

Tesis de Posgrado

Reacciones fotoquímicas de alcoholes

Erra Balsells, Rosa

1979

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Erra Balsells, Rosa. (1979). Reacciones fotoquímicas de alcoholes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1605_ErraBalsells.pdf

Cita tipo Chicago:

Erra Balsells, Rosa. "Reacciones fotoquímicas de alcoholes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1605_ErraBalsells.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

REACCIONES FOTOQUIMICAS

DE ALCOHOLES

ROSA ERRA BALSELLS

Tesis presentada para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA

- 1979 -

ej. 2

A mis padres,
por su abnegación.
A Carlos,
por su apoyo incondicional.

Al Dr. Adolfo Rafael Frasca mi sincero agradecimiento por haber dirigido este trabajo, así como por sus indicaciones y consejos que en mucho han contribuido a mi formación personal.

Agradezco también,

a UMYMFOR (CONICET-FCEyN) y a su personal, los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (r.m.n.), espectros de masas (e.m.), microanálisis, cromatografías gas-líquido cuantitativas (c.g.l.-cuantitativa) y cromatografías gas-líquido complementadas con espectros de masas (c.g.l.-e.m.), realizados durante el transcurso de este trabajo.

a la misma unidad, la compra de un par de lámparas de Hg de alta presión (Sylvania-400 W).

a los profesores, compañeros y demás miembros del Departamento de Química Orgánica, el apoyo brindado.

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

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se estudió el efecto de la luz ultravioleta sobre una serie de alcoholes, observándose distintas reacciones que aquí se describen.

De estas reacciones se trató de lograr un conocimiento más íntimo analizando diversos aspectos que van desde los procesos fotofísicos que las originan hasta la estereoquímica y mecanismo, según se detalla en los capítulos siguientes.

C A P I T U L O 1

REACCIONES FOTOQUIMICAS DE ALCOHOLES

Irradiación de alcoholes alifáticos puros.

Al estudiar el comportamiento fotoquímico de ciertos alcaloides y otros heterociclos nitrogenados en solución alcohólica, nosotros observamos que la reacción era más compleja que lo esperado en virtud que el solvente, bajo la acción de la luz, reaccionaba con el heterociclo.

Esto pudo ser comprobado pues al irradiar el alcohol con luz ultravioleta éste sufría una transformación fotoquímica, que estaba relacionada con nuestras observaciones previas.

Teniendo en cuenta que los alcoholes son usados corrientemente como solventes en el estudio de la fotoquímica de sustancias orgánicas en solución, nos pareció de interés realizar un análisis detallado de su comportamiento fotoquímico.

Nuestro primitivo interés se acrecentó cuando luego de efectuar una búsqueda bibliográfica exhaustiva con-

cluimos que los pocos antecedentes que existían en este tema cubrían sólo parcialmente aspectos de la reacción que nos parecían importantes, y en algunos casos se contradecían entre sí.

Los primeros ensayos los realizamos irradiando el alcohol etílico en fase líquida, contenido en un erlenmeyer de cuarzo, con una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M.BH, TQ 150), durante 18 horas (ver Parte Experimental, irradiación de alcoholes alifáticos).

El cromatograma de la mezcla de reacción (Fig.1) indicó que durante la irradiación se formaban tres sustancias (picos b, c y d).

La mezcla fue sometida a una destilación a presión reducida, en un aparato provisto de una columna de banda giratoria (spinning-band) obteniéndose de las primeras fracciones de destilado la materia prima no convertida (Fig.1, pico a) y ácido acético (pico b).

Los detalles del aislamiento, purificación y caracterización de los productos se indican en la Parte Experimental.

El residuo de la destilación mostraba en cromatografía gas-líquido la presencia de las señales c y d, siendo la relación de sus áreas de 0,81.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica de esa mezcla se representa en la Figura 2. El análisis del mismo indicó la presencia de dos unidades estructurales diferentes del tipo $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ donde el duplete centrado a δ 1,13 provendría del grupo metilo de una de las sustancias, mientras que el duplete centrado a δ 1,16 provendría del grupo me-

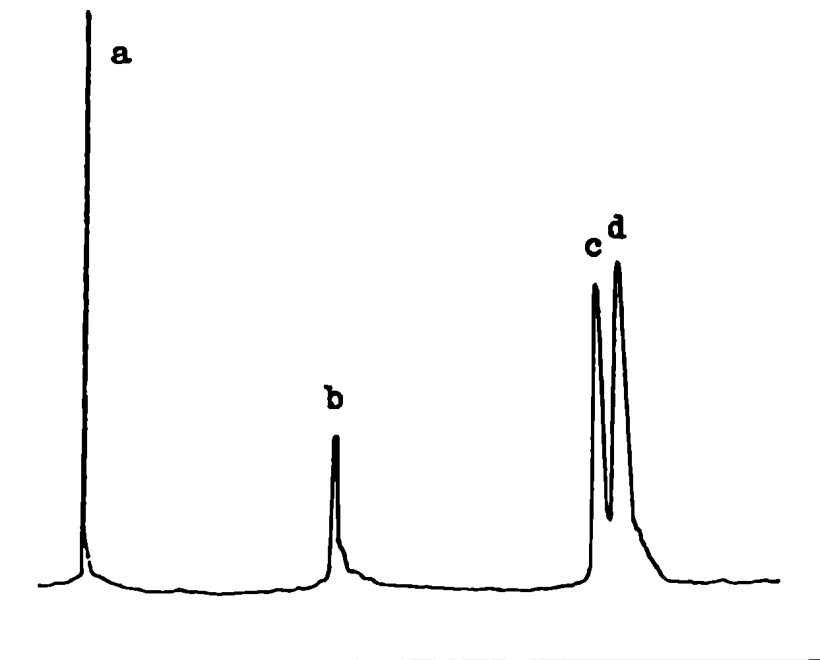


Figura 1 - Cromatograma (c.g.l.) de la mezcla de irradiación del etanol.

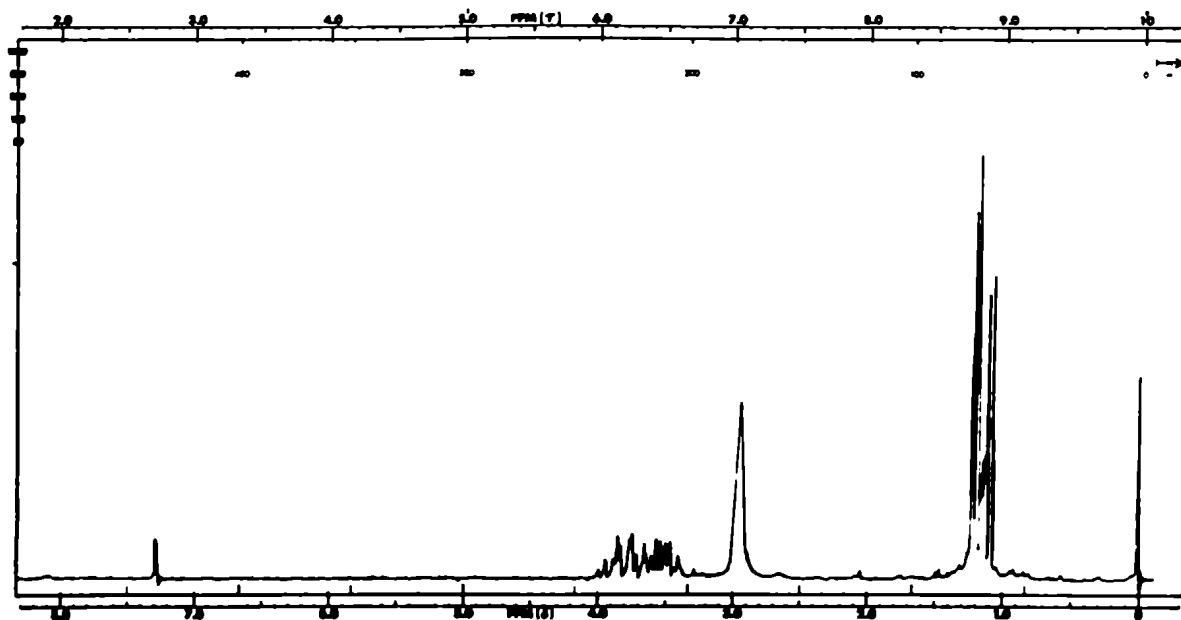


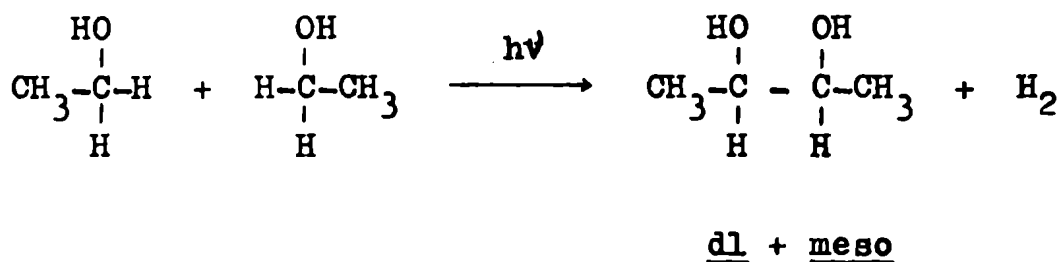
Figura 2 - Espectro r.m.n. de la mezcla de c y d, del cromatograma anterior.

tilo de la otra.

La zona de los grupos metino, se podía interpretar como compuesta de dos multipletes diferentes que según la curva de integración estarían centrados a δ 3,53 y a δ 3,80.

El singulete que aparece a δ 2,94 era debido a los grupos hidroxilo como se confirmó por su desaparición al agregar D_2O .

Una manera de interpretar los resultados de la cromatografía y del espectro r.m.n., era admitir que se trataba de una mezcla de dos sustancias diastereoisómeras, más concretamente una mezcla de dl y meso-2,3-butanodiolos que se formarían mediante un proceso fotoquímico, donde dos moléculas de alcohol se unen entre sí con eliminación de hidrógeno.



La unión de los carbonos carbinólicos puede efectuarse de dos maneras diferentes, formándose entonces los diastereoisómeros mencionados.

Esto fue confirmado procediendo a la separación de ambos compuestos por destilación. El espectro r.m.n. del glicol más volátil (Tr 23,3) se representa en la Figura 3, mientras que el del de mayor tiempo de retención (Tr 25,9) se indica en la Figura 4.

Estas sustancias fueron identificadas como el dl-2,3-butanodiol (I) y el meso-2,3-butanodiol (II) respectivamente, puesto que coincidían sus constantes físicas y las de sus bis-feniluretanos con los datos de la literatura.

Los espectros de masas de estas sustancias (Tabla 24) concuerdan con tales estructuras.

En la Tabla 1, se indican los porcentajes de conversión de las materias primas y los rendimientos de los productos obtenidos, mientras que en la Tabla 2 se dan las constantes físicas de los α -glicoles, sus derivados y los datos de la literatura. Los espectros r.m.n. de los α -glicoles y de sus bis-feniluretanos se indican en las Tablas 3 y 33 respectivamente.

Esta reacción constituye un método fotoquímico de formación de α -glicoles a partir de alcoholes, no registrando la literatura una transformación térmica similar para los mismos sustratos.

Los procesos térmicos habituales que tienen lugar a partir de alcoholes alifáticos son tres: a) deshidratación con formación de olefinas en presencia de un ácido mineral, un ácido de Lewis¹⁶ o una base¹⁷; b) deshidratación bimolecular, con formación de éteres¹⁶; c) oxidación al correspondiente compuesto carbonílico¹⁶ (cetona, aldehído o ácido) que tie-

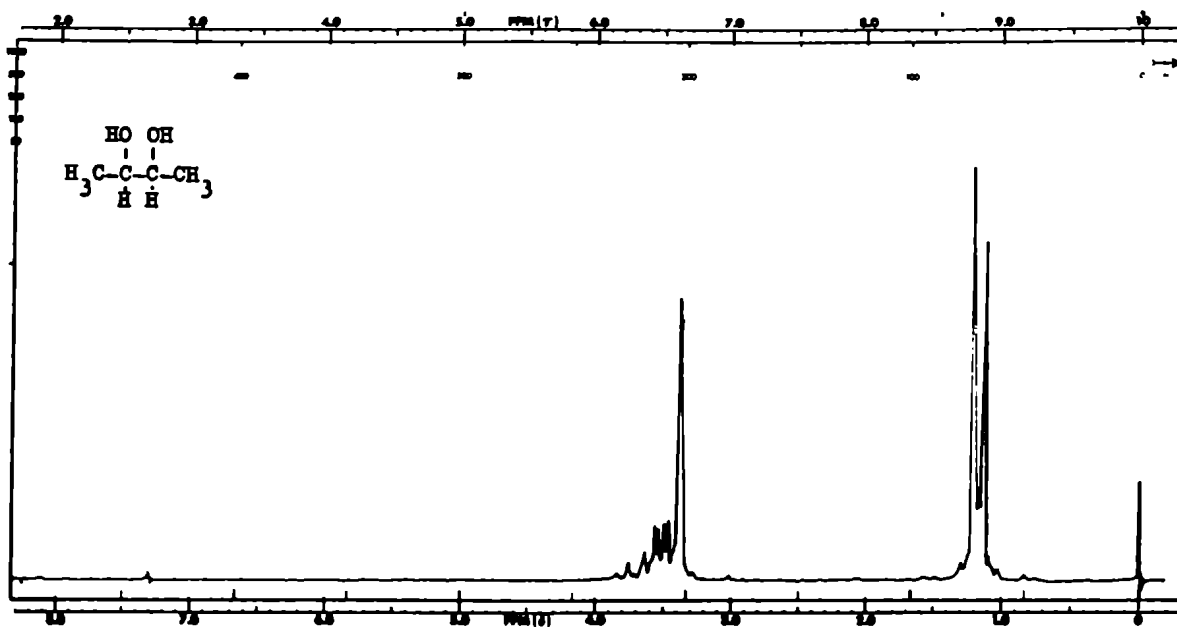


Figura 3 - Espectro r.m.n. del *dl*-2,3-butanodiol (I).

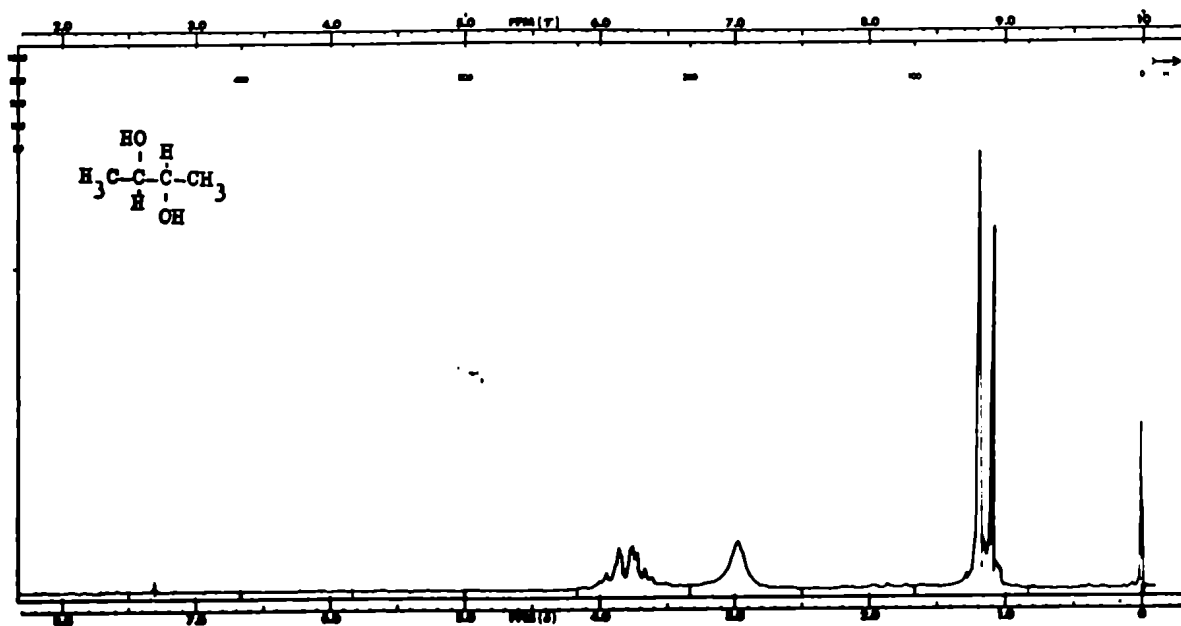


Figura 4 - Espectro r.m.n. del *meso*-2,3-butanodiol (II).

Tabla 1 - Rendimientos de los productos^a obtenidos por irradiación de alcoholes alifáticos.

$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$		$\xrightarrow{h\nu}$	$\text{R}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{R}_1$	$+ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_1 \end{array}$	
R ₁	R ₂	conversión %	%	(dl+meso)%	dl/meso ^b
H	Me	12	8 ^c	78	0,81
H	Et	14	8	78	0,61
Me	Me	17	12	71	-
H	<u>n</u> -Pr	47	5 ^c	81	0,66
H	<u>i</u> -Pr	30	3	90	0
Me	Et	22	5	82	0,16
H	<u>n</u> -Bu	21	5	86	0,95
H	<u>i</u> -Bu	38	-	74	0,63

a- La técnica de irradiación y separación de los productos formados se describe en la Parte Experimental. Los rendimientos están calculados en base a la materia prima convertida y en el caso de los glicoles fueron determinados antes de proceder a la separación de los diastereoisómeros.

b- Esta relación se determinó por c.g.l. de la fracción de glicoles obtenida. La interpretación de estos resultados se detalla en el Capítulo 4.

c- Estos compuestos fueron identificados como ácido acético y ácido butírico respectivamente.

Tabla 2 - Constantes físicas de α -glicoles alifáticos simétricos y derivados preparados en este trabajo; datos de la literatura de aquéllos de configuración establecida.

$ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} $		α -glicoles ^b				bis-feniluretanos		
		p.f. ó p.eb.				p.f.		
		comp.nº config.	esta tesis	literatura	ref.	esta tesis ^c	lit.	ref
H	Me	I <u>dl</u>	p.eb. 92°(25)	p.eb. 176°(742)	1	168°	174°	1
		II <u>meso</u>	p.eb. 100°(27)	p.eb. 181°(742)	1	199°	199°	2,3
H	Et	III <u>dl</u>	p.eb. 82°(25)	p.eb. 82°(24)	4	134°	-	-
		IV <u>meso</u>	p.f. 89°	p.f. 90°	4	215°	213°	5
Me	Me	V	p.eb. 172°(760)	p.eb. 174°(760)	6	249°	-	-
H	<u>n</u> -Pr	VI <u>dl</u>	p.eb. 85°(25)	p.eb. 115°(40)	7-9	136°	133°	10
		VII <u>meso</u>	p.f. 112°	p.f. 124°	7-9	179°	191°	11
H	<u>i</u> -Pr	<u>dl</u>	-	p.f. 72°	12	-	-	-
		VIII <u>meso</u>	p.f. 154°	p.f. 163°	13	244°	-	-
Me	Et	<u>dl</u>	d	-	-	-	-	-
		IX <u>meso</u>	p.eb. 82°(25)	-	-	149°	-	-
H	<u>n</u> -Bu	<u>dl</u>	d	p.f. 83°	14	-	-	-
		X <u>meso</u>	p.f. 138°	p.f. 136°	14	259°	250°	14
H	<u>i</u> -Bu	<u>dl</u>	d	-	-	-	-	-
		XI <u>meso</u>	p.f. 90°	-	-	144°	-	-

a- Se omiten los datos de aquellos autores que obteniendo mezclas de glicoles diastereoisómeros no procedieron a su separación y a la determinación de las respectivas configuraciones.

b- Los datos entre paréntesis indican la presión en mm a la cual se destiló.

c- Se prepararon según la técnica general descrita por Cheronis¹⁵.

d- No se logró su completa purificación.

Tabla 3 - Espectros r.m.n. de los α -glicoles simétricos obtenidos por irradiación de alcoholes alifáticos. (valores δ solvente Cl_3CD).

fórmula	comp. n.º. config.	$\overline{CH_3}$	$\overline{CH_2}$	\overline{HO} -C-H	$(CH_3)_2\overset{ }{C}-H$
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ OH \end{array}$	I <u>dl</u>	1,16 (d, J 6 cps)	-	3,38 (s) 3,53 (m, J 6 y 4,5 cps)	-
	II <u>meso</u>	1,13 (d, J 6 cps)	-	2,98 (s) 3,80 (m, J 6 y 4,5 cps)	-
$\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \\ C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ OH \end{array}$	III <u>dl</u>	0,96 (t, J 6,5 cps)	1,48 (m)	3,34 (m)	-
	IV <u>meso</u>	0,99 (t, J 6 cps)	1,45 (o, J 6 cps)	3,55 (t, J 6 cps)	-
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ C \rightarrow 2 \\ \\ H_3C \\ \\ OH \end{array}$	V	1,22 (s)	-	-	-
	VI <u>dl</u>	0,99 (m)	1,44 (m)	3,40 (m)	-
$\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_2 \\ \\ C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ OH \end{array}$	VII <u>meso</u>	0,94 (m)	1,41 (m)	3,56 (m)	-

Tabla 3 - continuación.

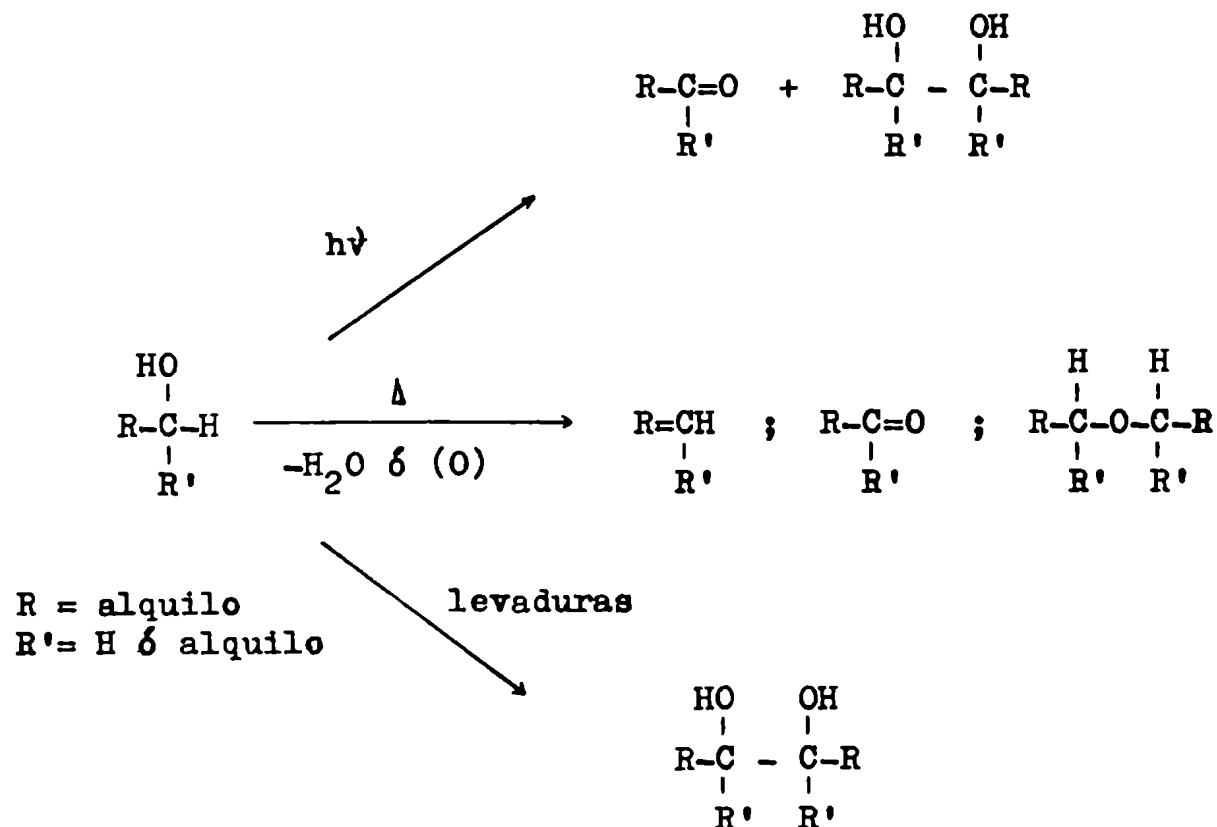
fórmula	comp. n.º. config.	$\overline{\text{CH}_3}$	$\overline{\text{CH}_2}$	$\overline{\text{HO}}$	$\frac{\text{HO}}{\text{C-H}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C-H}$
a-b $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}-\text{H}$ H OH	VIII <u>meso</u>	*** ** a-0,94 (d, J 6,5 cps) b-0,98 (d, J 6,5 cps)	-	1,58 (s)	3,45 (m)	1,80-2,10 (m)
a $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}$ H OH b $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}$ OH	*** ** <u>dl</u> IX <u>meso</u>	a-1,00 (o, J 7 cps) b-1,13 (s) a-1,05 (o, J 7 cps) b-1,12 (s)	1,49 (o, J 7 cps) 1,50 (o, J 7 cps)	2,83 (a) 2,80 (s)	- -	- -
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{H}$ H OH	X <u>meso</u>	0,94 (m)	1,40 (m)	2,23 (s)	3,61 (m)	-
a-b $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{C}-\text{H}$ H OH	*** ** <u>dl</u> XI <u>meso</u>	*** ** 1,05 (m) *** ** a-0,93 (d, J 6 cps) b-0,98 (d, J 6 cps)	1,18-1,45 (m) 1,20-1,50 (m)	2,60 (s) 2,15 (s)	3,45 (m) 3,74 (m)	1,50-2,00 (m) 1,55-2,00 (m)

** En aquellos casos en que el espectro r.m.n. está representado por una mezcla de conformeros se indica el valor δ del centro de la señal. La interpretación de este hecho se detalla en el Capítulo 2.
 *** En todos los casos esta señal desaparece por enriquecimiento de D_2O .
 **** Este espectro fue realizado sobre la mezcla de diastereoisómeros, correspondiendo los datos indicados al dl-glicol.
 ***** La no equivalencia de los metilos geminales se discute en detalle en el Capítulo 2.

ne lugar cuando el alcohol se calienta en un medio oxidante ya sea en contacto con el aire o en presencia de MnO_4K , de CrO_3 o de $Cu(200-300^\circ)$.

Cabe señalar que algunos alcoholes alifáticos generan α -glicoles, en un proceso no fotoquímico, cuando son sometidos a la acción de levaduras específicas¹⁸⁻²⁰.

En el siguiente esquema se resume el comportamiento fotoquímico y térmico de los alcoholes alifáticos, y la acción de las levaduras sobre los mismos.



Sin embargo, existen en la literatura antecedentes de la preparación de α -glicoles por métodos térmicos, enzimáticos, fotoquímicos y electroquímicos que emplean sustratos

diferentes de los alcoholes.

Entre los métodos térmicos podemos citar la preparación del 2,3-butanodiol a partir del trans-2,3-epoxibutano²¹ o del 2,3-dibromobutano²². Como técnicas generales para la síntesis de α -glicoles simétricos se puede mencionar la reducción del compuesto α -dicarbonílico con H_4AlLi ²³ o la dimerización reductiva²⁴ del aldehído o cetona correspondiente por tratamiento con Li, Na o Mg.

La síntesis biológica de α -glicoles de bajo peso molecular encuentra un gran número de antecedentes en la literatura. Así se han preparado 2,3-butanodiolos por fermentación de malta con *Bacillus Polymyxa*²⁵ o por fermentación de glucosa con *Aerobacter Aerogenes*²⁶. También se han desarrollado técnicas donde por acción de una levadura se reduce un precursor α -dicarbonílico²⁷.

Ciertos α -glicoles alifáticos pueden obtenerse también por fotodimerización reductiva del acetaldehído^{28,29} (preparación de 2,3-butanodiol) o de la acetona^{30,31} (preparación de pinacol) cuando son irradiados en presencia del correspondiente alcohol (etanol o iso-propanol).

Sernagiotto³² obtuvo α -glicoles alifáticos irradiando el alcohol (etanol, n-butanol, iso-pentanol) en presencia de un sensibilizador (acetona) que absorbe la luz y le transfiere su reactividad al alcohol.

También fueron preparados α -glicoles por reducción y dimerización electrolítica de compuestos carbonílicos^{33,34}.

En los párrafos precedentes presentamos, en forma resumida, las diversas posibilidades de obtención de

α -glicoles, cualesquiera sea el método y el sustrato empleado.

En la mayoría de estos métodos se generan en forma simultánea dos centros asimétricos, en cambio en otros casos se podrá generar un solo centro quiral (reducción de aciloínas) o ambos centros de simetría estarán ya presentes en el sustrato empleado (hidrólisis de compuestos α -dihalogenados). En razón de esto, podrán formarse dos α -glicoles diastereoisómeros, cuyas proporciones relativas dependerán del método y/o del sustrato empleado. Bajo circunstancias especiales puede estar impedida la formación de uno de los diastereoisómeros, tratándose entonces de una síntesis estereoespecífica.

Ciertas síntesis térmicas de α -glicoles descritas para la obtención de un dado diastereoisómero, no son en realidad estereoespecíficas sino que en ellas se forma predominantemente uno de los isómeros, que puede purificarse con facilidad. Así, durante la preparación por vía térmica de α -glicoles testigos, nosotros observamos que en el producto crudo de la reacción siempre estaban presentes ambos isómeros, aunque en proporciones muy diferentes.

Las numerosas síntesis biológicas que se encuentran en la literatura (especialmente para el 2,3-butano-diol) están descritas como técnicas específicas donde la enzima actúa como "molde", de manera tal, que pueden sintetizarse no solamente las formas dl y meso por separado, sino que además existen métodos para preparar cada antípoda de la forma dl. El grado de especificidad de estas reacciones depende del sustrato y del tipo de enzima empleado.

En forma similar a los métodos térmicos ya citados, la reducción electroquímica de compuestos carbonílicos

también da lugar a la formación de dos diastereoisómeros.

Finalmente, cabe mencionar, que según nuestra experiencia, los dos métodos fotoquímicos empleados para la preparación de glicoles forman ambos diastereoisómeros aunque en distintas proporciones. Así, por ejemplo, un dado α -glicol puede obtenerse con relación dl/meso diferente según se emplee para su preparación la fotorreducción del compuesto carbonílico o la fotodimerización del alcohol. La comparación entre ambas reacciones se realiza en el Capítulo 4.

Al efectuar la irradiación de los alcoholes n-propílico y n-butílico se obtuvieron resultados similares a los descritos para el etanol (Tabla 1).

El control cromatográfico indicó en cada ejemplo, Figuras 5 y 6, un esquema análogo al representado en la Figura 1.

Como en el caso del etanol, los tiempos de retención de los picos c y d diferían en aproximadamente 3 minutos (Tabla 15, Capítulo 2), y la relación c/d era < 1 .

Los α -glicoles diastereoisómeros se separaron por una destilación similar a la descrita en el caso anterior, y se caracterizaron por sus constantes físicas (Tabla 2). Así, del n-propanol se obtuvieron el dl y meso-3,4-hexanodiol (III y IV), mientras que del n-butanol se obtuvieron el dl y meso-4,5-octanodiol (VI y VII).

El espectro r.m.n. de cada sustancia confirmaba la configuración asignada. Al respecto debe mencionarse que los espectros de los isómeros dl (III y VI) resultaban más complejos que los de los correspondientes isómeros meso (IV y

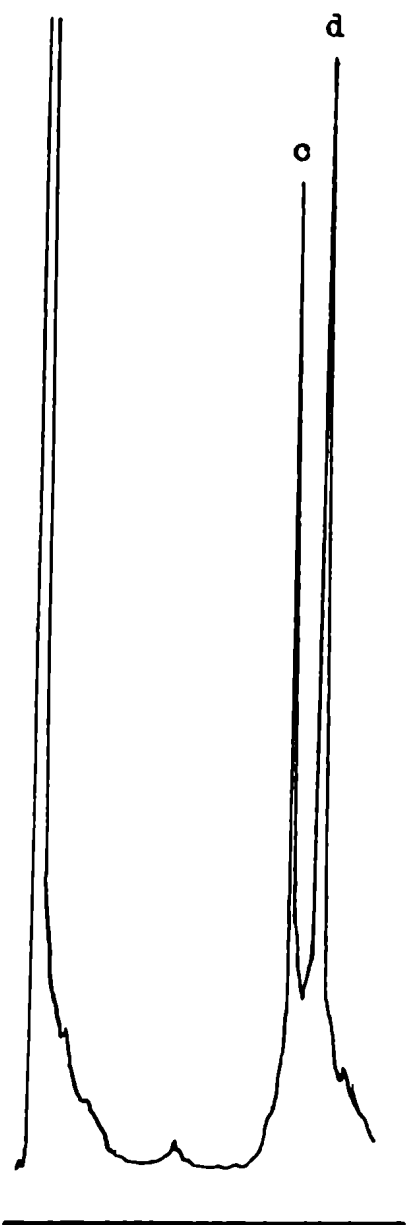


Figura 5 - Cromatograma del producto de irradiación del n-propanol.

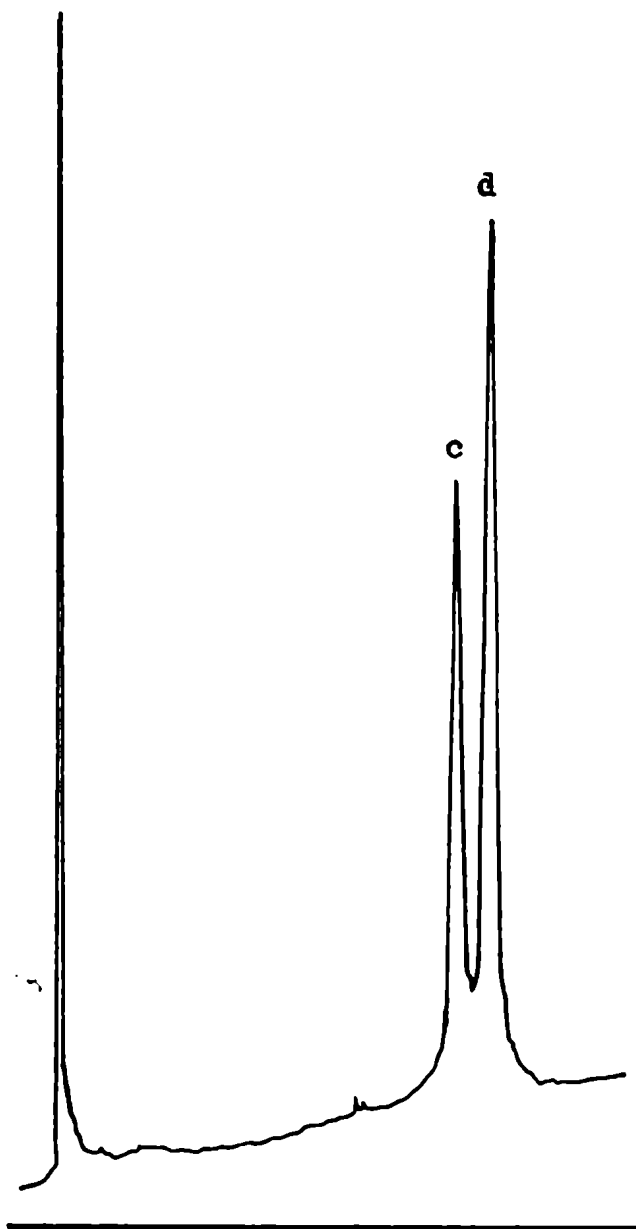


Figura 6 - Cromatograma del producto de irradiación del n-butanol.

VII). Este hecho, que fue atribuido a la participación de distintos conformeros en la serie dl, se discute en el Capítulo 2 (ver Fig. 1 y Fig. 2, Capítulo 2).

Los tres alcoholes mencionados habían sido irradiados anteriormente por Leuschner y col.⁵. En el caso del etanol, Leuschner no logró separar los 2,3-butanodiolos dl y meso aun cuando consideró que ambos isómeros debían formarse. El mismo autor describe la formación de los dos glicoles isómeros provenientes del n-propanol que separa, luego de evaporar el exceso de alcohol, disolviendo el residuo obtenido en éter de petróleo y enfriando la solución hasta la obtención de un precipitado cristalino, al cual identifica con el α -glicol meso. De las aguas madres sometidas a una destilación a presión reducida, Leuschner obtiene un componente líquido que caracteriza como el isómero dl. Resultados similares obtuvo por fotólisis del n-butanol.

A nuestro juicio, la técnica de separación empleada por Leuschner⁵ es poco rigurosa y sólo asegura la pureza de la forma cristalina meso. También disentimos con dicho autor, con respecto al método empleado para establecer las configuraciones, lo cual se discute en el Capítulo 2.

Otros alcoholes primarios irradiados por nosotros fueron el n-pentílico y el iso-amílico, que tuvieron un comportamiento similar al de los ejemplos anteriores.

De la mezcla de dl y meso-5,6-decanodiolos no fue posible aislar al estado puro el isómero dl, debido a su alto punto de ebullición, aun cuando su presencia pudo ser detectada por cromatografía gas-líquido.

Para los glicoles del alcohol iso-amílico no

existían antecedentes en la literatura. Nosotros obtuvimos puro uno de los isómeros (XI, Tr 31,9) y fracciones enriquecidas del otro (Tr 28,9), realizando las determinaciones que nos permitieron asignar las configuraciones en cada caso.

Al irradiar los alcoholes sec-butílico e iso-butílico el control cromatográfico indicó, en cada caso, una variación importante respecto de los otros ejemplos ya discutidos. Así, en el caso del sec-butanol (Fig. 7) se observó que los picos c (Tr 24,8) y d (Tr 27,8, compuesto IX) se encontraban en una relación de 0,16, mientras que en el iso-butanol aparecía una sola señal en la zona de los α -glicoles (Tr 37,8, compuesto VIII). Esta marcada disminución de la relación dl/meso se explica en base a lo postulado por nosotros acerca del curso estérico de la reacción (Capítulo 4).

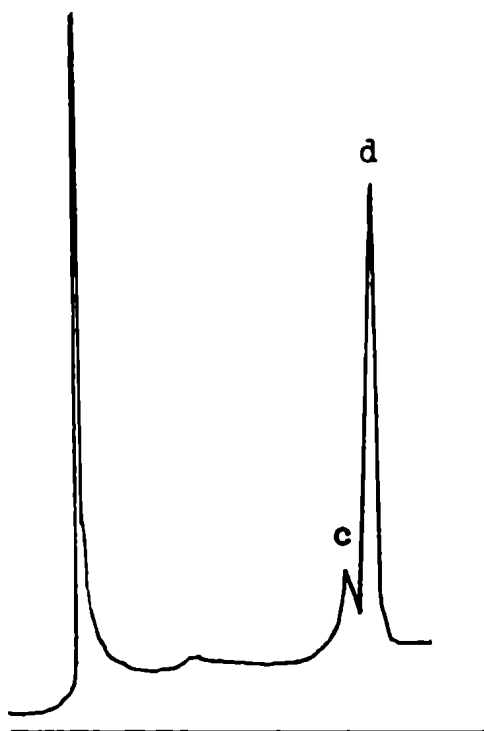


Figura 7 - Cromatograma del producto de irradiación del sec-butanol.

En el caso del sec-butanol, cuyos glicoles no estaban descriptos en la literatura, se procedió a asignar las configuraciones en base al conjunto de datos obtenidos, los que se indican en las Tablas ya señaladas.

De estos dos sustratos, solamente el iso-butanol había sido irradiado previamente. Leuschner⁵, que realizó ese estudio, separó un producto sólido de p.f. 168° que identificó como el isómero meso y un líquido al que caracterizó, en su forma habitual, como el isómeros dl.

El conjunto de datos tomados por el autor para asignar la configuración a la fracción líquida no nos parece suficiente, sumándose a la incertidumbre respecto de la asignación, el hecho que en la literatura el isómero dl de tal α -glicol está descripto como un sólido de p.f. 72° (Tabla 2).

Finalmente, cuando irradiamos el alcohol iso-propílico, obtuvimos un único α -glicol, pinacol, de Tr 21,9 (compuesto V), que no presenta en su estructura carbonos asimétricos. Este α -glicol, había sido obtenido también por Leuschner⁵ por irradiación del iso-propanol.

A fin de determinar la influencia de ciertos factores, algunas de las irradiaciones descriptas (etanol, n-propanol, n-butanol e iso-butanol) se efectuaron variando la técnica general.

Al irradiar en atmósfera de N_2 se mantuvo, según c.g.l., el mismo esquema de reacción, así como tampoco se observaron cambios al variar el tiempo de irradiación (3, 6 y 12 horas).

Un cambio fundamental sufrió la reacción cuan-

do se reemplazó la fuente luminosa habitual (lámpara de Hg de alta presión) por una lámpara de Hg de baja presión, o por una lámpara de tungsteno. En esas condiciones, del alcohol etílico y del alcohol n-butílico se obtuvieron solamente los productos de oxidación correspondientes, ácidos acético y butírico.

La interpretación de estos resultados, teniendo en cuenta el mecanismo radical de la reacción, se discute en el Capítulo 3.

Podemos finalmente señalar que otros autores estudiaron la fotólisis de los alcoholes alifáticos, aunque el objeto de su estudio era muy diferente del nuestro.

Un grupo de investigadores³⁵⁻³⁸ describe como productos habituales de la fotólisis de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular (metanol, etanol, n- e iso-propanol) a las siguientes sustancias: CO, CO₂, CH₄ y el correspondiente compuesto carbonílico, aldehído o cetona. Estos autores no informan acerca de la obtención de α -glicoles.

En trabajos más recientes Porter³⁹, Yang⁴⁰ y Sonntag⁴¹, independientemente, hacen un estudio global de la reacción, analizando cuali- y cuantitativamente, por cromatografía gas-líquido, las mezclas formadas (Tabla 4), incluyendo entre las sustancias identificadas a los α -glicoles. Sin embargo, estos autores no mencionan la posibilidad de que se trate de una mezcla de diastereoisómeros y no intentan su separación.

Los aspectos mecanísticos propuestos por ellos se discuten en el Capítulo 3.

Tabla 4 - Rendimiento^a de los productos obtenidos por Yang⁴⁰
en la irradiación de los alcoholes alifáticos.

Metanol: H₂ (2,97); CO (0,098); CH₄ (0,012); HCHO (0,32);
etilénglicol (1,92); glicerina (0,26).

