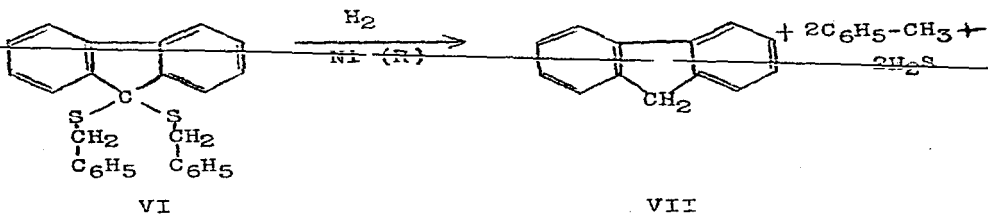


El compuesto (VI) es una sustancia sólida cristalina, a la cual se le hizo un análisis cuantitativo de azufre. El resultado de este análisis está de acuerdo con la proporción de azufre requerida por la fórmula (VI). El punto de fusión corresponde además con el reportado en la literatura (29).

Este mercaptol se sometió a la hidrólisis con cloruro mercuríco, habiéndose obtenido como producto la fluorenona inicial, según la siguiente reacción:



Como producto de la hidrogenólisis del dibencilmercaptol de la fluorenona (VI), se obtuvo el fluoreno (VII):

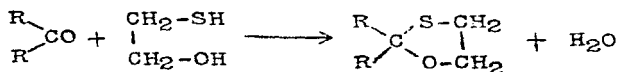


Se comprobó que la substancia cristalina obtenida de la hidrogenólisis era fluoreno por los siguientes hechos: (a) la reacción cualitativa de S. fué negativa, (b) el punto de fusión (110-112°) corresponde al citado en la literatura y (c) - en mezcla con una muestra de fluoreno puro, no dió depresión en su punto de fusión.

b).- Reacción con tioetilen glicol.

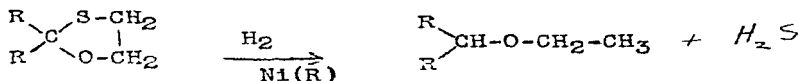
Se estudió la reacción de la fluorenona con el tioetilen glicol ya que este mercaptano podría dar compuestos interesantes. Por tener dos grupos activos (el -SH y el -OH), el tioetilen glicol puede reaccionar con los grupos carbonilo para -

formar compuestos sulfurados cíclicos (VIII):



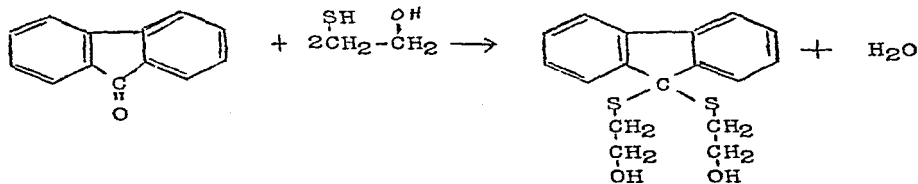
VIII

Hay la posibilidad de que estos compuestos al ser sometidos a la hidrogenólisis pierdan el azufre, abriéndose el anillo y dando como producto final un éter (IX):



IX

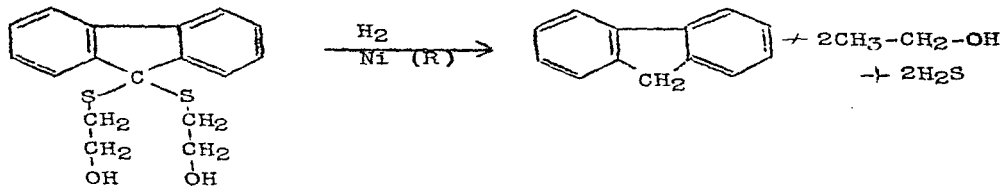
Dichos compuestos cíclicos han sido preparados ~~con otras~~ cetonas (9); sin embargo, en el caso de la fluorenona no se obtuvo ese resultado, en las condiciones en que se efectuó la reacción. Usando cantidades equimoleculares de fluorenona y de tiocetilen glicol, reaccionó solamente el grupo -SH del mercaptano para dar el di (hidroxi-etilen) mercaptol (X):



X

El mercaptol (X) se identificó determinando satisfactoriamente su contenido de azufre (calculado: S, 20.13; encontrado: S, 20.22%). También se hidrolizó con cloruro mercúrico, recuperándose la fluorenona.

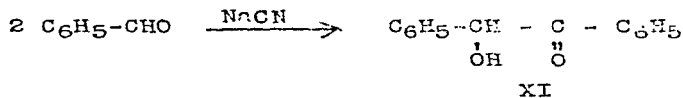
La hidrogenólisis de compuesto (X) dió fluoreno, que se caracterizó en la forma antes dicha.



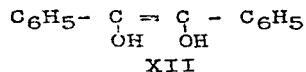
X

C.- Benzoina.

La benzoina (XI) pertenece al grupo de las α -hidroxicetonas. Se puede obtener por condensación dimolecular del benzal dehidro, en presencia de cianuro de sodio:

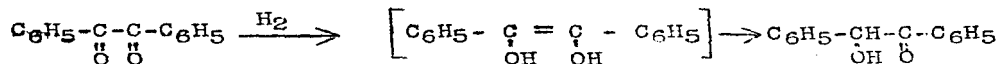


Teóricamente existe una forma tautómera de la benzoina que es el estilbendio/ (XII):



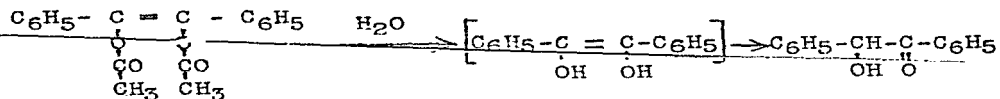
Como se ha demostrado que esta forma se encuentre libre en la benzoina, vale en ningún caso se ha podido aislar. Pero sí existe la evidencia de que en algunas reacciones esta forma inestable se tautomeriza para dar la benzoina en su forma cetónica. Por ejemplo, al reducir benzilo (XIII) con cloruro estannoso en alcohol, o con hidrosulfito de sodio en alcohol diluido, se obtiene como producto la benzoina. Thiele (19) ha demostrado que el paso intermedio en esta reducción

es el 1,2-estilbendiol, que se tautomeriza para formar la benzoina:



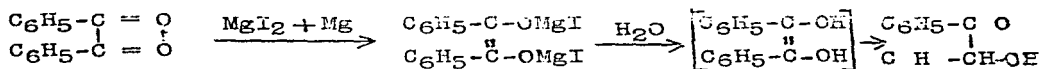
XIII

Con este objeto efectuó la reducción en presencia de anhídrido acético y un catalizador, para que el estilbendiol -- formado se acetilara. De esta manera aisló el diacetato del -- estilbendiol (XIV), que al ser hidrolizado produjo benzoina:



XIV

De un modo semejante Gomberg (20) redujo bencilo a benzoina, usando una mezcla de yoduro de magnesio y magnesio, como puede verse en la siguiente reacción:

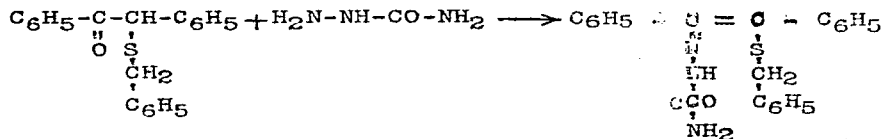


XV

De la hidrólisis del glicolato (XV) se obtiene como producto intermedio el estilbendiol, que por tautomerización se convierte en benzoina.