Etanol: H₂ (2,54); CO (0,75); CH₄ (0,81); CH₃CHO (0,10);
2,3-butanodiol (1,63).

iso-Propanol: H₂ (1,72); CO (0,68); CH₄ (1,27); C₂H₆ (0,05);
pinacol (1,52); (CH₃)₂CO (0,23).

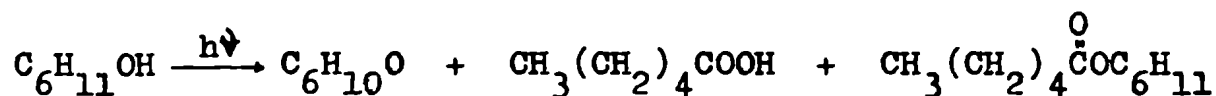
a- Los rendimientos están expresados en milimoles por hora.

Irradiación de ciclohexanol.

El ciclohexanol, fue el único representante de la serie de los alcoholes alicíclicos cuyo comportamiento fotoquímico estudiamos. Este sustrato fue irradiado de manera similar a los ejemplos ya presentados, separándose también los componentes de la mezcla de reacción por destilación. De esta forma se obtuvieron, además de la materia prima excedente, tres sustancias diferentes. De ellas, la más volátil fue caracterizada como ciclohexanona mientras que, la que le seguía en orden de volatilidad fue identificada por sus constantes físicas y propiedades espectroscópicas como el ácido caproico. La tercera de las sustancias obtenidas resultó ser caproato de ciclohexilo, éster que fue identificado mediante un testigo expresamente preparado por nosotros por vía térmica (ver Parte Experimental).

A fin de obtener mayor información acerca del comportamiento fotoquímico del ciclohexanol, se efectuaron irradiaciones en atmósfera de N₂ y durante diferentes intervalos de tiempo (7, 17 y 72 horas). Pese a las modificaciones, no se observaron variantes en el esquema de reacción.

El conjunto de resultados permite descartar a los α-glicoles como productos normales de la fotólisis del ciclohexanol. El comportamiento del mismo se resume en el siguiente esquema:



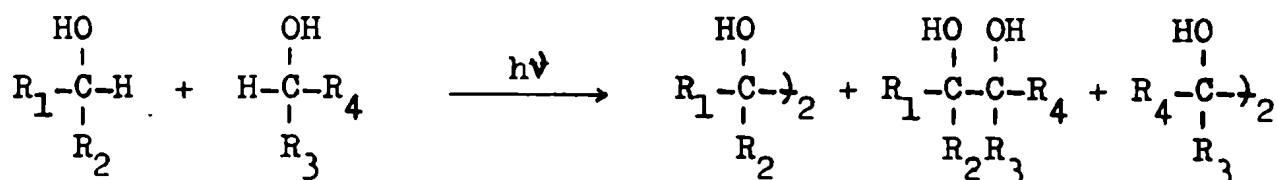
La naturaleza de los productos obtenidos y la ausencia de α -glicoles entre los mismos es un resultado, desde el punto de vista preparativo, que está muy distanciado del que se obtiene al irradiar alcoholes alifáticos. Sin embargo, ambos comportamientos fotoquímicos están conectados desde el punto de vista mecanístico ya que en los alcoholes alifáticos se produce la ruptura de la unión alfa C-H, mientras que en el ciclohexanol se produce una ruptura alfa, pero de la unión C-C. Este nexa se discute con más detalle en el Capítulo 3.

Cabe señalar, que el ciclohexanol había sido irradiado por Leuschner⁵, quien siguiendo su metodología habitual curiosamente denomina dl al producto líquido obtenido y meso al producto sólido. Para hacer tal asignación el autor se basó en la diferente reactividad de ambos isómeros frente al IO_4H , lo cual a nuestro juicio no es correcto (ver Capítulo 2).

Irradiación de mezclas de alcoholes alifáticos.

El conjunto de resultados discutidos hasta este momento nos indica que estamos en presencia de una reacción de formación de α -glicoles a partir de alcoholes en una única etapa y, como se verá más adelante (Capítulo 3), por un mecanismo radical.

En virtud del mismo, cabía suponer que si irradiábamos una mezcla de alcoholes se formarían no solamente los correspondientes α -glicoles simétricos, sino que además debían obtenerse los α -glicoles mixtos, como se indica en el siguiente esquema:



Luego de una búsqueda bibliográfica exhaustiva concluimos que no se habían efectuado anteriormente irradiaciones de mezclas de alcoholes y que además, los métodos térmicos descriptos para la síntesis de α -glicoles mixtos eran complejos, requiriendo normalmente de tres a cuatro etapas para su preparación.

Así por ejemplo, un método general de síntesis térmica de estos α -glicoles mixtos⁴² consiste en preparar la olefina asimétrica correspondiente la cual por tratamiento con un perácido (perbenzoico) generará un epóxido, que por posterior hidrólisis alcalina se convierte en el producto deseado.

Evidentemente resulta de interés disponer de un método que permita preparar estos glicoles en una única etapa,

a partir de materia prima simple y accesible.

En nuestro caso, la obtención de glicoles mixtos nos daba además información sobre el curso estereoquímico de la reacción (Capítulo 4).

La elección de las mezclas a irradiar se efectuó teniendo en cuenta que el control de la reacción se realizaba por cromatografía gas-líquido y por lo tanto debían obtenerse glicoles cuyas señales no se superpusieran. Así, se eligieron pares de alcoholes, cuyos α -glicoles simétricos difieran bastante en sus tiempos de retención ya que normalmente los glicoles mixtos formados presentaban valores de T_r intermedios entre los anteriores. Ejemplos típicos se muestran en las Figuras 8 y 9.

Dos de los cuatro casos estudiados, incluían al iso-propanol en la mezcla lo cual simplificaba el sistema ya que, el α -glicol mixto estaba constituido por una mezcla racémica. En los otros dos casos se usó el etanol, siendo el sistema más complejo ya que se generaron mezclas de glicoles mixtos diastereoisómeros.

Dentro del primer grupo citado se estudió la mezcla formada por iso-propanol e iso-butanol (1:1), que fue irradiada según la técnica descrita en la Parte Experimental y cuyo cromatograma, que se indica en la Figura 10, respondió perfectamente a nuestras predicciones.

Estos productos fueron separados por destilación, identificándose a los α -glicoles simétricos (V y VIII) con aquéllos obtenidos previamente por irradiación del correspondiente alcohol.

Comparación de los cromatogramas de los productos obtenidos de la irradiación de mezclas de alcoholes (centro), con aquéllos provenientes de la irradiación de cada componente por separado.

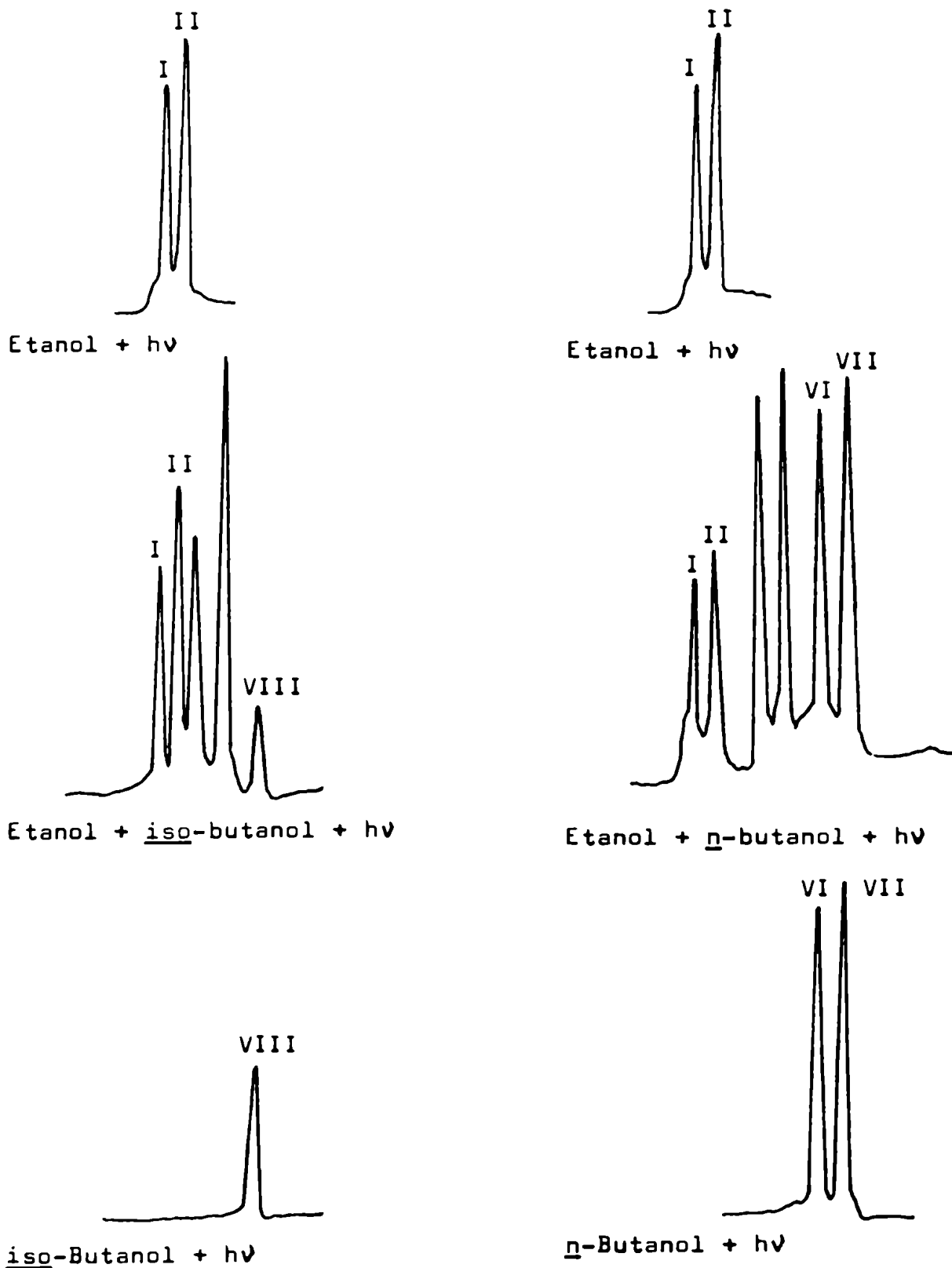


Figura 8 - Sistema etanol-iso-butanol.

Figura 9 - Sistema etanol-n-butanol.

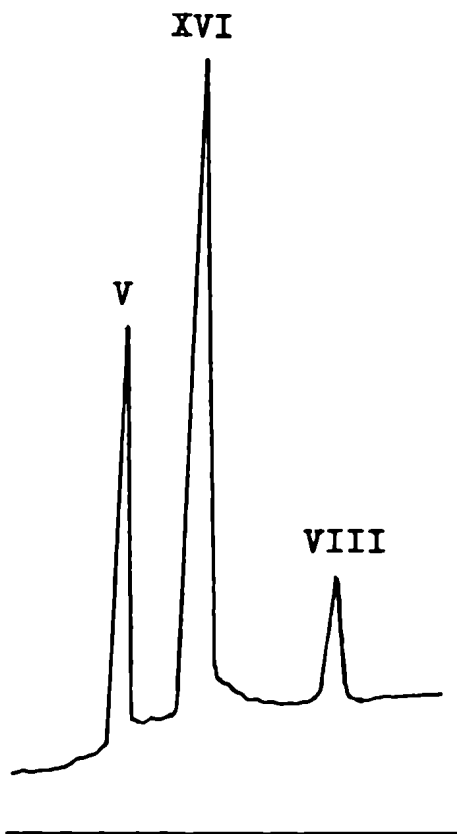


Figura 10 - Cromatograma del producto de irradiación de la mezcla de iso-propanol e iso-butanol.

El α -glicol mixto dl-2,4-dimetil-2,3-pentano-
diol (XVI) fue identificado a través de sus propiedades fí-
sicas (Tabla 6) y espectroscópicas (Tabla 7 y Tabla 25).

Tabla 5 - Rendimiento de los ψ -glicoles obtenidos por irradiación de mezclas de alcoholes alifáticos^a.

$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{R}_4 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	$\xrightarrow{h\nu}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$	$+$	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_4 \\ \quad \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \end{array}$	$+$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{R}_4 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	compuesto n°	%
R_1	R_2	conversión %	compuesto n°	%	relac. diast. ^b	compuesto n°	%		
H	Me	18	I+II	10	75°	VI+VII	15		
H	Me	21	I+II	30	60°	VIII	10		
Me	Me	20	V	33	54	III+IV	13		
Me	Me	20	V	32	56	VIII	11		

a- La técnica de irradiación y separación de los productos formados se describe en la Parte Experimental. Los rendimientos están calculados en base a materia prima convertida.

b- Esta relación entre los diastereoisómeros se determinó por o.g.l. de la mezcla de reacción. La interpretación de estos resultados se detalla en el Capítulo 4.

c- Expresado como mezcla de los dos diastereoisómeros obtenidos.

Tabla 6 - Constantes físicas de α -glicoles alifáticos mixtos preparados en este trabajo. Datos de la literatura de aquellos glicoles de configuración establecida^a.

$ \begin{array}{cccc} & \text{HO} & \text{OH} & \\ & & & \\ \text{R}_1 & - \text{C} & - \text{C} & - \text{R}_4 \\ & & & \\ & \text{R}_2 & \text{R}_3 & \\ \text{R}_1 & \text{R}_2 & \text{R}_3 & \text{R}_4 \end{array} $				p.f. ó p.eb.				
				comp. n°	Tr ^b	esta tesis ^c	literatura ^c	ref.
H	Me	H	<u>n</u> -Pr	d	26 29	p.eb. 84° (25)	-	-
H	Me	H	<u>iso</u> -Pr	e	30	p.eb. 90° (35)	-	-
				XIV	33,4	p.eb. 70° (23)	-	-
Me	Me	H	Et	XV	22,5	p.eb. 119° (80)	p.eb. 125° (112)	43
Me	Me	H	<u>iso</u> -Pr	XVI	27,8	f p.f. 58°	p.f. 59°	44

a- Se omiten los datos de aquellos autores que obteniendo mezclas de glicoles diastereoisómeros no procedieron a su separación y a la determinación de las respectivas configuraciones.

b- Los Tr se expresan en minutos y se miden respecto del etanol.

c- Los datos entre paréntesis indican la presión en mm a la cual se destiló.

d- Se trabajó sobre la mezcla de diastereoisómeros, la cual no fue posible separar.

e- No fue posible la completa purificación de este diastereoisómero.

f- Se obtuvo de la fracción de p.eb. 97° (35 mm) y se recristalizó de benceno-etanol.

Tabla 7 - Espectros r.m.n. de los α -glicoles mixtos obtenidos por irradiación de mezclas de alcoholes alifáticos. (valores δ ; solvente Cl₃CD).

fórmula	comp.n°	$\overline{\text{CH}_3}$	$\overline{\text{CH}_2}$	$\overline{\text{HO}}$ *	$\overline{\text{HO}} \begin{array}{c} \\ \text{-C-H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C-H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	**	a- 1,12 (d, J 6,5 cps) 1,15 (d, J 6,5 cps) b- 0,95 (t, J 6,5 cps)	1,42 (m)	3,60 (m)	3,20-4,00 (m)	-
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_a \quad \text{H}_b \quad \text{H} \end{array}$	*** XIV	0,79-1,38 (m) 0,78-1,39 (m)	- -	2,68 (e) 2,77 (e)	a- 3,50-4,00 (m) b- 3,00-3,30 (m) a- 3,50-4,00 (m) b- 3,15-3,45 (m)	1,36-2,03 (m) 1,46-2,03 (m)
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	XV	a- 1,22 (s) b- 1,26 (s) c- 1,03 (t, J 6,5 cps) 1,08 (t, J 6,5 cps)	1,20-1,60 (m)	2,93 (e)	3,18-3,50 (m)	-
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	XVI	a- 1,21 (s) b- 1,26 (s) c- 0,96 (d, J 6,5 cps) d- 1,01 (d, J 6,5 cps)	-	2,33 (e)	3,22 (d, J 3,5 cps)	1,65-2,15 (m)

* En todos los casos esta señal desaparecía por agregado de D₂O.

** Espectro realizado sobre la mezcla de diastereoisómeros como lo indica el par de señales obtenidas para el CH₃, cuyos valores δ 1,12 y 1,15 correlacionan con los CH₃ de los 2,3-butenodiolos isómeros (masa δ 1,13 y δ 1,16).

*** Espectro del α -glicol de menor T_r realizado sobre la mezcla de diastereoisómeros.

**** La presencia de dos tripletes indica que se trata de una mezcla de conformeros, ver detalle en los Capítulos 2 y 4.

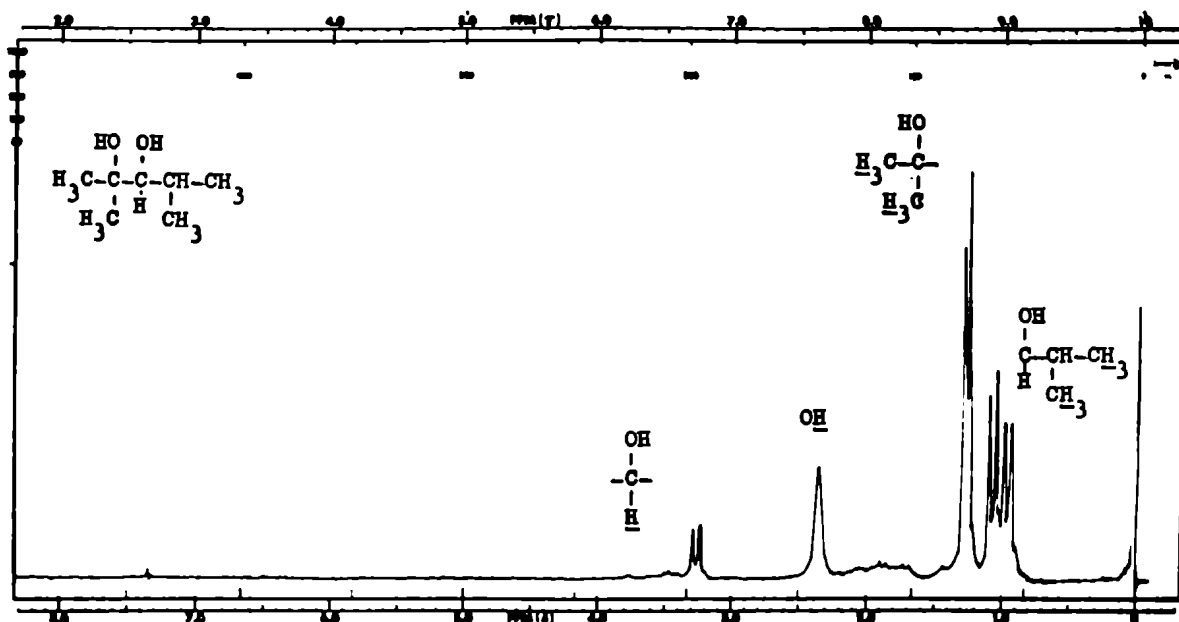


Figura 11 - Espectro r.m.n. del 2,4-dimetil-2,3-pentano-
diol (XVI).

El análisis de su espectro r.m.n., Figura 11, permite identificar perfectamente a las unidades estructurales $(\text{CH}_3)_2 \overset{|}{\text{C}} - \text{OH}$ y $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \overset{|}{\text{C}}\text{H} - \text{OH}$ que constituyen el glicol mixto, lo cual también surge al comparar los espectros de masas del glicol mixto XVI con los de los glicoles simétricos correspondientes, V y VIII, cuyos diagramas de barras se indican en la Figura 12.

Esta confirmación estructural (r.m.n. y e.m.) se hizo extensiva a todos los glicoles mixtos preparados por nosotros.

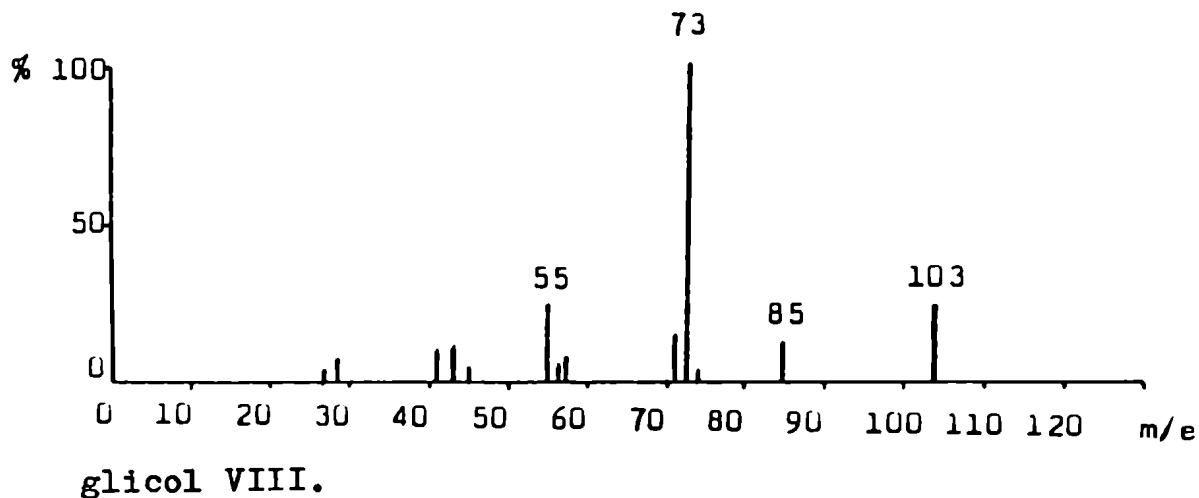
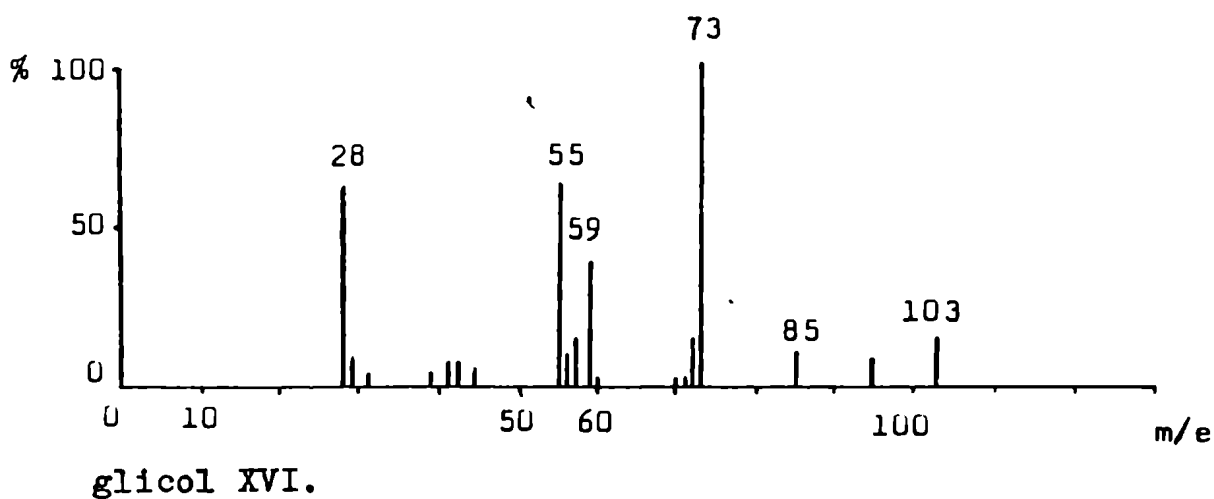
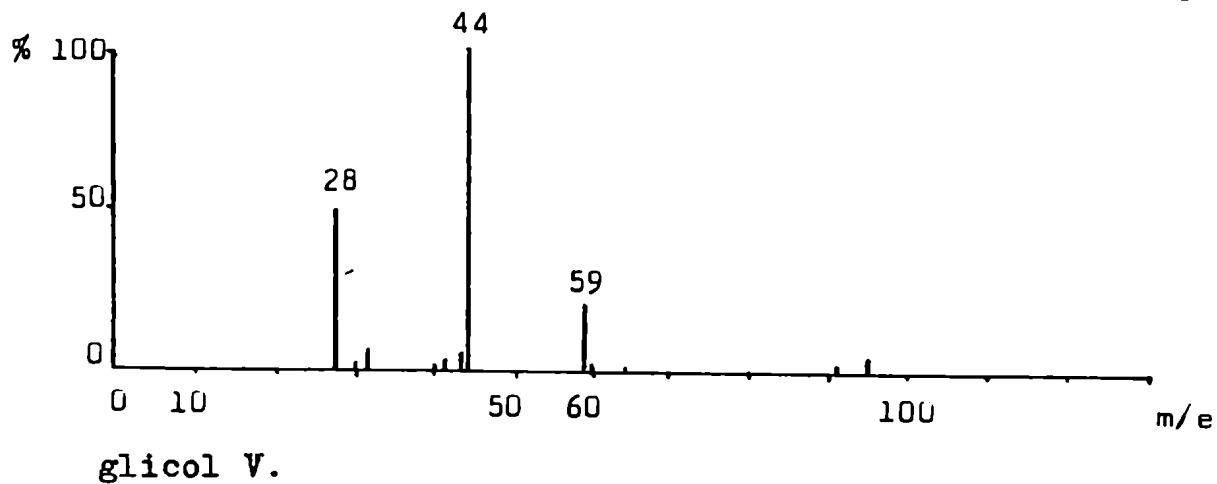


Figura 12 - Comparación de los e.m. de los glicoles simétricos (V y VIII) con el del glicol mixto (XVI) proveniente de la irradiación de la mezcla de iso-propanol e iso-butanol.

Un comportamiento similar al del caso anterior se obtuvo por irradiación de una mezcla de iso-propanol y n-propanol, obteniéndose el 2-metil-2,3-pentanodiol (XV) que se purificó e identificó de la manera habitual (Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 25).

Al irradiar la mezcla de etanol e iso-butanol, se obtuvo un esquema más complejo ya que por presentar el α -glicol mixto dos carbonos asimétricos se formaron dos diastereoisómeros en una relación de 0,49. Dada la baja proporción en que se formaba el glicol mixto de menor Tr(30) no fue posible lograr su completa purificación, obteniéndose fracciones enriquecidas en el mismo. El conjunto de determinaciones efectuadas sobre estas fracciones y sobre el glicol de mayor tiempo de retención (Tr 33,4) que fue obtenido puro, permitieron asignar las configuraciones de los 4-metil-2,3-pentandioles.

Finalmente, irradiando el sistema etanol-n-butanol se obtuvo una mezcla compleja de glicoles simétricos y mixtos como lo indica el cromatograma representado en la Figura 9. Esta complejidad dificultó, en la práctica, la purificación de cada sustancia, pese a que los 2,3-hexanodiolis isómeros se formaban con buen rendimiento (Tabla 5).

Como ya señalamos, la formación de los α -glicoles ocurre por un mecanismo radical, por lo tanto, en primera aproximación, la formación de los glicoles simétricos y mixtos dependerá de la concentración de los correspondientes radicales en el sistema. Sin embargo, dado que los dos componentes de la mezcla a irradiar tienen el mismo grupo funcional y por lo tanto igual probabilidad de absorción, podemos decir que la formación de tales productos depende di-

rectamente de la concentración del correspondiente alcohol. En virtud de ello, nosotros pensamos que variando la composición del sistema a irradiar deberían formarse mezclas de α -glicoles de distinta composición.

Esta idea se vio corroborada en los hechos, resultando útil para generar mezclas donde los α -glicoles simétricos de Tr próximos a los del producto mixto se los obtuviera con bajo rendimiento, siendo entonces más fácil la purificación de este último. Para ello, en dos ejemplos disminuimos la concentración del alcohol más volátil, pasando de una relación molar 1:1 a una 3:7.

En la Figura 13 se muestra un ejemplo donde se puede apreciar claramente este comportamiento, mientras que en la Tabla 8 se indican los resultados obtenidos por cromatografía gas-líquido cuantitativa.

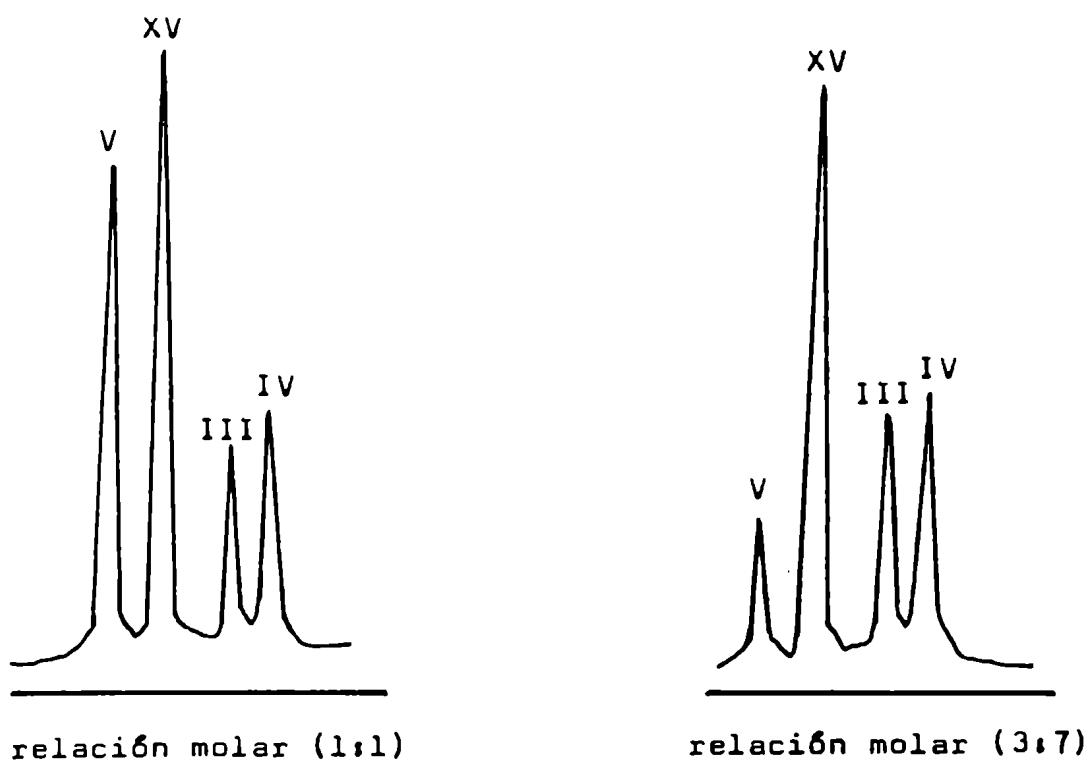


Figura 13 - Cromatograma de las mezclas obtenidas al irradiar el sistema iso-propanol-n-propanol, en distintas proporciones.

Tabla 8 - Rendimiento^a de los glicoles obtenidos por irradiación de mezclas de alcoholes.

Mezcla irradiada relación molar	Glicoles obtenidos		
	%		
<u>iso</u> -propanol- <u>iso</u> -butanol	V	XVI	VIII
1:1	32,67	56,10	11,10
	33,78	55,86	10,36
3:7	32,60	56,00	11,00
	15,90	60,59	23,51
	15,97	61,15	22,88
	15,59	60,55	23,86
	15,20	61,80	23,00
<u>iso</u> -propanol- <u>n</u> -propanol	V	XV	III+IV
1:1	33,00	54,00	13,00
	33,00	53,10	13,60
	33,00	53,40	13,30
3:7	12,20	44,20	43,00
	11,50	45,50	43,00

a- El análisis cuantitativo se realizó por cromatografía gas-líquido, en un cromatógrafo con integrador automático Hewlett Packard 5830 A.

En uno de los ejemplos estudiados, etanol-n-butanol, se caracterizaron (c.g.l.) como productos secundarios los cuatro ésteres posibles (acetato de etilo, acetato de n-butilo, n-butirato de etilo y n-butirato de n-butilo) por comparación de sus tiempos de retención con los de testigos preparados por vía térmica (Parte Experimental, preparación de testigos).

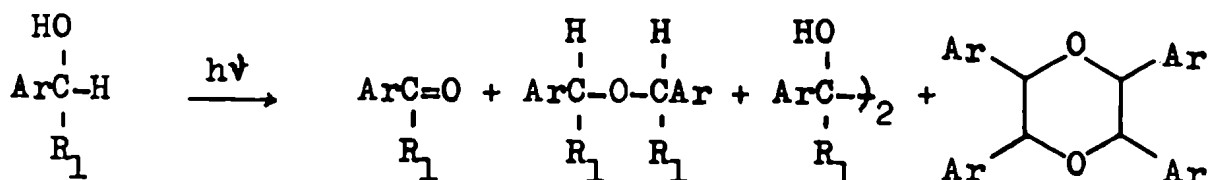
Irradiación de alcoholes aromáticos.

El análisis del conjunto de resultados presentados hasta el momento daba un panorama bastante claro sobre la reacción que tenía lugar cuando se irradiaban con luz ultravioleta alcoholes alifáticos puros o mezclas de ellos.

Una vez cubierto este aspecto, nos pareció importante ampliar el estudio viendo cual era el comportamiento fotoquímico de los alcoholes aromáticos del tipo Ar-CHR-OH con R = H, CH₃, C₂H₅ y C₆H₅. Estos sustratos fueron irradiados en solución de Cl₂CH₂ durante 18 horas, con una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M.BH, TQ 150). En estos casos, a diferencia de los ejemplos anteriores, debido a la baja volatilidad de los componentes de las mezclas de reacción fue necesario para su separación emplear la cromatografía en columna (ver Parte Experimental).

Ya en los primeros ejemplos estudiados se vio que la reacción era de mayor complejidad que la observada en

el caso de los alcoholes alifáticos, pudiendo representar dicho comportamiento mediante el siguiente esquema general:



Los resultados indicados en la Tabla 9 muestran que solamente en el alcohol bencílico se dan todos los productos incluidos en el esquema general, mientras que en los otros ejemplos se forman alternadamente uno u otro producto.

Como se ve en la misma Tabla, a diferencia de lo que acontece en los alcoholes alifáticos, los α -glicoles dejan de ser los principales productos de la reacción, ya sea porque se transforman en 1,4-dioxanos (ver más adelante en este Capítulo) o porque no se forman los radicales que les dan origen.

Desde el punto de vista preparativo la reacción fotoquímica de los alcoholes aromáticos se diferencia de la de los alcoholes alifáticos ya que su proceder es errático, y la naturaleza de los productos que se obtienen depende del sustituyente.

Cabe señalar que los productos que juegan un papel preponderante en estas reacciones, éteres y 1,4-dioxanos, no habían sido preparados previamente por vía fotoquímica.

El único alcohol aromático que había sido irradiado con anterioridad era el alcohol bencílico. Leuschner⁵ que estudió su reacción describe como único producto al meso-1,2-difenil-1,2-etanodiol, sin mencionar la formación del isómero dl, del éter o de los 1,4-dioxanos.

Desde el punto de vista mecanístico puede dividirse a los alcoholes aromáticos en dos grupos. En el primero de ellos (bencílico, 2-clorobencílico y 2-metoxibencílico) predomina la formación del radical que da origen a los α -glicoles (ver Capítulo 3) y consecuentemente a los 1,4-dioxanos, resultando su comportamiento similar al de los alcoholes alifáticos.

En los restantes alcoholes aromáticos predomina la formación del éter y en un caso del compuesto carbonílico. Este comportamiento se asemeja al que se produce por tratamiento térmico de los mismos alcoholes donde, como es sabido, los procesos más importantes son deshidratación y oxidación.

De los tetrafenil-1,4-dioxanos obtenidos merced al proceso fotoquímico, sólo aquellos provenientes del alcohol bencílico habían sido previamente preparados por vía térmica, aun cuando su constitución no estaba claramente establecida⁴⁵.

Las propiedades físicas y espectroscópicas que permiten asignar la estructura de estos productos, así como las transformaciones de los α -glicoles que les dan origen se detallan más adelante, en este mismo Capítulo.

Los α -glicoles fueron fácilmente identificados

Tabla 2 - Rendimientos de los productos obtenidos por irradiación de los alcoholes aromáticos^a.

R ₁	R ₂	conversión %	%	%	(dl/meso)%	dl/meso ^b	%
H	H	66	2	6	2	0,14	88°
H	2-Cl	53	4	-	11	0,26	30°
H	2-CH ₃ O	60 ^d	53	-	26	-	-
H	4-CH ₃ O	50	1	77	6	-	-
CH ₃	H	51	3	60°	10	-	-
O ₂ H ₃	H	32	13	79°	-	-	-
O ₆ H ₃	H	79	6	94	-	-	-
O ₆ H ₃	4-NO ₂	89	99	-	-	-	-

a- La técnica de irradiación y separación de los productos se describe en la Parte Experimental. Los rendimientos están calculados en base a la materia prima convertida.

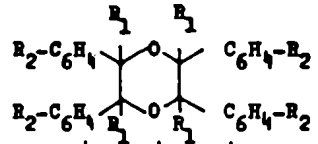
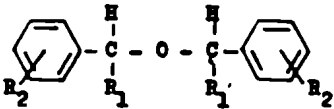
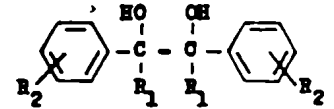
b- Esta relación se determinó por o.g.l. de la fracción de glicoles obtenida. La interpretación de estos resultados se detalla en el Capítulo 4.

c- Estos porcentajes corresponden a la mezcla de diesteroides. En el caso del alcohol benílico la relación entre los 1,4-dioxanos de Rf 0,86 y Rf 0,84 era 0,27. En el alcohol 2-clorobenílico la relación entre los 1,4-dioxanos de Rf 0,84 y Rf 0,82 era 3,72.

d- Cuando la irradiación se efectuó bajo corriente de N₂ se observó una disminución en la conversión del alcohol (21%) y en la formación del glicol (18%), mientras que aumentaba la formación del aldehído (74%). En cambio cuando se irradió en presencia de H₂Na disminuyó también la conversión del alcohol (24%) y, como era de esperar, aumentó marcadamente el rendimiento de formación del γ-glicol (75%).

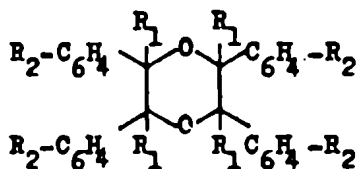
e- Mezcla de diesteroides que según o.g.l. están en relación aproximada 1:1.

Tabla 10- Constantes físicas de tetra-aril-1,4-dioxanos, éteres y ψ -glicoles obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos en el presente trabajo. Datos de la literatura de aquellos compuestos de configuración establecida.

R ₂														
	comp.n° diast.	Tr ^b	Rf	p.f. esta tesis	comp.n°	Tr ^b	p.f. ó p.eb. esta tesis lit.	ref	comp.n° diast.	Tr ^c	p.f. esta tesis lit.	rf		
H	IVII	16,1	0,86	81°	XIX	6,90	d	p.eb.298°	46 47	IX <u>dl</u>	7,07	120°	120°	48 49
	XVIII	15,5	0,84	89°						XII <u>meso</u>	8,11	132°	136°	50
2-Cl	•	15,2	0,84	-	-	-	-	-	-	f <u>dl</u>	6,99	-	-	-
	XIII	14,8	0,82	124°	-	-	-	-	-	XIII <u>meso</u>	8,29	g 104°	-	-
2-CH ₃ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>dl</u>	-	-	110°	51
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XIV <u>meso</u>	h	152°	154°	52
4-CH ₃ O	-	-	-	-	XV	9,20	p.eb.280°	p.eb.279°	53 54	<u>dl</u>	-	-	123°	55
	-	-	-	-						XVI <u>meso</u>	7,22	167°	168°	56
H	-	-	-	-	XXVII	10,2	d	1	57	<u>dl</u>	-	-	105°	58
	-	-	-	-		10,9		XVIII <u>meso</u>		11,63	122°	125°	59	
1/5 H	-	-	-	-	XXIX	10,9	d	1	46	-	-	-	-	-
	-	-	-	-		11,6		p.eb.164° (14mm)		-	-	-		
5 H	-	-	-	-	XXX	14,7	p.f.109°	p.f.111°	60	-	-	-	-	-

- 1- Se omiten los datos de aquellos autores que obteniendo mezclas de diastereoisómeros no procedieron a su separación y a la determinación de las respectivas configuraciones.
- 2- Estos Tr se determinaron en una columna de tipo no polar (SE-30, 3%).
- 3- Estos Tr se determinaron en una columna polar (Carbowax 6000).
- 4- Esta sustancia fue purificada por cromatografía en columna y no se determinó su punto de ebullición.
- 5- No se logró su completa purificación.
- 6- No se logró la completa purificación de este diastereoisómero ya que se formaba en muy baja proporción.
- 7- Este p.f. resultó idéntico el del meso-1,2-di(2-clorofenil)-1,2-etanodiol preparado por nosotros por vía térmica (Parte Experimental).
- 8- No se dispuso de una columna adecuada para separar estos glicoles diastereoisómeros por cromatografía gas-líquido.
- 9- Estos datos de la literatura corresponden a mezclas equimoleculares de los dos diastereoisómeros y son tomados por los autores como los p.eb. característicos de estos éteres.

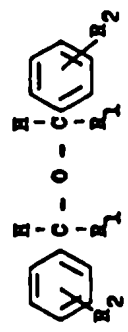
Tabla 11- Espectros r.m.n. de los 2,3,5,6-tetra-aril-1,4-dioxanos obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos en el presente trabajo. (valores δ ; solvente Cl_3CD).



R_1	R_2	comp.n°	confórmero	$R_1\text{C}_6\text{H}_4-\overset{ }{\text{CHO}}$	protones aromáticos		
H	H	XVII	b	4,97 (s)	7,31 (s)		
			a	6,42 (s)	7,17-7,77 (m)		
		XVIII	d	5,51 (s)	7,02 (s)		
			e	6,20 (s)	7,20-7,89 (m)		
		H	2-Cl	*	b	5,57 (s)	6,80-8,15 (m)
					a	6,75 (s)	
XIII	d			6,10 (s)	6,85-8,10 (m)		
			c	6,49 (s)			

* Estos valores se determinaron en el espectro r.m.n. realizado sobre una mezcla de diastereoisómeros (Capítulo 1).

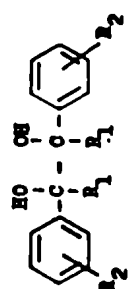
Tabla 12 - Espectros r.m.n. de los éteres obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos. (valores δ; solvente Cl₃CD).



R ₁	R ₂	comp.n°.	-CH ₃ , -CH ₂ δ -OCH ₃	R ₂ C ₆ H ₄ -CH ₂ O-	O ₆ H ₅ -OH-	protones aromáticos
H	H	XIX	-	4,56 (m)	-	7,34 (m)
H	4-CH ₃ O	XIV	3,73 (m)	4,45 (m)	-	H ₂ , H ₆ , H _{2,7} H ₆ , 7,27 (d, J 8,5 opa) H ₃ , H ₅ , H _{3,7} H ₅ , 6,85 (d, J 8,5 opa)
CH ₃	H	diast.A* XVII	1,36 (d, J 6 opa)	-	4,25 (o, J 6 opa)	7,33 (m)
		diast.B*	1,45 (d, J 6 opa)	-	4,53 (o, J 6 opa)	7,29 (m)
C ₂ H ₅	H	diast.A* XXIX	0,79 (t, J 5,5 opa)	-	3,98 (t, J 7 opa)	7,30 (m)
		diast.B*	0,88 (t, J 5,5 opa)	-	4,32 (t, J 7 opa)	7,20 (m)
C ₆ H ₅	H	XIII	CH ₂ 1,40-2,12 (m)	-	5,39 (m)	7,05-7,40 (m)

* Estos valores se determinaron en el espectro r.m.n. realizado sobre una mezcla de diastereoisómeros (Capítulo 1).

Table 13 - Espectros r.m.n. de los d-glicoles aromáticos simétricos obtenidos por vía fotoquímica en el presente trabajo.
(valores δ, solvente C₂D₂O)



R ₁	R ₂	comp. n.º. diast.	-CH ₃ ó -OCH ₃	-CH-OH	H ₀ ^b	protones aromáticos
H	H	XI <u>dl</u>	-	4,68 (m)	2,89 (s)	7,19 (s)
		XII <u>meso</u>	-	4,83 (s)	2,27 (s)	7,26 (s)
H	2-Cl	0 <u>dl</u>	-	5,29 (s)	3,37 (s)	7,14 (s)
		XIII <u>meso</u>	-	5,55 (s)	2,77 (s)	7,15 (s)
H	2-CH ₃ O	XIV <u>meso</u>	3,68 (s)	5,25 (s)	2,68 (s)	6,70-7,35 (m)
H	4-CH ₃ O	XV <u>meso</u>	3,80 (s)	4,75 (s)	2,10 (s)	H ₂ , H ₆ , H _{2,7} H ₆ : 7,20 (d, J 8,5 cps) H ₃ , H ₅ , H _{3,7} H ₅ : 6,85 (d, J 8,5 cps)
OH ₃	H	<u>dl</u>	1,40 (s)	-	2,58 (s)	7,22 (s)
C ₆ H ₅	H	XVIII <u>meso</u>	1,55 (s)	-	2,45 (s)	7,20 (s)
			-	-	3,02 (s)	7,20 (s)

a- Los glicoles fueron obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos excepto el dl-2,3-difenil-2,3-butanediol y el 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanediol, que se prepararon por foto-reducción de la correspondiente cetona.
b- En todos los casos esta señal desaparece por agregado de D₂O.
c- Estos datos se obtuvieron del espectro r.m.n. realizado sobre la mezcla de diastereoisómeros.

(Tabla 10, Tabla 13 y Tabla 26) a través de sus constantes descritas en la literatura o bien en ciertos casos mediante la preparación de testigos por vía térmica (Parte Experimental).

Los α -glicoles aromáticos pueden también obtenerse por fotorreducción de compuestos carbonílicos. En el Capítulo 4, se comparan ambos procesos, mientras que en el Capítulo 2 por análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica se determinaron sus configuraciones observándose, tal como ocurre en la serie alifática, un predominio del isómero meso sobre el dl.

La posibilidad que los éteres se formaran por un proceso térmico durante la irradiación quedó descartada estudiando la estabilidad térmica de los alcoholes empleados.

Los bencil éteres fueron caracterizados por sus constantes físicas y sus propiedades espectroscópicas (Tabla 10, Tabla 12 y Tabla 27).

Los éteres provenientes de la irradiación de los alcoholes metil-fenilcarbinol y etil-fenilcarbinol, resultaron ser mezclas de diastereoisómeros lo cual se puso de manifiesto en la cromatografía gas-líquido de los mismos y en sus espectros de resonancia magnética nuclear protónica (Fig. 14 y Fig. 15).

Cabe señalar que las constantes físicas de estas mezclas son consideradas por los diversos autores^{46,57} como las características del bis(metil-fenil)- y del bis(etil-fenil)-metil éter respectivamente, no existiendo antecedentes donde se intente separar a los diastereoisómeros o asignarles

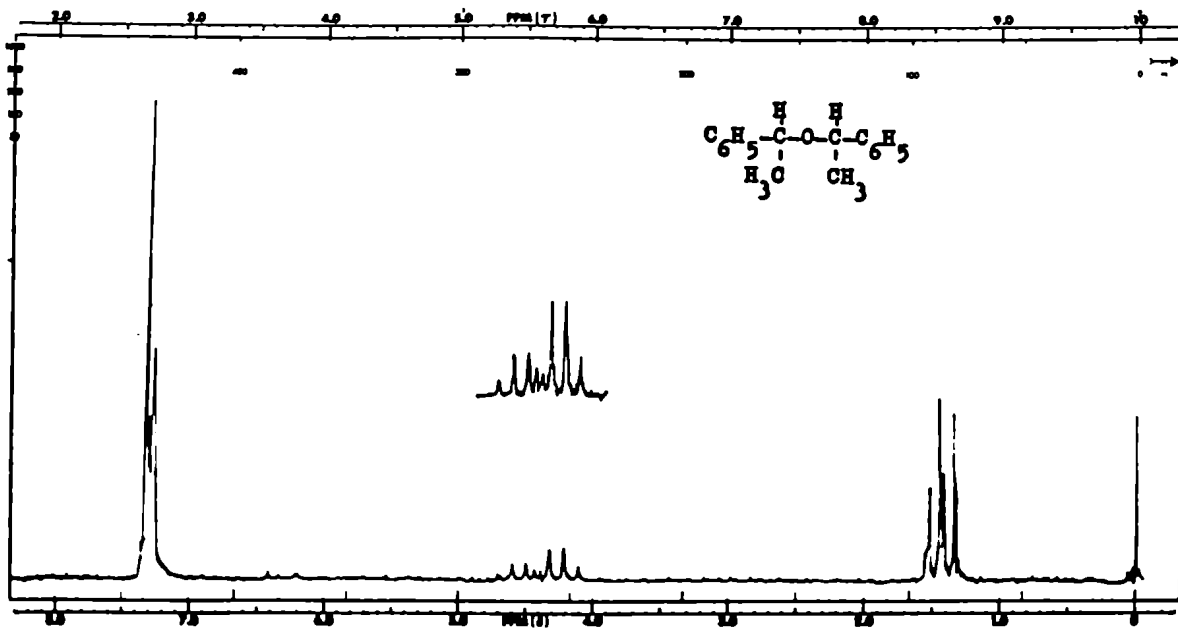


Figura 14 - Espectro r.m.n. del bis(metil-fenil)-metil éter (XXVII).

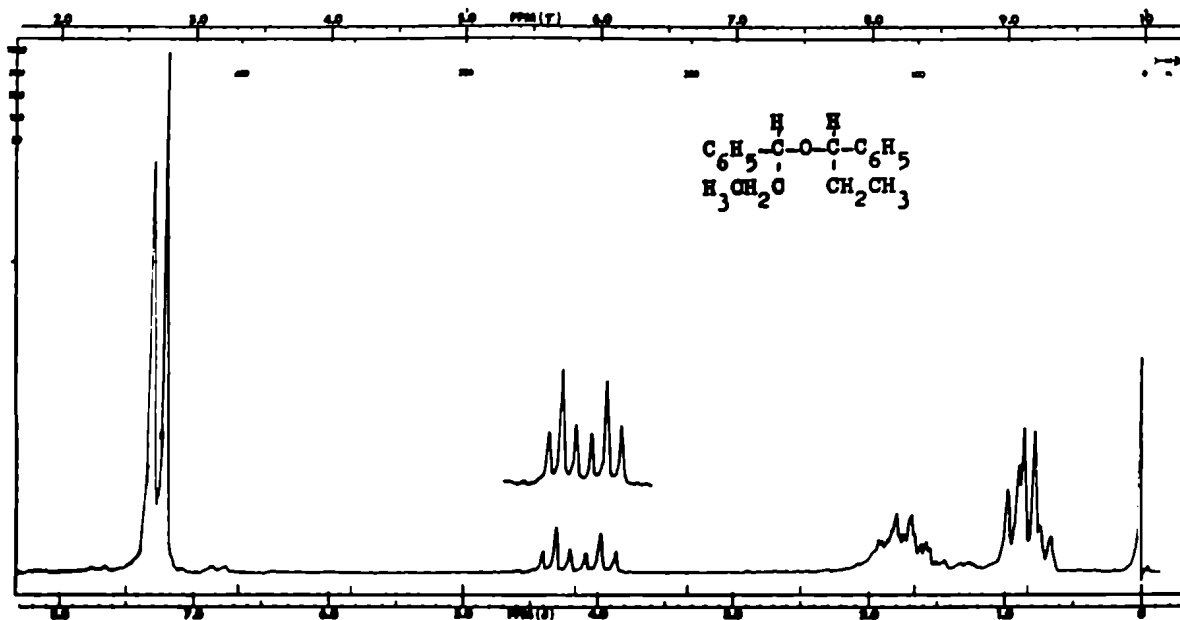


Figura 15 - Espectro r.m.n. del bis(etil-fenil)-metil éter (XXIX).

su configuración. El mecanismo de formación de los éteres y la naturaleza del radical que los origina se discute en el Capítulo 3.

Para completar el análisis de la Tabla 9, donde se indica el esquema general de reacción de los alcoholes aromáticos, faltan señalar dos ejemplos donde se forma con alto predominio o como único producto el compuesto carbonílico.

En el caso del alcohol 2-metoxibencílico, las experiencias adicionales que realizamos (Parte Experimental) nos indican que se trata del único ejemplo donde se forman los radicales precursores de los compuestos carbonílicos y de los α -glicoles, en cantidades importantes, mientras que en el 4-nitro-difenilcarbinol se observó solamente la formación del producto carbonílico.

Origen y estructura de los 1,4-dioxanos obtenidos por irradiación de los alcoholes aromáticos.

Ya mencionamos que de la irradiación del alcohol bencílico se obtuvieron, como productos principales, dos sustancias que fueron identificadas como 1,4-dioxanos (Tablas 9 y 10). En los párrafos siguientes daremos las razones de estas asignaciones así como detalles acerca del origen de dichas sustancias.

El cromatograma (c.g.l.) de la mezcla de irradiación del alcohol bencílico mostró la presencia de dos señales (d y e) muy importantes (Fig. 16):

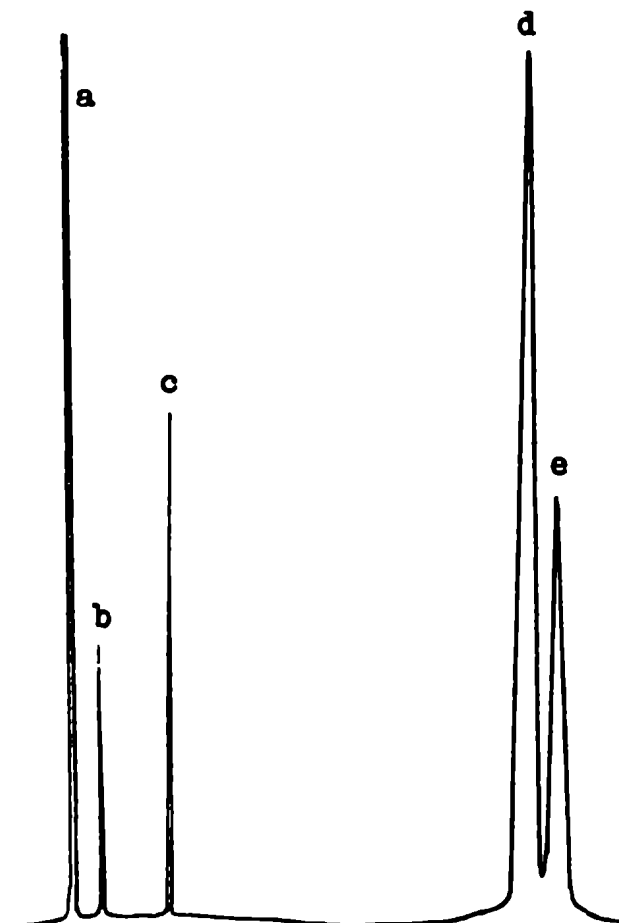


Figura 16 - Cromatograma de la mezcla de reacción obtenida al irradiar alcohol bencílico. Picos: a, alcohol bencílico; b, banzaldehído; c, éter bencílico; d y e, 1,4-dioxanos.

La separación de estas dos sustancias se efectuó por cromatografía sobre una columna de alúmina neutra, empleando éter de petróleo como eluyente (Parte Experimental). Los tiempos de retención de las mismas (pico d, compuesto XVIII y pico e compuesto XVII) coincidían con aquéllos de la mezcla.

Los espectros de masas de estas sustancias (Fig. 17 y Fig. 18) eran idénticos y solamente en uno de ellos (XVII) se detectó el ión molecular (m/e 392), cuyo valor está de acuerdo con la fórmula correspondiente a los tetrafenil-1,4-dioxanos ($C_{28}H_{24}O_2$). En estos espectros puede asignarse la

señal a m/e 196, pico base en ambos, a un fragmento de fórmula $C_6H_5-CH-O-CH-C_6H_5^+$, asimismo, la señal a m/e 167 estaría asociada al fragmento de fórmula $C_6H_5-CH-C_6H_5^+$ que podría generarse del anterior, por un reordenamiento típico de los fenil-epóxidos^{61,x}. Los modos posibles de fragmentación de los 1,4-dioxanos se indican en el Esquema 1.

Los espectros de masas de los tetra aril-1,4-dioxanos derivados del alcohol 2-clorobencílico (Fig. 19 y Fig. 20), confirman las asignaciones anteriores (Esquema 1).

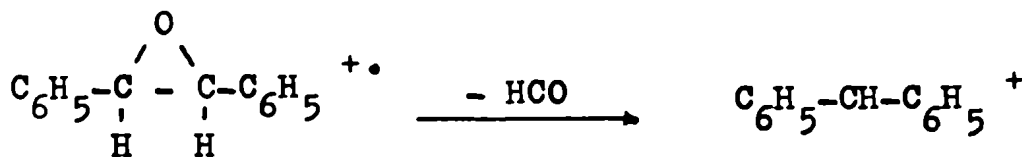
Los espectros r.m.n. de los tetrafenil-1,4-dioxanos se representan en las Figuras 21 y 22. Estos espectros resultan ser muy simples, distinguiéndose en ellos las señales correspondientes a los grupos $C_6H_5-\underline{CHO}$ - (valores δ comprendidos entre 4,90 y 6,50) y a los protones aromáticos (valores $\delta > 7,00$).

La falta de acoplamiento y la relación de las áreas de las dos señales de los hidrógenos metínicos permite descartar aquellas configuraciones donde estén presentes simultáneamente hidrógenos axiales y ecuatoriales.

En los mismos espectros la relación de las áreas de las señales de la zona metínica, como suma de los dos picos presentes, y de las señales de la zona aromática, es de 1:5.

Por lo tanto, esto nos lleva a suponer que cada espectro analizado (Fig. 21 y Fig. 22) corresponde a una mezcla de dos confórmeros, y que cada uno de los singuletes de la zona de los metinos proviene de un confórmero si-

x -



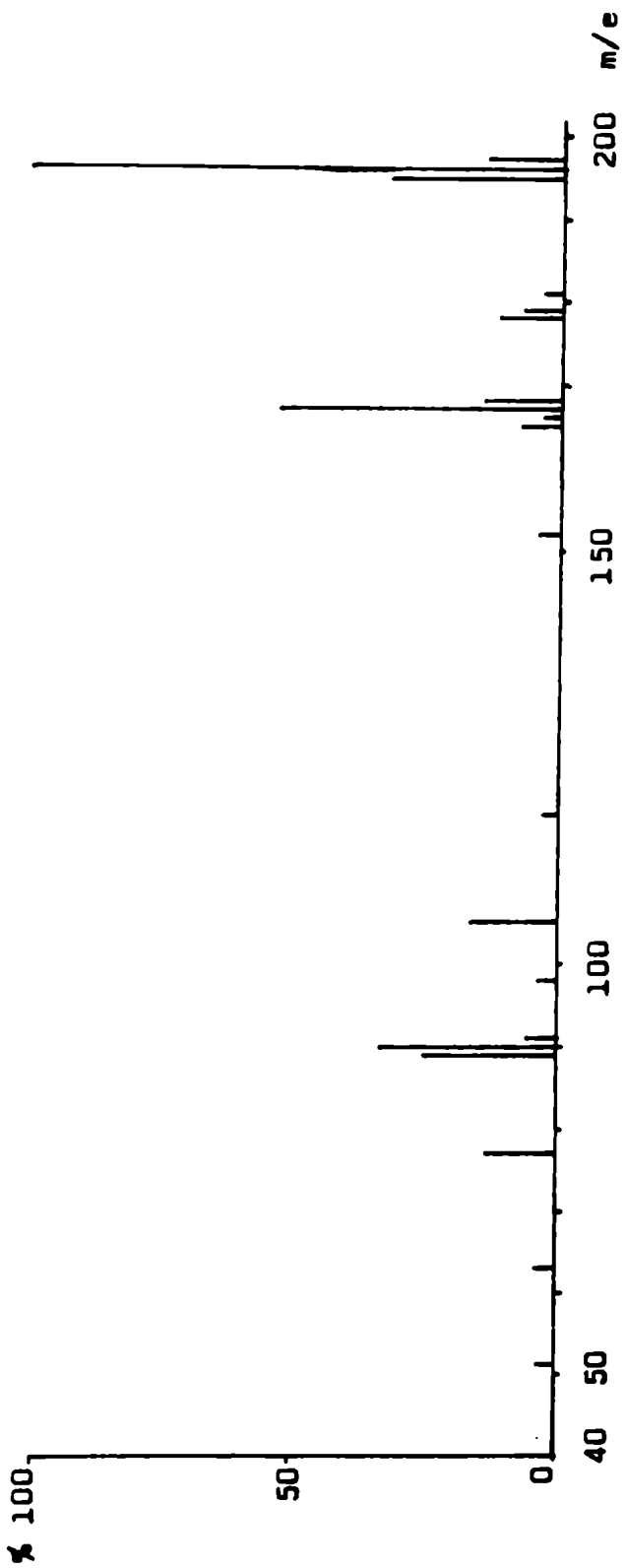


Figura 17 - Espectro de masas parcial (hasta m/e 200) del 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVII (pico e, Fig. 16).

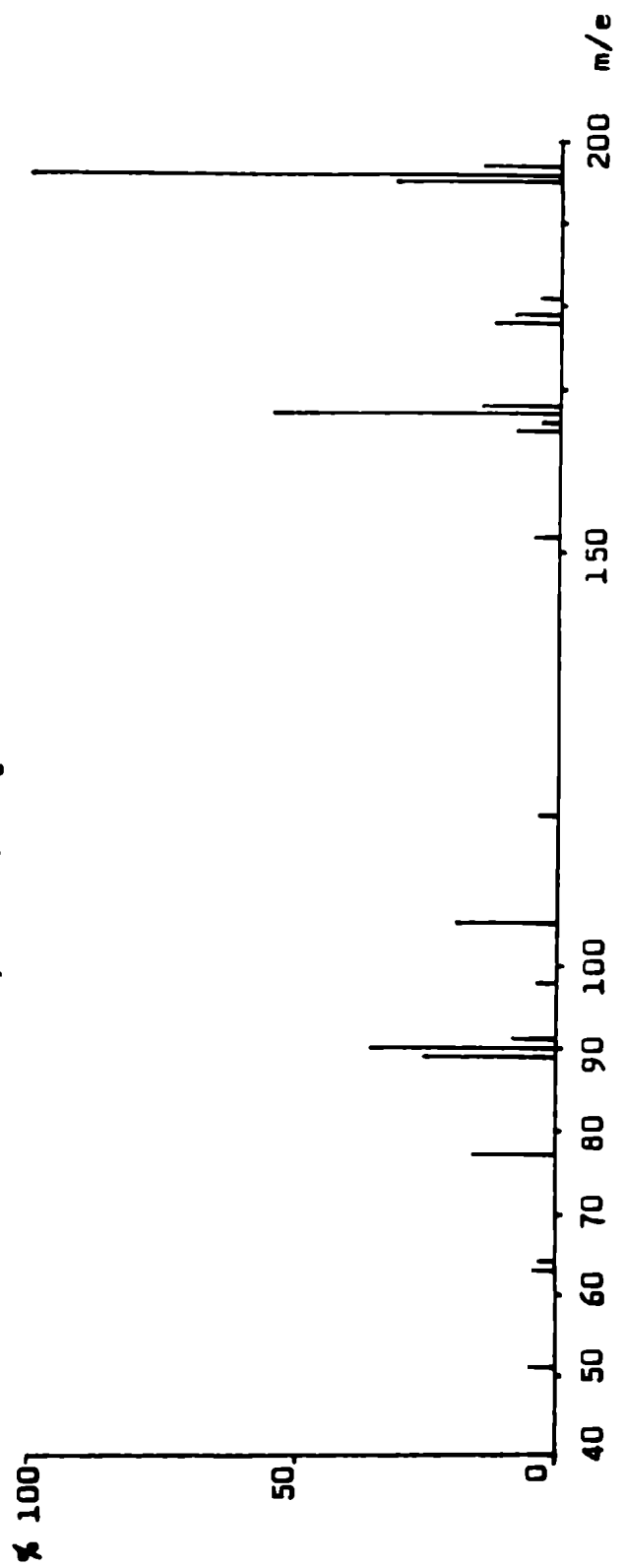


Figura 18 - Espectro de masas parcial (hasta m/e 200) del 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVIII (pico d, Fig. 16).

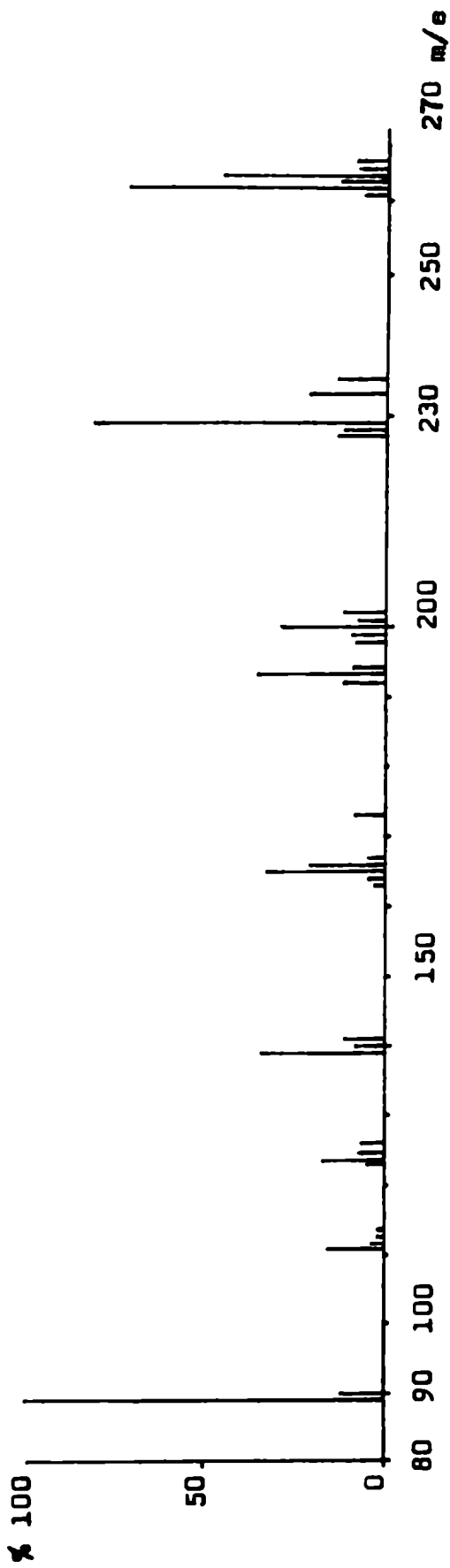


Figura 19 - Espectro de masas parcial (m/e 80-270) del 2,3,5,6-tetra(2-clorofenil)-1,4-dioxano XXII.

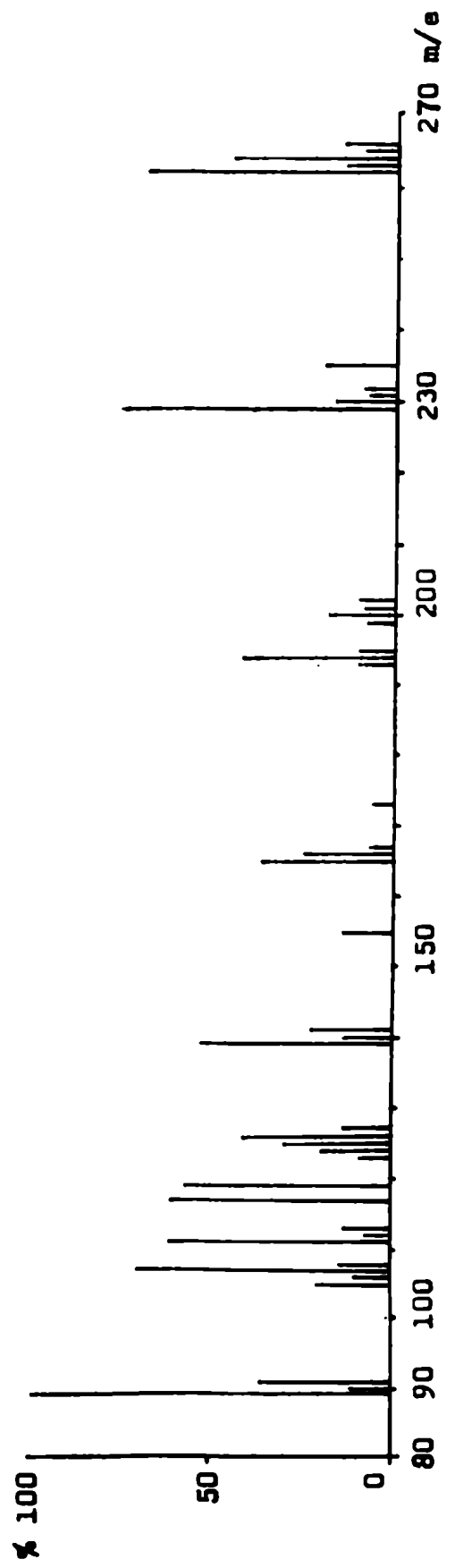


Figura 20 - Espectro de masas parcial (m/e 80-270) de la mezcla I11 de los dos diastereoisómeros del 2,3,5,6-tetra(2-clorofenil)-1,4-dioxano.

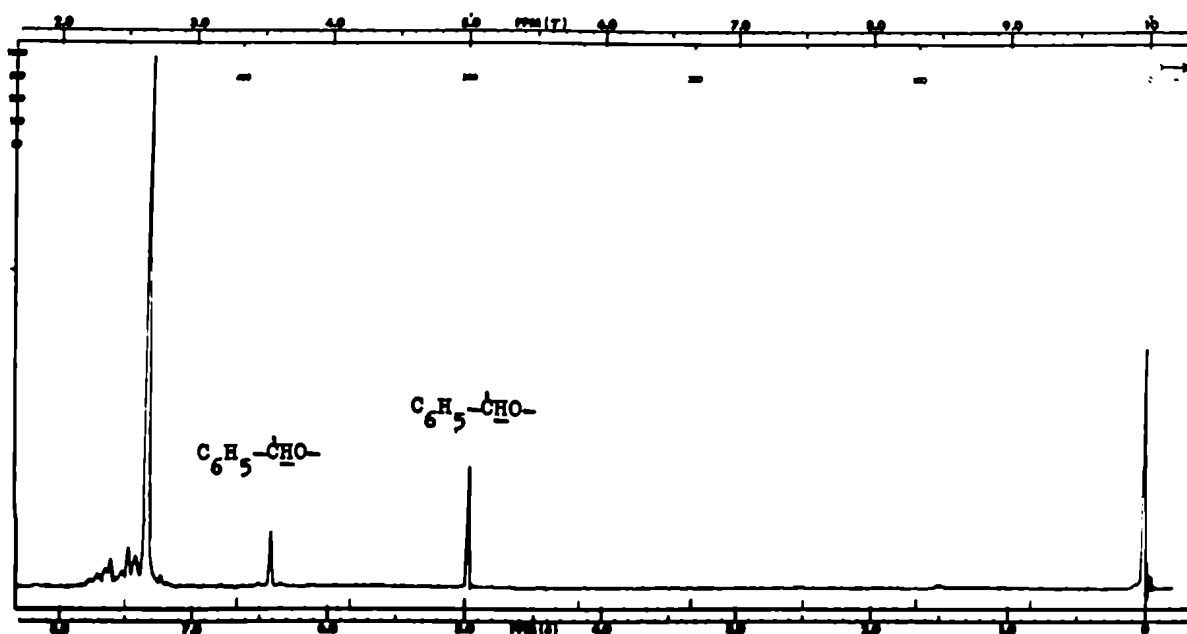


Figura 21 - Espectro r.m.n. del tetrafenil-1,4-dioxano de mayor Tr (XVII)

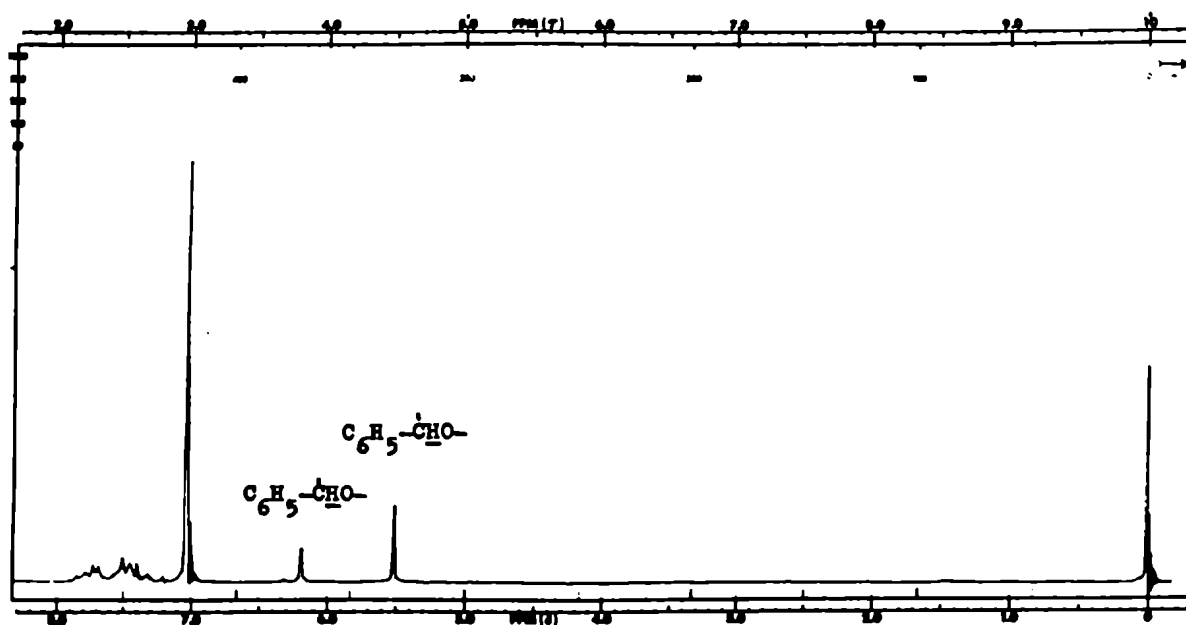
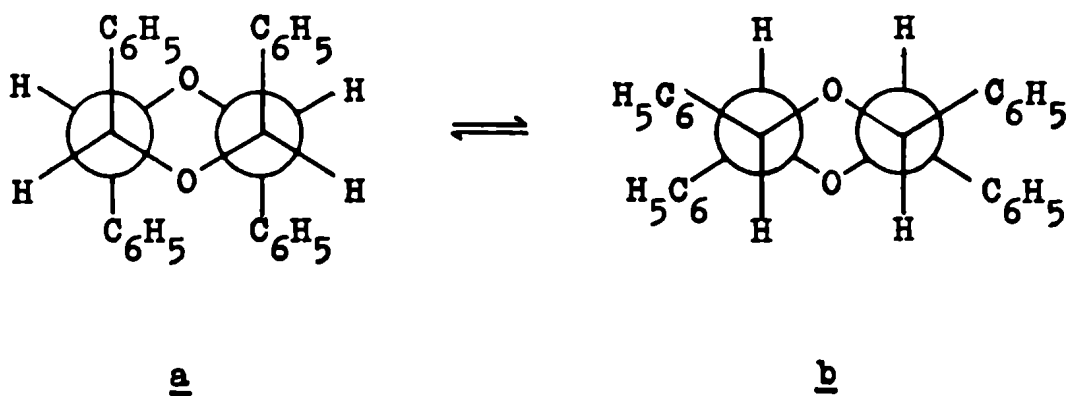


Figura 22 - Espectro r.m.n. del tetrafenil-1,4-dioxano de menor Tr (XVIII).

métrico, donde sus cuatro hidrógenos son equivalentes.

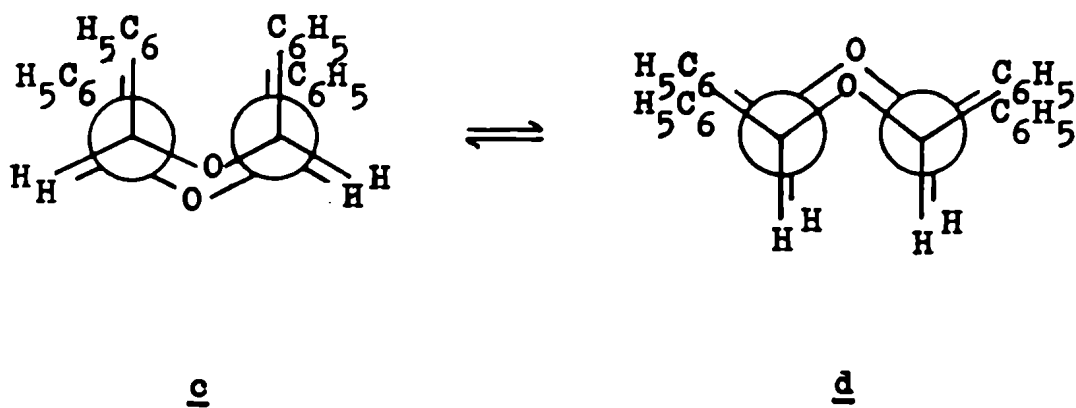
Del análisis, con modelos moleculares, de todas las conformaciones posibles que pueden adoptar los tetrafenil-1,4-dioxanos, seleccionamos aquéllas que cumplimentan ese requisito:

Par I



XVII

Par II



XVIII

Cada par de conformeros representaría a uno de los 1,4-dioxanos obtenidos por nosotros. Partiendo de la base que los hidrógenos axiales aparecen a δ menores que los ecuatoriales^x, surge de los espectros r.m.n., el predominio de los conformeros con hidrógenos en posición axial (conformeros b y d).

A fin de relacionar cada uno de los dioxanos obtenidos con el correspondiente par de conformeros, se efectuó el siguiente análisis: recurriendo nuevamente al empleo de modelos moleculares, vemos que en ambos conformeros del par II la posición relativa de los hidrógenos y de los grupos aromáticos es la misma, y que la diferencia observada, $\Delta H_{c-d} = 0,69$, provendría de la diferente posición de los hidrógenos respecto del puente de oxígeno.

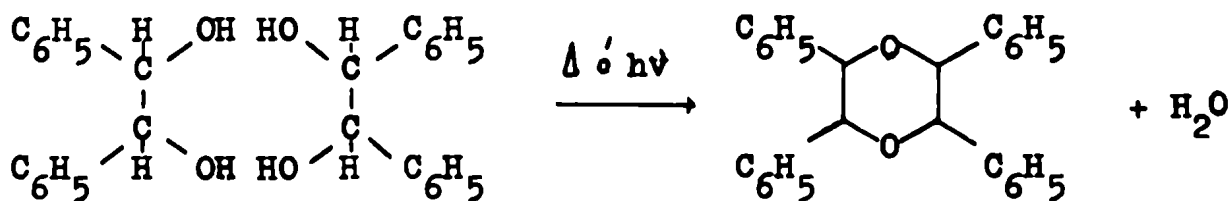
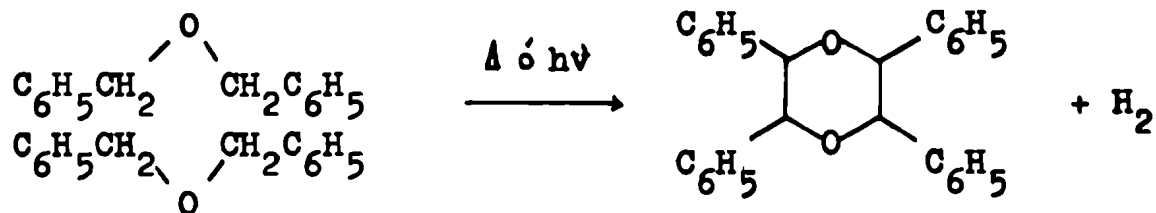
En el otro par de conformeros, a y b, se observan cambios más importantes. Aparte de la diferente posición de los hidrógenos metínicos respecto al puente de oxígeno, en el conformero b los hidrógenos sufren una protección adicional por enfrentamiento con los grupos aromáticos vecinos, produciéndose así un corrimiento de su señal a δ menores. En cambio, en el conformero a, donde los grupos aromáticos están obligados, por problemas estéricos, a una cierta rigidez posicional, esa protección no tiene lugar, pudiendo ocurrir por el contrario, una ligera desprotección. Esta acción de signo opuesto ejercida sobre los hidrógenos metínicos de los conformeros a y b justifica el valor de $\Delta H_{a-b} = 1,45$ observado.

^x Catálogo Varian, espectros r.m.n. N° 449 y 450; β -para-cloral, todos sus hidrógenos axiales δ 5,46(s); α -para-cloral, dos hidrógenos axiales δ 5,67 y uno ecuatorial δ 6,15(s).

En razón de esto podemos postular que el espectro r.m.n. del 1,4-dioxano XVII (Fig. 21) representa a la mezcla de conforméros a-b, mientras que el dioxano XVIII, (Fig. 22) se corresponde con la mezcla de c y d.

Una vez completada la caracterización de los tetrafenil-1,4-dioxanos XVII y XVIII, procedimos a estudiar el origen de los mismos.

Como ya señalamos, al irradiar el alcohol bencílico se formaba éter bencílico y 1,2-difenil-1,2-etanodiolos, junto con los 1,4-dioxanos. Por lo tanto, estas últimas sustancias podrían formarse por dos caminos diferentes: por dimerización oxidativa del éter (método 1) o por deshidratación de los etanodiolos que se obtienen durante el proceso fotoquímico (método 2).



La primera posibilidad fue rápidamente descartada, pues cuando nosotros irradiamos o tratamos térmicamente éter bencílico, no observamos la formación de 1,4-dioxanos.

El camino alternativo contaba con un antecedente en la literatura, puesto que Auwers⁴⁵ mediante el tratamiento térmico del 1,2-difenil-1,2-etanodiol con pentóxido de fósforo, obtuvo una sustancia que denominó 1,4-dioxano aunque no aclaró la estructura de la misma.

Así, representando la reacción original, nosotros estudiamos el comportamiento térmico y fotoquímico de mezclas (1:1) de dl y meso-1,2-difenil-1,2-etanodiol (ver Parte Experimental). De ambos tratamientos se obtuvo una mezcla similar de los dos 1,4-dioxanos (XVII y XVIII).

Estas observaciones indicarían que la luz ultravioleta no tiene influencia sobre la reacción de formación de 1,4-dioxanos a partir de α -glicoles, debiendo tratarse entonces de un proceso térmico.

Además, estudiando la distribución de productos en función del tiempo durante la fotólisis del alcohol bencílico, observamos que a las seis horas de iniciada la reacción predominaban los α -glicoles sobre los tetrafenil-1,4-dioxanos, mientras que a las doce horas esta situación se revertía.

Por lo tanto, consideramos que durante la irradiación del alcohol bencílico se forman en primer término los α -glicoles y a partir de éstos, mediante un proceso térmico, los 1,4-dioxanos.