Es conocido también desde hace tiempo el color violeta -- que desarrolla una solución de benzoina cuando, en presencia de aire, se le añade una solución de álcali (21). En estas -- condiciones se forma bencilo como producto de oxidación, que

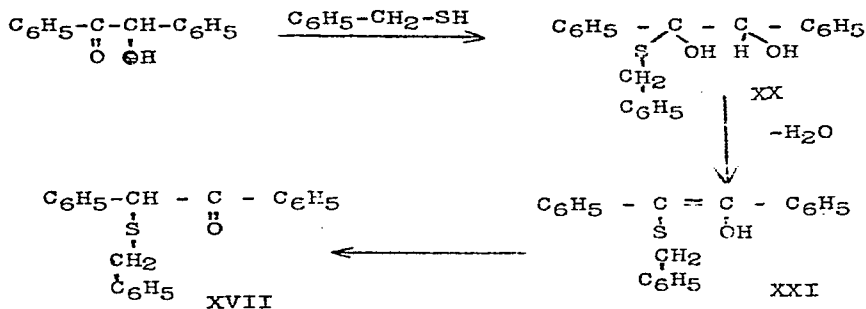
fre (calculado: S, 10.06; encontrado: S, 10.07%) y mediante la preparación de la semicarbazona (XIX), cuyo análisis de azufre está de acuerdo también con el valor calculado (calculado: S, 8.53; encontrado: S, 8.41%)



XVII

XIX

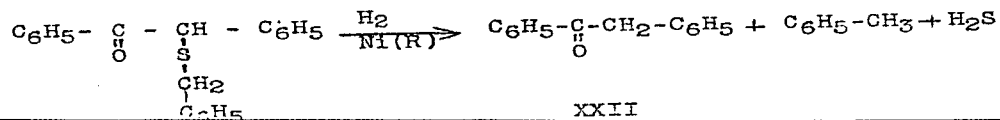
Se supone que el mecanismo de formación del compuesto (XVII) sea el siguiente:



Una molécula de bencil mercaptano se adiciona al grupo ceto para dar el hemimercaptol (XX). En este hemimercaptol se ha formado un oxhidrilo que es inestable debido a que está insertado en un carbón terciario. Por lo tanto, tiene tendencia a combinarse con el hidrógeno del carbón vecino para formar agua. Esto se favorece por las condiciones anhidras -

en que se efectúa la reacción, formándose entonces el compuesto (XXI) con una doble ligadura, que se tautomeriza dando el compuesto (XVII) que se obtuvo como producto final de la reacción.

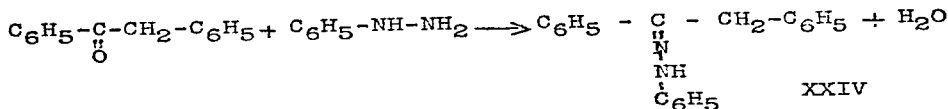
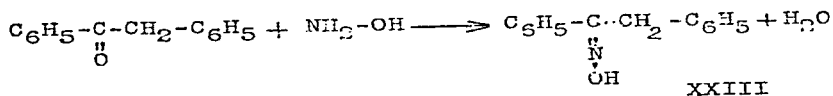
El derivado sulfurado (XVII) se sometió a una hidrogenólisis en acetona, con níquel Raney desactivado. Como producto de esta hidrogenólisis se obtuvo desoxibenzoina (XXII):



XVII

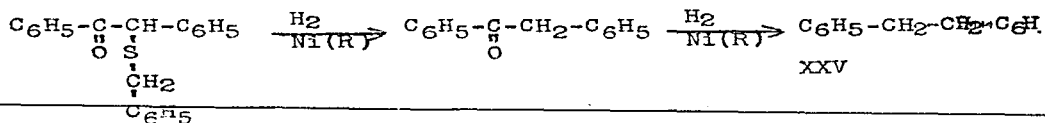
Debido a que las condiciones en que se efectuó esta hidrogenólisis son moderadas, el níquel Raney no tuvo acción sobre el resto de la molécula y solamente eliminó el azufre.

Para identificar la desoxibenzoina formada se prepararon dos derivados; la oxima (XXIII) y la fenilhidrazona (XXIV):

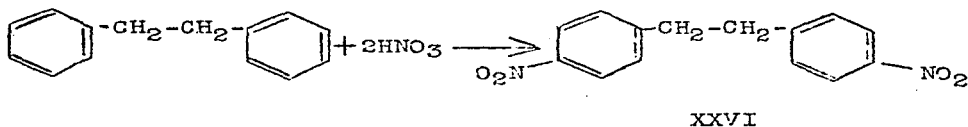


Los productos obtenidos en esta hidrogenólisis comprueban la fórmula que se asigna al compuesto (XVII).

El I-ceto-2-tiobencil-I, 2-difeniletano se sometió también a otra hidrogenólisis en alcohol, con níquel Raney sin desactivar. Se obtuvo como producto de la reacción I,2-difeniletano (XXV). la formación de este compuesto es explicable ya que las condiciones de la hidrogenólisis son más enérgicas -- que en el caso anterior y el níquel Raney además de desulfurar la molécula para formar desoxibenzoína, actúa sobre el carbonilo de ésta, reduciéndolo a metileno:

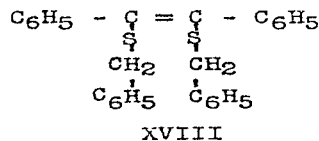
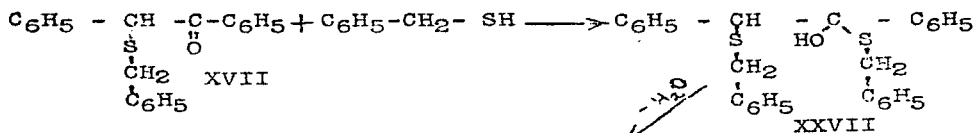


El I,2-difeniletano se identificó preparando un derivado: el p,p'-dinitro-I,2-difeniletano (XXVI):



Del producto de la reacción de la benzoína con bencil mercaptano se aisló también, aunque en menor proporción, el ditiobencil-estilbeno (XVIII).

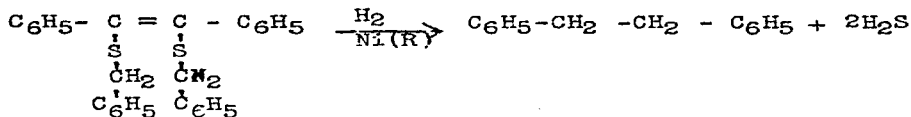
Se supone que este compuesto sulfurado se forma a partir del I-ceto-2-tiobencil-I,2-difeniletano (XVII), cuando éste reacciona con otra molécula de bencil mercaptano:



El oxhidrilo que se forma en el compuesto (XXVII) es inestable y se deshidrata con el hidrógeno del carbono vecino para dar una doble ligadura, obteniéndose el ditiobencil-estilbena (XVIII).

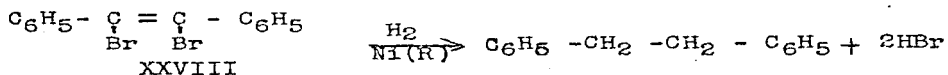
Con el objeto de comprobar esta hipótesis se hizo reaccionar el compuesto (XVII) con bencil mercaptano, obteniéndose se como producto el ditiobencil-estilbena. Esto desecha la posibilidad de que el ditiobencil-estilbena se hubiera formado por otro mecanismo, que no tuviera como intermediario el compuesto (XVII).

Las hidrogenólisis del ditiobencil-estilbena efectuadas tanto en alcohol como en acetona (níquel Raney desactivado) dieron 1,2-difeniletano:

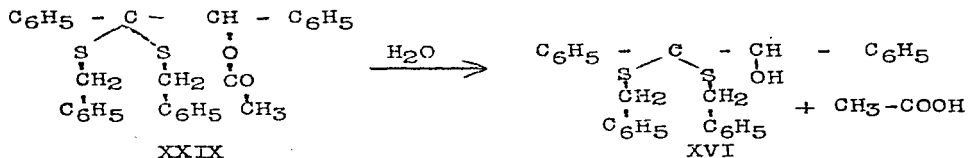


Es decir, que se efectuaron simultáneamente el proceso de hidrogenólisis y el de hidrogenación de la doble ligadura.