Los dioxanos isómeros que se obtienen de la irradiación del alcohol bencílico, podrían formarse por combinación de los siguientes pares de α -glicoles:

- a) meso-glicol + meso-glicol
- b) meso-glicol + dl-glicol
- c) dl-glicol + dl-glicol

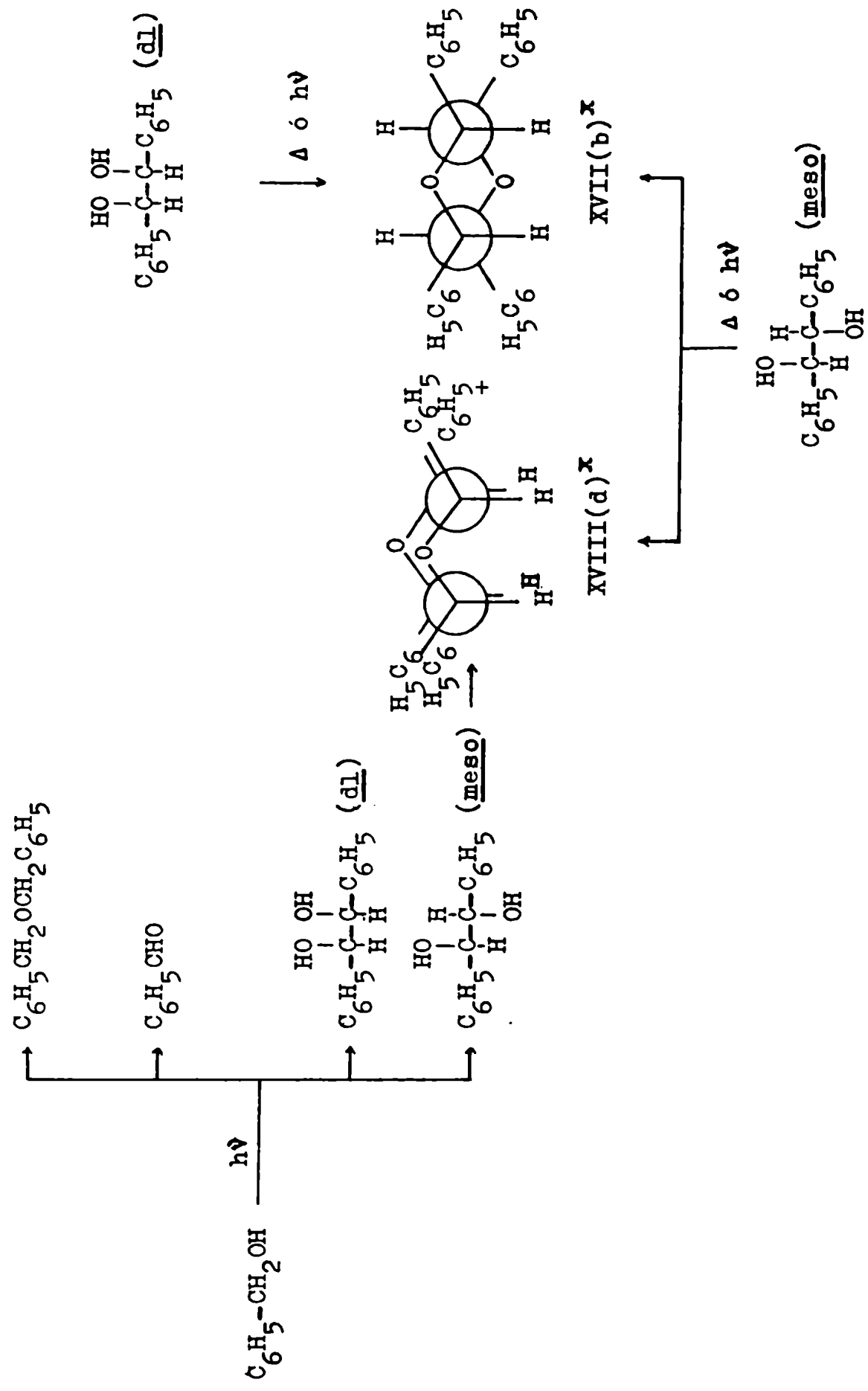
Del análisis de la relación en que se forman los α -glicoles (dl/meso 1:9) y de la relación en que se forman los dioxanos (XVII/XVIII 3:7) surge la posibilidad que el glicol que se encuentra en mayor proporción (meso) sea el precursor de ambos dioxanos, puesto que sería difícil explicar la participación del isómero dl en la formación de uno de ellos.

A fin de explorar tal posibilidad, nosotros sometimos al α -glicol meso a dos tratamientos diferentes (térmico y fotoquímico) y observamos que efectivamente a partir de este glicol se forman los dos dioxanos isómeros (XVII y XVIII).

Teniendo en cuenta que no se detectó la interconversión entre los α -glicoles dl y meso, queda confirmado el carácter de precursor del glicol meso en la formación de ambos dioxanos, durante la irradiación del alcohol bencílico.

Cabe señalar, que cuando sometimos al dl-glicol a tratamientos análogos sólo detectamos la presencia del tetrafenil-1,4-dioxano XVII.

El conjunto de resultados obtenidos (Esquema 2) encuentra su explicación en el modelo de reacción que proponemos a continuación. Nosotros consideramos que la formación de los 1,4-dioxanos a partir de los α -glicoles es una reacción concertada de tipo SN_2 , donde se forman simultáneamente dos enlaces de tipo éter. Esta suposición se vería avalada por el hecho que no se hayan detectado productos cuya fórmula co-



x - Se representan solamente las conformaciones predominantes.

responda a la de un dímero del tipo:

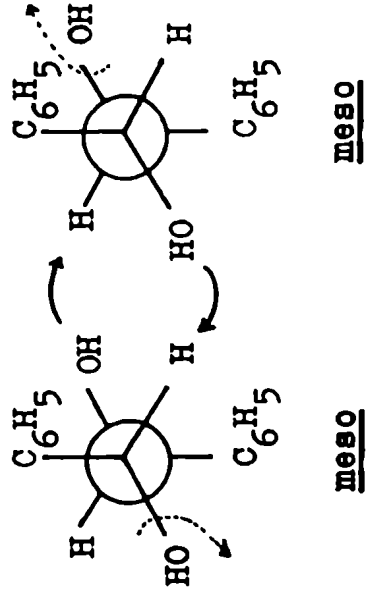
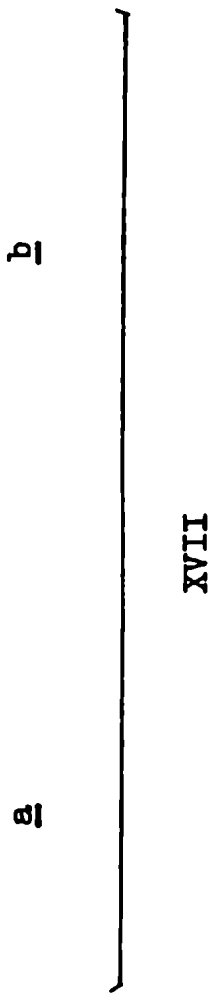
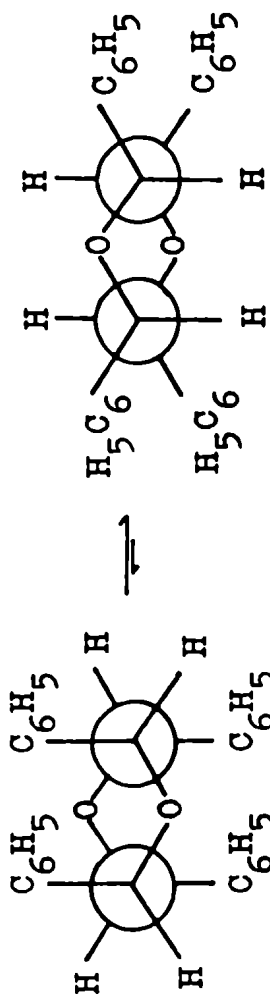
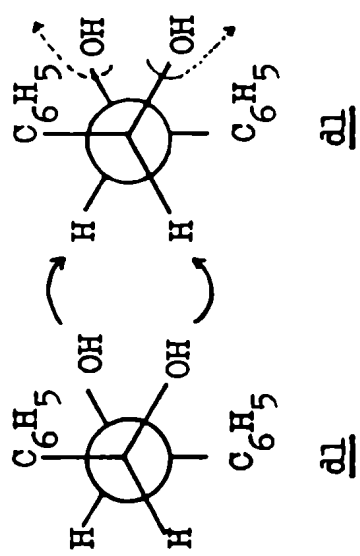
$C_6H_5-CH(OH)-(C_6H_5)HC-O-CH(C_6H_5)-CH(OH)-C_6H_5$. Para que la reacción concertada tenga lugar, las dos moléculas que van a unirse deben tener una distribución espacial tal que permita la interacción de sus centros reactivos.

La formación de los dioxanos (XVII y XVIII) a partir del α -glicol meso se puede explicar admitiendo que el mismo reacciona en cualquiera de sus dos conformaciones. Como se ve en el Esquema 3, de la interacción de dos moléculas del meso glicol, en su conformación preferida, se obtiene la mezcla de conformémeros correspondiente al 1,4-dioxano XVII. Por otra parte, si la reacción se produce a partir del meso-glicol en su otra conformación (Esquema 4), se obtiene la mezcla c y d, correspondiente al dioxano XVIII.

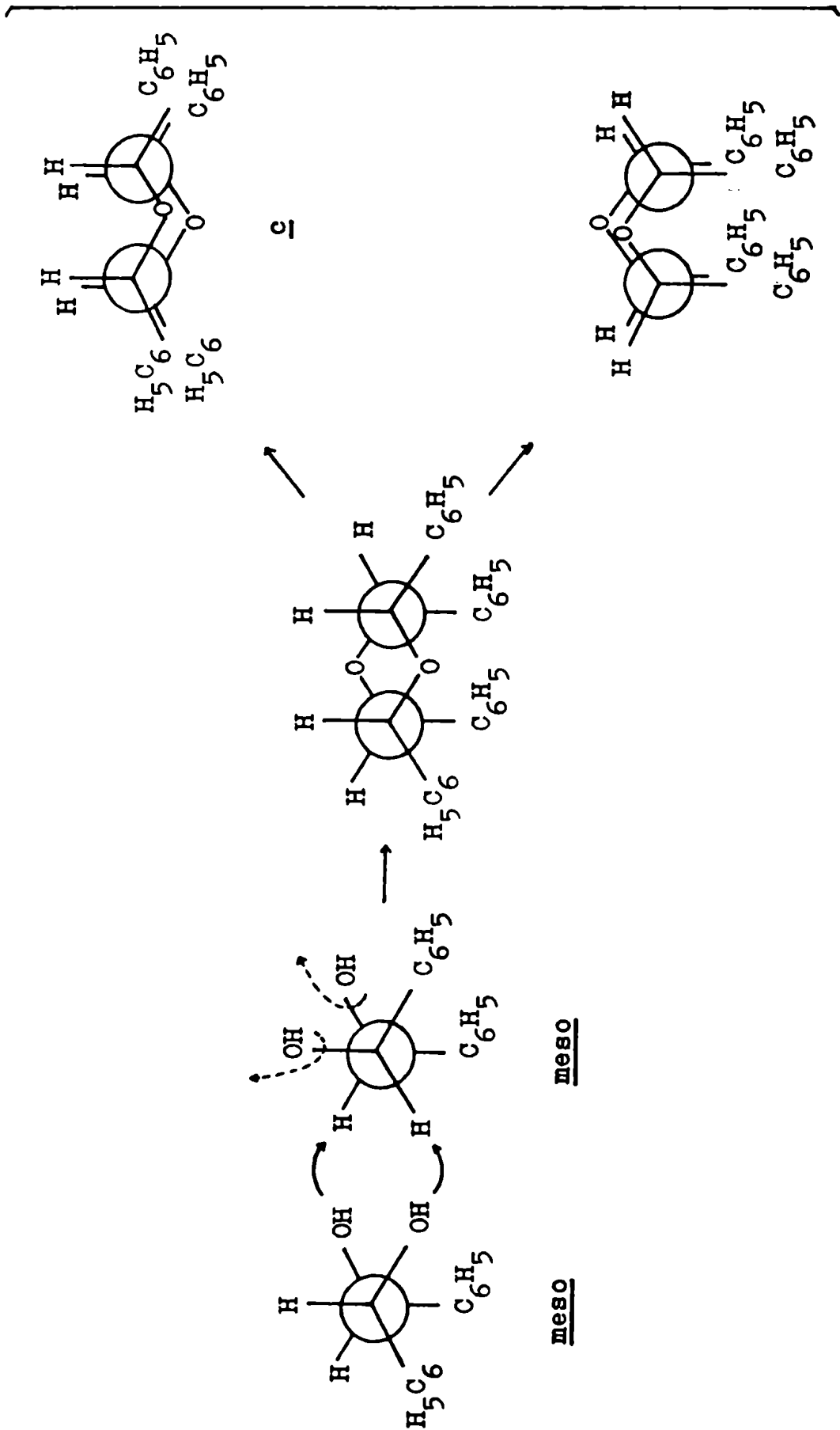
Estas dos formas de reacción del isómero meso se diferencian porque en el primer caso se produce una inversión en cada una de las moléculas reactantes, mientras que en el segundo caso las dos inversiones se producen en la misma molécula.

De ser válido el esquema de reacción propuesto, no sería de esperar la formación de un dioxano proveniente de la unión de dos conformémeros meso diferentes.

Un comportamiento similar al descrito se observa en el isómero dl, Esquema 3. En este glicol, la conformación preferida presenta un puente de hidrógeno, el cual impide que se produzcan las rotaciones que llevan a los demás conformémeros, formándose entonces un único dioxano (XVII). En esta última reacción se tienen dos inversiones en la misma molécula, lo cual da lugar a un dioxano idéntico al for-



Esquema 3 -- Mecanismo de formación del 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVII, a partir del 1,2-difenil-1,2-etanodiol.



Esquema 4 - Mecanismo de formación del 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVIII, a partir del meso-1,2-difenil-1,2-etanodiol.

mado por reacción del α -glicol meso en su conformación preferida.

Finalmente cabe señalar que la relación de 1,4-dioxanos (XVII/XVIII < 1) obtenidos de la irradiación del alcohol bencílico, es distinta de aquélla que se produce por fotodimerización reductiva del benzaldehído (XVII/XVIII > 1). Esto se debería a la participación que le cabe al isómero dl, ya que al formarse en la misma proporción que el glicol-meso contribuye a la formación del dioxano XVII, modificando la relación.

En la irradiación del benzaldehído podría esperarse la formación de un tercer dioxano, por deshidratación concertada de la mezcla dl-glicol + meso-glicol. El espectro r.m.n. del producto de reacción indicó la presencia de los dioxanos XVII y XVIII junto con otra sustancia de similar naturaleza. La baja proporción en que se encontraba la misma no permitió su completa identificación.

Referencias bibliográficas.

- 1 - E. Grivsky, Bull. Soc. Chim. Belge, 51, 79(1942).
- 2 - Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, Verlag von Julius Springer, EII, Bd.I, pág. 546 (1949)
- 3 - Beilstein, Bd.I, pág. 249 (1918).
- 4 - J. van Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belge, 47, 200 (1938).
- 5 - G. Leuschner y K. Pfordte, Justus Liebigs Ann. Chem., 619, 1 (1959).
- 6 - Beilstein, EI, Bd.I, pág. 553 (1928).
- 7 - Beilstein, EI, Bd.I, pág. 490 (1928).
- 8 - J. Wiemann, Ann. Chim. Phys., 5, 311 (1947).
- 9 - E. Young y L. Jasaitis, J. Am. Chem. Soc., 58, 2276 (1936).
- 10 - E. Glacet, Ann. Chim. Phys., 2, 333 (1947).
- 11 - Kondo Tokeda, J. Pharm. Soc. Japan, 55, 735 (1935).
- 12 - L.P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 80, 5950 (1958).
- 13 - G. Dupont y D. Lefort, Bull. Soc. Chim., 791 (1949).
- 14 - Beilstein, EI, Bd.I, pág. 495 (1928).
- 15 - N.D. Cheronis y J.B. Entrinkin, "Identification of Organic Compounds", W. Int. Ed., (1963), pág. 252.
- 16 - S. Patai, "The chemistry of the hydroxyl group", Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, (1971).
- 17 - L.J. Kitchen. J. Am. Chem. Soc., 73, 2368 (1951).
- 18 - H. Harden y E. Walpole, Proc. Roy. Soc.(London), B77, 399 (1906).
- 19 - H. Harden, Proc. Roy. Soc.(London), B83, 272 (1911).
- 20 - Sakaguchi Ohara Kobayashi, J. agric. Chem. Soc. Japan, 15, 1075 (1939).
- 21 - H. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 58, 2400 (1936).
- 22 - Mayyuama Higaci, Comp. Rend., 2639 (1928).
- 23 - W. Hawsley, J. Am. Chem. Soc., 57, 2305 (1935).

- 24 - C.A. Rojahn y J. Schulten, Chem. Ber., 59, 500 (1926).
- 25 - G.E. Ward, D.G. Pettijhon, L.B. Lockwood y R.D. Coghill, J. Am. Chem. Soc., 66, 541 (1944).
- 26 - H. Kluyver, U.S.Patent 1.899.156.
- 27 - A.E. Favorskii y T.I. Rudneva, Bull. Soc. Chim., 4, 435 (1937).
- 28 - G. Ciamician y P. Silber, Atti. R. Acad. dei Lincei, 24, 17 (1915).
- 29 - E. Paterno, Gazz. Chim. Italiana, 44, 151 (1914).
- 30 - G. Ciamician y P. Silber, Atti. R. Acad. dei Lincei, 20, 714 (1911).
- 31 - Ch. Weizmann, E. Bergman y Y. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., 60, 1532 (1938).
- 32 - E. Sernagiotto, Atti. R. Acad. dei Lincei, 28, 432 (1919).
- 33 - E. Brand, Z. Eleck. Chem., 8, 784 (1902).
- 34 - Bayer and Co., D.R.P., 306.304; 310.023; 324.919; 324.920.
- 35 - D. Berthelot y H. Gaudechon, Comp. Rend., 151, 478 (1909).
- 36 - M. Volmar, Comp. Rend., 182, 1607 (1926).
- 37 - H. Fricke y E. Hart, J. Chem. Phys., 4, 418 (1936).
- 38 - L. Farkas y H. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., 59, 2450 (1937).
- 39 - R.P. Porter y W.A. Noyes, Jr., J. Am. Chem. Soc., 81, 2307 (1959).
- 40 - N.C. Yang, D.P. Tang, Do-Minh Thap y J.S. Sallo, J. Am. Chem. Soc., 88, 2851 (1966).
- 41 - C. von Sonntag, Tetrahedron, 26, 5489 (1970).
- 42 - J. Eltekoff, J. Soc. Phy. Chim. Russe, 14, 355 (1882).
- 43 - E. Venus Daniloff, Bull. Soc. Chim. France, 43, 585 (1928).
- 44 - M.P. Nicolle, Bull. Soc. Chim. France, 39, 58 (1926).
- 45 - K. Auwers, Chem. Ber., 1776 (1891).
- 46 - V.J. Traynelis, W.L. Hergenrother, H.T. Hanson y J.A. Valicenti, J. Org. Chem., 29, 123 (1964).

- 47 - J. Emert, M. Goldenberg, G.L. Chiu y A. Valeri, *J. Org. Chem.*, 42, 2012 (1977).
- 48 - A. Orekhoff y M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1410 (1925).
- 49 - K. Auwers, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 182, 262 (1876).
198, 151 (1879).
- 50 - V. Grignard, G. Dupont y R. Loquin, "Traité de Chimie Organique", Masson et Cie., Editeurs, París (1936), VI.
- 51 - A. Rossel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 151, 25 (1869).
- 52 - J.C. Irvine y A.M. Moodie, *J. Chem. Soc.*, 536 (1907).
- 53 - R. Quelet y J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1468 (1937).
- 54 - A. Ofner, *Helv. Chim. Acta*, 20, 53 (1937).
- 55 - F. Botlari y B. Macchia, *Gazz. chim. ital.*, 92, 165 (1962).
- 56 - W. Tadros y L. Ekladius, *J. Chem. Ed.*, 2531 (1954);
H.D. Law, *J. Chem. Soc.*, 1512 (1906).
- 57 - J.B. Senderens, *Comp. Rend.*, 612 (1926).
- 58 - D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2748 (1959).
- 59 - H.D. Stocker, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3913 (1960).
- 60 - H. Burton y G.W.H. Cheseeman, *J. Chem. Soc.*, 832 (1953).

C A P I T U L O 2

REVISION DE METODOS APLICADOS A LA DETERMINACION DE LA CONFIGURACION DE α -GLICOLES

Introducción.

La obtención de mezclas de α -glicoles diastereoisómeros provenientes de la irradiación de alcoholes con luz ultravioleta, determinó la necesidad de encontrar técnicas que permitieran establecer la configuración de los glicoles componentes.

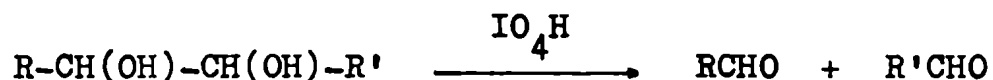
Si bien en muchos casos se trataba de sustancias conocidas, cuyas constantes físicas están descritas en la literatura, nos vimos obligados a revisar diversas técnicas actuales que pueden aplicarse a la determinación de la configuración de esas sustancias.

Entre los diversos métodos utilizados con tal finalidad, se describen a continuación la reacción de oxidación con IO_4H , la espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica y la cromatografía gas-líquido cuya utilidad

se discute en cada caso.

Reacción de α -glicoles con IO_4H .

Es conocido desde hace mucho tiempo, que el IO_4H en condiciones suaves provoca la oxidación de los 1,2-dioles con ruptura de la unión entre los carbonos carbinólicos:



Esta reacción, que es cuantitativa, ha tenido amplia aplicación para la preparación de compuestos carbonílicos y para detectar la vecindad de grupos hidroxilos. Teniendo en cuenta que en la misma se forma un intermediario cíclico de cinco miembros, con los hidroxilos en posición cis¹⁻³, surge que es además útil para diferenciar cis-glicoles de trans-glicoles, siempre que tengan estructuras rígidas.

Price y col.^{4,5}, estudiaron el comportamiento de α -glicoles alifáticos de cadena abierta frente al IO_4H y concluyeron que tanto la forma dl como la meso sufren una completa oxidación en pocos minutos.

Los autores citados, así como muchos otros⁶ que han estudiado esta reacción, coinciden en indicar que la velocidad de oxidación del isómero dl es mayor que la del meso.

Dados estos antecedentes bibliográficos, llama la atención que Leuschner⁷ usara la oxidación con IO_4H para determinar la configuración de los α -glicoles obtenidos por irradiación de alcoholes. Según Leuschner, el empleo de esta reacción le permite diferenciar las formas dl y meso de glicoles de configuración conocida que él usa como modelos. El mismo autor informa que mientras en los isómeros meso la reacción se hace evidente a los pocos minutos, en los dl-glicoles ésta no se manifiesta aun después de varios días. Resulta también curioso que Leuschner no informe como caracteriza a las sustancias que emplea como testigos, así como tampoco mencione antecedentes de tal aplicación.

Frente a resultados tan contradictorios, nosotros consideramos que era necesario realizar algunas experiencias a fin de verificar si aquellos resultados obtenidos por Leuschner eran correctos o no. Para ello utilizamos α -glicoles puros, cuya configuración habíamos determinado en base a sus propiedades físicas, cromatográficas (c.g.l.) y espectroscópicas.

El α -glicol (20 mg) se trataba con una solución 0,35M de IO_4H (1 ml) y se mantenía en la oscuridad a temperatura ambiente, durante una hora, tiempo en el cual se completaba la reacción. Se extraía luego con cloroformo y en los extractos, que se dividían en porciones, se reconocían los productos carbonílicos mediante sus Tr en cromato-

grafía gas-líquido y por los Rf (cromatografía en capa delgada) de sus 2,4-dinitro-fenilhidrazonas.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 14 y muestran que los dl-glicoles reaccionan completamente con el IO_4H en el curso de una hora, a diferencia de lo indicado por Leuschner. Por tal motivo, esta reacción no puede aplicarse para diferenciar los glicoles diastereoisómeros dl y meso a menos que se recurra a un estudio cinético más preciso en cuyo caso, como señala Price^{4,5}, es el isómero dl el que reacciona a mayor velocidad.

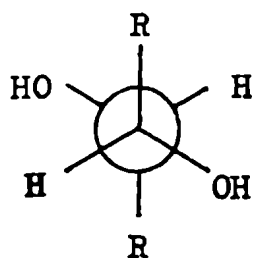
Es probable que, según surge del análisis del método de separación de diastereoisómeros empleado por Leuschner, las fracciones volátiles, caracterizadas por él sistemáticamente como isómeros dl por su falta de reactividad frente al IO_4H , estén constituidas por una mezcla de sustancias. En nuestro caso, el control cromatográfico (c.g.l.) de las primeras fracciones nos indicó la presencia de restos de materia prima, compuestos carbonílicos y ésteres, los cuales serían responsables del resultado erróneo de Leuschner.

Espectros de resonancia magnética nuclear de α -glicoles.

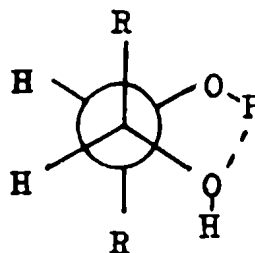
De la irradiación de los alcoholes etílico, n-propílico y n-butílico obtuvimos mezclas de α -glicoles diastereoisómeros, que una vez separados y purificados se caracterizaron comparando sus constantes físicas, y las de sus derivados, con datos de la literatura. El análisis de los espectros r.m.n. de las mezclas y de los isómeros puros nos permitió observar ciertas diferencias entre las series dl y meso. Por ello pensamos que esta técnica sería útil para determinar la configuración de los α -glicoles.

En un primer intento, correlacionamos los valores de las señales provenientes de los hidrógenos de la agrupación $\text{H}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{-OH}$. Más adelante, disponiendo de una serie considerable de ejemplos y teniendo en cuenta la ubicación y forma del resto de las señales, obtuvimos una información adicional acerca de la presencia de conformaciones preferidas o de mezclas de ellas. Esto resultó de interés por su vinculación con la esteoquímica de formación de α -glicoles, como se verá en el Capítulo 4.

Sin embargo, la búsqueda bibliográfica realizada simultáneamente con nuestras primeras observaciones, demostró que existía un antecedente. Wiemann⁸ determinó la configuración de α -glicoles basándose únicamente en la ubicación del protón cardinólico ($\text{H}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{-OH}$). El autor explica la diferente posición de las señales recurriendo a las siguientes conformaciones preferenciales, sin discutir la posibilidad de mezclas de conórmeros:



meso



dl

Vale la pena mencionar que Nakanishi y col.⁹ usando la técnica de R.M.N.¹³C desarrollaron un método para asignar la configuración absoluta de carbonos carbinólicos en estructuras del tipo $\text{RHC(OH)-C(OH)CH}_2\text{R}'$, previa formación de un derivado acetónido. Como aplicación de este método los autores citan la determinación de la configuración absoluta de la cadena lateral de la ecdisona y del C_{18} de la hormona juvenil.

Pocos años antes, Fujise y col.¹⁰ habían estudiado la variación de la posición del protón hidroxílico en los espectros r.m.n. de α -glicoles isómeros (ácido tartárico, 1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, dihidroxivalerolactona, ácido dihidroxiesteárico). Como veremos más adelante, la aplicación de este método a la asignación de configuraciones de α -glicoles es mucho más limitada.

De acuerdo a nuestras observaciones, la información que se puede obtener de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los α -glicoles proviene de:

a) ubicación y forma de la señal del protón metínico ($\text{HC}'\text{-OH}$)
y b) ubicación y forma de las señales de los sustituyentes
unidos al carbono carbinólico ($\text{RR}'\text{C}'\text{-OH}$).

El análisis de estos datos permite establecer, en la mayoría de los casos, si se trata de un solo diastereoisómero o de mezclas de ellos y además indica la proporción relativa y la configuración de los mismos.

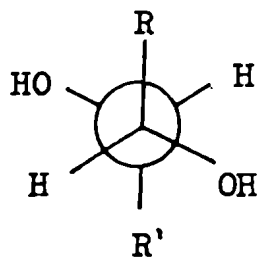
Cuando se dispone de los diastereoisómeros puros, o de mezclas enriquecidas en uno de ellos, puede obtenerse información sobre su conformación.

También la señal del hidroxilo aparece a diferentes valores en las series dl y meso pero es necesario que los espectros se realicen sobre los diastereoisómeros separados. En cambio en las mezclas de ellos aparece una única señal que no da información de interés.

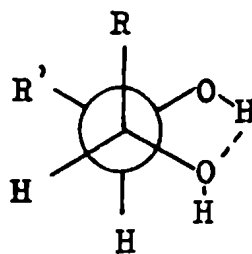
En la Tabla 15 se recopilan los valores de los protones carbinólicos e hidroxílicos de los glicoles dl y meso obtenidos en este trabajo, así como también los datos de la literatura.

Para explicar estos resultados nosotros recurrimos al análisis de las distintas conformaciones que en la serie de los glicoles simétricos ($R = R'$), representarían a los diastereoisómeros meso (a,b,c) y dl (d,e,f):

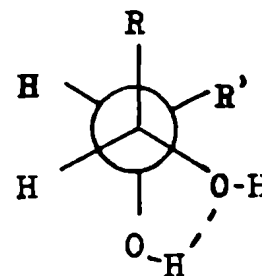
serie meso:



a

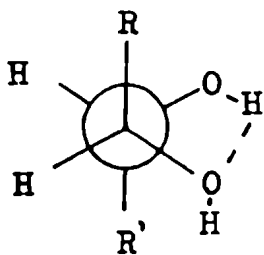


b

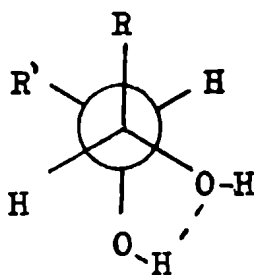


c

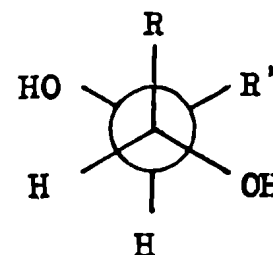
serie dl:



d



e



f

Coincidimos con Wiemann⁸, en que las conformaciones preferidas son aquéllas que colocan los grupos voluminosos en anti (meso a; dl d). Esto explica que el protón carbinólico ($\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$) del 2,3-butanodiol en el isómero meso (a)

se encuentre a δ 3,80 debido a la influencia que sobre él ejerce el grupo hidroxilo gauche. En la forma dl (d) el mismo protón no sufre tal efecto y por eso su señal aparece a campos mayores (δ 3,53) (ver espectros r.m.n., Capítulo 1, Fig. 3 y Fig. 4).

Por consideraciones similares, aunque dada la mayor distancia se trata de un efecto menos marcado, se puede explicar la ubicación de los metilos ($\text{CH}_3\text{-CH-OH}$) del 2,3-butanodiol. El puente de hidrógeno de la forma dl d determina una desprotección adicional para los protones metílicos (δ 1,16) mientras que este efecto no tiene lugar en la forma meso a (δ 1,13). Por la misma razón el protón hidroxílico de la forma dl d aparece a campos más bajos (δ 3,38) que el del isómero meso a (δ 2,98).

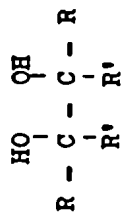
Un tratamiento similar puede aplicarse a los espectros r.m.n. de los isómeros meso y dl del 3,4-hexanodiol (IV y III, Fig. 1 y Fig. 2). Así, la ubicación de las señales de los grupos -CH-OH , HO y CH_2 puede explicarse como en el caso anterior. Sin embargo, el espectro del dl-3,4-hexanodiol resulta ser más complejo que el de su isómero meso. Esto puede justificarse considerando que en el isómero dl participan dos conformaciones (d y e) no interconvertibles.

La conformación d, de mayor peso, presenta al grupo metino (-CH-OH) como un triplete centrado a δ 3,30. La aparición de otra señal de menor intensidad en la misma zona, así como la complicada apariencia del grupo metileno ($\text{CH}_2\text{-CH-OH}$), nos lleva a concluir que la conformación e participa en una cierta extensión. El protón metínico para esta conformación aparece a campos más bajos (δ 3,49) y a valores similares a

Tabla 15 - Datos de r.m.n. y aromatógráficos (Tr o Rf) utilizados para la determinación de la configuración de α -glicoles.

$ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Datos obtenidos en este trabajo ^a .						Datos de la literatura.					
	serie dl		serie meso		serie dl		serie dl		serie meso		serie meso	
	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$	$\int \text{C-H}$	$\int \text{OH}$
compuesto n° R												
I - II Me	3,53	3,38	23,3	3,80	2,98	25,9	-	-	-	-	-	-
III - IV Et	3,34	2,95	23,7	3,55	2,53	26,7	3,28°	4,20°	3,45°	2,88°		
VI - VII n-Pr	3,40	2,68	26,0	3,56	2,25	29,3	3,30°	4,20°	3,66 ^d	2,37 ^d		
VIII 1-Pr	-	-	-	3,45	1,58	37,8	3,35°	2,06°	3,63°	1,55°		
X n-Bu	•	•	41.1	3,61	2,23	43,7	-	-	-	-		
XI 1-Bu	3,45	2,60	28,9	3,74	2,15	31,9	-	-	-	-		

Tabla 15 - (continuación)



comp.nº	R	R'	serie dl			serie meso			serie dl			serie meso			
			$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	Rf ^f	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	Rf ^f	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	Rf ^f	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$	Rf ^f	$\int \frac{\text{OH}}{\text{C-H}}$
XL	C ₆ H ₅	H	4,68	2,89	0,32	4,83	2,27	0,26	4,70 ^d	2,90 ^d	4,78 ^d	2,28 ^d			
8-XXIII	2-Cl-C ₆ H ₄	H	5,29	8	0,28	5,55	2,77	0,24	-	-	-	-	-	-	-
XXIV	2-MeO-C ₆ H ₄	H	-	-	-	5,25	2,68	0,19	-	-	-	-	-	-	-
XXVI	4-MeO-C ₆ H ₄	H	-	-	-	4,75	2,10	0,18	-	-	-	-	-	-	-
h-XXVIII	C ₆ H ₅	Me	1,40 Me	2,58	0,40	1,55 Me	2,45	0,34	1,45 ^d Me	2,68 ^d	1,55 ^d Me	2,30 ^d			

a- Espectro r.m.n., solvente Cl₃CD, concentración 5%. En aquellas señales que aparecen como multipletes, se indica el centro de la señal.

b- Los Tr se expresan en minutos y se miden respecto del etanol. El Tr del glicol del iso-propanol es de 21,9. Para los glicoles del sec-butanol los valores son: dl 24,8 y meso 27,8.

c- Solvente Cl₃C. Concentración: 25 a 50%.

d- Solvente Cl₃CD. Concentración: 25 a 50%.

e- De la mezcla original no se logró separar al isómero dl. Tampoco se lograron fracciones enriquecidas que permitieran caracterizarlo.

f- Los valores de Rf se determinaron sobre placas de sílica gel, utilizando una mezcla de benceno-etanol (75-25) como solvente de desarrollo.

g- El isómero dl estaba impurificado con el meso y el valor de la señal del hidroxilo no es representativo.

h- El isómero dl se obtuvo por síntesis térmica razón por la cual no se lo numeró.

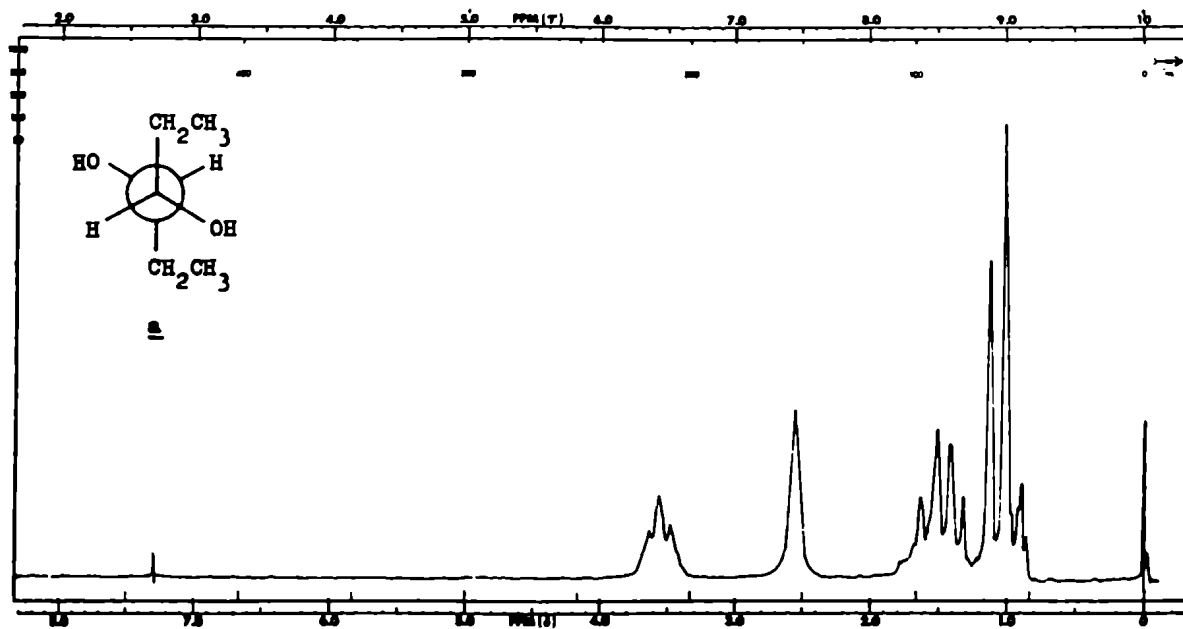


Figura 1 - Espectro r.m.n. del meso-3,4-hexanodiol (IV).

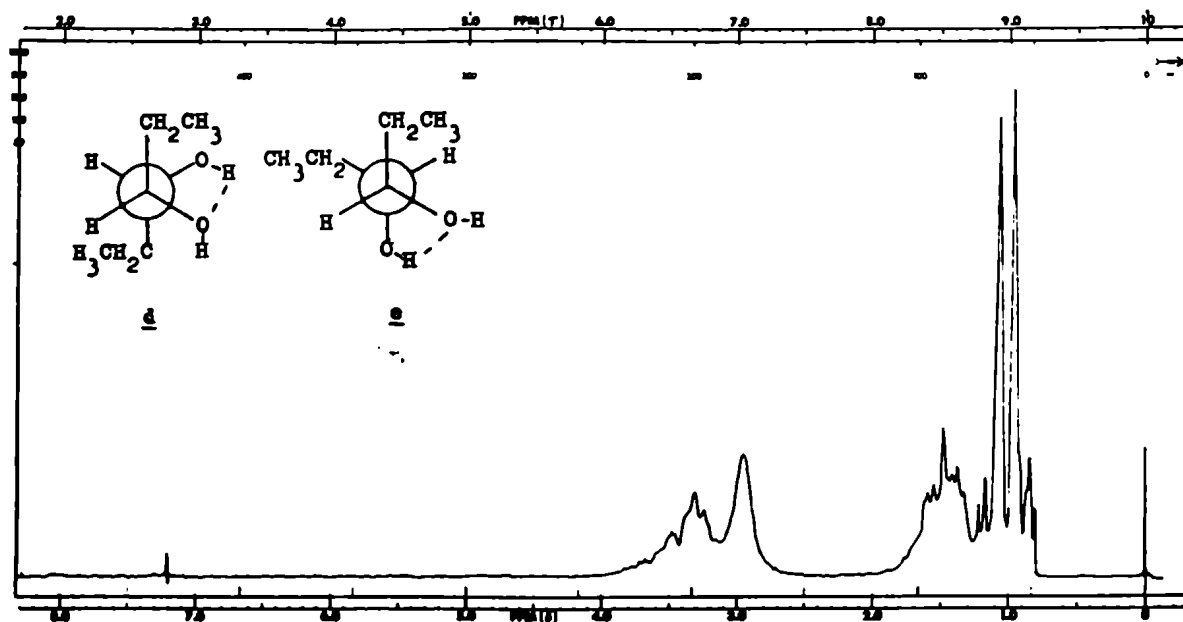


Figura 2 - Espectro r.m.n. del dl-3,4-hexanodiol (III).

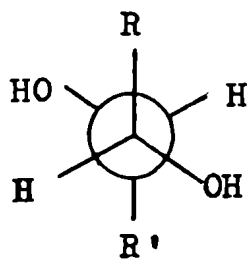
los del isómero meso (§ 3,55), debido a la desprotección que le confiere el hidroxilo gauche.

Asimismo, en la conformación e el grupo metileno debería aparecer a campos levemente más altos que aquéllos en que aparecen los metilenos pertenecientes a la conformación d, siendo el efecto neto la aparición de una señal más compleja.

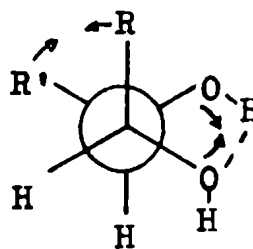
En los espectros de los isómeros dl y meso del 4,5-octanodiol (VI y VII) se observan los mismos hechos que en el ejemplo anterior. Los espectros r.m.n. realizados sobre los diastereoisómeros separados mostraron que también en este caso el del isómero dl (VI) puede interpretarse recurriendo a una mezcla de conformeros (d y e).

Como se verá en más detalle en el Capítulo 4, la aproximación de las partes constituyentes durante la formación de los α -glicoles conduce a la conformación a del isómero meso y a la conformación f del isómero dl. En el caso del isómero meso, esa forma de aproximación lleva a una estructura estable, donde sus grupos voluminosos están alejados. La rotación de a que llevaría a los conformeros b y c^x poco contribuye ya que da estructuras menos estables, donde el puente de hidrógeno produce un acercamiento de los grupos voluminosos en gauche:

x - El tratamiento que aquí se aplica tiene carácter general, sin embargo en el caso particular de los glicoles simétricos que originan un isómero meso las conformaciones b y c son equivalentes.

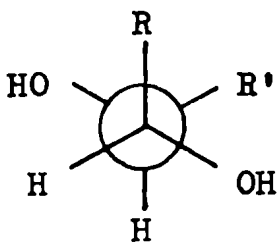


a

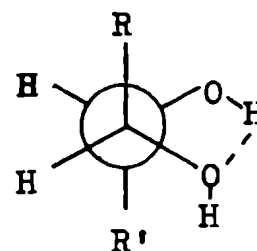


b

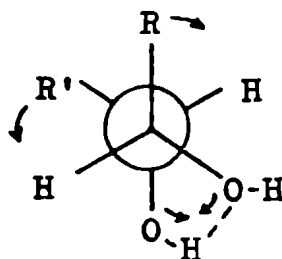
La forma de aproximación que genera el isómero dl conduce al conformero f, que no se estabiliza allí por la cercanía de los grupos alquílicos voluminosos. Por lo tanto se producirá rápidamente una rotación de la unión C-C que conducirá, según el sentido de giro, a los conformeros d o e:



f



d



e

En d, al puente de hidrógeno se suma la estabilidad conferida por la ubicación anti de los grupos R. Por otra parte, la conformación e, menos favorecida que d, tiene cierta probabilidad ya que al formarse el puente de hidrógeno se distancian los grupos R.

Por lo tanto si R es pequeño ($R = H$ o CH_3), puede producirse a partir de f la rotación en cualquier dirección hasta alcanzar la conformación d, donde se estabiliza. Así, como vimos, el espectro r.m.n. del dl-2,3-butanodiol (I) (ver Capítulo 1, Fig. 3) puede explicarse considerando únicamente la conformación d.

En cambio, si R es voluminoso, el giro a partir de f produce independientemente los conformeros d y e, que ahora no son interconvertibles dado el tamaño de los sustituyentes y la estabilidad que les confiere el puente de hidrógeno.