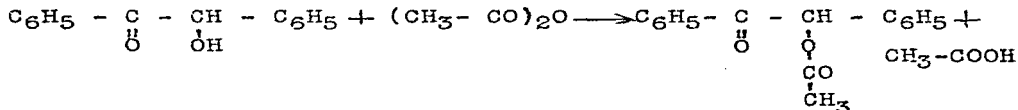
ra. Con el fin de comprobar este hecho se sometió un compuesto de estructura similar, el dibromocetilbenceno (XXVIII), a una hidrogenólisis en las mismas condiciones, obteniéndose también el 1,2-difeniletano:



Se intentó preparar por otro camino el mercaptol de la benzoína (XVI). Se pensó que bloqueando el oxhidrilo de la benzoína mediante la formación de un éster, sería más fácil obtener el mercaptol (XXIX). Una vez obtenido dicho mercaptol, se hidrolizaría para tener el compuesto (XVI):

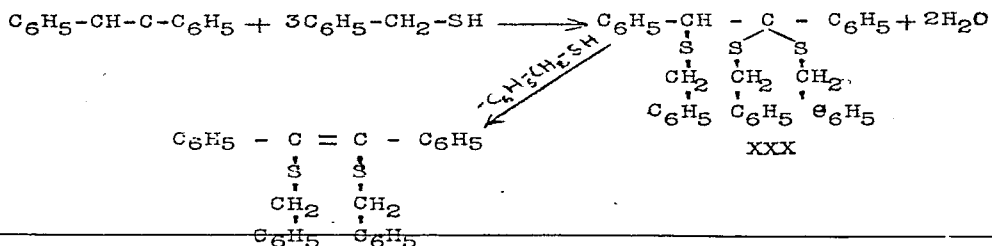


Con este objeto se preparó el acetato de benzoína por acetilación con anhídrido acético:



El acetato formado se hizo reaccionar con el bencil mercaptano. El producto de la reacción no fué el mercaptol que se esperaba, obteniéndose en cambio los compuestos (XVII) y (XVIII) ya estudiados anteriormente, debido probablemente a que durante la reacción se hidrolizó el acetato de benzoína

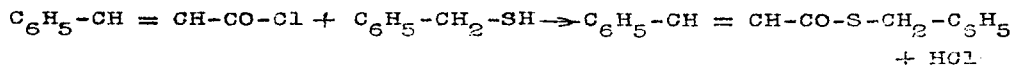
compuesto dimoleculare supuesto. Entonces supuso que la benzoina reacciona con tres moléculas de bencil mercaptano, y que el producto sulfurado (XXX) formado pierde entonces una molécula de bencil mercaptano para formar el ditiobencil-estilbeno:



Esta teoría es cierta en lo que se refiere a que el producto sí es el ditiobencil-estilbeno, pero no por lo que respecta al mecanismo de su formación, ya que no se tiene ninguna evidencia de que el compuesto trisulfurado exista. En cambio el hecho de haberse aislado el compuesto (XVII) en el presente trabajo (que Posner no logró), proporciona un dato más concreto sobre el posible proceso de formación del ditiobencil-estilbeno, según el mecanismo descrito en la página 22

D.- Acido cinámico.

Para estudiar la reducción del ácido cinámico, mediante la hidrogenólisis de un derivado sulfurado del mismo, se preparó el tiosinamato de bencilo (XXXII). Este tioéster se obtuvo a partir del cloruro de cinámico (XXXI) y bencil mercaptano:

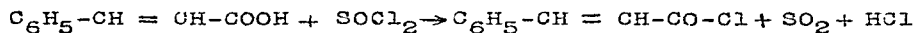


XXXI

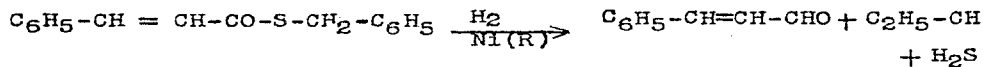
XXXII

Como este tioéster (XXXII) no está reportado en la literatura, se identificó por su análisis de S (calculado: 3, -- 12.60; encontrado: S, 12.52%).

A su vez el cloruro de cinamilo se preparó con ácido cinámico y cloruro de tionilo:

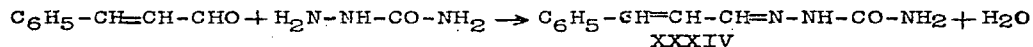


La hidrogenólisis del tiocinamato de bencilo se llevó a cabo primero en acetona con níquel Raney desactivado, obteniéndose aldehído cinámico (XXXIII) con un rendimiento de 62%



XXXIII

El aldehído cinámico se identificó preparando su semicarbazona (XXXIV) y su fenilhidrazona (XXXV), ya descritas en la literatura.



XXXIV

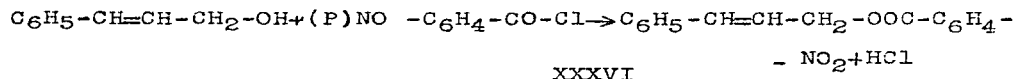


XXXV

Posteriormente se hizo otra hidrogenólisis del tiocinamato de bencilo, en alcohol y con níquel Raney sin desactivar. De esta hidrogenólisis se obtuvo un rendimiento muy bajo de alcohol cinámico:

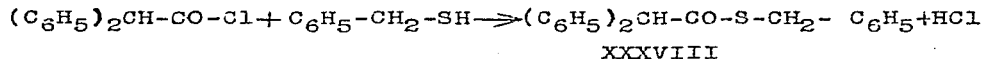
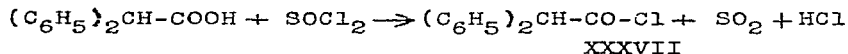


El alcohol cinamílico se identificó preparando su p-nitrobenzoato (XXXVI):

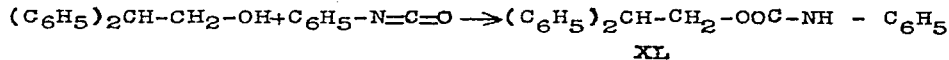
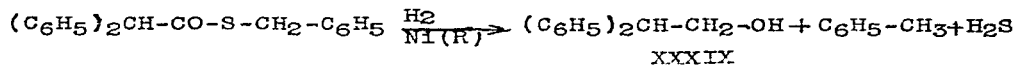


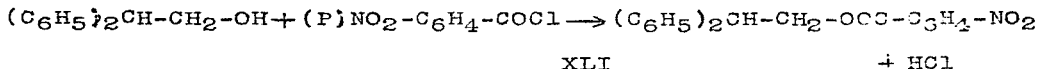
E.- ácido difenilacético.

Del ácido difenilacético se preparó el cloruro de ácido correspondiente (XXXVII) y éste se hizo reaccionar con el bencil mercaptano para obtener el difeniltioacetato de bencilo - (XXXVIII), que se identificó por medio de su análisis de azufre (calculado: S, 10.06; encontrado: S, 10.08%)



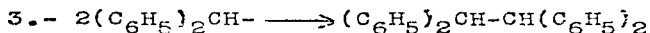
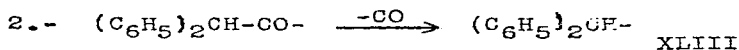
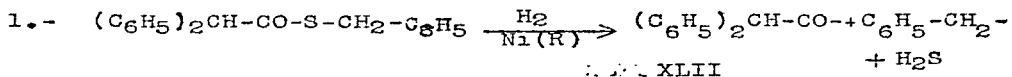
Con el tioéster (XXXVIII) se hizo una hidrogenólisis en acetona usando níquel Raney desactivado. De esta reacción se obtuvo el alcohol difeniletílico (XXXIX), que se identificó por medio de su feniluretano (XL) y de su p-nitrobenzoato (XLI). Este último derivado, que no está reportado en la literatura, se identificó a su vez por medio de su análisis de nitrógeno (Calculado: N, 4.03; encontrado: N, 3.98%)





De esta hidrogenólisis en acetona se obtuvo también un producto cristalino blanco que se identificó como I,I,2,2-tetrafeniletano por las siguientes razones: a) Su punto de fusión (208-210°) coincide con el reportado en la literatura -- (52); b) En mezcla con una muestra de I,I,2,2,-tetrafeniletano puro, no de depresión en su punto de fusión y c) Su análisis elemental está de acuerdo con los valores calculados (calculado: C, 93.37; H, 6.62; encontrado: C, 93.74; H, 6.52%).

La formación de este hidrocarburo se debe posiblemente al siguiente mecanismo:



Se supone que en la reacción se forman radicales libres (XLI), los cuales pierden CO y dan lugar a la formación de los radicales (XLIII), que se condensan entre sí para dar el I,I,2,2,-tetrafeniletano. Esto está de acuerdo con la hipótesis expuesta por Hauptman (27), quien recientemente ha obtenido condensaciones similares al tratar otros tioésteres con níquel Raney desactivado.

El tiocinamato de bencilo se sometió finalmente a otra hidrogenólisis en alcohol con níquel Raney sin desactivar, ob

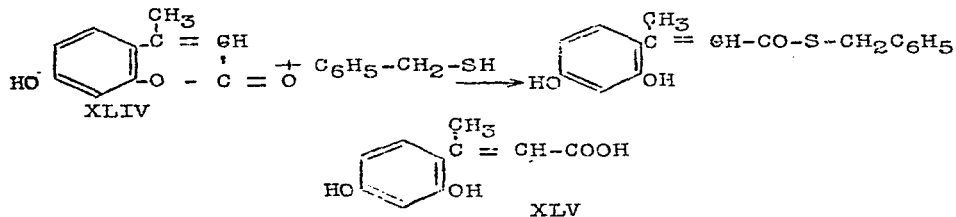
teniéndose únicamente el alcohol difenil etílico, que se identificó de la manera dicha anteriormente.

En los siguientes experimentos no fué posible obtener - los derivados sulfurados por tratamiento con bencil mercaptano en benceno, usando ácido p-toluensulfónico como catalizador.

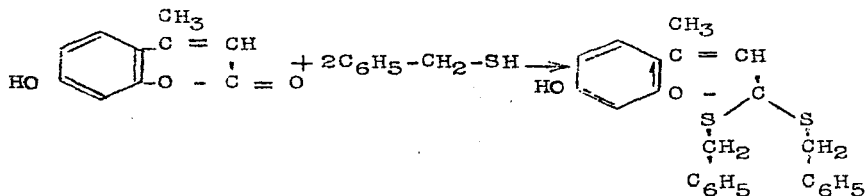
F.- β -Metil-umbeliferona.

La β -metil-umbeliferona, teóricamente, podría reaccionar con los mercaptanos en dos formas:

a) Considerando que la β -metil-umbeliferona (XLIV) es la lactona del ácido 4-hidroxi- β -metil-cumarínico (XLV), podría reaccionar con una molécula de bencil mercaptano, rompiéndose el anillo heterocíclico, para dar el tioéster correspondiente:



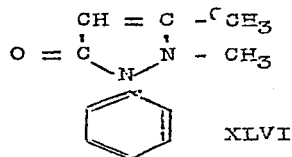
b) La otra posibilidad sería que la β -metil-umbeliferona reaccionara con dos moléculas de bencil mercaptano para formar el mercaptol correspondiente:



Sin embargo en la prueba realizada, la β -metil umbelifero no reaccionó en ninguna forma con el mercaptano. Esto se debe tal vez a que el anillo heterocíclico es estable para romperse en las condiciones en las que se operó. Por otra parte, el carbonilo de la β -metil umbeliferona es propiamente el carbonilo de un éster y por lo tanto muy poco activo.

G.- Antipirina.

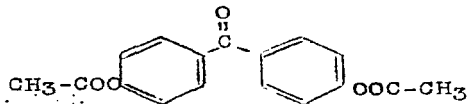
La antipirina (XLVI) se trató con la cantidad necesaria de bencil mercaptano con el objeto de ver si era posible obtener el mercaptol correspondiente.



No se pudo aislar ningún derivado sulfurado, recuperándose solamente la antipirina sin reaccionar (que se identificó por punto de fusión y punto de fusión de mezcla con antipirina pura). Probablemente el carbonilo no es lo suficientemente activo para reaccionar con el bencil mercaptano en las condiciones en que se efectuó la reacción.

H.- 4,4'-Diacetil-benzofenona.

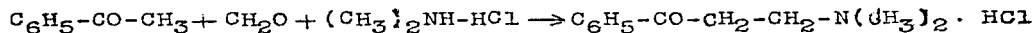
El bencil mercaptano no tuvo ninguna acción sobre la - - 4,4'-diacotil-benzofenona (XLVII), después de reflujar seis horas en solución bencénica con ácido p-toluensulfónico. Se recuperó la sustancia sin reaccionar.



XLVII

J.- Clorhidrato de dimetilaminometilen-acetofenona.

Este compuesto (XLVIII) se sintetizó mediante la reacción de Mannich a partir de acetofenona, formaldehído y clorhidrato de dimetilamina:



XLVIII

Se intentó obtener el dibencil mercaptol de esta sustancia, pero la reacción no se efectuó.

PARTE EXPERIMENTAL.

Preparación de níquel Raney.

El níquel Raney se preparó según las indicaciones de Moringo (14).

En un vaso de 4l. equipado con agitador mecánico, se colocó una solución de NaOH (380 g.) en agua destilada (1500 ml.), y se enfrió en baño de hielo hasta bajar la temperatura de la solución a 10°.

Cuidando que la temperatura no subiera de 25°, se fué -- agregando en pequeñas porciones, una aleación de níquel-alumino (300 g.). Se dejó reposar la suspensión a temperatura ambiente hasta que el desprendimiento de hidrógeno fué lento. -- Entonces se calentó en baño de vapor durante 10 horas. El níquel resultante se lavó con agua por medio de decantaciones sucesivas, decantando la mayor parte del líquido y reponiéndolo con agua destilada.

Después, se pasó la suspensión a un vaso de 2 l. Se decantó la solución y se añadieron 500 ml. de NaOH al 10%, agitando la suspensión. Una vez asentado el níquel se decantó la solución alcalina. Se repitieron los lavados por decantación, con agua destilada, hasta reacción neutra al tornasol. Entonces se sustituyó el agua por alcohol de 95% y se lavó así tres veces. Finalmente se lavó otras tres veces con alcohol absoluto. El catalizador se guardó en un frasco bajo alcohol absoluto.

Dibencilmercaptal de la vainillina (II)

Una mezcla de vainillina (6 g.), benceno (180 ml.), ben-
cilmcaptano (12 g.) y un poco de ácido p-toluensulfónico --
(0.1 g.), se refluja durante 6 horas, destilando 25 ml. de la
mezcla cada 2 horas. La mezcla, una vez fría, se alcalinizó -
con potasa alcohólica (3 g. de KOH en 20 ml. de etanol), di-
luyendo después con éter (300 ml.). La solución etérea se la-
vó tres veces con solución de carbonato de sodio al 3% y una
vez con agua, secándola después con sulfato de sodio anhidro
y evaporándola a sequedad. El residuo aceitoso cristalizó al
añadirle hexano. Estos cristales se filtraron y recristaliza-
ron de etanol-agua, obteniéndose 12.3 g. (81.6%) de agujas fi-
nas blancas p.f. 100-102°.

Análisis.

Calculado para $C_{22}H_{22}O_2S_2$:	S, 16.76 %
Encontrado:	S, 16.74 %

Fluorenona (V)

La fluorenona se obtuvo por oxidación de fluoreno, según
el método descrito por Vanino (28).

A una solución de fluoreno (50 g.) en ácido acético (180
ml.) se le añadió poco a poco bicromato de sodio pulverizado
(150 g.), calentando después lentamente durante 8 horas y agi-
tando frecuentemente. La mezcla se vertió sobre agua helada,
formándose un precipitado café. Este se filtró y se lavó va-
rias veces con agua hasta eliminar completamente las sales de
cromo. El producto se disolvió en éter, secando luego la solu-

ción con sulfato de sodio anhidro y evaporándola a sequedad. El residuo se recrystalizó varias veces de hexano, obteniéndose la fluorenona en prismas amarillos de p.f. 83-84°, (31.7 g., 58.5%). El p.f. reportado (28) es de 83.5-84°.

Dibencilmercaptol de la fluorenona (VI).