Como conclusión vemos que, según se desprende del análisis de los espectros r.m.n., el isómero meso presenta una sola conformación (a), mientras que en el isómero dl, a excepción del dl-2,3-butanodiol, se dan simultáneamente dos conformaciones d y e, con predominio de la primera.

La observación de los modelos moleculares y el estudio del curso estereoquímico de la formación de α -glicoles (ver Capítulo 4), avalan estas hipótesis.

De la irradiación del alcohol iso-butílico se obtuvo un solo α -glicol, 2,5-dimetil-3,4-hexanodiol (VIII), cuyo espectro de resonancia magnética nuclear protónica se indica en la Figura 3.

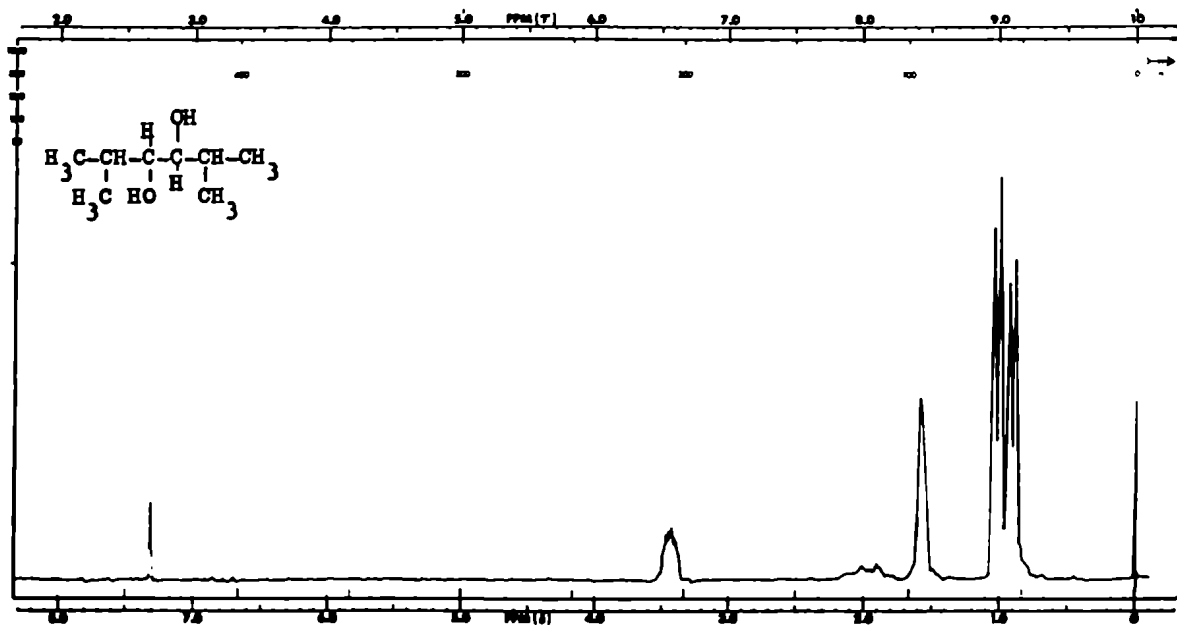
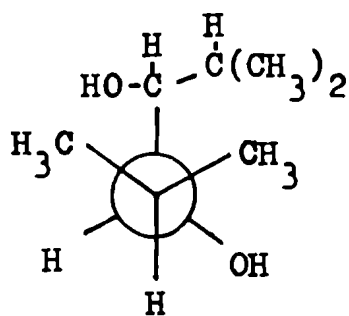


Figura 3 - Espectro r.m.n. del meso-2,5-dimetil-3,4-hexanodiol (VIII).

Las constantes físicas del compuesto obtenido indicaban que se trataba del isómero meso (VIII) y su espectro r.m.n. lo confirma.

El hecho que los metilos ($\underline{\text{CH}}_3-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-\underline{\text{CH}}_3$) no sean equivalentes se explica teniendo en cuenta que por su tamaño el grupo iso-propilo no puede girar libremente y debe adoptar una posición fija en el espacio. Esta posición es tal, que observando la proyección de C_2-C_3 se ve que uno de los metilos queda gauche al hidroxilo (δ 0,98), mientras que el otro queda alejado del mismo (δ 0,94):



a

La no equivalencia de los metilos del grupo iso-butilo, en el isómero meso, fue señalada también por Wiemann, quien observó dos dobletes a δ 0,95 y δ 0,98, mientras que para la forma dl describe un "doblete normal a δ 0,95". El autor indica que "la anomalía observada en el isómero meso, se debe a una rotación bloqueada del grupo iso-propilo, encontrándose los dos metilos en entornos diferentes debido al carbono asimétrico en alfa". Sin embargo, el análisis de los modelos moleculares nos permite concluir que en ambos isómeros la libre rotación del grupo iso-propilo está impedida y el desdoblamiento de las señales podría producirse en los dos casos.

Esta hipótesis encuentra confirmación en el 2,7-dimetil-4,5-octanodiol, donde el espectro r.m.n. muestra que los metilos del isómero meso (XI) dan una señal similar al caso anterior, mientras que en la forma dl se produce un ensanchamiento de esas señales (Fig. 4 y Fig. 5). Por analogía con ejemplos anteriores y a diferencia de lo expuesto por Wiemann, nosotros suponemos que la forma dl consiste de una mezcla de conformeros que es responsable del ensanchamiento de las bandas (Fig. 4).

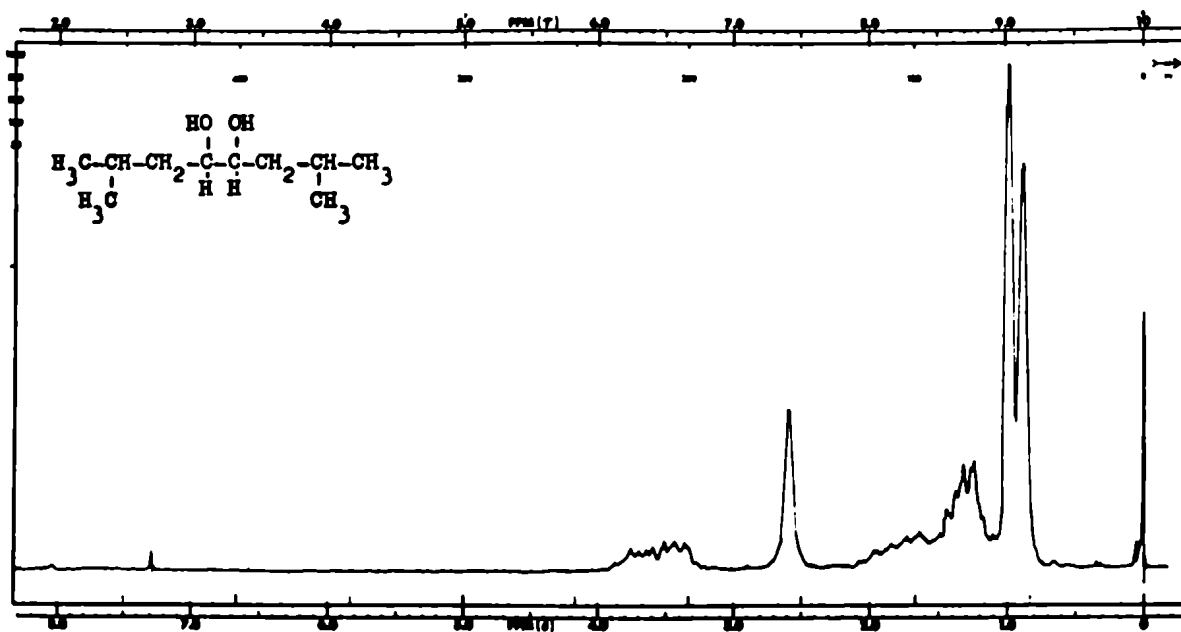


Figura 4 - Espectro r.m.n. del *dl*-2,7-dimetil-4,5-octanodiol.

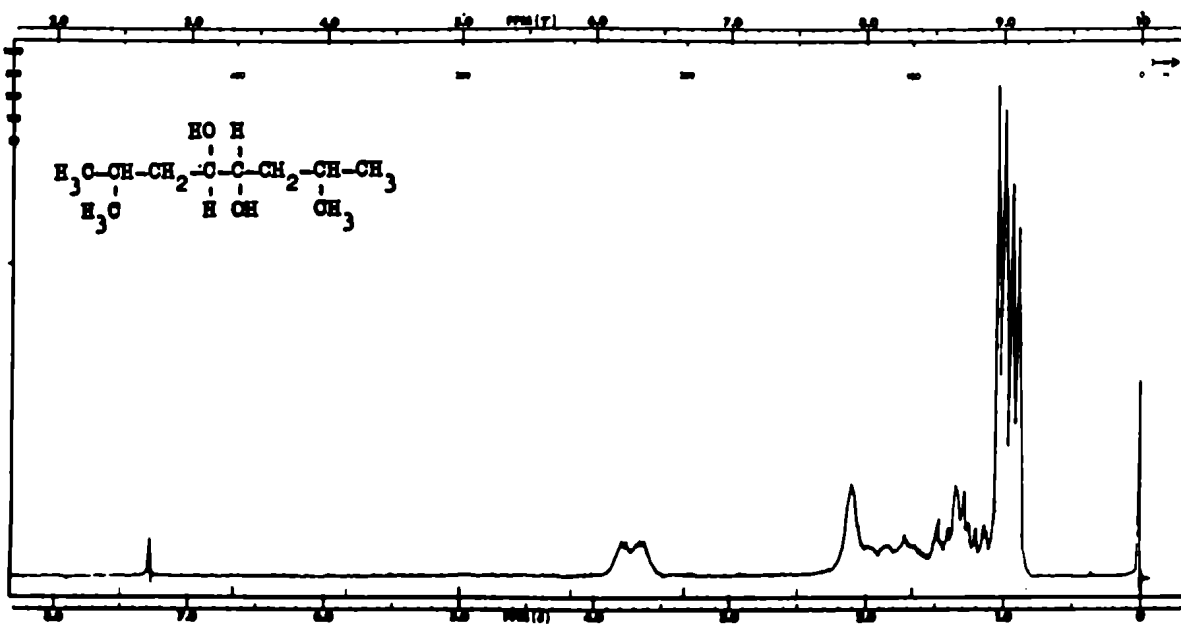
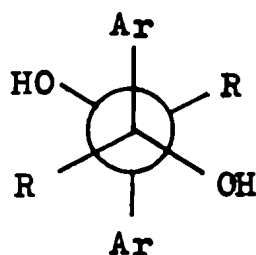


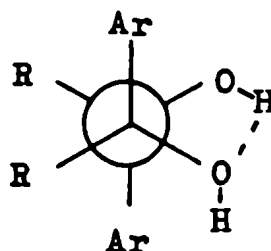
Figura 5 - Espectro r.m.n. del *meso*-2,7-dimetil-4,5-octanodiol (XI).

Cuando el α -glicol estudiado es del tipo $\text{Ar-RC(OH)-RC(OH)-Ar}$ ($\text{R} = \text{H}$ o CH_3), puede realizarse un análisis similar al de los casos anteriores. Aquí también la señal del hidrógeno metínico ($-\underline{\text{H}}\text{C-OH}$) aparece en los glicoles meso a campos menores que en el correspondiente isómero dl, mientras que sobre el protón hidroxílico se observa un efecto opuesto (Tabla 15).

El hecho más saliente que surge de los espectros r.m.n. de los α -glicoles aromáticos es su simplicidad y resolución. Esto indicaría que en razón del volumen de los grupos arilo, en cada diastereoisómero participa un único conformero que ubica estos grupos en anti:

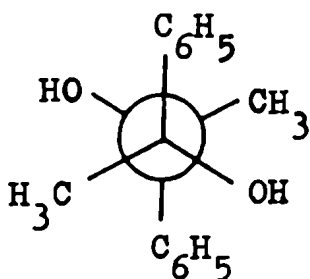


meso a

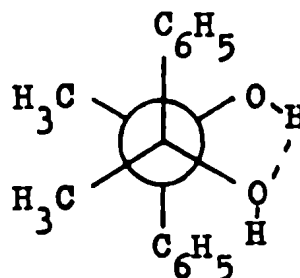


dl d

Cuando el grupo R es un metilo (Tabla 15) la señal de éste sufre desplazamientos similares a aquéllos del hidrógeno metínico en la serie alifática. De este modo, el metilo del isómero meso aparece a campos menores que el de la forma dl, lo cual se justifica con las siguientes proyecciones:



meso a



dl d

La utilidad de la resonancia magnética nuclear protónica (r.m.n.) en la determinación de la configuración y/o conformación de α -glicoles, se puso de manifiesto cuando estudiamos los espectros de sustancias preparadas a partir de dos alcoholes diferentes (α -glicoles mixtos: $RR'C(OH)-C(OH)R''R'''$).

Para el análisis hemos utilizado como modelos los α -glicoles simétricos ya citados y hemos aplicado en cada caso las observaciones descritas en los párrafos precedentes.

De la irradiación de mezclas de iso-propanol-iso-butanol e iso-propanol-n-propanol obtuvimos los α -glicoles correspondientes: $(CH_3)_2C(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$ XVI y $(CH_3)_2C(OH)-CH(OH)CH_2CH_3$ XV. En ambos casos se forma un único compuesto racémico, debido a la presencia de un solo centro asimétrico.

La observación del espectro r.m.n. del primer

compuesto (XVI, Fig. 6) y los datos de las partes constituyentes (espectros r.m.n. de los glicoles $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ V y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ VIII), nos permiten establecer que se trata de una sustancia en una única conformación. Así, en la zona comprendida entre δ 0,90 y δ 1,10, zona del grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$, se distinguen dos dobletes centrados a δ 0,96 y δ 1,01, debidos a los metilos no equivalentes del grupo iso-propilo. En la zona comprendida entre δ 1,15 y δ 1,35, zona del grupo $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH}$, se distinguen dos singuletes a δ 1,21 y δ 1,26 que corresponden a los metilos del iso-propanol de origen.

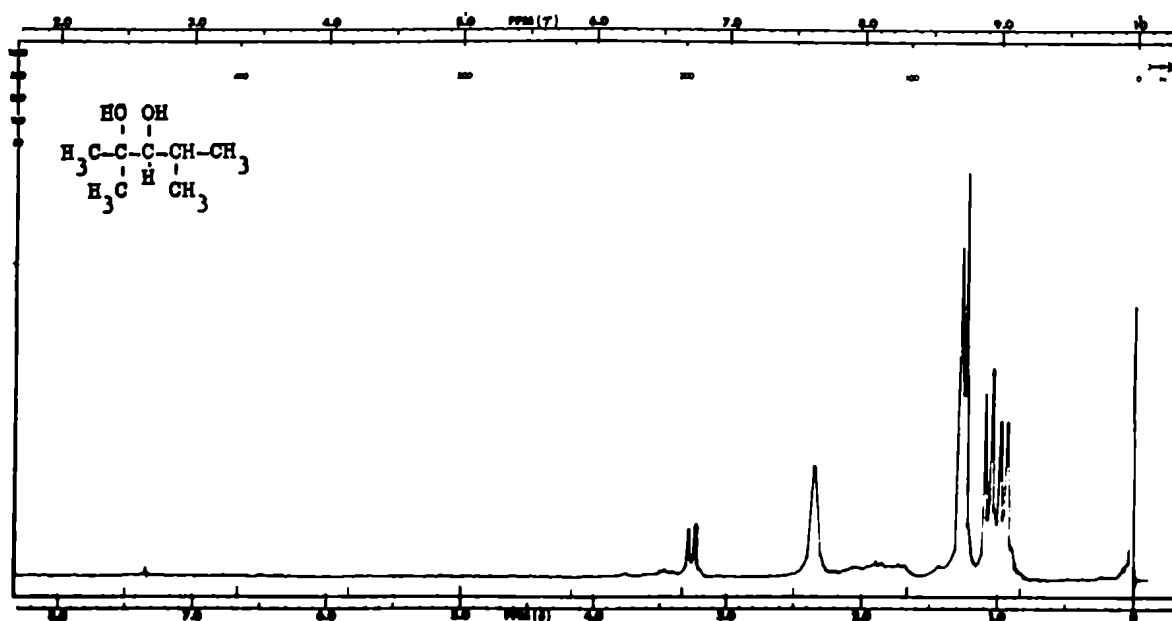
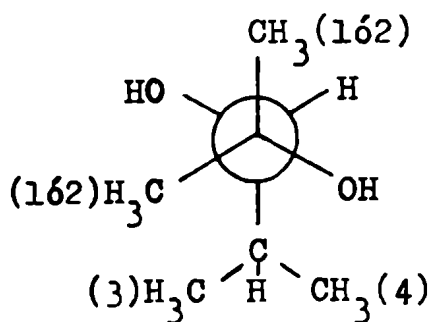


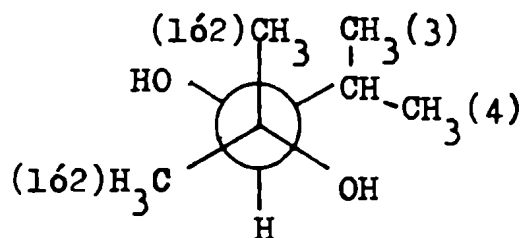
Figura 6 - Espectro r.m.n. del 2,4-dimetil-2,3-pentano-
diol (XVI)

Como ocurre en el α -glicol simétrico, el volumen del resto iso-propilo impide la libre rotación alrededor de la unión entre los carbonos carbinólicos. De esa forma la sustancia está representada por un único conformero, como lo indica la simplicidad y resolución de su espectro. En la proyección de esta conformación los metilos deben tener entornos diferentes (efecto hidroxilo gauche) para poder explicar las señales observadas.

Teniendo en cuenta la teoría que explica el modo de formación de estas sustancias así como su espectro r.m.n., pensamos que este α -glicol estaría representado por la conformación a o su equivalente f:



a



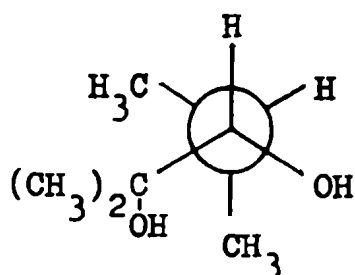
f

valores δ :

CH_3 (1) = 1,26(s); CH_3 (2) = 1,21(s); CH_3 (3) = 0,96(d);
 CH_3 (4) = 1,01(d).

Además, que el grupo iso-propilo, $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{H}}{\text{C}}$, adopta una posición definida en el espacio queda demostrado por el par de dobletes ya indicados en la zona de los meti-

los, y por la señal del protón metínico, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, que se presenta como un doblete bien definido a δ 3,22 y cuya constante de acoplamiento (J 3,5 cps) indica que el ángulo diedro que forma con el otro protón del grupo iso-butilo, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ es de alrededor de 60° :



El otro glicol mencionado, 2-metil-2,3-pentano-diol, compuesto XV, difiere del anterior en que se ha reemplazado el resto iso-propilo por el etilo que al ser más pequeño permite un mayor número de distribuciones espaciales.

Este hecho se pone de manifiesto al analizar la zona comprendida entre δ 0,85 y δ 1,18, zona del grupo $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$. La presencia de dos tripletes centrados a δ 1,03 y δ 1,08 indica que se trata de una mezcla de conformémeros no interconvertibles. Esta mezcla se evidencia también en la zona del protón metínico, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, donde aparece una señal ancha y de poca resolución (Fig. 7).

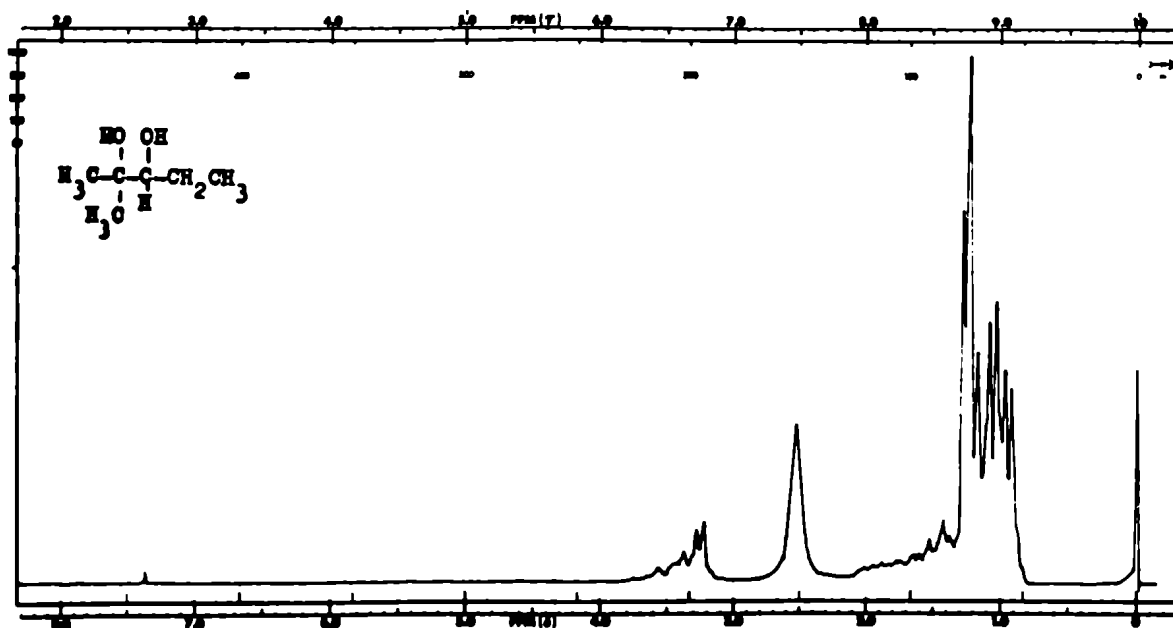
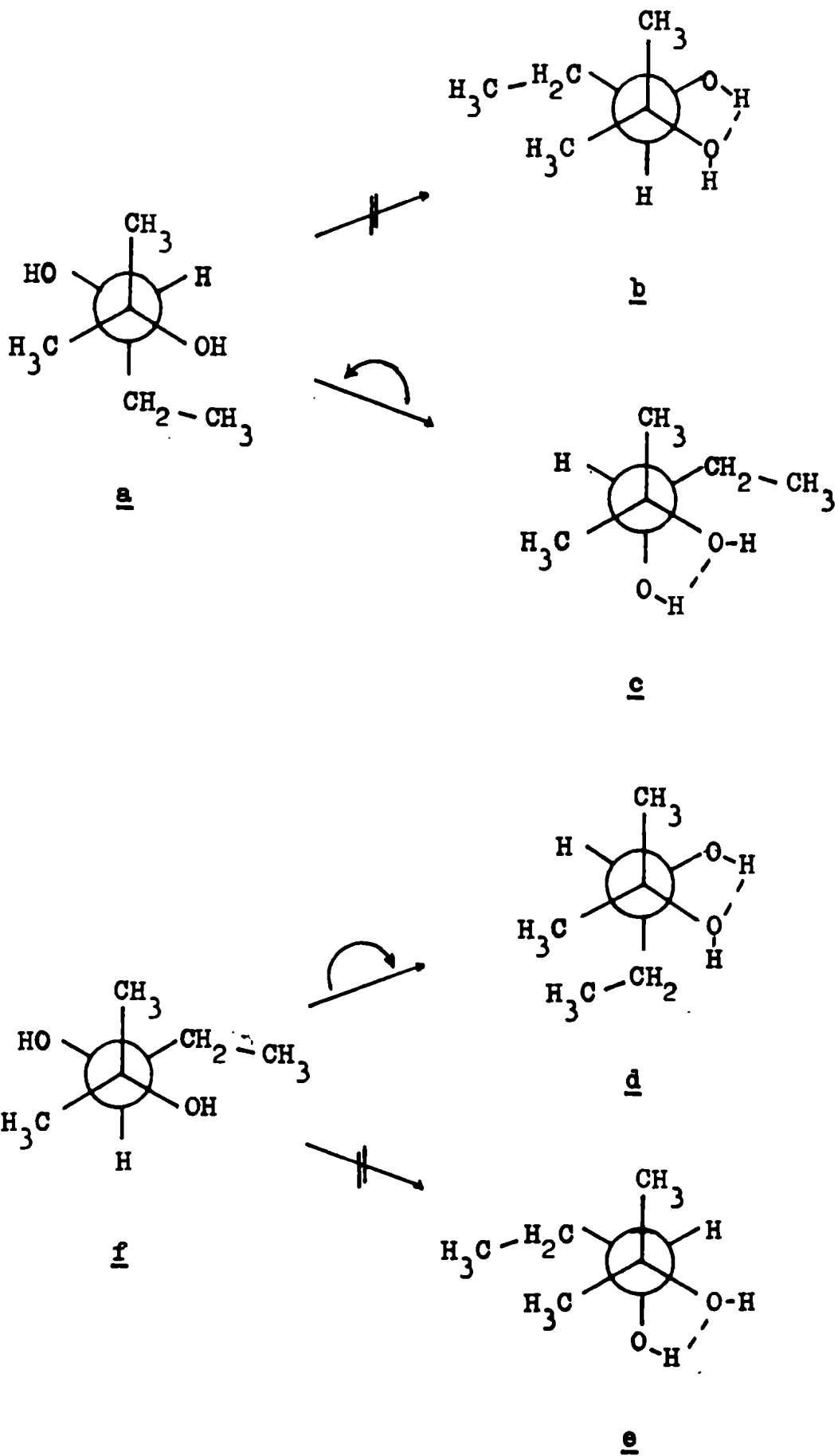


Figura 7 - Espectro r.m.n. del 2-metil-2,3-pentanodiol (XV).

Como en el caso de los glicoles simétricos, la estereoquímica de la reacción conduce, en primer lugar, a las conformaciones a y f equivalentes:



En virtud del menor volumen del grupo etilo, puede producirse ahora una rotación parcial de a o f en el sentido más favorable, de tal modo que el espectro r.m.n. del 2-metil-2,3-pentanodiol puede explicarse como proveniente de la mezcla de conforméromos a y c o su equivalente f y d.

Por ejemplo, mientras que en c el metilo del grupo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-OH}$ está afectado por la vecindad del puente de hidrógeno, en a no lo está. Además los metilos del grupo $(\text{CH}_3)_2\text{C-OH}$ son no equivalentes en ambas conformaciones.

Dentro de esta serie, hemos estudiado el producto que se forma por irradiación de una mezcla de etanol y n-butanol: 2,3-hexanodiol, $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH(OH)(CH}_2)_2\text{CH}_3$.

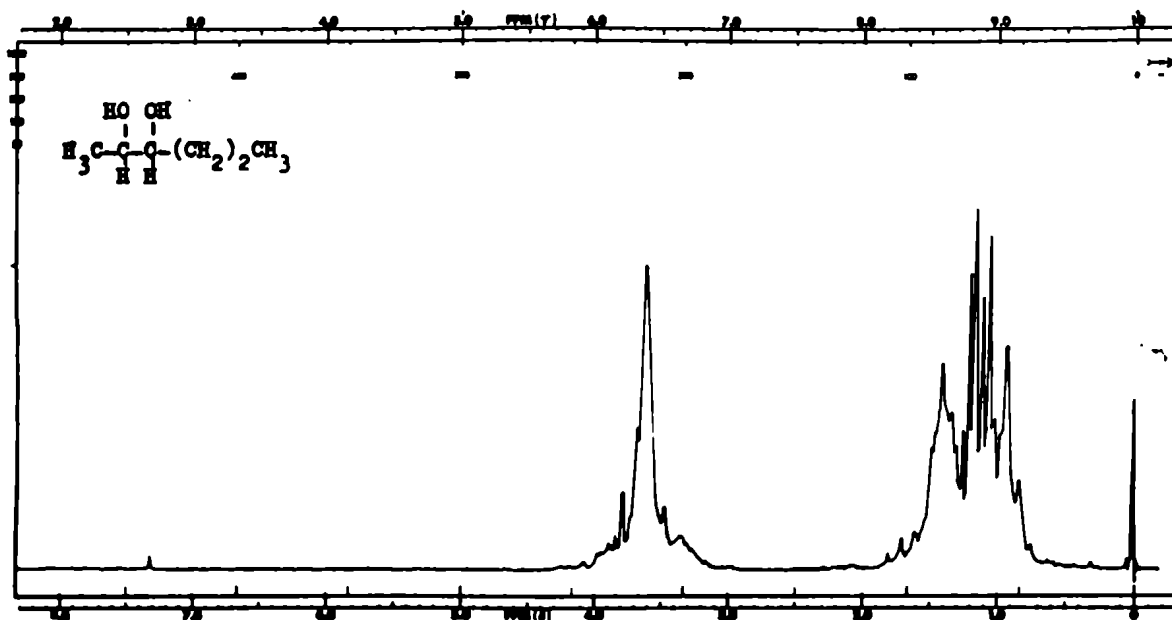


Figura 8 - Espectro r.m.n. del 2,3-hexanodiol.

Aquí la utilidad de la espectroscopía r.m.n. se manifestó en el hecho que, en el espectro de la fracción de glicoles fue sencillo identificar a los dos diastereoisómeros esperados (ver Capítulo 4).

Esta identificación está basada en el análisis de la zona comprendida entre δ 1,05 y δ 1,24, zona del grupo $\text{CH}_3\text{-CH(OH)}$, donde la presencia de dos dobletes centrados a δ 1,12 (J 6,5 cps) y δ 1,15 (J 6,5 cps) nos recuerda a las señales de los metilos en la mezcla de dl y meso-2,3-butanodiol (compuestos I y II) (ver espectros r.m.n., Capítulo 1, Fig. 3 y Fig. 4).

El resto de las señales no da información de interés.

Un ejemplo similar al anterior fue preparado a partir de etanol e iso-butanol: 4-metil-2,3-pentanodiol, $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH(OH)-CH(CH}_3)_2$. También en este caso, el espectro r.m.n. del crudo de la reacción indica la presencia de un par de diastereoisómeros.

En este glicol, el volumen del grupo iso-propilo se ve balanceado por la presencia de un resto metílico, lo que posibilita la formación de dos diastereoisómeros (ver Capítulo 4), a diferencia de lo observado en la irradiación del alcohol iso-butílico.

Cromatografía gas-líquido de α -glicoles.

El uso sistemático de la cromatografía gas-líquido para analizar las mezclas de reacción obtenidas al irradiar los alcoholes no solamente nos resultó de mucha utilidad para determinar el número de componentes de las mismas sino que además nos permitió definir una zona (o rango de valores de tiempos de retención) característica de los α -glicoles así como permitió diferenciar a los glicoles diastereoisómeros entre sí.

En todos los casos estudiados, aun cuando usamos diferentes columnas (Capítulo 6, Tabla 29), observamos que los dl-glicoles tenían un tiempo de retención menor que el correspondiente isómero meso.

Este comportamiento diferencial encuentra su justificación en la mayor volatilidad y menor polaridad del glicol dl, dada la existencia en el mismo de un puente de hidrógeno.

La información obtenida de la cromatografía gaseosa, complementada con aquella derivada de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica nos permitió establecer o confirmar la configuración de los α -glicoles.

La aplicación de estas técnicas se limita a aquellos casos en que se dispone de los diastereoisómeros (por separado o mezclas de los mismos), puesto que los valores de tiempos de retención y de λ varían no sólo con la configuración sino también con la estructura de la sustancia estudiada.

Referencias bibliográficas.

- 1 - R. Criegee, L. Kraft y B. Rank, Justus Liebigs Ann. Chem., 507, 159 (1933).
- 2 - R. Criegee, Angew. Chem., 50, 153 (1937).
- 3 - R. Criegee, E. Büchner y W. Walther, Chem. Ber., 73, 571 (1940).
- 4 - C.C. Price y K. Kroll, J. Am. Chem. Soc., 60, 2726 (1938).
- 5 - C.C. Price y M. Knell, J. Am. Chem. Soc., 64, 552 (1942).
- 6 - M.S. Newman, "Steric effects in Organic Chemistry", J. Wiley and Sons (1956).
- 7 - G. Leuschner y K. Pfordte, Justus Liebigs Ann. Chem., 619, 1 (1958).
- 8 - J. Wiemann, G. Dana, Sa-Le-Thi-Thuan y M. Brami, Comp. Rend., 258, 3724 (1964).
- 9 - K. Nakanishi, D.A. Schooley, M. Koreeda y I. Miura, J. Am. Chem. Soc., 94, 2865 (1972).
- 10 - S. Fujise, G. Hazato, T. Ikenoue, S. Sasaki y Y. Senda, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1742 (1962).

C A P I T U L O 3

MECANISMOS DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS ESTUDIADAS

Espectros de absorción ultravioleta de alcoholes.

La presencia de electrones n en los alcoholes¹ y la posibilidad de que ocurran transiciones electrónicas de tipo n, σ^* , se pone de manifiesto en el espectro de absorción ultravioleta de los alcoholes alifáticos.

Herzberg y col.², en el año 1930, describieron por primera vez los espectros de absorción ultravioleta de los alcoholes metílico y etílico, sin asignar las bandas correspondientes.

Posteriormente Mulliken³, estudiando la configuración electrónica de moléculas simples, en base a datos espectroscópicos y a potenciales de ionización, asignó para la molécula de agua la banda ubicada a 180 nm a una transición n, σ^* . El autor analizó también los espectros de absorción ultravioleta del metanol y etanol, y consideró que la unión C-O-H del alcohol tenía una configuración electrónica

análoga a la de la molécula de H-O-H, por lo tanto la banda que aparecía en la zona de 200 nm debería provenir también de una transición n, σ^* . Por extensión asignó el mismo origen a las bandas que aparecían a longitudes de onda próxima a 200 nm, en los espectros de los éteres metílico y etílico.

La relación existente entre los espectros de absorción ultravioleta de los alcoholes y del agua, fue representada por Harrison⁴, conforme se muestra en el siguiente gráfico:

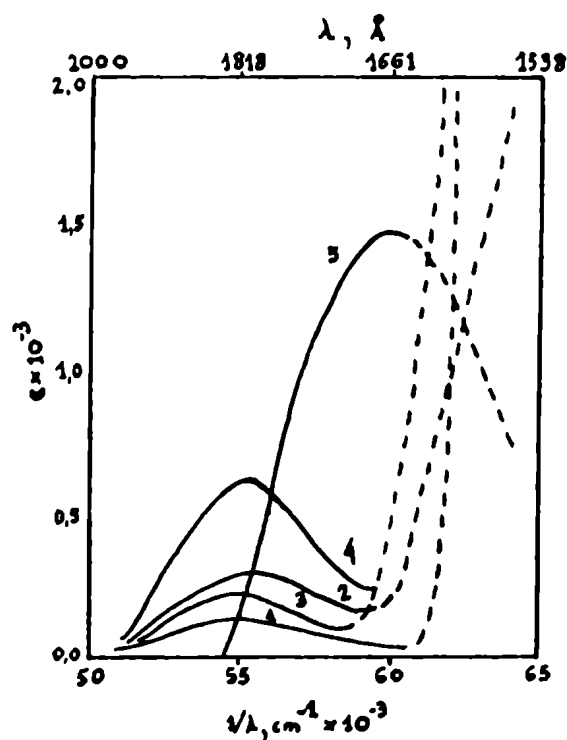


Figura 1 - Espectros de absorción en fase vapor: (1) metanol; (2) etanol; (3) propanol; (4) iso-propanol; (5) agua.

Ogawa y col.⁵, estudiaron los espectros de absorción ultravioleta de los alcoholes alifáticos entre 50 y 130 nm, y vieron que en esa zona eran similares a los espectros de los correspondientes hidrocarburos, razón por la cual las bandas fueron asignadas a transiciones σ, σ^* del esqueleto carbonado.

Hagége, Porter y Yang²⁸⁻³⁰ estudiaron independientemente la fotólisis del metanol en la zona comprendida entre 130 y 185 nm y observaron que el comportamiento fotoquímico de dicho alcohol era independiente de la longitud de onda con que se lo irradiaba, a pesar que como hemos indicado existen dos transiciones posibles, n, σ^* y σ, σ^* .

De acuerdo con lo anterior, nosotros pensamos que en nuestras condiciones de trabajo, se produce solamente la excitación n, σ^* (ver más adelante, en este Capítulo) y ésta es responsable de las reacciones fotoquímicas observadas.

En los alcoholes de tipo bencílico (Ar-CHR-OH), además de los orbitales ya citados, están presentes los orbitales de tipo π , siendo entonces las transiciones electrónicas posibles del tipo n, σ^* ; π, π^* y σ, σ^* ^{6,7}.

Mohler y col.⁹, estudiaron el espectro de absorción del alcohol bencílico, entre otros derivados del benceno, sin proceder a la asignación de las bandas.

Tampoco en derivados bencénicos del tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CRR}'\text{X}$, donde X es un heteroátomo (por ejemplo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CCl}_3$ ⁸), se determinó cual de las señales del espectro sería debida a la transición en la que participan los electrones n.

En la Figura 2, se representan los espectros ul-

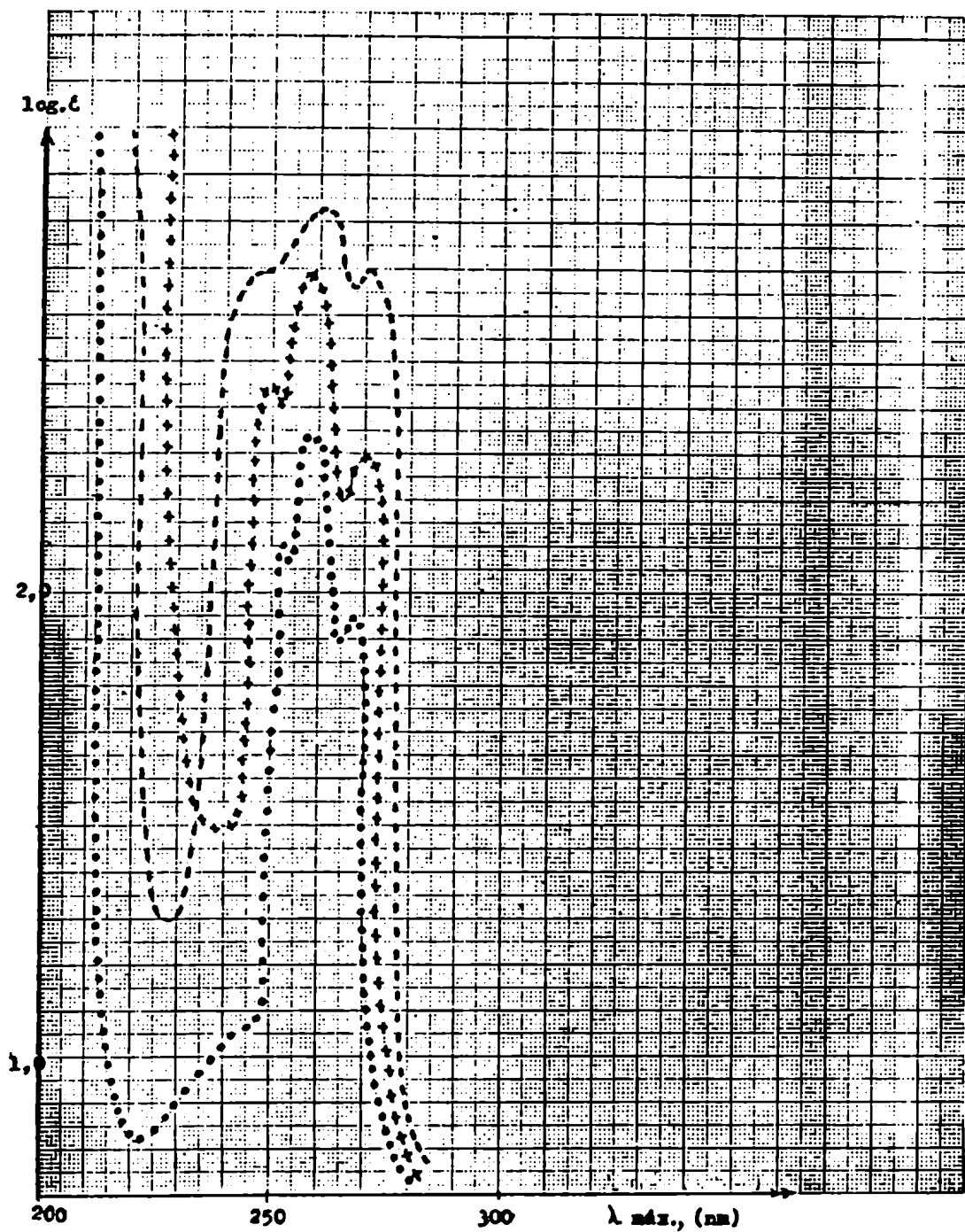


Figura 2 - Espectros ultravioleta del difenilmetano (----);
difenilcarbinol (+++++) y del alcohol bencílico
(.....).

travioleta del alcohol bencílico, difenilcarbinol y del difenilmetano, compuesto éste que hemos utilizado como modelo de sustancia que no posee electrones de tipo n . Como puede verse la semejanza entre esos espectros es considerable y no permite determinar en que zona se produce la absorción que involucra a los electrones n del grupo alcohólico.

Sin embargo, basados en la similitud de comportamiento fotoquímico de los alcoholes bencílicos y alifáticos, pensamos que la excitación electrónica químicamente reactiva se debe a una transición de tipo n, σ^* .

Introducción al mecanismo de las reacciones fotoquímicas estudiadas en el presente trabajo.

Dentro del esquema general de las reacciones fotoquímicas de alcoholes nuestro trabajo se limitó al estudio de la formación de tres productos: α -glicoles, compuestos carbonílicos y éteres.

A fin de racionalizar el estudio mencionado, podría considerarse que la excitación electrónica tiene lugar sobre el grupo funcional alcohólico. Esta sugestión estaría avalada por el hecho de que las reacciones observadas son típicas de alcoholes. Así, mientras la formación fotoquímica de α -glicoles parece ser una reacción bastante general de los alcoholes, la dimerización con eliminación de hidró-

geno que involucra, sólo se observó en casos aislados cuando se emplearon ácidos^{11,12}, aldehídos¹¹, cetonas^{13,14} y éteres^{11,15-19}.

Otro argumento a favor de la idea de que el centro reactivo es la función alcohólica, es que el esquema general de la reacción persiste aún al introducir grupos aromáticos en la estructura (ejemplo: alcohol bencílico), aunque como ya señalamos antes, los cambios estructurales modifican los rendimientos de los productos que se forman.

El hecho que en el grupo funcional alcohólico el oxígeno participa simultáneamente de dos uniones sigma diferentes, σ_{CO} y σ_{OH} , plantea la posibilidad de que los electrones n del heteroátomo sean promovidos al orbital σ^* de la unión C-O o al σ^* de la unión O-H.

Autores anteriores que han estudiado reacciones fotoquímicas de alcoholes hablan en general del orbital σ^* del alcohol, sin hacer distinciones. Becker y Sonntag²⁰, sugieren que la energía introducida con la excitación electrónica n, σ^* debe estar localizada preferentemente en la unión O-H.

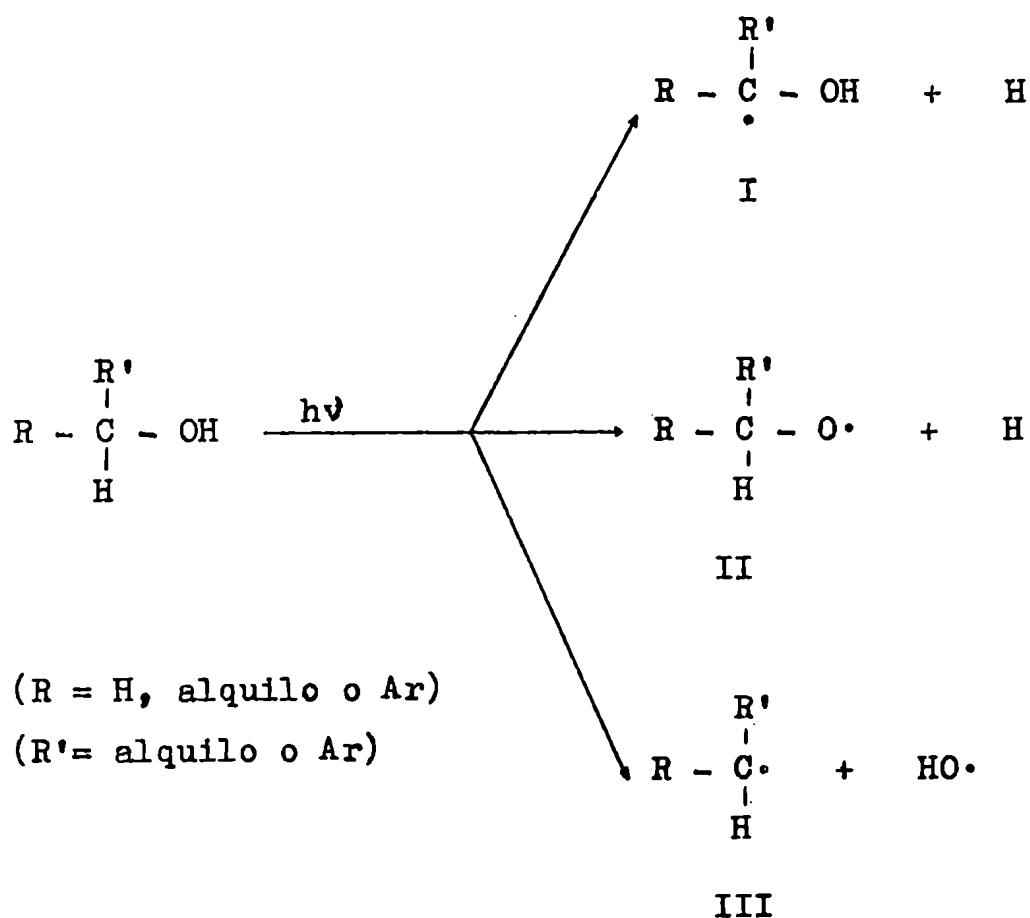
Price²¹, estudiando el efecto de los grupos alquilo en la ubicación de la banda debida a la transición n, σ^* ($\lambda \sim 200$ nm) en el agua, alcoholes y éteres, concluyó que en moléculas complejas la excitación n, σ^* debería estar localizada principalmente en la unión C-O.

Nosotros, de acuerdo con Price, suponemos que la excitación n, σ^* tiene lugar sobre la unión C-O, por las razones que se indican más adelante.

Es evidente, en base a los antecedentes y a

nuestras propias experiencias, que las reacciones que nos ocupan tienen lugar a través de un mecanismo radical¹⁰.

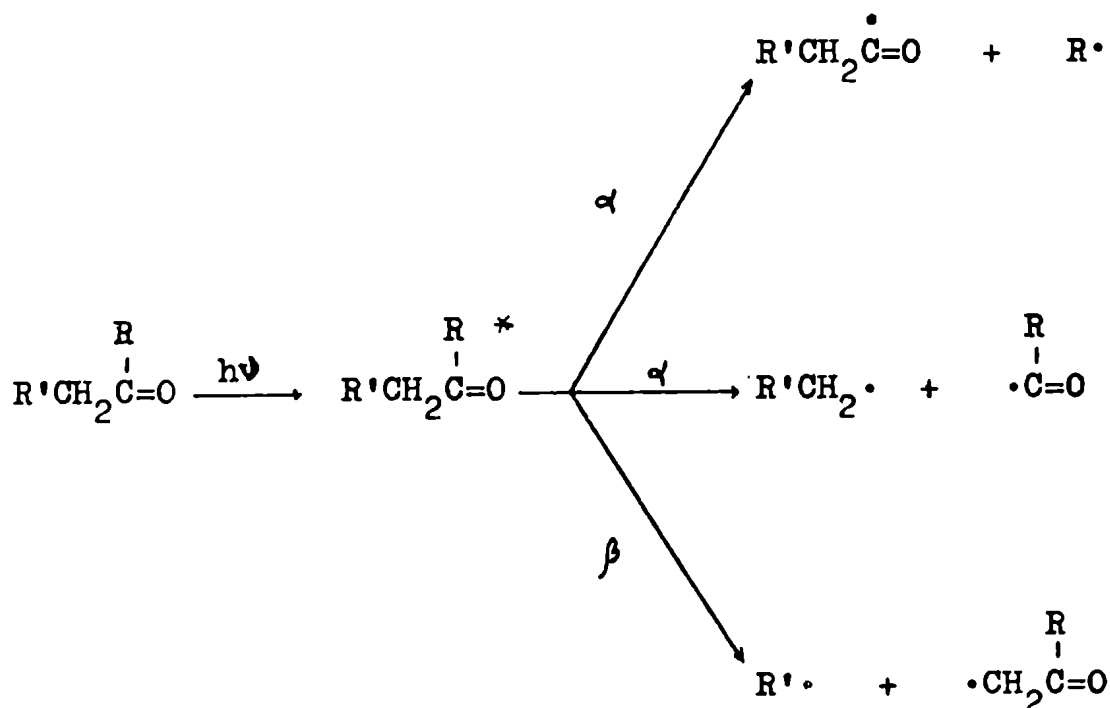
Como consecuencia de la excitación electrónica n, σ^* , pueden formarse tres tipos de radicales, que llamaremos I, II y III:



Como se ve en el esquema, estos radicales serían engendrados por eliminación de átomos de hidrógeno o de radicales hidroxilo. Un caso particular, fue observado por

nosotros empleando el ciclohexanol, donde el radical I se forma por ruptura de la unión C-C (ver más adelante, en este Capítulo). También Sonntag²² empleando un alcohol terciario observó la formación de radicales I, por eliminación de un grupo alquilo.

Si comparamos el comportamiento fotoquímico de los alcoholes con el de los compuestos carbonílicos, vemos que en estos últimos la estabilización se produce principalmente por ruptura de las uniones adyacentes al carbonilo (ruptura alfa). En algunos casos también se observa la ruptura beta, aunque en menor proporción^{23,24}:



Por analogía sería de esperar una estabilización

no emisiva del mismo tipo para los alcoholes excitados.

Si nos atenemos a la idea propuesta por otros autores²⁰, de que la excitación n, σ^* está localizada sobre la unión O-H, vemos que la formación del radical de tipo I, implicaría una ruptura beta, la formación del radical de tipo II involucraría la ruptura de la misma unión perturbada O-H y la generación del radical III, se debería a una ruptura alfa. Teniendo en cuenta que los α -glicoles son los productos predominantes de la reacción y que éstos derivan de los radicales I, sería la ruptura beta siempre más importante que la ruptura alfa, lo cual marcaría una diferencia con el ejemplo anterior (compuestos carbonílicos).

Nosotros proponemos un modelo alternativo que supone la excitación n, σ^* localizada sobre la unión C-O. Este modelo denota cierta simetría, ya que ambos hidrógenos están en terminales opuestos de la unión excitada y en posición alfa respecto a dicha unión.

La eliminación de hidrógeno alfa será la forma preferida de estabilización no emisiva que generará radicales de tipo I y II. La formación preferencial de uno u otro radical dependerá de distintos factores (labilidad de las uniones H-C-O-H, estabilidad de los radicales formados, efecto de los sustituyentes, etc.).

Vale la pena mencionar también, que durante las experiencias realizadas en el presente trabajo, no se observaron cantidades apreciables de productos que pudieran provenir de radicales de tipo III. Este hecho reforzaría nuestra sugerencia acerca de la localización de la transición n, σ^* sobre el enlace C-O ya que la misma le conferiría cierta es-

tabilidad a esa unión.

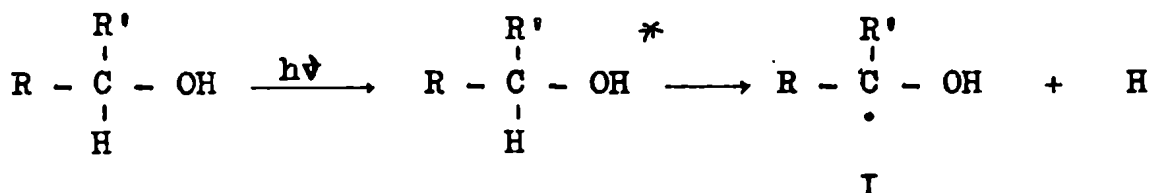
Nosotros creemos que cada uno de los radicales (I y II) puede formarse independientemente por acción de la luz. Sin embargo otros autores^{25,26}, piensan que se forma preferencialmente uno de ellos y que éste luego genera los demás radicales.

Avalaría nuestra hipótesis, el hecho que los radicales I y II han sido caracterizados por sus espectros e.s.r., lo que indicaría el origen independiente de los mismos. Estos espectros e.s.r., se lograron al estudiar el comportamiento fotoquímico de los alcoholes en medio rígido (77 K)²⁷.

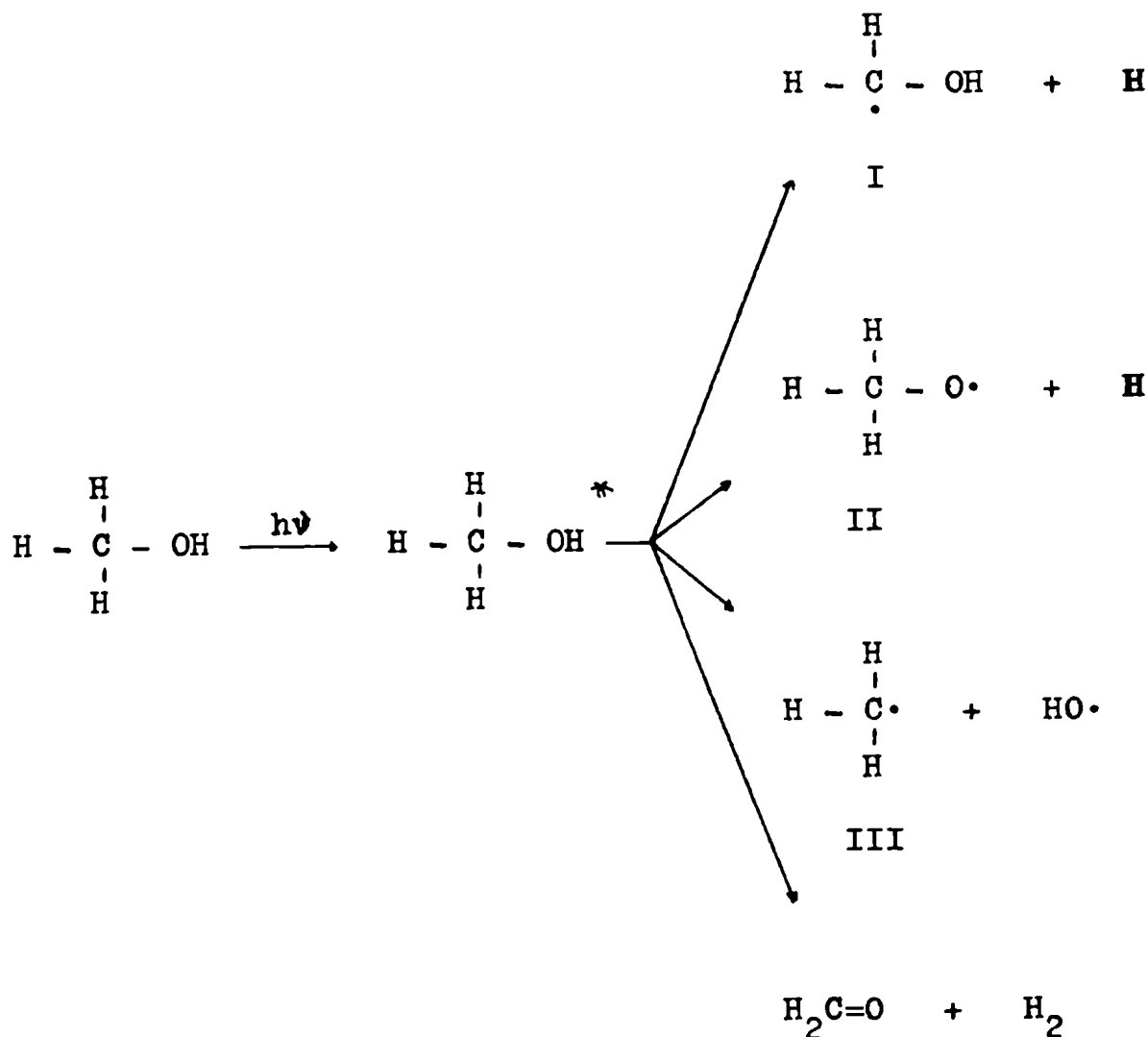
Formación de radicales por acción de la luz sobre los alcoholes.

a) Radicales de tipo I y II. Existen divergencias en la literatura en cuanto al origen de los radicales de tipo I y II que actuarían como precursores de los distintos productos que se forman durante la fotólisis de alcoholes.

Yang²⁸ y Hagége²⁹, independientemente, afirman que el radical I se forma directamente por acción de la luz sobre la molécula alcohólica:

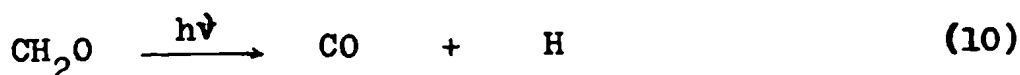
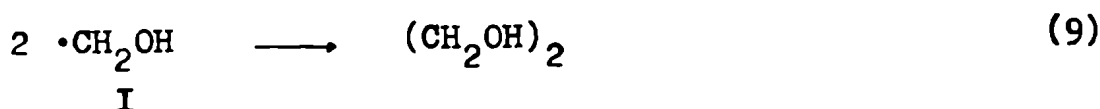
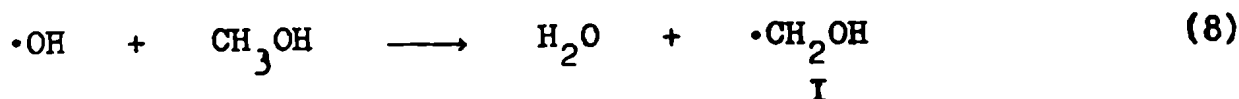
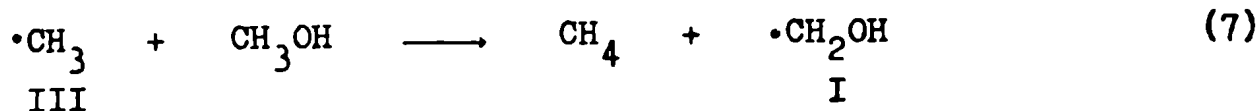
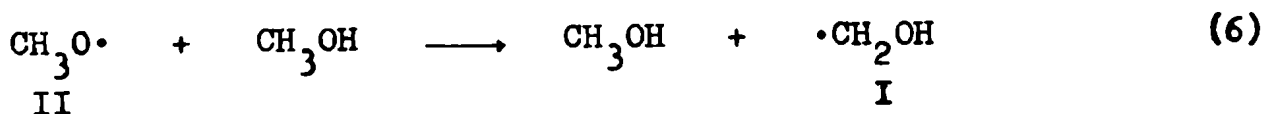
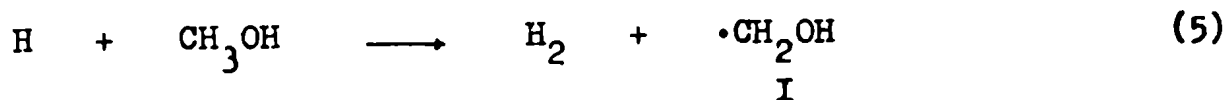
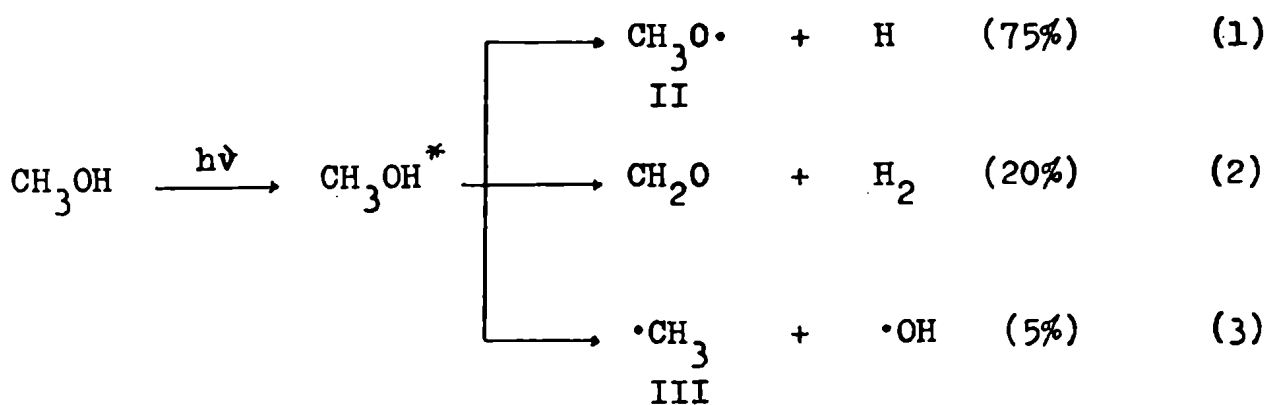


Porter³⁰, irradiando CD₃OH obtuvo DH como el compuesto hidrogenado más importante y no observó la formación de D₂. Teniendo en cuenta además los datos de Wijnen³¹, según los cuales el radical II abstrae hidrógeno con baja energía de activación, Porter³⁰ pensó que la formación primaria del radical II debía ser importante, y que una vez formado podría por abstracción de hidrógeno generar otros radicales, en particular, los radicales de tipo I. El autor no pudo descartar la formación primaria de los radicales de tipo I y III, proponiendo por lo tanto el siguiente esquema de reacción:



Porter consideraba además, que el formaldehído se podría formar térmicamente a partir de los radicales I o de los radicales II, si bien el primero daba preferentemente α -glicoles.

Becker²⁰, en una revisión de trabajos realizados en fase gaseosa, propone el siguiente esquema de reacción para el alcohol metílico:



Como puede verse en el esquema propuesto por Becker, el radical I no sería primario, pero sin embargo todos los procesos radicales que se postulan, contribuyen a su formación.

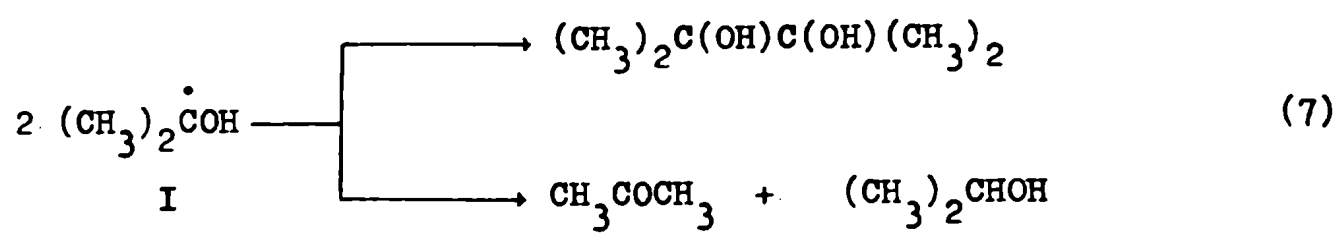
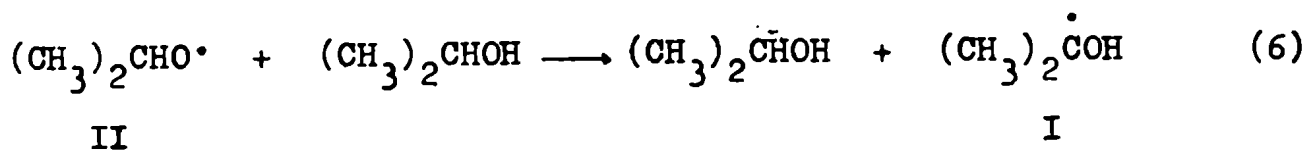
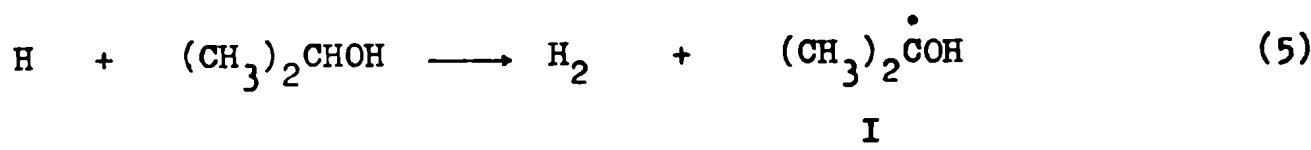
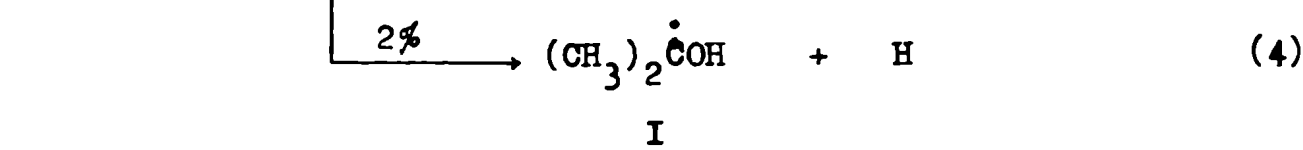
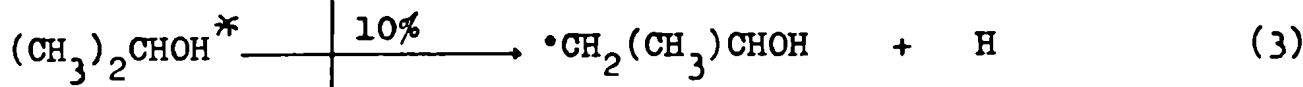
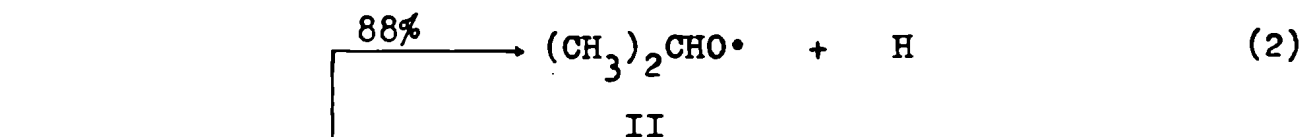
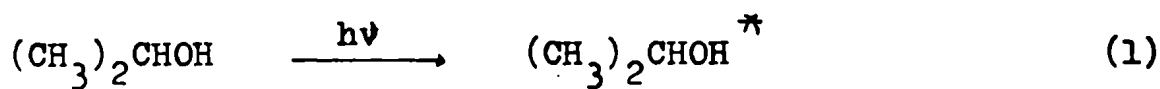
Tabla 16 - Composición isotópica del hidrógeno formado en la fotólisis de iso-propanoles deuterados (253,7 - 184,9 nm) (ref. 25).

alcohol	% H ₂	% HD	% D ₂
(CH ₃) ₂ CHOD	11,0	88,0	1,0
(CH ₃) ₂ CDOH	22,4	77,0	1,6
(CH ₃) ₂ CDOD	2,3	22,5	75,2
(CD ₃) ₂ CHOH	91,0	9,0	0
(CD ₃) ₂ CDOH	6,5	90,5	3,0

Del estudio de la distribución isotópica del hidrógeno formado durante la irradiación en fase líquida de

diversos derivados deuterados del iso-propanol (Tabla 16), Sonntag²⁵ concluyó que la formación primaria del radical I era un proceso de poca importancia (2%) y postula el siguiente esquema de reacción:

Mecanismo de Sonntag



En primer lugar debemos señalar la similitud que existe entre los dos últimos mecanismos propuestos por Becker (fase gaseosa) y por von Sonntag (fase líquida).

Es evidente que la etapa 5 del mecanismo propuesto por Sonntag, daría cuenta por sí sola, de la distribución isotópica indicada en la Tabla 16. Sin embargo, a nuestro juicio, este resultado no es concluyente, dado que el autor se limita a informar sobre la distribución isotópica del hidrógeno y no indica en que proporción se forman los otros productos, pinacol y acetona. No disponiendo de esos datos, se podría postular un mecanismo diferente para explicar los resultados de la distribución isotópica encontrados por Sonntag.

Otro punto criticable, común a los mecanismos de Becker y Sonntag, es el indicado en la etapa 6 de ambos donde todo el radical II, formado en el proceso primario, reacciona con alcohol, para formar el radical I. Ambos autores no dan ningún otro destino al radical II.

Nosotros, a fin de verificar la validez o no de la conversión "radical II + alcohol \rightarrow radical I + alcohol", hemos estudiado la estabilidad térmica del n-butilhidroperóxido disuelto en n-butanol (Tabla 18). Los alquilhidroperóxidos son comunmente utilizados como fuente de radicales de tipo II²⁰

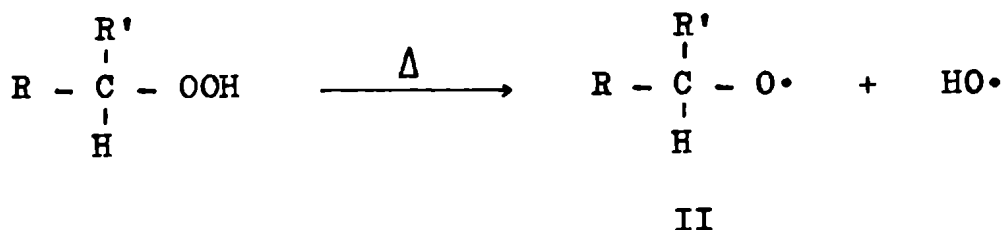
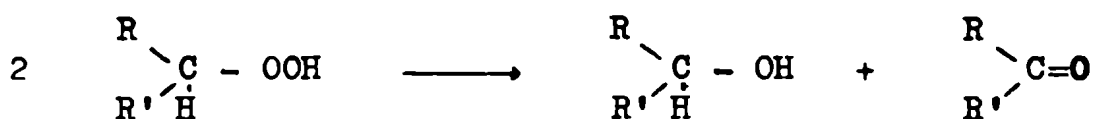


Tabla 17 - Descomposición térmica y fotoquímica de hidroperóxidos en Cl_2CH_2 (ref.a).



hidroperóxido	método	productos obtenidos		
		alcoholes % ^b	productos carbonílicos % ^b	otros productos % ^b
difenilmetil- (R,R'=C ₆ H ₅)	Δ	20	42	fenol, 14; benzoico + benzaldehído, 18.
	$h\nu$	42	58	-
<u>n</u> -butil- (R=H) (R'= <u>n</u> -C ₃ H ₇)	Δ	32	63	-
	$h\nu$	-	-	^c <u>n</u> -butanoico

a - ver Parte Experimental, Capítulo 6.

b - Los porcentajes fueron calculados en base a la cantidad de hidroperóxido empleada.

c - Esta reacción dio una mezcla muy compleja, de la que sólo se caracterizó el ácido butanoico normal por cromatografía gas-líquido.

Tabla 18 - Tratamiento térmico de mezclas de hidroperóxidos (RR'^HCOOH) y alcoholes en Cl₂CH₂^a.

hidroperóxido	mezcla empleada		método ^b	productos obtenidos				
	alcohol	difenilcarbinol		difenilcarbinol %	benzofenona %	bis-difenilmetil éter %	otros productos %	
difenilmetil- (R,R' = C ₆ H ₅)	difenilcarbinol		A	-	-	600	-	
			B	-	175	18	-	
	bencílico		A	23	52	-	fenol, 15; benzaldehído, 9	
			B	24	52	-	fenol, 18; benzaldehído, 6	
	n-butanol		A	22	50	-	fenol, 14; benzaldehído, 13	
			B	22	50	-	fenol, 14; benzaldehído, 13	

a- Ver Parte Experimental.

b- Relación hidroperóxido/alcohol: Método A, 1/10; Método B, 6,5/10.

c- Los porcentajes fueron calculados en base a la cantidad de hidroperóxido utilizada. Los rendimientos de 175% para la benzofenona y 600% para el bis-difenilmetil éter indican que estos productos se forman a partir del hidroperóxido y del difenilcarbinol, por reacción en cadena.

Tabla 18 - continuación.

mezcla empleada		método ^d	productos obtenidos				
hidroperóxido	alcohol		n-butanol %	butiraldehído %	bis-difenil- metil éter % ^o	otros productos %	
	difenilcarbinol	A	30	70	-	-	
		B	28	66	3	-	
n-butyl- (R = H) (R' = n-C ₃ H ₇)	bencílico	B	25	68	-	n-butyl-bencilperóxido, 7	
	n-butanol	A	-	60	-	-	
		B	-	60	-	-	
		C	-	69	-	n-butylperóxido, 29.	

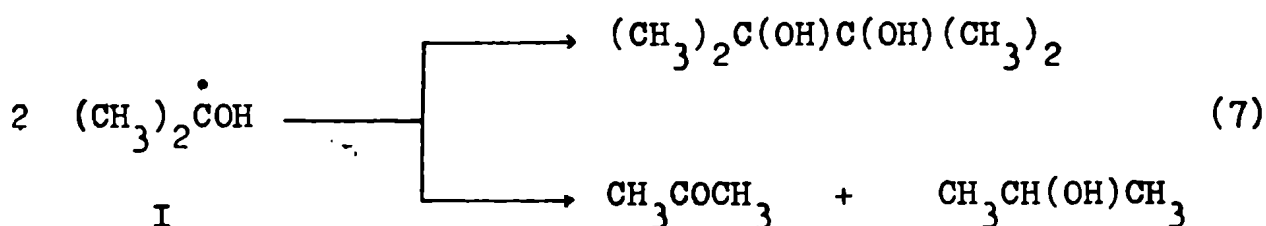
d- Relación hidropéroxido/alcohol: Método C, 9,1/10.

Como resultado de esta experiencia, sólo obtuvimos n-butiraldehído, demostrándose asimismo, la ausencia del α -glicol, que sería dable esperar si el radical I se pudiera formar a expensas del radical II y el alcohol como postulan Sonntag y Becker.

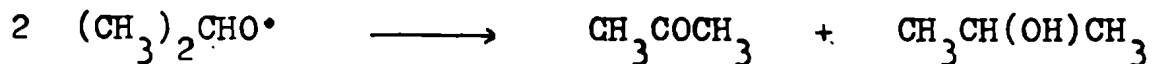
Nosotros complementamos nuestros ensayos, estudiando la estabilidad térmica del n-butilhidroperóxido y del difenilmetilhidroperóxido disueltos en alcohol bencílico (Tabla 18). En ninguno de los dos casos se observó la formación del 1,2-difenil-1,2-etanodiol.

Debemos recordar, que los glicoles provenientes del n-butanol y del alcohol bencílico, se forman fácilmente por la vía fotoquímica, a partir de los correspondientes alcoholes (ver Capítulo 1).

Otro punto criticable en el mecanismo de Sonntag es que su etapa 7, propone dos reacciones bimoleculares diferentes para el radical I, formación de α -glicol y desproporción:



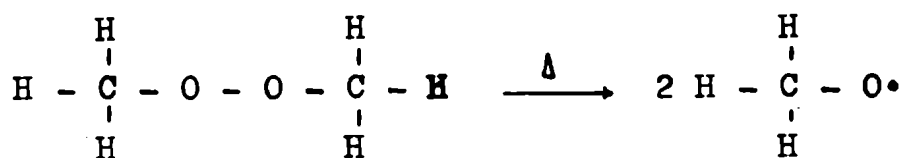
Respecto de este último paso, debemos señalar que se sabe desde hace tiempo y nosotros lo hemos verificado en varias experiencias, que esa reacción es típica de los radicales de tipo II:



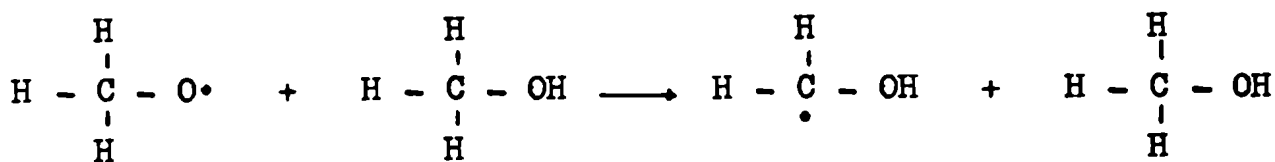
II

Nuestros resultados se indican en la Tabla 17.

Takezaki³³, que estudió la cinética de la descomposición del metanol por acción de los radicales $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, encontró que se producía la generación de los radicales I por acción de los radicales de tipo II sobre el alcohol. El autor planteó el siguiente mecanismo:

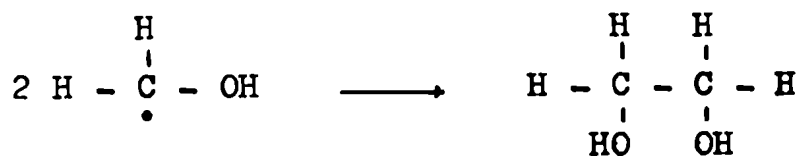


II



II

I



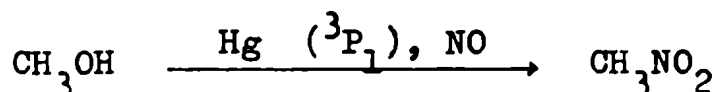
I

De esta forma justificaba la obtención de α -glicoles como producto de la reacción.

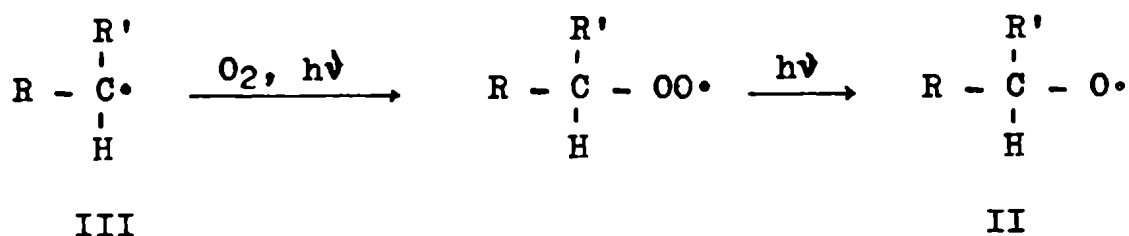
Takezaki, trabajaba a presión reducida, en fase gaseosa y a una temperatura de 170°. Tales condiciones experimentales están muy alejadas de las habitualmente empleadas por nosotros y por los demás autores que estudiaron la fotoquímica de los alcoholes.

Knight³⁴, trató de determinar cuales eran los radicales primarios que se formaban a partir de las moléculas de metanol excitado. Dicho autor afectuó la irradiación del metanol en fase gaseosa, en presencia de óxido nítrico, que actúa como atrapante de radicales.

La obtención de metilnitrito como uno de los productos de la reacción le permitió asegurar que la ruptura de la unión O-H, era un proceso primario:



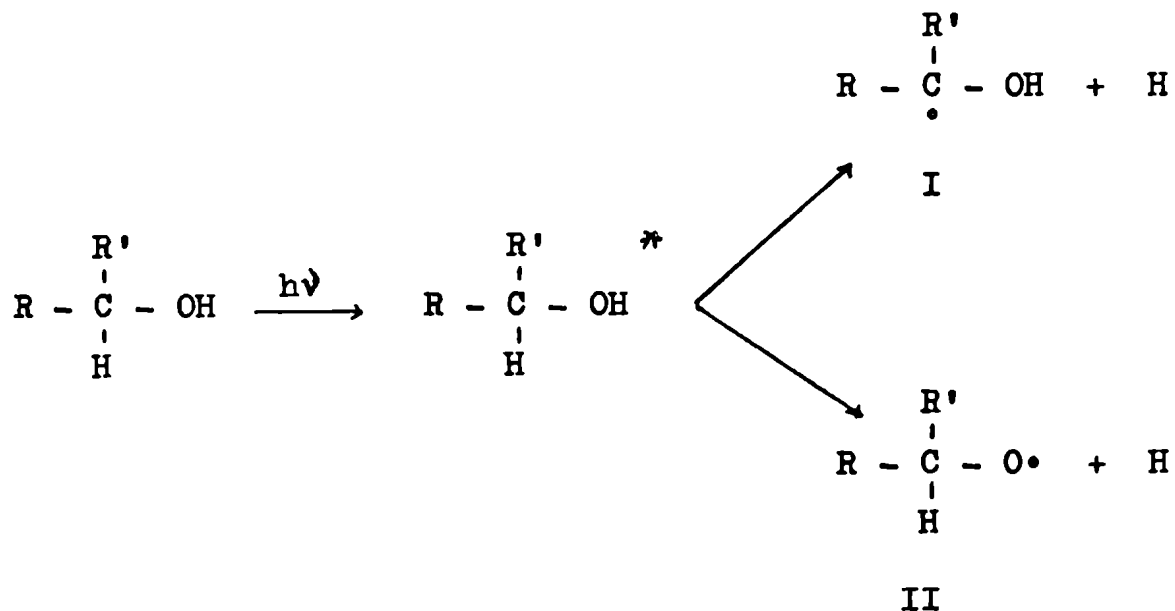
También puede pensarse un origen no primario para el radical II, como sería la transformación III → II, merced al oxígeno del aire. En las condiciones de la reacción, podría tener lugar el siguiente esquema³⁵:



Sin embargo, nosotros hemos descartado este camino alternativo, por el hecho que cuando irradiamos el difenilcarbinol en ausencia de oxígeno, no se ha observado una alteración en el rendimiento de la reacción.

También quedaría excluido el hidroperóxido, como un intermediario formal en este proceso, pues estudiando la descomposición fotoquímica del n-butil hidroperóxido, disuelto en cloruro de metileno (Tabla 17), la reacción resultó ser muy compleja y diferente a la obtenida por irradiación directa del n-butanol.

El conjunto de nuestros resultados, indicaría que los radicales de tipo I y II, se forman durante el proceso primario, como ya señaláramos:



Experiencias fotoquímicas, realizadas empleando fuentes luminosas de distinto tipo, justifican el carácter

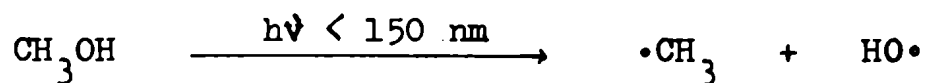
primario de ambos radicales y se oponen a la interconversión propuesta por Sonntag y Becker. Como puede verse en la Tabla 19, la relación entre los diferentes productos depende, en la mayoría de los casos, del tipo de lámpara utilizada y este hecho sería indicativo de la formación independiente de los radicales de tipo I y II.