La fluorenona (8 g.) disuelta en benzol (180 ml.) se reflujió 10 horas con bencilmercaptano (14 g.) y ácido p-toluen-sulfónico (0.5 g.), destilando 25 ml. del disolvente cada 3 - horas. Se procedió después como en el caso del compuesto (II). Se obtuvo como producto de la reacción un residuo aceitoso -- que cristalizó al añadirle hexano (14.2 g., p.f. 92-94°). Este producto se recrystalizó de hexano, obteniéndose escamas - blancas (10.3 g., 56.8%) de p.f. 98-100°. Se preparó una muestra para análisis recrystalizando varias veces de hexano hasta p.f. constante, 102-103°, (reportado (29) p.f. 101°).

Análisis.

Calculado para $C_{27}H_{22}S_2$: S, 15.61

Encontrado: S, 15.67 %

Di (hidroxi-etilen) mercaptol de la fluorenona (X)

La fluorenona (8 g.) disuelta en benzol (180 ml.) se trató con tioetilen glicol (6 g.) en presencia de ácido p-toluen sulfónico (0.5 g.), de acuerdo con el método descrito para el compuesto (II). El producto obtenido de la reacción se recrystalizó en benzol, obteniéndose un polvo cristalino blanco de p.f. 84-85° (5 g., 35.5%).

Análisis.

Calculado para $C_{17}H_{18}O_2S_2$:	S, 20.13
Encontrado	S, 20.22 %

Benzoina (XI).

La benzoina se obtuvo por condensación dimolecular de -- benzaldehído, según método descrito (30).

Una mezcla de alcohol (300 ml.), agua (250 ml.), benzaldehído puro (250 g.) y cianuro de sodio (25 g.), se hirvió a reflujo media hora. La masa cristalina que precipitó se filtró y se lavó con poca agua. El producto bruto se cristalizó tres veces de alcohol, obteniéndose 194 g. (78%) de cristales prismáticos amarillentos con p.f. 133-134°, (reportado (31) p.f. 134°).

I-ceto-2-tioencil-1,2-difeniletano (XVII).

La benzoina (30 g.), el bencilmercaptano (45 g) y el ácido p-toluensulfónico (3 g.), disueltos en benzol (600 ml.), - se reflujaaron 14 horas, destilando 25 ml. del disolvente cada tres horas. Después se procedió como en el caso del compuesto (II), descrito al principio. Como producto final se obtuvo un aceite que cristalizó de hexano después de 24 horas de reposo. Esta masa cristalina se suspendió en metanol, calentando después a ebullición hasta quedar una solución (a) y un residuo insoluble (b).

Solución (a)

Esta solución se filtró en caliente y se dejó enfriar,

formándose entonces un precipitado cristalino. Este se filtró (27 g., p.f. 65-70°) y se cristalizó varias veces de metanol, obteniéndose 18 g. (37.8%) del compuesto (XVII) en forma de agujas con p.f. 73-75°.

Análisis.

Calculado para $C_{21}H_{18}O S$: S, 10.06

Encontrado: S, 10.07 %

Peso molecular

Calculado para $C_{21}H_{18}OS$: 318.4

Encontrado: 325

Semicarbazona de I-ceto-2-tiobencil-I,2-difeniletano

(XIV).

El producto sulfurado (XVII) (2 g.) disuelto en metanol (40 ml.) se hirvió a reflujo 2 horas con clorhidrato de semicarbazida (3 g.) y piridina (4 ml.), vertiendo después sobre agua y dejando en reposo 4 horas. El precipitado se extrajo con éter, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad. El residuo se recrystalizó varias veces de metanol, obteniéndose cristales blancos en forma de prismas (1.6 g., 68%) de p.f. 78-83°(d). Se hizo una determinación cualitativa de nitrógeno que resultó positiva.

Análisis.

Calculado para $C_{22}H_{21}ON_3S$: S, 8.53

Encontrado: S, 8.41 %

trans-Ditiobencil-estilbeno

Residuo (b).

Este residuo cristalino insoluble en metanol, se recryst-

talizó dos veces de metanol-cloroformo, habiéndose obtenido pequeñas agujas blancas de trans-ditiobencil-estilbenc (2 g., 3.3%) con p.f. 173-175° (El p.f. reportado por Posner (26) - para este compuesto es 174-175°).

Análisis.

Calculado para $C_{28}H_{24}S_2$:	S, 15.10
Encontrado:	S, 15.22 %
Peso molecular:	
Calculado para $C_{28}H_{24}S_2$:	424.59
Encontrado:	430

Acetato de benzoína (32).

A una mezcla de benzoína (15 g.), ácido acético glacial (14 g.) y anhídrido acético (14 g.) se añadió poco a poco y agitando, ácido sulfúrico concentrado (1.4 ml), dejando la mezcla en baño de vapor durante 20 minutos. La mezcla una vez fría se vertió lentamente sobre agua helada, agitando constantemente. El producto filtrado y secado se cristalizó de alcohol, obteniéndose 6.8 g. (86%) de acetato de benzoína de p.f. 82-84° (Reportado (33), p.f. 86°).

cis-Ditiobencil-estilbenc.

El acetato de benzoína (5 g.) se trató con bencilmercapano (7.5 g.) procediendo según el método general descrito antes. El producto aceitoso de la reacción se cristalizó de hexano. Estos cristales se suspendieron en metanol y se calentó a ebullición hasta quedar una solución (a) y un residuo insoluble (b).

Solución (a)

Al enfriarse esta solución, filtrada, se separó un producto cristalino que se filtró y recristalizó de metanol cloroformo, obteniéndose 1.6 g. (19.2%) de cis-ditiobencil-estilbena en agujas amarillentas de p.f. 100-102°.

Análisis:

Calculado para $C_{28}H_{24}S_2$:	S, 15.10
Encontrado:	S, 14.94 %
Peso molecular:	
Calculado para $C_{28}H_{24}S_2$:	424.59
Encontrado:	432

De las aguas madres de la solución (a) se recuperó 1 g. (6.3%) del producto sulfurado (XVII), p.f. 72-74°.

Residuo insoluble (b).

Este residuo se cristalizó de metanol-cloroformo, obteniéndose 1.6 g. (19.2%) de trans-ditiobencil-estilbena, p.f. 173-175°.

Reacción de 1-ceto-2-tiobencil-1,2-difeniletano con bencil mercaptano:

Este compuesto (1.7 g.) se reflujo 6 horas con bencil-mercaptano (5.g.) en presencia de ácido p-toluensulfónico (0.1 g.). Se continuó en la forma usual obteniéndose 0.4 g. (17.6%) de trans-ditiobencil-estilbena, p.f. 173-175°. Se hizo un p.f. mixto con el obtenido anteriormente y no dió depresión.

Conversión de la forma trans en la forma cis del ditiobencil-estilbena (25).

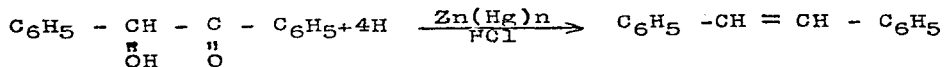
En un tubo de Curius de 40 cm. de longitud se suspendieron 1.5 g. de trans-ditiobencil-estilbena en 8 ml. de agua.

El tubo una vez cerrado, se calentó 12 horas a 145-155°. Después de enfriar, se abrió el tubo y el producto aceitoso formado se extrajo con éter. La solución etérea, secada con sulfato de sodio anhidro, se evaporó a secuedad. Por cristalización fraccionada de metanol-cloroformo se aislaron dos productos: el trans-ditiobencil-estilbena, p.f. 173-175° - - (1 g., 66.8%) y el cis-ditiobencil-estilbena, p.f. 100-102° (0.08 g., 5.3%), que es más soluble en la mezcla metanol-cloroformo.

Dibromoestilbena.