Tabla 19 - Empleo de diferentes fuentes luminosas en la irradiación de alcoholes.

alcohol	productos obtenidos	fuentes luminosas		
		Hg p. alta %	Hg p. baja %	W visible %
etanol	ácido acético	8	93	
	2,3-butanodiol	78	-	
p-butanol	ácido p-butanoico	5		83
	4,5-octanodiol	81		-
bencílico	éter bencílico	6	80	-
	tetrafenil-1,4-dioxanos	88	11	-
	benzaldehído	2	3	60
	1,2-difenil-1,2-etanodiol	2	-	-
difenil-carbinol	bis-difenilmetil éter	93	94	-
	benzofenona	6	5	93

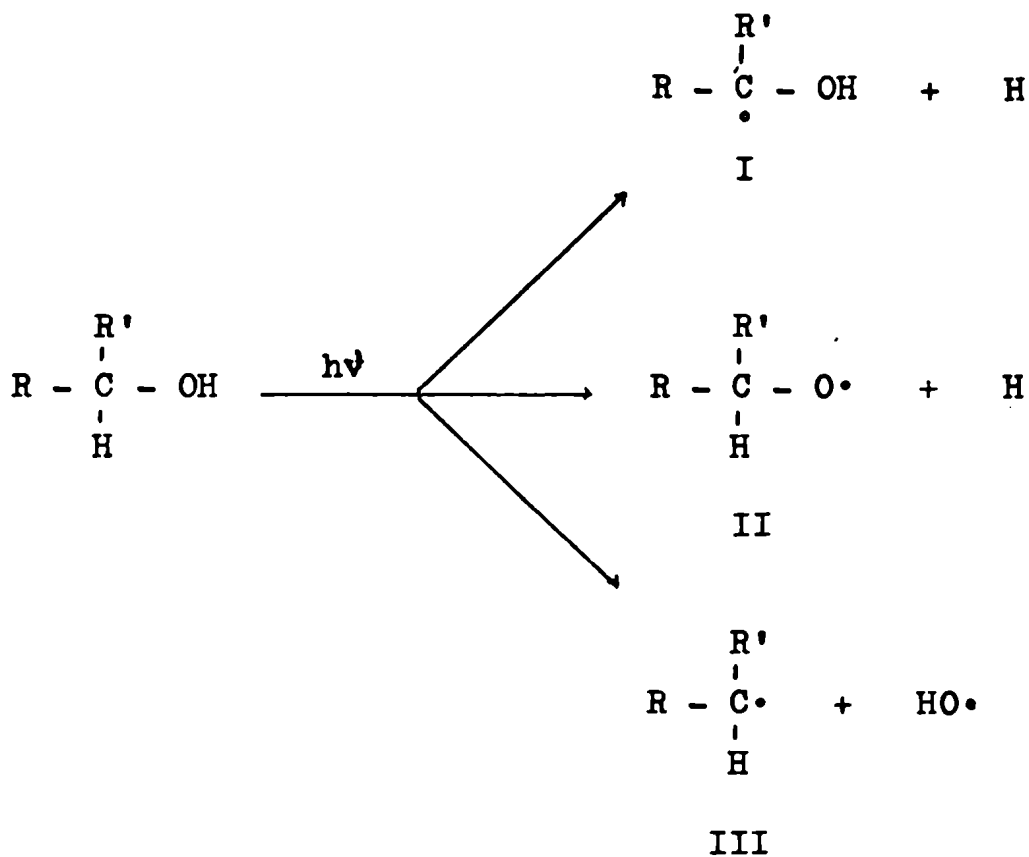
* Los porcentajes se calcularon en base a la cantidad de alcohol consumido.

b) Radicales de tipo III. Terenin³⁶ estudió la fotólisis del metanol en fase gaseosa y observó que trabajando con una longitud de onda menor de 150 nm se producía solamente la ruptura de la unión C-O, detectándose el radical HO• por su emisión característica a 306,2 nm (92 kcal):

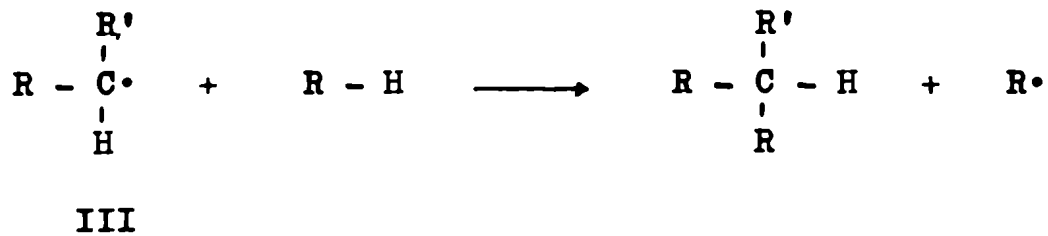


Terenin sugirió que el radical III provendría de un estado excitado diferente al que generaba los radicales de tipo I y II, ya que para lograrlo se requería más energía. Diversos investigadores²⁸⁻³⁰ trataron de corroborar experimentalmente estos resultados, según los cuales el comportamiento fotoquímico del metanol variaba con la longitud de onda empleada. Sus observaciones experimentales no les permitieron confirmar tal dependencia, pero coincidían en que la formación de radicales de tipo III era siempre un proceso de baja eficiencia.

Del conjunto de datos existentes en la literatura acerca de la fotólisis de alcoholes en fase gaseosa, se puede concluir que la formación de radicales de tipo III tiene lugar en baja proporción comparada con los mayores rendimientos de los radicales I y II:



A partir del radical III se formarían los hidrocarburos que fueron detectados como subproductos de la reacción^{29,30} ;



En un trabajo realizado en fase gaseosa empleando metanol, etanol, iso-propanol y ter-butanol como sustratos, sólo se observó la formación de hidrocarburos en el primero de ellos³⁷.

Menor aún parece ser el rendimiento de radicales de tipo III en la fotólisis de alcoholes realizadas en fase líquida, dado que en los diversos trabajos llevados a cabo mediante este procedimiento no se menciona la formación de hidrocarburos^{25,37,38}.

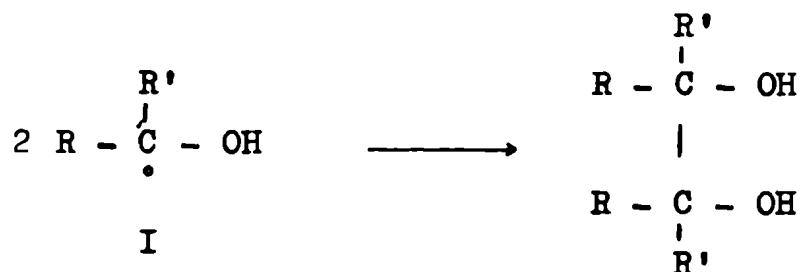
La alta energía que se requiere, según Terenin, para la formación de radicales III justificaría porqué en nuestras condiciones de trabajo, y en la mayoría de los trabajos realizados por otros autores, no se formen dichos radicales o de ocurrir sea éste, un proceso de tan bajo rendimiento que no permite detectar los productos estables que de él provienen (ausencia de tolueno en la irradiación de alcohol bencílico y de difenilmetano en la del difenilcarbino).

Productos que se obtienen a partir de los radicales anteriores.

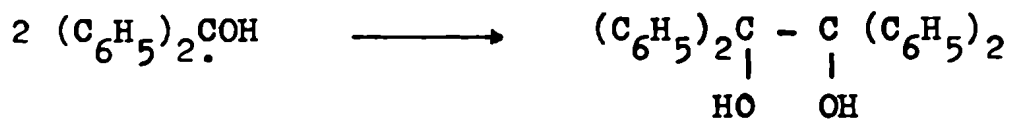
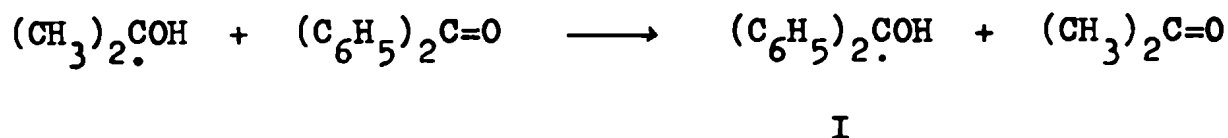
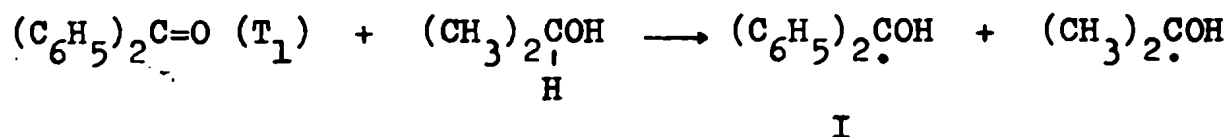
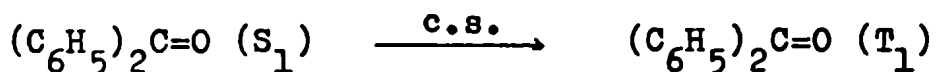
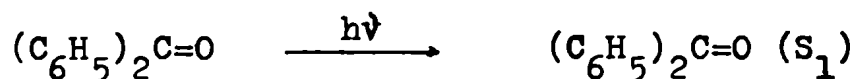
a) α -Glicoles. Los α -glicoles son los productos más frecuentes en las reacciones fotoquímicas de los alcoholes.

Ya vimos en esquemas anteriores, que estos productos se forman durante la irradiación de alcoholes, por la

unión de dos radicales de tipo I^{39,40};



Este esquema de formación de α-glicoles, es aceptado también, por aquellos autores que los obtienen por fotorreducción de cetonas^{41,42};



I

Los radicales de tipo I, deberían tener un tiempo de vida media lo suficientemente largo como para poder encontrarse con un radical de similar naturaleza antes de sufrir procesos alternativos de descomposición.

El largo tiempo de vida de este radical, también se manifiesta en el hecho que la formación del α -glicol sea inhibida por la presencia de naftaleno, que actúa como atrapante de radicales. Nosotros hemos observado que al irradiar el alcohol bencílico, siguiendo la técnica general descrita para la irradiación del mismo, pero en presencia de naftaleno (relación molar alcohol bencílico a naftaleno 4:1) se inhibía la formación de los radicales I, ya que no se formaban ni α -glicoles, ni tetrafenil-1,4-dioxanos, formándose sí los otros dos productos normales de la reacción, éter y benzaldehído.

De acuerdo al esquema de formación de α -glicoles podrían generarse dos diastereoisómeros diferentes, hecho que había sido observado por Leuschner¹⁰ y corroborado en el presente trabajo (ver Parte Experimental).

Confirmaría que la formación de α -glicoles procede a través de la unión de dos radicales, el hecho que cuando nosotros irradiamos mezclas de dos alcoholes diferentes, obtuvimos en todos los casos los tres α -glicoles que son debidos a las tres combinaciones posibles de esos dos radicales de tipo I (ver Parte Experimental, formación de α -glicoles mixtos).

Finalmente debemos recordar que durante la irradiación de alcohol bencílico y de su 2-cloro derivado obtuvimos, como productos principales, los 1,4-dioxanos

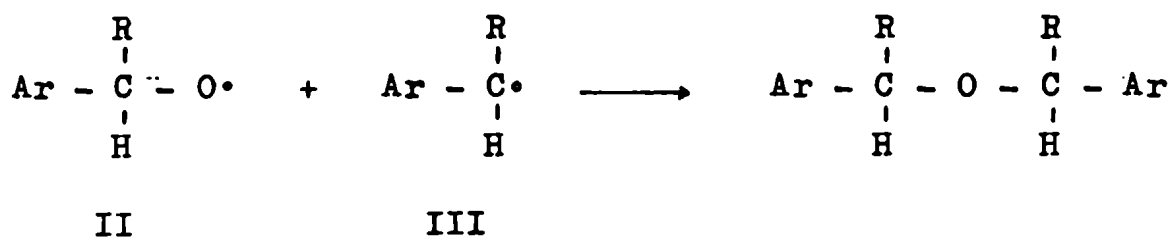
que se forman por un proceso térmico a partir de los α -glicoles. El mecanismo de esas deshidrataciones ya se ha discutido en el Capítulo 1.

b) Eteres. Ya hemos mencionado que en algunas de las irradiaciones de alcoholes realizadas por nosotros observamos la formación de los éteres correspondientes. Más concretamente puede decirse que esta formación ocurre durante la irradiación del difenilcarbinol, donde el éter es el producto principal y en alcoholes bencílicos, aunque en esos casos habitualmente predomina el α -glicol (ver Tabla 9).

El origen fotoquímico de la formación de éteres a partir de aril alcoholes lo hemos demostrado dado que los mismos no se forman en una reacción térmica llevada a cabo en la oscuridad y a la misma temperatura que se alcanza durante la irradiación.

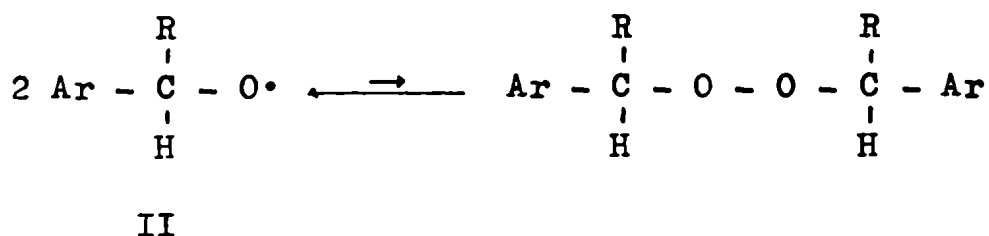
Dos diferentes mecanismos radicales pueden considerarse para la formación de éteres y ambos implican la participación del radical II.

En el primero de ellos, el éter se formaría por la combinación directa de los radicales II y III (mecanismo 1):



En contra de este argumento estaría el hecho de que en ningún momento pudimos detectar la formación de las otras combinaciones posibles que es dable esperar en una reacción entre radicales diferentes (ver radicales de tipo III, pág. 117). Por ejemplo, en la irradiación del alcohol bencílico y en la del difenilcarbinol, sustratos que forman éteres en cantidades importantes, no se pudieron detectar los productos de reacción del radical III con átomos de hidrógeno (tolueno, difenilmetano) o los de combinación de dos radicales de tipo III (1,2-difeniletano; 1,1,2,2-tetrafeniletano).

Si bien tampoco hemos aislado peróxidos, productos de la combinación directa de dos radicales II, ello se debería a que la reacción inversa es facilitada por la luz ultravioleta³²;



Tampoco justificaban este mecanismo experiencias fotoquímicas que hemos realizado sobre mezclas de los alcoholes con los correspondientes hidrocarburos, que actuarían como fuentes de radicales III (alcohol bencílico-tolueno; difenilcarbinol-difenilmetano).

Es conocido que el tolueno y que el difenilmetano por acción de la luz forman radicales de tipo III, que

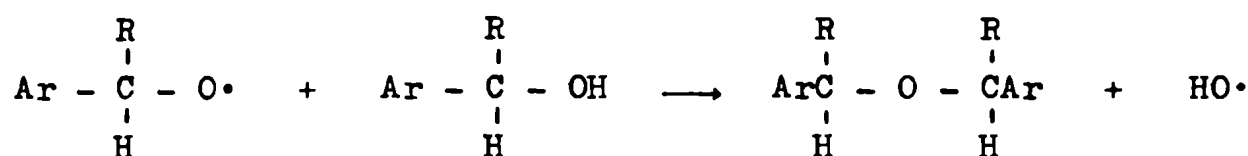
han sido caracterizados por sus espectros e.s.r.⁴⁶.

Paterno⁴³, había usado al difenilmetano como especie dadora de hidrógeno en la fotodimerización reductiva de la benzofenona, dada la facilidad con que se generan los radicales de tipo III, a partir de las moléculas del hidrocarburo. Además, por espectrometría de masas se sabe que la pérdida de un átomo de hidrógeno a partir de la molécula que ha recibido energía por impacto electrónico, es un proceso muy importante^{44,45}.

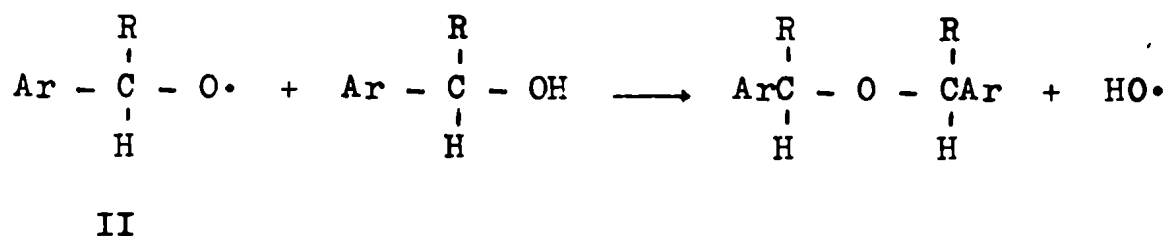
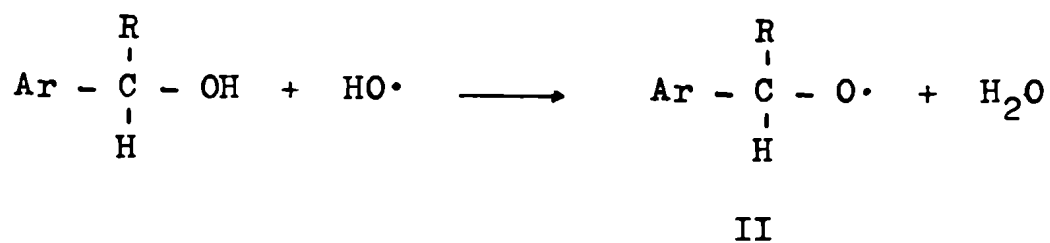
Se pensó que si el mecanismo 1 fuera el correcto, en la irradiación de dichas mezclas (alcohol bencílico-tolueno; difenilcarbinol-difenilmetano), se observaría un mejor rendimiento de los éteres. Los resultados indican que no es el éter el producto favorecido, sino que por el contrario hay un incremento del producto de oxidación.

Por otra parte, según se menciona más adelante, la reacción de formación de éteres ocurre por un mecanismo en cadena y esto no condice con el de tipo birradical.

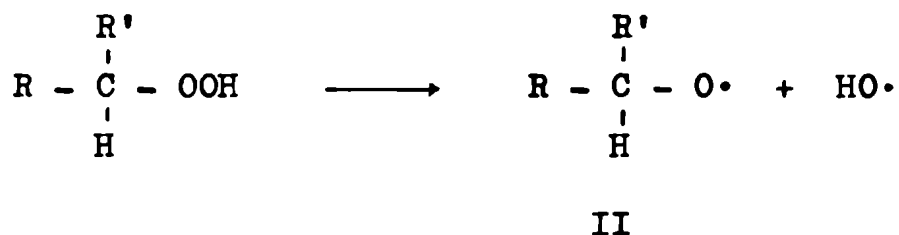
El otro mecanismo alternativo (mecanismo 2) que se puede proponer para la formación del éter, se desarrollaría de acuerdo al siguiente esquema:



II



A fin de justificar este mecanismo, nosotros hemos realizado diversos ensayos térmicos, empleando hidropéroxidos como fuentes de radicales II^{32,47};



El resultado más saliente se obtuvo al hacer reaccionar el difenilmetil hidropéroxido con el difenilcarbino (Tabla 18, Método A) en la oscuridad, a una temperatura cercana a la de irradiación.

En esas condiciones, el único producto obteni-

do fue el éter correspondiente y se constató además la conversión total del alcohol. Según se ve en la misma Tabla, la cantidad obtenida del éter resultó ser muy superior a la esperada en relación a la cantidad de hidroperóxido empleado.

Este resultado hablaría en favor de un mecanismo en cadena, como hemos postulado para la formación del éter (mecanismo 2).

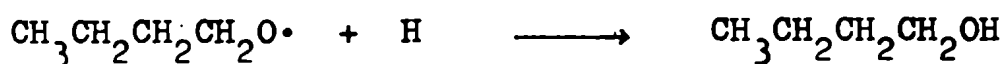
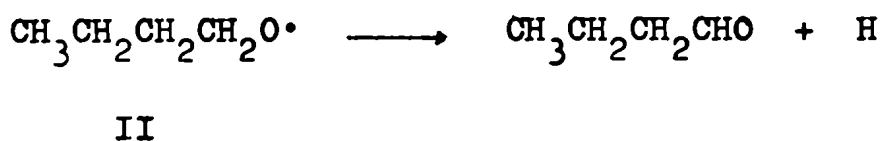
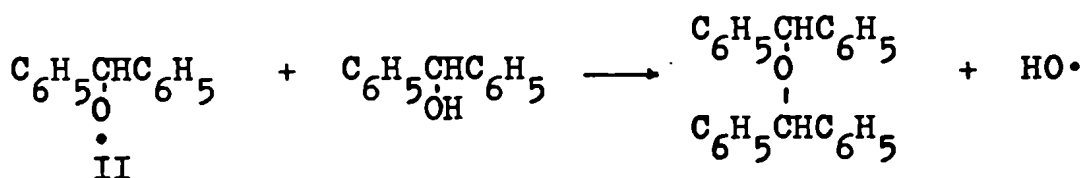
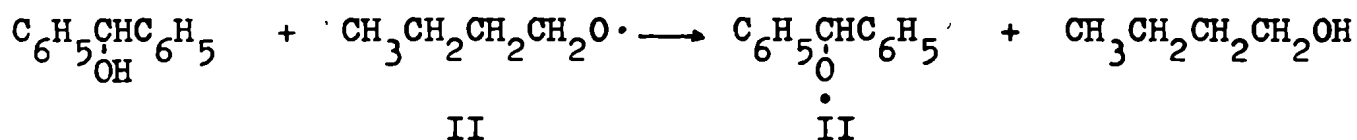
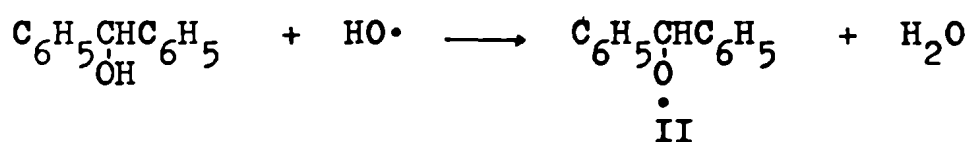
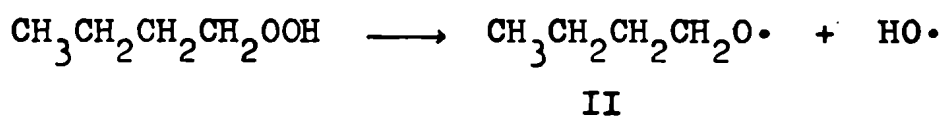
Pese a que hemos utilizado la descomposición térmica de los hidroperóxidos como modelo para interpretar la formación fotoquímica de éteres, debemos mencionar una diferencia que surge al comparar ambos resultados (ejemplo: descomposición térmica del difenilmetil hidroperóxido en difenilcarbinol y reacción fotoquímica del difenilcarbinol). La reacción térmica entre el hidroperóxido y el alcohol es un proceso en cadena y transcurre hasta agotar el alcohol. En cambio, en la reacción fotoquímica del alcohol la materia prima no se convierte totalmente, aún cuando el éter se forma con buen rendimiento (ver Tabla 9).

La diferencia podría explicarse en base a las distintas posibilidades que tiene el proceso fotoquímico para cortar la cadena de reacción. En primer lugar debemos citar que la presencia de hidrógeno atómico en el medio favorece su reacción con el radical hidroxilo y evita la regeneración de radicales de tipo II (ver Esquema general de reacción).

También serían responsables del rendimiento estacionario de éteres, que se alcanza en la reacción fotoquímica, la formación de sustancias coloreadas y polímeros, que impiden la absorción de la luz por parte del sustrato.

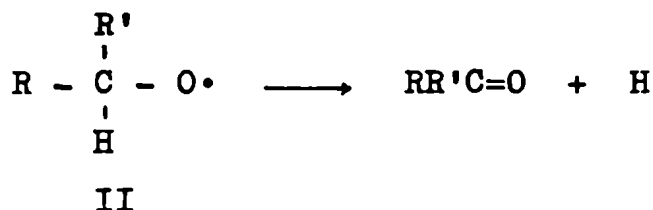
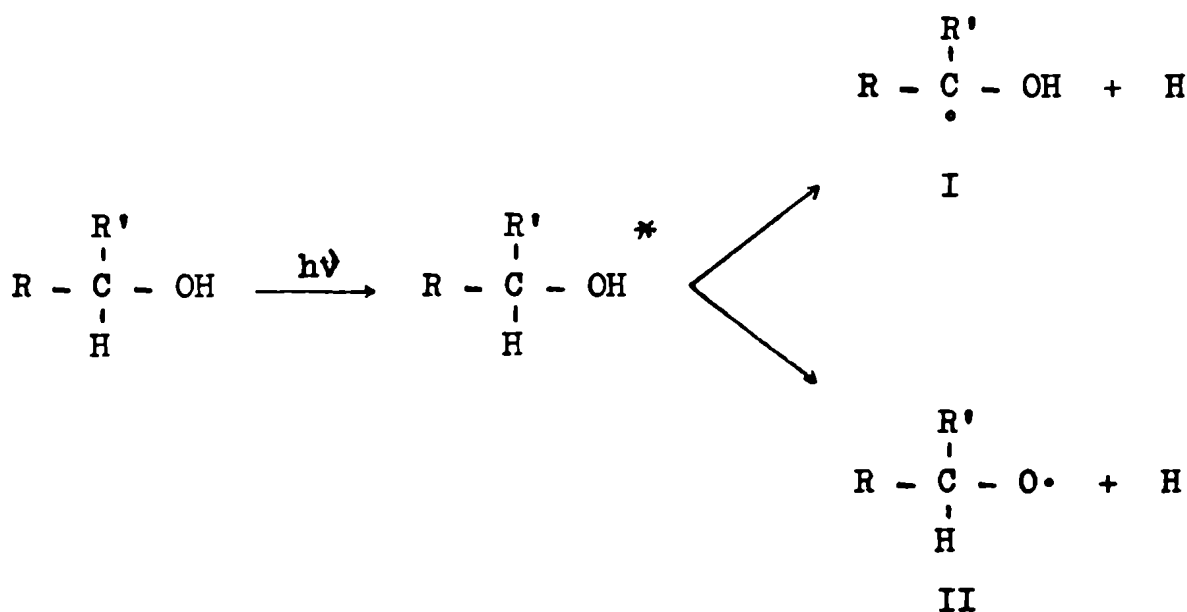
El simple carácter de iniciador que tendría el

hidroperóxido quedó demostrado en la reacción de descomposición térmica del n-butil hidroperóxido en presencia de difenilcarbinol (Tabla 18, Método B). Como resultado de la misma se obtuvo un único éter, bis-difenilmetil éter, acompañado por los productos normales de la descomposición del n-butil hidroperóxido:



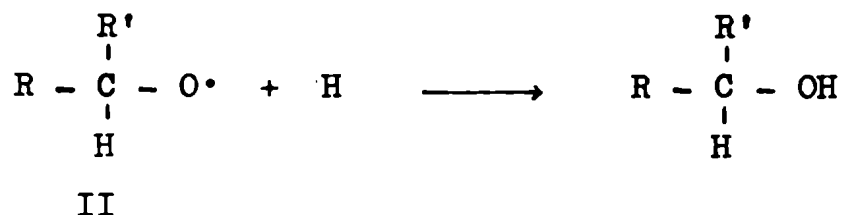
c) Productos carbonílicos. Los aldehídos o cetonas^x cuya formación se observa durante la irradiación de alcoholes tendrían su origen, al igual que los éteres, en el radical II.

Una diferencia fundamental surge sin embargo en el modo de formación de ambos productos. Como ya señalamos, los éteres se obtendrían merced a un proceso de orden dos dependiente de las concentraciones del radical II y del alcohol, mientras que los productos carbonílicos se formarían por una deshidrogenación unimolecular de dicho radical:



x - En algunos casos se aislaron los ácidos y/o sus ésteres correspondientes, como productos de una oxidación más avanzada.

En ausencia de competencia, el radical II puede actuar simultáneamente como aceptor, regenerando el alcohol:



Nosotros hemos observado que los productos carbonílicos están presentes en todas las reacciones fotoquímicas estudiadas en este trabajo y en casos excepcionales constituyen el producto principal.

Antecedentes de la descomposición térmica de radicales alcóxidos, con formación de productos de su deshidrogenación, se encuentran bien documentados en la literatura⁴⁸.

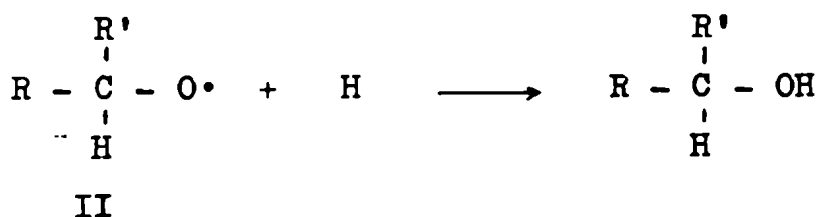
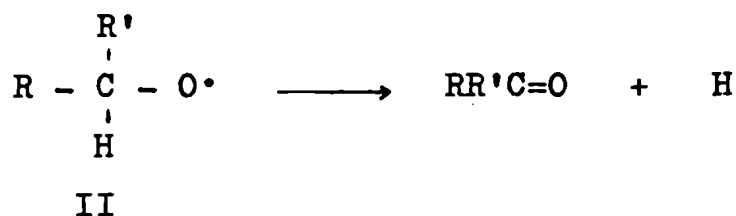
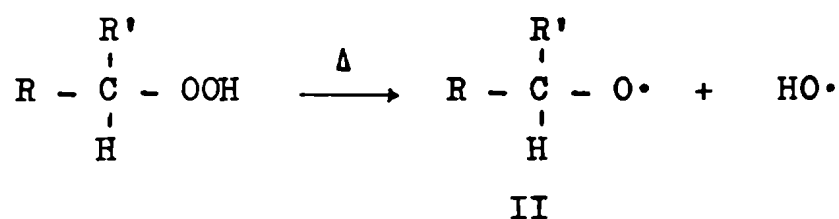
La deshidrogenación de los radicales II propuesta por nosotros (ver pág. 128) para explicar la formación de productos carbonílicos durante la irradiación de alcoholes, fue corroborada observando un similar comportamiento entre nuestros resultados fotoquímicos y aquéllos que provienen de la descomposición térmica de los hidroperóxidos.

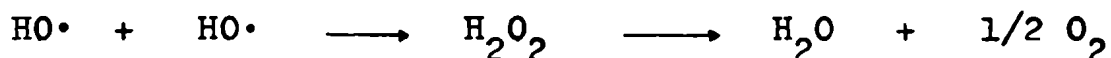
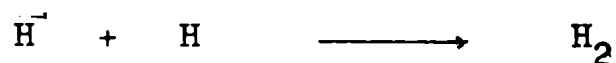
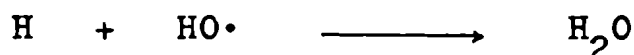
Estos hidroperóxidos (n-butil hidroperóxido, difenilmetil hidroperóxido) disueltos en cloruro de metileno fueron mantenidos en la oscuridad a una temperatura similar a la alcanzada durante las irradiaciones.

Según puede verse en la Tabla 17 los hidroperóxidos se descomponen con formación simultánea del producto carbonílico y del alcohol correspondiente.

En el caso del difenilmetil hidroperóxido se producía también una reacción de descomposición con reordenamiento, típica de los difenil- y trifenilmetil hidroperóxidos⁴⁸, formándose fenol y benzaldehído⁴⁹. Estos reordenamientos no se presentaban en la descomposición fotoquímica del mismo hidroperóxido. Por otra parte la descomposición por efecto de la luz del n-butil hidroperóxido resultó ser muy compleja, pudiéndose caracterizar solamente el ácido n-butírico, por cromatografía gaseosa.

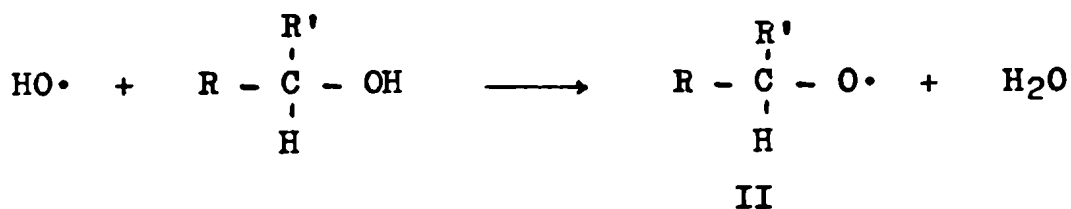
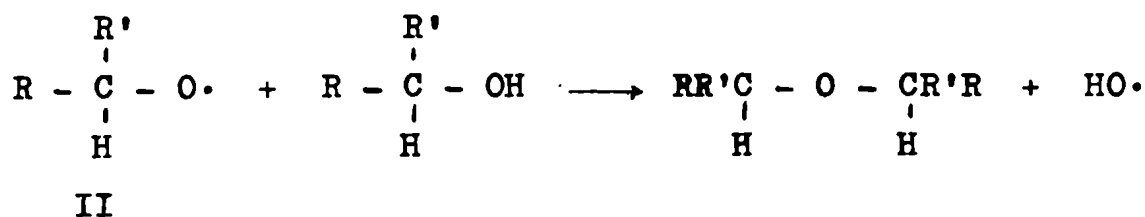
Los resultados de las Tablas 17 y 18, indican que la descomposición térmica de los hidroperóxidos se produce de acuerdo al siguiente esquema:





Las cantidades relativas de los compuestos carbonílicos y de los alcoholes, dependerán de la naturaleza del radical II (tiempo de vida, estabilidad, labilidad de las uniones, etc.) y de la cinética de los procesos antes indicados.

Si esta descomposición térmica se efectúa en presencia de un alcohol con reactividad suficiente para generar éteres, deben agregarse al esquema anterior etapas donde los radicales II e hidroxilo generados por la descomposición del hidróperóxido pueden reaccionar independientemente con el alcohol:



Este mecanismo de reacción en cadena, daría cuenta también del consumo total del difenilcarbinol en su reacción con el difenilmetil hidroperóxido (Tabla 18, Método A).

Otro hecho que merece destacarse es que si la concentración de hidroperóxido es baja y el alcohol reactivo (Tabla 18, Método A, difenilmetil hidroperóxido-difenilcarbinol) la gran concentración de alcohol en el entorno de los radicales II favorece la formación del éter. En cambio cuando la concentración de radicales II es alta, este radical se estabilizará por eliminación de hidrógeno, formándose casi exclusivamente el producto de deshidrogenación (Tabla 18, Método B, difenilmetil hidroperóxido - difenilcarbinol).

En resumen, durante nuestras experiencias con hidroperóxidos, hemos observado el carácter de precursor que tendría el radical II en la formación de éteres y productos carbonílicos.

Estos resultados fueron los que nos impulsaron a proponer al radical II como responsable de los mismos productos que se obtienen por irradiación de alcoholes.

Por ejemplo, en la irradiación del difenilcarbinol hemos observado la formación del éter y de la benzofenona, productos que también se forman en la descomposición térmica del difenilmetil hidroperóxido en difenilcarbinol.

También se observó un paralelismo, limitado a la formación de los productos provenientes del radical II, entre la reacción fotoquímica del n-butanol y la descomposición térmica del n-butil hidroperóxido en n-butanol. Ya mencionamos que de la reacción fotoquímica fue posible obtener

el correspondiente α -glicol (atribuida su formación al radical I). En cambio la formación del n-butiraldehído y la ausencia del éter, fue un resultado común a ambas reacciones.

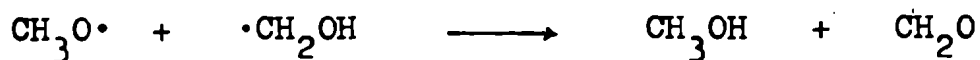
Existen contradicciones en la literatura sobre el origen de los compuestos carbonílicos formados durante la irradiación de los alcoholes.

Pese al conocimiento que se tiene desde hace muchos años acerca de la transformación térmica de los radicales alcóxidos⁴⁸ en productos deshidrogenados, los distintos autores que estudiaron la fotólisis de los alcoholes no postularon esta vía térmica como la forma más simple de justificar la presencia de productos carbonílicos. Los mismos consideran que éstos pueden generarse a partir de los radicales I^{25,26,28} o bien a partir de las moléculas de alcohol electrónicamente excitadas por un mecanismo de eliminación de hidrógeno no radical^{26,29,30,37,38,50,51}.

Recientemente, von Sonntag²⁶ al estudiar la fotólisis del metanol consideró que el formaldehído se forma principalmente por el mecanismo no radical propuesto por Porter³⁰. Sonntag planteó además otros mecanismos radicales que contribuirían, en menor grado, a la formación de productos de deshidrogenación:

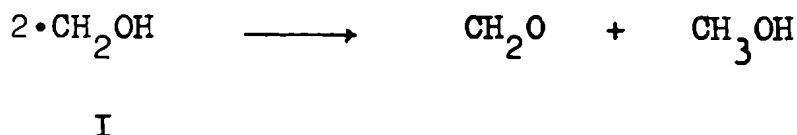
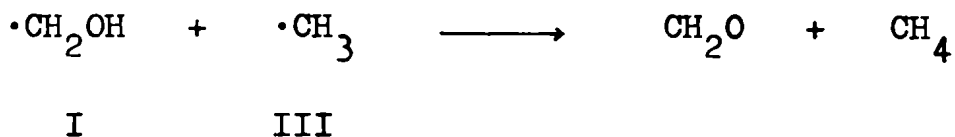


II



II

I



No disponemos de evidencias experimentales como para poder negar la contribución de otros mecanismos en la formación de productos carbonílicos durante la irradiación de alcoholes, pero nuestras experiencias con hidroperóxidos no dejan dudas acerca de la importante participación del radical II en este proceso.

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo permite postular el siguiente esquema general para la interpretación de los productos formados durante las irradiaciones de alcoholes:

Discusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

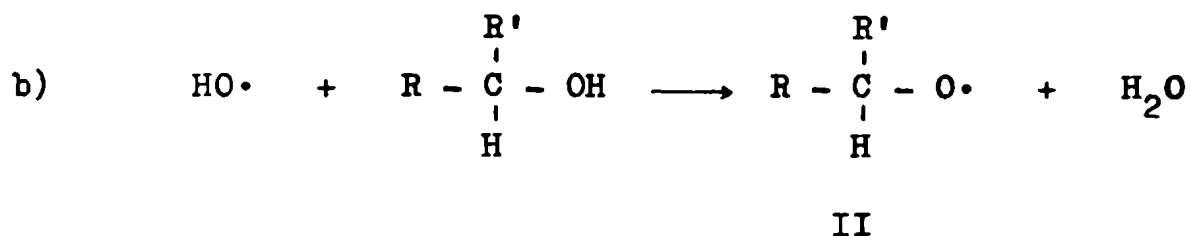
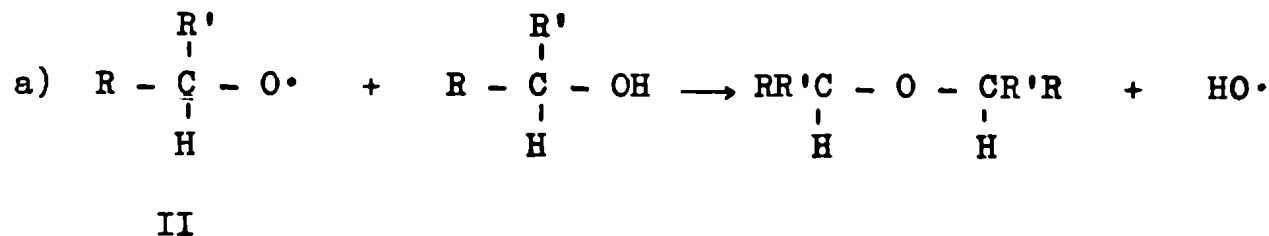
A la luz de los mecanismos propuestos en este capítulo, se tratarán de analizar los resultados obtenidos por nosotros al estudiar la fotólisis de los alcoholes.

Para ello los alcoholes investigados se dividen en tres grupos, de acuerdo a la naturaleza química de los mismos.

Alcoholes alifáticos. El análisis de los productos provenientes de la fotólisis de los alcoholes alifáticos, indica, en líneas generales, que los cambios estructurales en estos alcoholes no afectan mucho el comportamiento fotoquímico de los mismos.

En todos los casos estudiados (etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, n-pentanol e iso-amílico) los α -glicoles fueron los productos principales de la reacción, mientras que los compuestos carbonílicos se formaban con bajo rendimiento. Esto indicaría, de acuerdo con el mecanismo propuesto, que la formación de radicales de tipo I, es en estos casos el proceso de mayor eficiencia.

Otro resultado común a todos los alcoholes alifáticos estudiados, es la no formación de éteres. Teniendo en cuenta el mecanismo radical en cadena propuesto por nosotros para la formación de estos productos podría pensarse, que la no formación de éteres, se debe a la baja concentración de radicales de tipo II, lo cual afecta a la etapa a, y/o a la baja

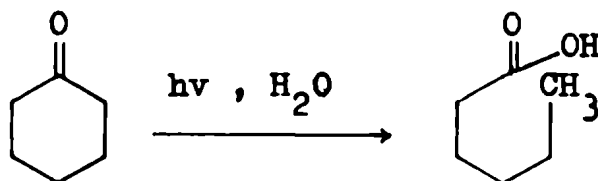


reactividad de los alcoholes alifáticos frente a los radicales hidroxilo y a los de tipo II (etapas a y b). Esta baja reactividad se manifestó en la reacción, llevada a cabo por nosotros, entre el n-butanol y el n-butil hidroperóxido (Tabla 18), donde no se detectó la formación de éter y sólo se obtuvieron el compuesto carbonílico y el n-butil peróxido.

Ciclohexanol. El único alcohol alicíclico estudiado mostró un comportamiento fotoquímico diferente al de los alcoholes alifáticos.

De la irradiación de este alcohol se obtuvieron ácido caproico (37 %), caproato de ciclohexilo (55 %) y ciclohexanona (5 %). No se observó la formación del éter, ni del α -glicol correspondiente.

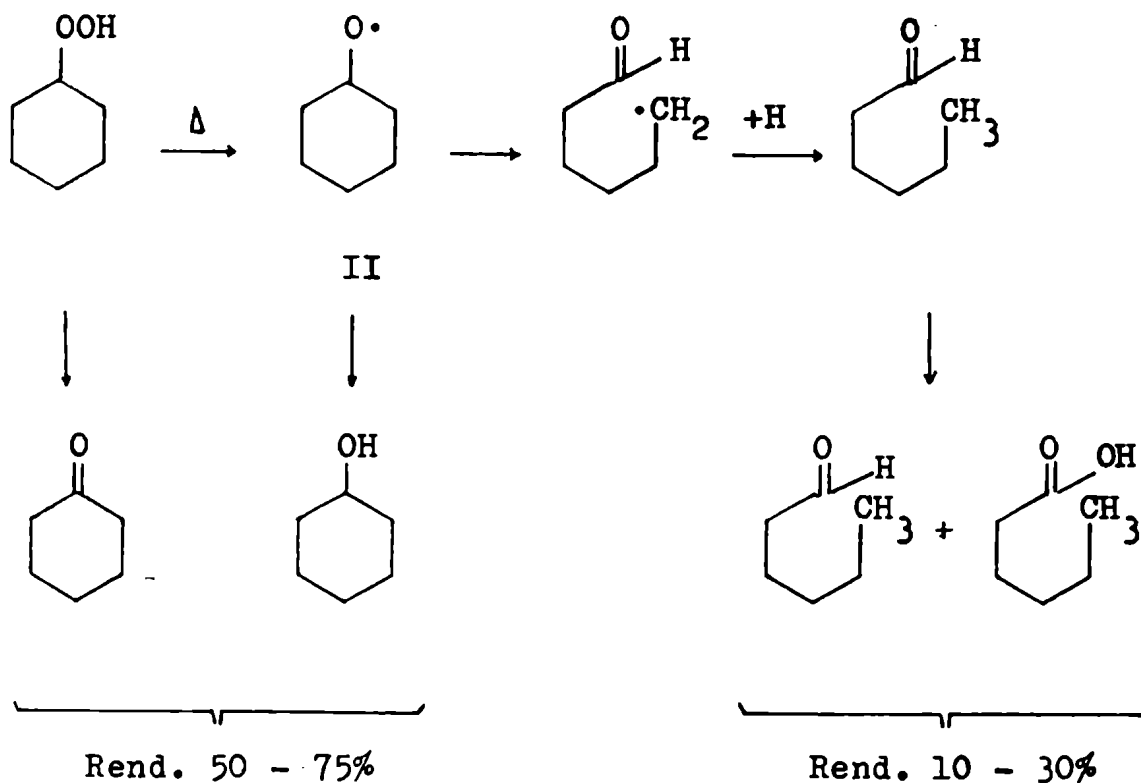
A fin de interpretar la formación de los productos mencionados, podría plantearse que el ciclohexanol, por acción de la luz se oxida a ciclohexanona, y ésta bajo las mismas condiciones sufriera la ruptura de tipo alfa descrita por Ciamician y col.⁵²;



Con esa finalidad, se hicieron irradiaciones en atmósfera de nitrógeno durante distintos intervalos de tiempo, obteniéndose en todos los casos la misma distribución de productos, que ya habíamos observado en las irradiaciones en contacto con el aire, lo cual descarta a la ciclohexanona como un intermediario formal.