La síntesis de este compuesto, a partir de benzoina, - consta de los siguientes pasos:

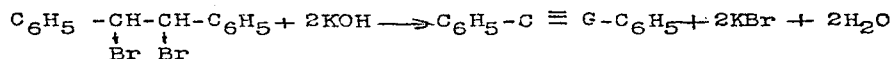
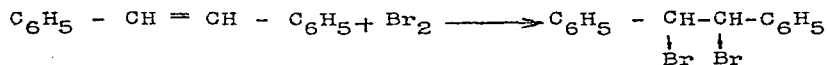
- a.- trans-estilbena.
 - b.- Tolano (difenilacetileno) y
 - c.- Dibromoestilbena.
- a.- Trans-estilbena (34)



25 g. de cloruro mercúrico en 250 ml. de agua se agitan fuertemente, añadiendo luego 100 g. de polvo de zinc, se continúa la agitación hasta disolución total del cloruro mercúrico. Se deja asentar el zinc y se decanta el líquido, fil-

trando después la amalgama y lavándola con 100 ml. de agua. La amalgama se suspende por agitación en una solución de benzoína (50 g.) en alcohol de 95% (250 ml.), enfriando con hielo. A la solución se añaden gota a gota 250 ml. de ácido -- clorhídrico concentrado, de modo que la temperatura no suba de 15° (se necesitan aproximadamente 2 horas). La agitación se continúa 2 horas más. La mezcla se vierte en agua, el precipitado que se forma se filtra y se extrae con alcohol caliente. Esta extracción se deja enfriar, se forma un precipitado cristalino de estilbeno que se filtra y se recristaliza de alcohol. El rendimiento es de 21 g. (50%) de trans-estilbeno (agujas blancas) con p.f. 123-124°.

b.- Tolano (35)

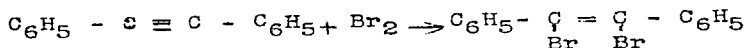


A una solución de trans-estilbeno (20 g.) en éter (330 ml.) se añaden lentamente y agitando 6.14 ml. de bromo; la agitación se continúa una hora más. El producto sólido que se separa durante la reacción (dibromuro de estilbeno) se filtra y se lava con éter.

A una solución de KOH (40 g.) en alcohol absoluto (67 ml.) se agrega en varias porciones el dibromuro de estilbeno obtenido. La mezcla se hierve a reflujo durante 24 horas en baño de aceite, al cabo de las cuales se vierte sobre agua

fría. El producto se filtra y se lava, secándolo después en un desecador. Por recristalización de alcohol se obtienen - 12.8 g. (66%) de tolano en forma de agujas blancas que funden a 60-61°.

c.- Dibromoestilbeno (25).



A una solución de tolano (5 g.) en éter (100 ml.) se añaden, agitando, 1.5 ml. de bromo, la agitación se continúa una hora. El precipitado cristalino formado en la reacción - se filtra y se seca. ~~Se obtienen 6 g. (63%) de dibromestilbeno en escamas con p.f. 208-210°.~~

Cloruro de cinamilo (XXXI).

Se hirvió a reflujo ácido cinámico (35 g.) y cloruro de tionilo (200 ml.) durante 2 horas. La mezcla se destiló al vacío (25 mm.), desechando la primera porción que contenía - el exceso de cloruro de tionilo; el cloruro de cinamilo destiló a 150°, y solidificó al enfriarse. El rendimiento fué de 38 g. (96%), p.f. 36° (Reportado (36) p.f. 35°).

Tiocinamato de bencilo (XXXII).

El cloruro de cinamilo (30 g.) se añadió poco a poco al bencil mercaptano (22.4g.), dejando en reposo 48 horas. La reacción fué violenta al principio, desprendiéndose ácido clorhídrico. La masa cristalina formada se disolvió en una mezcla de éter-benceno, y se lavó tres veces con una solución de carbonato de sodio al 10% y luego con agua. La solu

ción etérea se secó con carbonato de sodio anhidro y se evaporó. El residuo se recristalizó de etanol; obteniéndose cristales blancos en forma de agujas (41 g., 90%) de p.f. 67-69°. Se preparó una muestra para análisis recristalizando el producto de alcohol hasta p.f. constante (68-70°).

Cloruro de difenilacetilo (XXXVII).

Una mezcla de ácido difenilacético (20 g.) y cloruro de tionilo (150 ml.) se hirvió a reflujo dos horas. La mezcla se destiló al vacío, desechando la primera porción que contenía el exceso de cloruro de tionilo. El cloruro de difenilacetilo se recogió en la fracción que destiló a 180-185° (20 mm.), - solidificó al enfriarse. Se obtuvieron 21 g. (97%) de p.f. 57° (Reportado (37), p.f. 57°).

Difeniltioacetato de bencilo (XXXVIII).

Se hirvió a reflujo una mezcla de cloruro de difenilacetilo (21 g.) y bencil mercaptano (12 g.), desprendiéndose ácido clorhídrico durante la reacción. A las dos horas se suspendió el reflujo, cuando ya no se desprendía ácido clorhídrico. El producto de la reacción (líquido viscoso) se diluyó con éter (200 ml.), lavando tres veces con solución de carbonato de sodio al 10% y después con agua. La solución etérea, una vez se cada con sulfato de sodio anhidro, se evaporó la sequedad. El residuo viscoso cristalizó de metanol, obteniéndose cristales blancos (25 g., 86.4%) de p.f. 61-63°. Se preparó una muestra para análisis, cristalizando varias veces de alcohol hasta p.f. constante (62-64°).

Análisis.

Calculado para $C_{21}H_{18}OS$: S, 10.06

Encontrado: S, 10.08 %

Obtención del clorhidrato de dimetilaminometilacetofenona por el método de Mannich.

Una mezcla de acetofenona (20 g.), clorhidrato de dimetilamina (14 g.) y paraformaldehído (6 g.) se disolvió en alcohol (200 ml.) y refluendo 6 horas, al cabo de las cuales se destiló la tercera parte del disolvente. Al enfriarse la solución precipitaron placas de color blanco, que se filtraron, (20 g., p.f. 100-108°). Se recrystalizaron de alcohol hasta que tuvieron un p.f. constante de 154-156°. El p.f. reportado (38) para este compuesto es 156°.

Tratamiento con bencil mercaptano de las siguientes sustancias:

(S-Metil-umbeliferona.- No reaccionó, recuperándose el compuesto con p.f. 185° (Reportado (39), p.f. 185°).

Antipirina.- Se recuperó sin haber reaccionado, p.f. 111-112° (Reportado (40), 112°).

4,4'-Diacetil-benzofenona.- No reaccionó. Se recuperó este compuesto con p.f. 156° (Reportado (41), p.f. 156°).

Clorhidrato de dimetilaminometilacetofenona.- Este compuesto se recuperó sin haber reaccionado, p.f. 156.

El tratamiento de estas sustancias con bencil mercaptano se hizo en las condiciones citadas para el compuesto (II).

Hidrólisis del mercaptol de la vainillina (II).

Una mezcla del mercaptol (0.5 g.) y cloruro mercuríco (0.5 g.) se disolvió en acetona (50 ml.) diluida con agua (5 ml.), hirviendo después a reflujo una hora. La solución se evaporó a sequedad, disolviendo el residuo en éter, lavando tres veces con solución de carbonato de sodio y luego con agua. La solución etérea secada con sulfato de sodio anhidro se evaporó a sequedad, quedando un residuo obscuro con olor a vainillina, pero no se pudo aislar ésta. Del residuo viscoso obscuro se hizo una determinación cualitativa de azufre, que fué negativa, lo cual demuestra que si hubo hidrólisis. Probablemente la mayor parte de la vainillina formada se polimerizó durante la -- reacción.

Hidrólisis del dibencilmercaptol de la fluorenona (VI).

El mercaptol de la fluorenona se trató con cloruro mercuríco en la misma forma que en el caso anterior. El producto final de la hidrólisis se recristalizó de hexano, obteniéndose cristales amarillos de fluorenona de p.f. 83-84°. Se hizo un punto de fusión mixto con fluorenona pura, que no dió presión.

El p.f. reportado para la fluorenona (28) es 83°.

Hidrólisis del di-(hidroxi-etilen)-mercaptol de la fluorenona (X).

Se realizó de igual manera que el mercaptol anterior. Como producto de la hidrólisis se obtuvo la fluorenona de p.f. 83-84°.

Tratamiento con cloruro mercúrico de los compuestos (XVII) y (XVIII).

De este tratamiento se recuperaron dichos compuestos sin haber reaccionado. Se identificaron por sus puntos de fusión y porque no dieron depresión en sus puntos de fusión en mezcla con producto puro.

Hidrogenolisis del dibencilmercaptal de la vainillina (II)

El mercaptal (6 g.) disuelto en alcohol de 95% (100 ml.), se hirvió a reflujo con níquel Raney (30 g.) durante 4 horas. Se filtró el níquel, lavándolo con alcohol. La solución alcohólica se evaporó a sequedad, quedando un residuo aceitoso - (2.3 g. 75.6%) de olor característico a creosoles. Se identificó como creosol preparando el benzoato y el picrato. Una solución alcohólica de este aceite dió con cloruro férrico una coloración azul que pasó después a verde, reacción reportada para el creosol (42).

Benzoato del creosol (IV).

Se preparó por el método de Schotten-Baumann: El aceite obtenido en la hidrogenolisis del mercaptal de la vainillina -- (1.5 g.) se disolvió en hidróxido de sodio al 5% (50 ml.). Se agitó esta solución con cloruro de benzóilo (2 ml.) hasta que se separó un precipitado, que se filtró, p.f. 65°-70° (1.2 g., 53%). Se cristalizó varias veces de alcohol agua, obteniéndose se el benzoato en forma de escamas de p.f. 73-75° (Reportado - (43), p.f. 75°).

Picrato del creosol

El creosol (0.5 g.) se calentó 10 minutos en baño de vapor con una solución de ácido picrico (0.8 g.) en alcohol. El precipitado amarillo formado se filtró y se cristalizó varias veces de alcohol, obteniéndose agujas anaranjadas de p.f. 112° (0.4 g.). El p.f. reportado (42) es 112°.

Hidrogenolisis del dibencil mercaptol de la fluorenona -- (VI).

La hidrogenolisis de este mercaptol se efectuó según el método descrito arriba, usando 8 g. del mercaptol, 30 g. de níquel Raney y refluendo 6 horas. Como producto se obtuvieron 3 g. (93%) de fluoreno de p.f. 109-111°. Se recrystalizó de alcohol hasta p.f. constante, 110-112° (reportado (44), - p.f. 113°). Un punto de fusión mixto con fluoreno puro no dió depresión.

Hidrogenolisis del di-(hidroxi-etilen)-mercaptol de la fluorenona (X).

Este mercaptol (3.4 g.) se refluó 4 horas en alcohol con níquel Raney (15 g.). Prosiguiendo después como en el caso anterior, se obtuvieron 1.5 g. (84.5%) de fluoreno, p.f. 112-113°. Un p.f. mixto con fluoreno puro no dió depresión.

Hidrogenolisis de 1-ceto-2-tiobencil-1,2-difeniletano -- (XVII).

En la hidrogenolisis de este compuesto se siguió el método descrito en los casos anteriores, usando 8 g. del producto sulfurado y 50 g. de níquel Raney y refluendo 9 horas. El -

producto de la hidrogenolisis se cristalizó de metanol, obteniéndose agujas blancas de 1,2-difeniletano (XXV) (3 g., 66%) con p.f. 52°. El p.f. reportado (45) para el 1,2-difeniletano es de 52°.

p,p'-Dinitro-1,2-difeniletano (XXVI).

Este derivado se preparó de acuerdo con el método descrito por Reinckenbach y Arronson (46):

Una mezcla de 1,2-difeniletano (0.5 g.) y ácido nítrico de densidad 1.42 (1.5 g.) se calentó 6 horas a 70-80°. La mezcla se vertió en agua, filtrando después el precipitado formado y recristalizándolo de alcohol. Se obtuvieron agujas finas amarillentas (0.4 g.) de p.f. 177-178°; el p.f. reportado (46) es - - 180.5° (corregido).

Hidrogenolisis de 1-ceto-2-tiobencil-1,2-difeniletano - (XVII) en acetona.

El producto sulfurado (4.4 g.) se reflujo una hora y media con níquel Raney desactivado (20 g.) (Para desactivar el níquel Raney se reflujo previamente los 20 g. en acetona durante 15 minutos). Como en los casos anteriores se filtró el níquel, lavándolo en este caso con acetona. Después de evaporar a sequedad, el residuo se recristalizó de metanol, dando agujas blancas de desoxibenzoína (XXII) (1.5 g., 51%) de p.f. 58-60° (Reportado (47), p.f. 60°).

Oxima de la desoxibenzoína (XXIII)

A la desoxibenzoína (0.4 g.) disuelta en alcohol (10 ml.) se añadió una solución de clorhidrato de hidroxilamina (1 g.) en agua (6 ml.) y una solución de hidróxido de sodio al 10% -

(4 ml.). La mezcla se calentó 10 minutos en baño de vapor, filtrando después el precipitado blanco formado (0.3 g., 52%). - Este producto se recristalizó varias veces de alcohol-agua, obteniéndose la oxima de p.f. 96-98°. El p.f. reportado (47) es de 98°.

Fenilhidrazona de la desocibenzoína (XXIV).

A una solución de fenilhidrazona (1 g.) en ácido acético diluido se añadió la desoxibenzoína (0.5 g.) disuelta en un poco de alcohol. La mezcla se calentó 10 minutos en baño de vapor. Al enfriarse se formó un precipitado amarillo, el cual fue separado por filtración (0.4 g., 54.9%). Este se recristalizó de alcohol agua, obteniéndose agujas amarillas de fenilhidrazona de p.f. 114-116°. El p.f. reportado (47) es de 116°.

Hidrogenolisis del trans-ditiobencil-estilbeno.

Este compuesto (0.3 g.) se reflujo en alcohol con níquel Raney (4 g.) durante 6 horas, como en los casos anteriores. De esta hidrogenolisis se aislaron 0.10 g. (78%) de 1,2-difeniletano, p.f. 52°. En mezcla con 1,2-difeniletano puro no dió depresión en su punto de fusión.

Hidrogenolisis del trans-ditiobencil-estilbeno en acetona.

El ditiobencil-estilbeno (0.25 g.) se reflujo 6 horas en acetona con níquel Raney desactivado (3 g.), obteniéndose como producto final el 1,2-difeniletano (0.8 g., 74%), p.f. 52°. - Para desactivar el níquel Raney se reflujo antes la suspensión en acetona durante 15 minutos.

Se hicieron otras pruebas de hidrogenolisis con níquel Raney más desactivado en unos casos, y disminuyendo el tiempo de

hidrogenolisis en otros. Pero en ningún caso se efectuó la hidrogenolisis de todo el ditiobencil-estilbena, aislándose al final de las reacciones mezclas de éste y de 1,2-difeniletano.

Hidrogenolisis del cis-ditiobencil-estilbena.

Las hidrogenolisis en alcohol y en acetona de este compuesto se repitieron con las mismas cantidades y en las mismas condiciones que las empleadas en el caso del trans-ditiobencil-estilbena citadas anteriormente. Los productos obtenidos en el caso del compuesto cis fueron los mismos y los rendimientos muy semejantes.

Hidrogenolisis del dibromoestilbena (XXVIII)

Con el dibromoestilbena se repitieron las hidrogenolisis en alcohol y en acetona con níquel Raney desactivado, obteniéndose el 1,2-difeniletano en los dos casos.

Hidrogenolisis del tiocinamato de bencilo (XXXII)

El tiocinamato de bencilo (8 g.) se reflujo 9 horas con níquel Raney (50 g.) en alcohol. Se filtró el níquel, lavándolo varias veces en alcohol y evaporando la solución. Quedó un residuo aceitoso (2.5 g.) en el que se identificó el alcohol cinámico por medio de su p-nitrobenzoato.

p-Nitrobenzoato del alcohol cinámico (XXXVI)

Una mezcla del producto aceitoso (0.5 g.) y cloruro de p-nitrobenzilo (0.3 g.) se calentó 15 minutos a 150°. La mezcla una vez fría se disolvió en éter y se lavó varias veces con solución de bicarbonato de sodio. Después de secar con sulfato de sodio, la solución etérea se evaporó a sequedad. Recristali

zando el residuo de hexano se obtuvo un polvo cristalino amarillento (0.06 g., 5.7%) de p.f. 75-78° (Reportado (48), p.f. 78°).

Hidrogenolisis del tiocinamato de bencilo en acetona.

5 g. del tiocinamato se reflujaaron durante una hora en acetona con 30 g. de níquel Raney (previamente desactivado reflujiándolo 40 minutos en acetona). Como producto se obtuvo el aldehido cinámico (1.6 g., 62%).

Semicarbazona del aldehido cinámico (XXXIV).

Una mezcla del aldehido cinámico (0.6 g.), clorhidrato de smicarbacida (1 g.) y acetato de sodio (1 g. disuelto en poca agua), se reflujió en alcohol (50 ml.) durante 3 horas. Se vertió en agua, filtrando después el precipitado formado y recrigtalizándolo de metanol. Se obtuvieron pecueñas escamas blancas de la semicarbazona (0.5 g., 58.2%) de p.f. 216-217° (Reportado (49), p.f. 215-216°).

Fenilhidrazona del aldehido cinámico (XXXV).

El Aldehido cinámico (0.5 g.) se calentó 20 minutos en baño de vapor con fenilhidracina (1 g.) disuelta en ácido acético diluido. El precipitado formado se filtró y se cristalizó de alcohol. Se obtuvieron agujas finas amarillentas de fenilhidrazona (0.5 g.) de p.f. 165-168° (Reportado (50), p.f. - 168°).

Hidrogenolisis del difeniltioacetato de bencilo (XXXVIII).

El difeniltioacetato de bencilo (6 h.) se reflujió 7 horas en alcohol con níquel Raney (48 g.). El producto final, aceitoso (2.5 g., 67%), fué identificado como alcohol difeniletif-

lico mediante los siguientes derivados.

Feniluretano del alcohol difeniletílico (XL).

Una mezcla de alcohol difeniletílico (1 g.) se calentó con cloruro de p-nitrobenzoílo durante 30 minutos a 150°. La mezcla una vez fría se disolvió en éter. La fase etérea se lavó varias veces con solución de carbonato de sodio y después con agua. La solución etérea, secada con sulfato de sodio anhidro, se evaporó a sequedad. El residuo (1.2 g., 68%) se recristalizó de alcohol hasta p.f. constante 132-133° (agujas finas amarillentas).

Análisis.

Calculado para $C_{21}H_{17}ON$: N, 4.03

Encontrado: N, 3.98 %.

Hidrogenolisis del difeniltioacetato de bencilo en acetona.

Una suspensión de níquel Raney (56 g.) en acetona (250 ml.) se hirvió a reflujo 30 minutos, al cabo de los cuales se añadieron 7 g. del difeniltioacetato de bencilo y se continuó el reflujo una hora y media más. La solución separada de la suspensión por filtración se concentró a la mitad de su volumen, apareciendo pequeñas agujas blancas que se filtraron (0.7 g.), p.f. 206-208°. Se recristalizaron de metanol cloroformo hasta p.f. constante 208-210°. Este producto cristalino se identificó como 1,1,2,2-tetrafeniletano (Reportado (52) para este compuesto, p.f. 209°) mediante p.f. mixto con 1,1,2,2-tetrafeniletano puro, que no dió depresión y mediante su

análisis elemental:

Análisis

Calculado para $C_{26}H_{22}$: C, 93.37 H, 6.62

Encontrado: C, 93.74% H, 6.52%

La solución restante se evaporó a sequedad, quedando un residuo aceitoso (3 g., 69%) en el que se identificó el alcohol difeniletílico preparando su feniluretano y su p-nitrobenzoato, descritos anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. Mozingo, D.E. Wolfrom, S. A. Harris and Folkers. J. Am. Chem. Soc., 65, 1013, (1943).
- 2.- Wolfrom and Karabinos, *ibid*, 66, 909, (1944).
- 3.- Bernstein and Dorfman, *ibid*, 68, 1152, (1946).
- 4.- Wolfrom, *ibid*, 52, 2467, (1930).
- 5.- Scattergood and Pacsu, *ibid*, 62 903, (1940).
- 6.- Wolfrom and Thompson, *ibid*, 56, 880, (1934).
- 7.- Hauptman, *ibid*, 69, 562, (1947).
- 8.- Norymberska, Norymberski and Olalde, *ibid*, 70, 1256, (1948).
- 9.- Rosenkranz, Kaufman and Romo, *ibid*, 71, 3689, (1949)
- 10.- Harry E. Westlake, Jr. and Gregg Dougherty, *ibid*, 63 658, (1941).
- 11.- Gilman, Organic Chemistry, John Wiley and Sons. Inc., N.Y., 2nd. ed., 1944, Vol I, p. 932.
- 12.- Faber and Reid, J. Am Chem Soc., 39, 1939, (1917).
- 13.- Covert and Adkins, *ibid*, 54, 4116, (1932).
- 14.- Mozingo, Organic Syntheses, 21, 15, (1941).
- 15.- Pavlic and Adkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 1471, (1946).
- 16.- Adkins and Pavlic, *ibid*, 69, 3039, (1947).
- 17.- Gilman, Organic Chemistry, Vol I, p. 780.
- 18.- Spero, McIntosh and Levin, J. Am Chem. Soc., 70, 1907, (1948).
- 19.- Fiéser and Fieser, Organic Chemistry, D.D. Heath and Co. Boston, 1944, p. 721.
- 20.- Gomberg and Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 49, 2584, (1927).
- 21.- Fieser and Fieser, Organic Chemistry, p. 707.
- 22.- Richter, The Chemistry of the Carbon Compounds; Elsevier Publishing Co., Inc, N.Y., 3th. ed., 1946, Vol. III, p. 568.

- 23.- Michaelis and Fetcher, J. Am. Chem. Soc., 59, 1246, (1937).
- 24.- Richter, The Chemistry of the Carbon Compunds, Vol III, p. 569.
- 25.- Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, Tomo V, p. 636.
- 26.- Posner, Ber., 35, 506, (1902).
- 27.- Hauptman and Wladislaw, J. Am Chem Soc., 72, 710, (1950).
- 28.- Vanino, Handbuch der Präparativen Chemie, 1923, Vol. II, p. 548.
- 29.- Chem. Abs., 21, 2674, (1927).
- 30.- Organic Syntheses, Collect. Vol. I, p. 94.
- 31.- Richter, The Chemistry of the Carbon Compounds, Vol. III, p. 564.
- 32.- Organic Syntheses, 12, 1, (1932).
- 33.- Huntress, Mulliken, Identification of Pure Organic Compounds, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 1941, p. 292.
- 34.- Organic Syntheses, 23, 86, (1943).
- 35.- *ibid*, 22, 50, (1942).
- 36.- Richter, The Chemistry of the Carbon Comp., Vol. III, p. 465.
- 37.- Richter, *ibid*, Vol. III, p. 555.
- 38.- Fieser and Fieser, Organic Chemistry, p. 718.
- 39.- Richter, The Chemistry of the Carbon Compounds, Vol III, p. 477.
- 40.- Richter, *ibid*, Vol. IV, p. 106.
- 41.- Beilstein, Tomo VII, p. 317.
- 42.- *ibid*, Tomo VI, p. 878.
- 43.- *ibid*, Tomo IX, p. 133.
- 44.- Richter, The Chem. of the C. Comp., Vol. III, p. 678.

- 45.- Huntres Mulliken, Ident. of P. Organic Comp., p. 501.
46.- Rinkenbach, Aaronson, J. Am. Chem. Soc., 52, 5041,
(1930).
47.- Huntress, Mulliken, Ident. of P. Org. Comp., p. 365.
48.- *ibid*, p. 412.
49.- Beilstein, Tomo XIV, p. 935.
50.- Huntress, Mulliken, Ident. of P. Org. Comp., p. 72.
51.- Beilstein, Tomo X VII, p. 75
52.- Richter, The Chem. of the C. Comp., Vol. III p. 574.
-

NOTAS

- 1.- Todas las temperaturas están dadas en grados centígrados.
 - 2.- Los puntos de fusión reportados son sin corregir.
 - 3.- Las determinaciones de azufre se hicieron en una bomba Parr por fusión con oxilite y determinación gravimétrica del sulfato resultante.
 - 4.- La determinación de nitrógeno del compuesto (XLI) se hizo por el método de Kjeldahl.
 - 5.- El Análisis elemental de 1,1,2, 2-tetrafeniletano fue hecho en el laboratorio de microanálisis de los laboratorios Syntex S.A.
 - 6.- Los pesos moleculares se determinaron por el método de Rast.
-