Por otra parte, la formación de ácido caproico y ciclohexanona fue observada por Pritzkow y col.⁵³, estudiando la descomposición térmica del ciclohexil hidroperóxido.

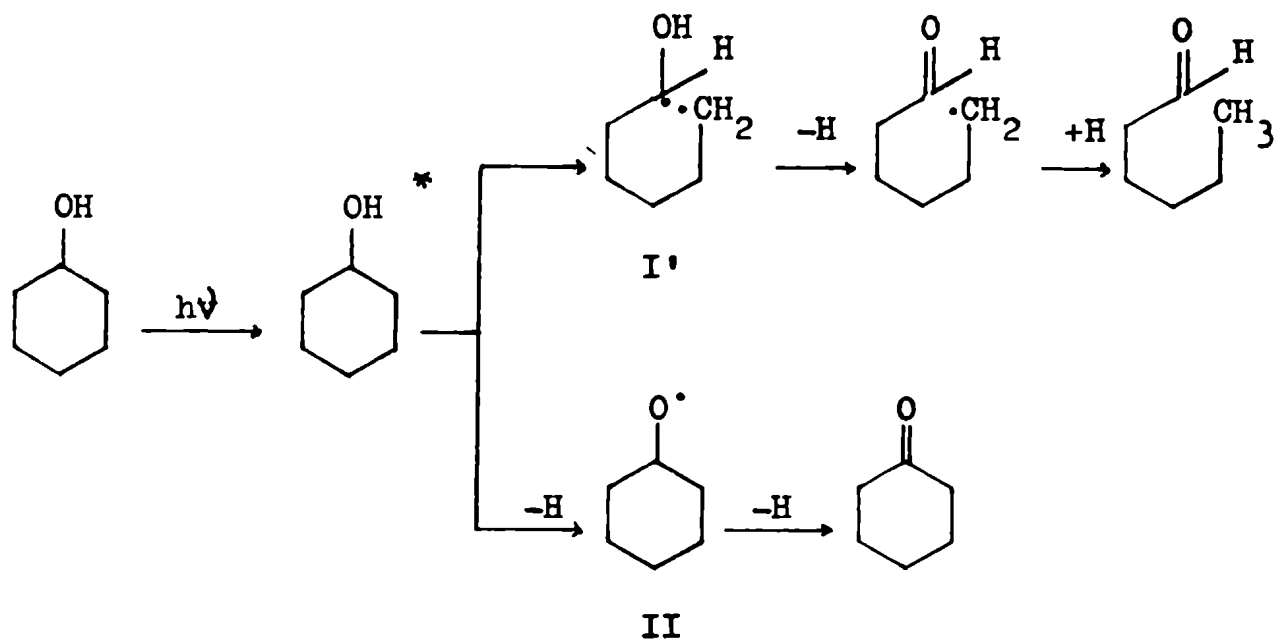
Los autores propusieron el siguiente esquema de reacción, donde al paso de formación del radical de tipo II, le sigue la apertura del anillo:



- mecanismo 1 -

El esquema anterior, podría considerarse para interpretar el proceso fotoquímico, lo cual implicaría a diferencia de lo que ocurre en los alcoholes alifáticos la formación exclusiva de radicales II. Posteriormente estos radicales se transformarían en ciclohexanona y ácido caproico (correspondientemente caproato de ciclohexilo).

Sin embargo, puede plantearse una secuencia alternativa para interpretar el proceso fotoquímico:

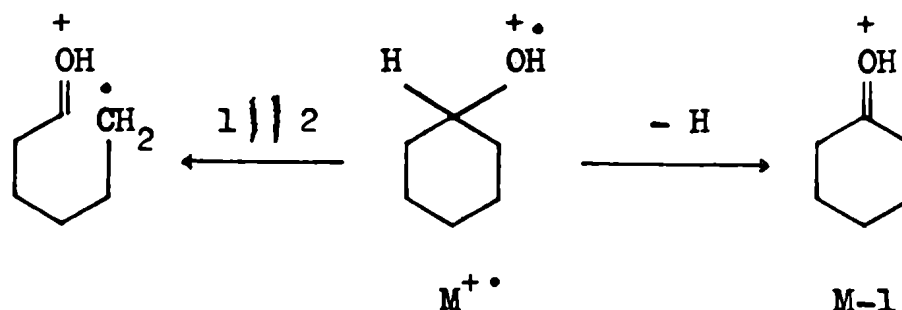


- mecanismo 2 -

A diferencia del mecanismo 1 y en forma semejante a lo observado en los alcoholes alifáticos, el mecanismo 2 justifica la formación de los productos de reacción a partir de dos radicales primarios: un radical de tipo II, y un radical de tipo I' que se genera por una ruptura alfa de las uniones C-C, en lugar de la ruptura alfa de la unión C-H queda los radicales I vistos hasta ahora. La ruptura fotoquímica de una unión C-C, ya había sido descrita por Sonntag²² para el ter-butanol.

La generación del radical I' encuentra apoyo en el comportamiento observado en espectrometría de masas para el mismo alcohol⁴⁴. Los autores proponen las siguientes rupturas

primarias para el ciclohexanol:



y sostienen que la eliminación de hidrógeno del C_1 (confirmada por deuteración) lleva a la formación del fragmento $(M-1)^+$ con baja eficiencia, siendo la ruptura de tipo alfa entre C_1-C_2 , la más importante.

En resumen, los dos mecanismos planteados difieren en el orden en que se producen sus dos primeros pasos:

mecanismo 1: 1°) pérdida de hidrógeno; 2°) ruptura alfa de la unión C-C.

mecanismo 2: 1°) ruptura alfa de la unión C-C; 2°) pérdida de hidrógeno.

Sin embargo, el mecanismo 1, como ya señalamos se aparta en forma muy marcada del comportamiento fotoquímico general observado por nosotros en los alcoholes alifáticos. Además, la distribución de productos descrita por Pritzkow para la descomposición del hidroperóxido, difiere de la observada en la reacción fotoquímica donde la ciclohexanona es un

producto secundario.

El segundo de los mecanismos (mecanismo 2), nos parece más aproximado al modo de reacción de los alcoholes alifáticos, ya que involucra la formación predominante de los radicales I' (análogos a los I) que luego se estabilizan bajo la forma de ácido caproico y su éster de ciclohexilo^x, y la formación con baja eficiencia de los radicales de tipo II, precursores de la ciclohexanona.

Alcoholes aromáticos. El análisis de los productos obtenidos de la fotólisis de los alcoholes aromáticos (ver Tabla 9) indica que la formación de α -glicoles, éteres y compuestos carbonílicos varía según las características estructurales y los sustituyentes presentes en los mismos.

Los alcoholes bencílico y 2-cloro-bencílico, presentan al igual que en la serie alifática, un predominio de los α -glicoles y sus derivados, tetrafenil-1,4-dioxanos, sobre los productos provenientes de radicales de tipo II.

A diferencia de lo anterior, en el alcohol 2-metoxi-bencílico, se observa un mayor rendimiento de producto carbonílico (2-metoxi-benzaldehído, 53%) que de α -glicol (26 %).

Pensando que la formación del producto carbonílico en este caso podría realizarse merced al oxígeno del aire, sin intervención de radicales de tipo II, efectuamos las irradiaciones de este alcohol en atmósfera de nitrógeno. Bajo esas condiciones, el rendimiento del compuesto carbonílico era aún mayor, al mismo tiempo que disminuía la conversión

x - Experimentalmente hemos verificado que este éster se forma a partir del ácido caproico y del ciclohexanol, presente en gran exceso, merced a un proceso fotoquímico.

del alcohol.

La baja conversión del alcohol 2-metoxi-bencílico en atmósfera de nitrógeno, se debería a que, al no poder participar el oxígeno atmosférico como atrapante de átomos de hidrógeno, se favorece la reversibilidad de la formación de los radicales de tipo I y II.

Un efecto análogo se produciría al irradiar el mismo alcohol en presencia de borohidruro de sodio, donde la formación del α -glicol se da como el único proceso posible, ya que el compuesto carbonílico que se forma se reduce al alcohol, por la presencia del hidruro.

Un comportamiento fotoquímico diferente se observó en los alcoholes 4-metoxi-bencílico, metil-fenilcarbinol, etil-fenilcarbinol y difenilcarbinol. En estos casos el principal producto de la reacción es el éter correspondiente (ver Tabla 9). Las modificaciones estructurales en estos alcoholes, respecto del alcohol bencílico, favorecerían la formación de los radicales de tipo II a expensas de los radicales de tipo I.

Los radicales II podrían reaccionar sobre estos alcoholes, de mayor reactividad e iniciar así una reacción en cadena, para la formación del éter, mientras que su descomposición a compuestos carbonílicos es un proceso secundario.

Contrariamente, en el 4-nitro-difenilcarbinol, la descomposición de los radicales II a los productos carbonílicos es el único proceso observado ya que al disminuir la reactividad del alcohol, imposibilita la formación del éter.

La llamada reactividad de los alcoholes, a la que hacemos referencia, estaría vinculada con la facilidad con que los mismos generan los éteres por deshidratación térmica,

aún cuando, en nuestro caso se trata de un proceso radical.

Según datos de la literatura, la facilidad de formación térmica de éteres aumenta en el siguiente orden: alcohol bencílico < metil-fenilcarbinol⁵⁶ < etil-fenilcarbinol⁵⁴ < difenilcarbinol⁵⁵. Además, es también conocido que los sustituyentes atractores de electrones como nitro-⁵⁷ y cloro-⁵⁸ disminuyen, y a veces inhiben, la formación de éteres, mientras que la presencia de un grupo metoxilo en posición para (ó 4-)⁵⁹, favorece marcadamente la reacción.

Estos resultados permiten establecer un paralelismo entre el proceso fotoquímico y la deshidratación térmica de los alcoholes, en cuanto a la formación de éteres.

Referencias bibliográficas.

- 1 - E. Cartmell y G.W.A. Fowles, "Valencia y estructura molecular", Editorial Reverté, S.A., (1963).
- 2 - G. Herzberg y G. Scheibe, Z. Physik. Chem., B₇ 390 (1930); B₂₀ 289 (1933).
- 3 - R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 3, 506 (1935).
- 4 - A.J. Harrison, B.J. Cederholm y M.A. Terwilliger, J. Chem. Phys., 30, 355 (1959).
- 5 - H. Ogawa y G.R. Cook, J. Chem. Phys., 718 (1958).
- 6 - H.H. Jaffé y M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", J. Wiley and Sons, Inc., (1966).
- 7 - F.A. Matsen, W.W. Robertson y R.L. Chouke, Chem. Rev., 273 (1947).
- 8 - W.F. Hammer y F.A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 70, 2482 (1948).
- 9 - H. Mohler y J. Pólya, Helv. Chim. Acta, 19, 1222 (1936); 20, 96 (1937).
- 10 - G. Leuschner y K. Pfordte, Justus Liebigs Ann. Chem., 619, 1 (1959).
- 11 - K. Pfordte, Justus Liebigs Ann. Chem., 625, 30 (1959).
- 12 - L. Farkas, Z. Physik. Chem., B₁₈, 124 (1932).
- 13 - A. Schönberg, A.F. Faten y S.M.A.R. Omran, J. Am. Chem. Soc., 78, 1224 (1956).
- 14 - G.E. Robinson y J.M. Vernon, J. Chem. Soc., 3363 (1971).
- 15 - P.D. Pacey, Can. J. Chem., 53, 2742 (1975).
- 16 - L.F. Louks y K.J. Laidler, Can. J. Chem., 45, 2763 (1967).
- 17 - B.B. Darwent, E.W.R. Steacie y A.F. van Winckel, J. Chem. Phys., 14, 551 (1946).
- 18 - S.V. Filseth, J. Chem. Phys., 73, 793 (1969).
- 19 - C. von Sonntag, H.P. Schuchmann y G. Schomburg, Tetrahedron, 28, 4333 (1972); 29, 1811 (1973).
- 20 - S. Patai, "The chemistry of the hidroxyl group", Interscience (1971); C. von Sonntag y D. Schulte-Frohlinde, Z. Physik. Chem., 55, 329 (1967).

- 21 - W.C. Price, *J. Chem. Phys.*, 3, 256 (1935).
- 22-- C.von Sonntag, *Tetrahedron*, 26, 5489 (1970).
- 23 - J.D. Coyle, *Chem. Rev.*, 78, 97 (1978); C.H. Bamford y R.G.W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1504 (1935).
- 24 - J. Kossanyi y B. Furth, *L'actualité chimique*, N° 2 y 3 (1974).
- 25 - C. von Sonntag, *Tetrahedron*, 24, 117 (1968).
- 26 - C. von Sonntag, *Tetrahedron*, 25, 5853 (1969).
- 27 - P.J. Sullivan y W.S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1 (1962); 85, 384 (1963); 86, 159 (1964); M. Iwasaki y K. Toriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1964 (1978).
- 28 - N.C. Yang, D.P.C. Tang, Do-Minh Thap y J.S.Sallo, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2851 (1966).
- 29 - J. Hagège, S. Leach y C. Vermeil, *J. Chim. Phys.*, 62, 736 (1965).
- 30 - R.P.Porter y W.A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2307 (1959).
- 31 - M.H.J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, 27, 271 (1958).
- 32 - E.G.E. Hawkins, "Organic Peroxides", Duan Nostrand Comp. Inc., (1961); A.G. Davies, "Organic Peroxides", Butlerworths, Inc., London (1961); W.A. Pryor, "Introduction to Free Radical Chemistry", P. Hall, (1962).
- 33 - Y. Takezaki y Ch. Takeuchi, *J. Chem. Phys.*, 22, 1527 (1954).
- 34 - A.R. Knight y H.G. Gunning, *Can. J. Chem.*, 39, 1 (1961).
- 35 - H. Hock y S. Lang, *Chem. Ber.*, 47, 257 (1944).
- 36 - A. Terenin y H. Nujmin, *J. Chem. Phys.*, 3, 436 (1935); A. Terenin, *Nature*, 135, 543 (1935).
- 37 - L. Farkas y Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2450 (1937).
- 38 - A.J. Harrison y J. Lake, *J. Phys. Chem.*, 63, 1489 (1959).
- 39 - H.S. Taylor y J.R. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 2438 (1927).
- 40 - M.K. Phibbs y B. de B. Darwent, *J. Chem. Phys.*, 18, 495 (1950).

- 41 - J.N. Pitts, Jr., H.W. Johnson, Jr. y T. Kuwana, *J. Phys. Chem.*, 66, 2450 (1962).
- 42 - A. Beckett y G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2038 (1963).
- 43 - E. Paterno, *Gazz. chim. ital.*, 39, 430 (1909).
- 44 - H. Budzkiewicz, C. Djerassi y D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, Inc. (1967); J.H.D. Eland y C.J. Danby, *J. Chem. Soc.*, 5935 (1965).
- 45 - R.C. Dougherty, *Fortschr. chem. Forsch.*, 45, 93 (1974).
- 46 - G. Porter y E. Strechan, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1595 (1958); G. Porter y M.W. Windsor, *Nature*, 180, 187 (1957).
- 47 - J.I.G. Cadogan, P.H. Hey y W.A. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, 4498 (1958).
- 48 - P. Gray y A. Williams, *Chem. Rev.*, 59, 239 (1959).
- 49 - J.E. Lefler, *Chem. Rev.*, 45, 385 (1949).
- 50 - F. Patat y H. Hoch, *Z. Elektrochem*, 41, 494 (1935).
- 51 - H. Fricke y E.J. Hart, *J. Chem. Phys.*, 18, 495 (1950).
- 52 - G. Ciamician y P. Silber, *Chem. Ber.*, 41, 1971 (1908).
- 53 - W. Pritzkow y K.A. Müller, *Chem. Ber.*, 89, 2321 (1956).
- 54 - R. Vernimmen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33, 96 (1924).
- 55 - S. Patai, "The ether linkage", Interscience (1971).
- 56 - P. Mastagli y Ch. de Fournas, *Comp. Rend.*, 1352 (1959).
- 57 - H. Burton y G.W.N. Cheseeman, *J. Chem. Soc.*, 832 (1953).
- 58 - A.M. Schlesinger y D.T. Mowry, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 585 (1954).
- 59 - A. Ofner, *Helv. Chim. Acta*, 20, 53 (1937); R. Quelet y J. Allard, *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 1468 (1937).

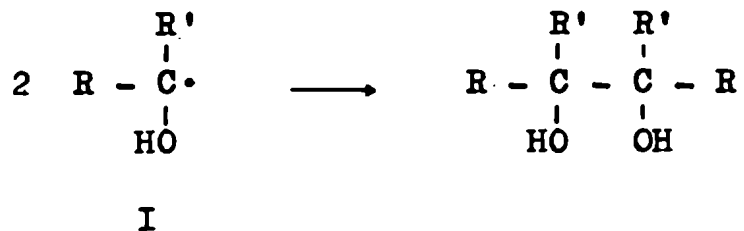
C A P I T U L O 4

ESTEREOQUIMICA DE LA FORMACION DE α -GLICOLES

Estereoquímica de la formación de α -glicoles obtenidos por irradiación de alcoholes.

Por irradiación de alcoholes alifáticos y aromáticos se obtuvieron productos cuyo mecanismo de formación se ha discutido en el capítulo anterior.

En el caso particular de los α -glicoles hemos indicado, en coincidencia con los demás autores¹, que estas sustancias se forman por unión de dos radicales de tipo I:



Llama la atención que los autores que estudiaron la irradiación de alcoholes, aún aquéllos que emplearon técnicas modernas (c.g.l. y r.m.n.) no mencionen la formación de α -glicoles diastereoisómeros. Solamente Leuschner² hizo tal consideración y trató de separar los diastereoisómeros formados y de asignarles su configuración. Este autor indicó, sin explicarlo, que en algunos casos sólo se formaba el meso- α -glicol, mientras que en otros, luego de separar los isómeros, observaba un ligero predominio de la forma dl sobre la meso. Estos resultados parecen ser contradictorios pues implican una brusca variación del curso de la reacción. Por otra parte, nosotros ya hemos criticado el criterio utilizado por Leuschner para asignar las configuraciones de los glicoles.

En los primeros ejemplos que nosotros estudiamos (Tabla 20, etanol, n-propanol y n-butanol) observamos que tal como lo prevé la teoría se forman dos α -glicoles diastereoisómeros. En todos los casos predomina la forma meso sobre la dl.

Debemos destacar que la relación entre ambos diastereoisómeros estaría solamente vinculada al proceso de formación, ya que en varios casos hemos sometido a los diastereoisómeros meso y dl, aislados y por separado, a pruebas de estabilidad térmica y fotoquímica sin observar ninguna interconversión (ver Parte Experimental).

Al extender nuestro estudio al alcohol sec-butílico se acentuó el predominio de la forma meso, hasta llegar al caso límite del alcohol iso-butílico donde solamente se formaba este isómero (Tabla 20).

Los resultados de la Tabla 20 indican que el proceso no ocurre al azar sino más bien que debe existir una

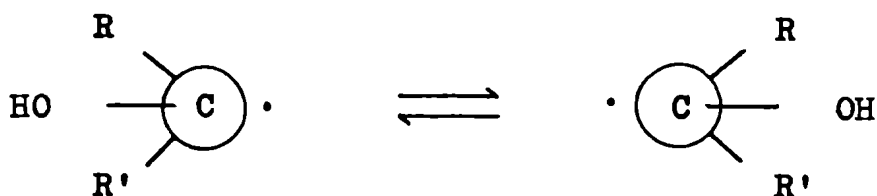
Tabla 20 - Relación de diastereoisómeros en los α -glicoles alifáticos obtenidos por irradiación de alcoholes.

α -glicoles	rendimientos relativos		relación <u>dl/meso</u>
	<u>dl</u> (%) ^a	<u>meso</u> (%) ^a	
2,3-Butanodiol	45	55	0,81
3,4-Hexanodiol	38	62	0,61
4,5-Octanodiol	40	60	0,66
2,5-Dimetil-3,4-hexanodiol	-	100	0
3,4-Dimetil-3,4-hexanodiol	14	86	0,16
5,6-Decanodiol	49	51	0,95
2,7-Dimetil-4,5-octanodiol	39	61	0,63

a- En todos los casos los valores indicados en la Tabla fueron obtenidos por c.g.l. (método cuantitativo, por triangulación), en el caso particular del 2,3-butanodiol estos datos fueron confirmados por c.g.l. cuantitativo (Hewlett Packard-5830 A).

fuerza directriz.

Los radicales de tipo I que se generan por acción de la luz presentan siete electrones en torno del carbono carbinólico y son piramidales (hibridización sp^3)³. Esta forma interconvierte rápidamente a su imagen especular, pasando por la forma plana (hibridización sp^2), ya que para este proceso se requiere menos energía que para el proceso análogo en compuestos del tipo $NRR'R''$ ³.



Si la unión entre los radicales está totalmente librada al azar, un radical dado tiene igual probabilidad de unirse a otro con su mismo ordenamiento espacial (configuración RS o SR) o con su imagen especular (configuración RR o SS). Por lo tanto ambos diastereoisómeros deberían formarse en proporciones parecidas.

Es corriente en la literatura⁴ explicar las preferencias conformacionales en compuestos acíclicos empleando argumentos tales como: interacciones dipolo-dipolo; puentes de hidrógeno intramoleculares e interacciones estéricas, las que tendremos en cuenta para explicar el curso de la reac-

ción en estudio.

El único dipolo importante en los radicales de tipo I es el de la unión C-O. Lo habitual es que dos radicales se unan de manera que sus dipolos queden en posición anti. Sin embargo, en el caso particular que esos dipolos sean del tipo C-OH se produce una excepción ya que tienden a ubicarse gauche por la estabilización que le confiere al sistema la formación del puente de hidrógeno⁵. Por lo tanto la interacción dipolo-dipolo no tiene como tal un efecto neto en nuestro caso.

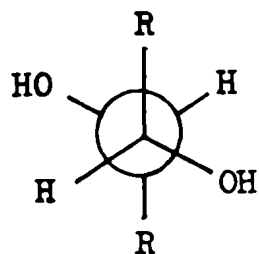
La formación del puente de hidrógeno entre los radicales, antes de efectuarse la unión de los mismos⁶, favorecería ligeramente a la forma dl, ya que conduce a los conformeros d y e, mucho más estables que los conformeros b y c, de la forma meso.

Este modelo de reacción no explica la relación dl a meso encontrada por nosotros (< 1) y menos aún la no formación del isómero dl en el caso del 2,5-dimetil-3,4-hexano-diol.

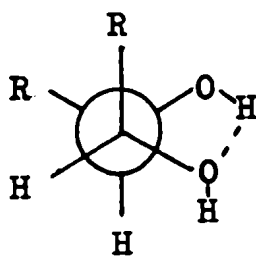
De los tres factores enunciados, queda por analizar el efecto que ejerce el volumen de los grupos R en el curso de la reacción.

Si consideramos que éste es el factor que determina la forma de unión de los radicales del tipo I, vemos que independientemente de su tamaño, siempre podrán acercarse y unirse dos radicales en las dos formas que ubican a los grupos R en anti (meso a y dl d). Si además tenemos en cuenta la formación del puente de hidrógeno en la forma d, y la menor superposición de los grupos voluminosos (R) en la forma e respecto de b y c, surge que según este modelo sería de es-

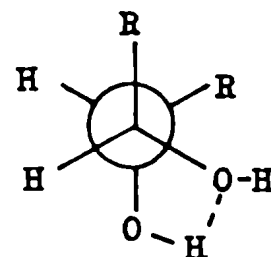
serie meso:



a

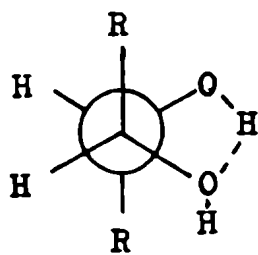


b

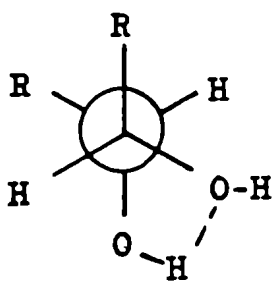


c

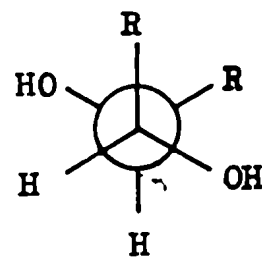
serie dl:



d



e

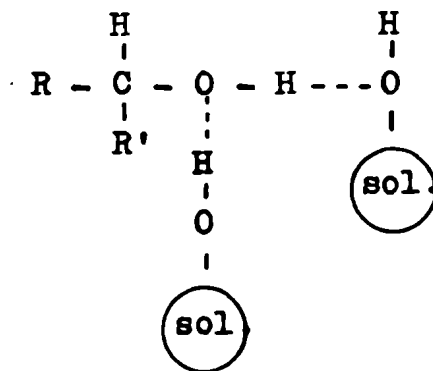


f

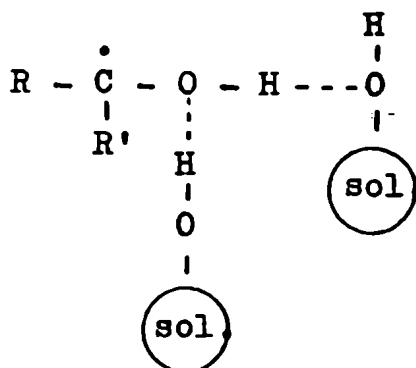
perar que la forma dl predomine, al menos ligeramente, sobre la meso.

Dado que, ninguno de los efectos considerados hasta ahora da cuenta de los resultados indicados en la Tabla 20, nosotros recurrimos a un modelo diferente para explicar el curso estereoquímico de esta reacción.

En nuestras condiciones de trabajo las irradiaciones se efectúan sobre los alcoholes puros, en fase líquida, y es entonces fácil admitir la existencia de uniones puente de hidrógeno entre las moléculas del alcohol:

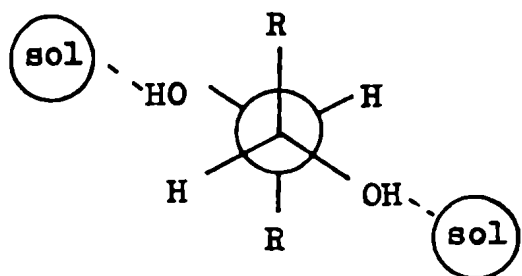


Cuando, por acción de la luz, se generan radicales de tipo I, (ruptura de una unión alfa C-H) no se ve afectado el grupo funcional solvatado, permaneciendo como tal en el radical creado:

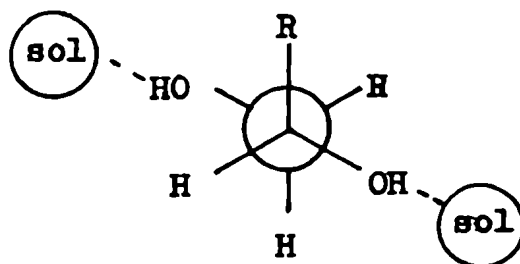


- radical tipo I solvatado -

por lo tanto el volumen efectivo de los grupos hidroxilos solvatados es mucho mayor que el del mismo grupo funcional aislado. Nosotros consideramos que el hidroxilo solvatado es el grupo más voluminoso del radical y por esa razón es el determinante del curso estereoquímico de la reacción, ya que los radicales que van a unirse deberán aproximarse con este grupo voluminoso en anti. Para cumplir con este requisito y formar el diastereoisómero meso se aproximarán según a y para generar la forma dl lo harán según f:



a



f

Las formas restantes de aproximación, b y c (meso); d y e (dl), no serán favorables ya que ubicarían a los grupos de mayor volumen en posición gauche.

Si comparamos estas formas de aproximación con las conformaciones preferidas ya postuladas para ambos diastereoisómeros, vemos que mientras en meso la forma de aproximación a coincide con la del conformero más estable (Capítulo 2, espectros r.m.n.), la forma de aproximación f nos daría, al eliminar el solvente, un diastereoisómero dl inestable que gira a las conformaciones más probables d y e según lo demuestran los espectros r.m.n. de los dl-glicoles (Capítulo 2).

A diferencia de la forma de aproximación a donde sólo tienen lugar interacciones entre el grupo R y el grupo HO solvatado, en la forma f a esta interacción se le suma otra entre los grupos R. En la medida que el volumen de R aumente disminuirá entonces la participación del isómero dl en la mezcla, hasta su total desaparición (Tabla 20, 2,5-dimetil-3,4-hexanodiol).

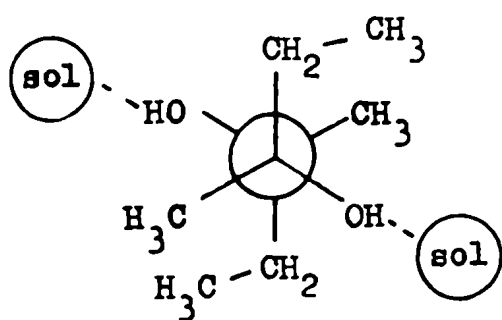
Observando los modelos moleculares de los α -glicoles alifáticos de cadena lineal vemos que las interacciones de tipo R,R se hacen más importantes al pasar de R = Me, a R = Et y no se modificarían mayormente al crecer la cadena (Me < Et \approx n-Pr o n-Bu). En cambio, la interacción entre los grupos R e HO(sol) gauche, parecería aumentar gradualmente de importancia con el número de átomos de la cadena hasta R = n-Bu. Así, en el 5,6-decanodiol la interacción R,HO(sol) pasa a ser la más importante y puesto que opera sobre las dos formas (a y f), explica porque la relación dl/meso en este ca-

so tiende a la unidad (0,95).

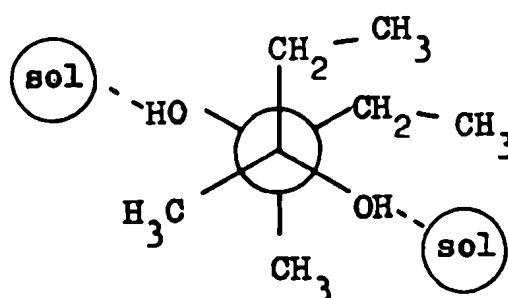
En cadenas ramificadas, donde el sustituyente está próximo al carbono carbinólico, la interacción de tipo R,R vuelve a ser la más importante, y puede llegar a inhibir completamente la formación del isómero dl (Tabla 20, 2,5-dimetil-3,4-hexanodiol).

Si la ramificación está más alejada del centro de reacción, las interacciones R,R son del orden de las observadas en las cadenas lineales (Tabla 20, 2,7-dimetil-4,5-octanodiol).

En el caso particular en que el carbono carbinólico del radical I sea terciario ($RR'C-OH$, R y R' alquilos), la aproximación según f producirá una mayor interacción entre los grupos alquilos y por ende una brusca disminución de la relación dl/meso (Tabla 20, 3,4-dimetil-3,4-hexanodiol).



a

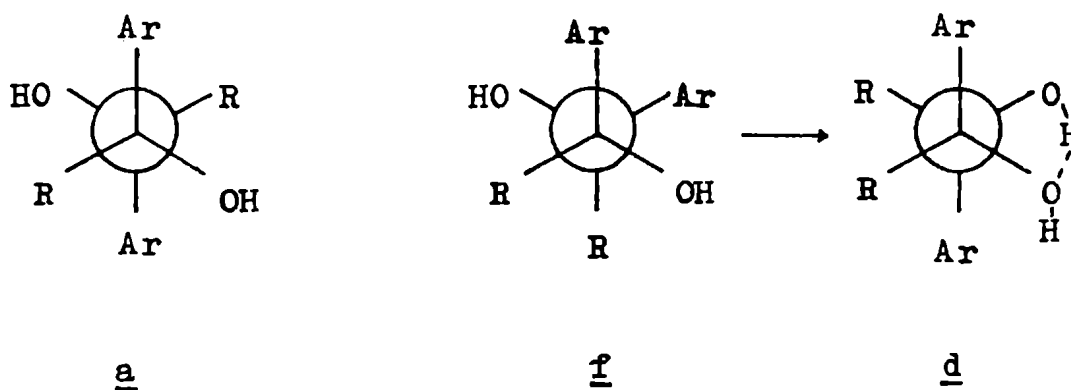


f

Como ya indicamos en el Capítulo 1, la irradiación de alcoholes aromáticos produce α -glicoles como productos secundarios y en bajo rendimiento. Así, el alcohol bencílico y el 2-cloro-bencílico dan principalmente 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxanos, en la formación de los cuales los α -glicoles actúan como precursores (ver Capítulo 1 y Parte Experimental). En cambio, en los otros alcoholes aromáticos resultó ser el correspondiente éter o el compuesto carbonílico el producto mayoritario.

Por estas razones el análisis de la relación dl/meso es en estos casos mucho más limitado que en la serie alifática ya descrita. Sin embargo, según surge de los datos de la Tabla 21, también en la serie aromática el isómero predominante es el meso.

Al igual que en los ejemplos anteriores, las formas de aproximación que conducirán a los isómeros meso y dl serán a y f respectivamente:



(R = H o alquilo)

Tabla 21 - Relación de diastereoisómeros en los α -glicoles aromáticos obtenidos por irradiación de alcoholes.

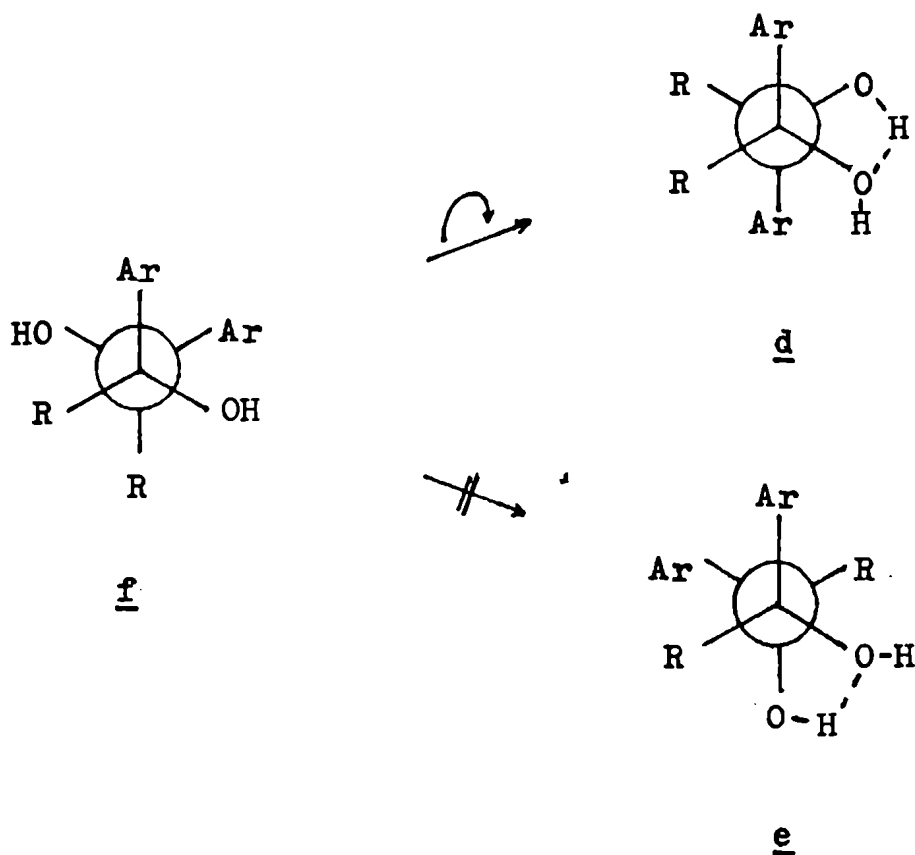
α -glicoles $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Ar} - \text{C} - \text{C} - \text{Ar} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	rendimientos relativos		relación	
	<u>dl</u> (%) ^a	<u>meso</u> (%) ^a	<u>dl/meso</u>	
R = H Ar = C ₆ H ₅	b	12	87	0,14
R = CH ₃ Ar = C ₆ H ₅	-	100	0	0
R = H Ar = 2-Cl-C ₆ H ₄	20	77	0,26	0,26
R = H Ar = 2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-	100	0	0
R = H Ar = 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-	100	0	0

a- Estos valores se obtuvieron por cromatografía gas-líquido cuantitativa, realizada sobre la mezcla de reacción.

b- Esta relación se obtuvo al reducir el tiempo de irradiación a 6 horas, a fin de evitar la conversión de los α -glicoles a tetrafenildioxanos.

Los espectros r.m.n. de ambos isómeros están representados por una única conformación en cada caso (Capítulo 2, r.m.n.), siendo para el meso la a mientras que para el dl es la d la cual se produce, al eliminar el agente solvatante, por un giro de f.

A diferencia de la serie alifática, el giro de f en sentido opuesto, que conduciría a e, está ahora impedido dado el volumen de los grupos arilo.

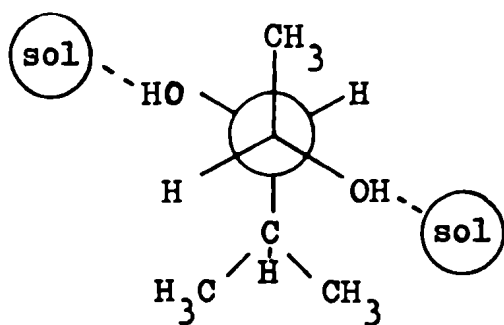


Comparando estos resultados con aquéllos de la serie alifática resulta claro, que el mayor volumen del grupo aromático es el responsable del bajo o nulo rendimiento del

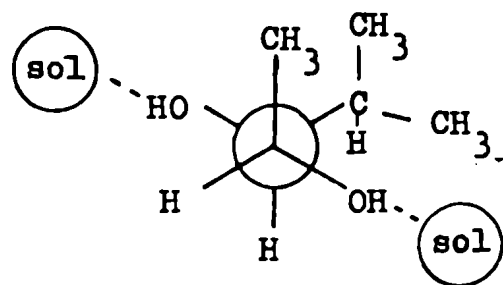
isómero dl obtenido en todos los casos.

Nosotros pensamos que las hipótesis anteriores acerca de la formación de los diastereoisómeros dl y meso podrían ser mejor comprendidas cuando los sustituyentes R del glicol fueran diferentes. Con tal finalidad irradiamos mezclas de alcoholes que al formar glicoles mixtos, junto con los glicoles simétricos correspondientes, nos daba nuevas posibilidades para encarar el análisis del curso estérico de la formación fotoquímica de glicoles.

De la irradiación de una mezcla de etanol e iso-butanol obtuvimos los dos diastereoisómeros mixtos con una relación de 0,49 (ver Capítulo 1, Fig. 8). Aplicando la teoría expuesta precedentemente a las formas de aproximación de los radicales (R = iso-Pr, R' = Me) ella nos conduce a los confórmeros a y f:



a



f

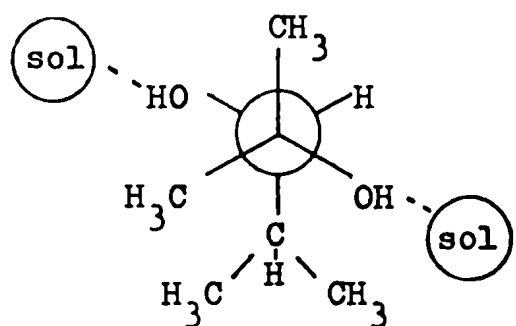
El incremento de la relación de diastereoisómeros respecto de la relación obtenida por irradiación de iso-butanol sólo (dl/meso 0, Tabla 20) se puede explicar considerando que para la formación del dl-glicol del iso-butanol (dl-2,5-dimetil-3,4-hexanodiol) se deberían aproximar dos radicales voluminosos según f, lo cual impide la formación de este isómero. En cambio en el ejemplo actual la interacción R,R' en f (R = iso-Pr; R' = Me) estará disminuida y aumenta la formación del isómero dl.

Cuando para la preparación de un α -glicol mixto se usan dos alcoholes que, según la Tabla 20, no presentan problemas estéricos importantes en la forma f, deberían formarse los dos diastereoisómeros, en proporciones parecidas. Así, al irradiar la mezcla constituida por etanol y n-butanol obtuvimos ambos diastereoisómeros siendo la relación entre los mismos de 0,95 (ver Capítulo 1, Fig. 9 y Capítulo 2, espectro r.m.n.).

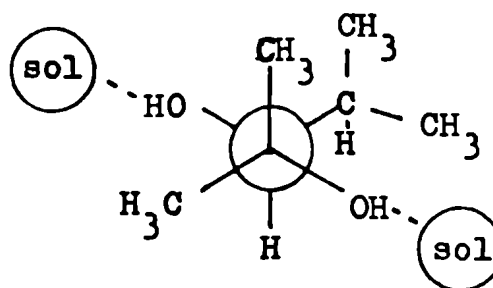
También, hemos sintetizado dos α -glicoles mixtos (2,4-dimetil-2,3-pentanodiol y 2-metil-2,3-pentanodiol) irradiando mezclas de iso-propanol con iso-butanol y con n-propanol respectivamente.

En ambos casos, debido a la simetría del iso-propanol, se obtuvo un único producto que puede presentar una o más conformaciones según el volumen del otro resto alcohólico.

En el primer ejemplo, la aproximación se realiza conduciendo a la conformación a (o a su equivalente f) en la cual permanece (ver su espectro r.m.n. en el Capítulo 2).

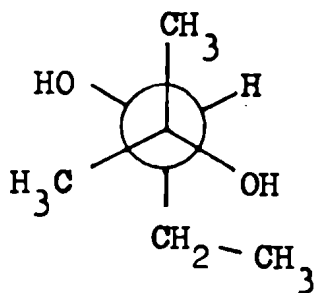


a

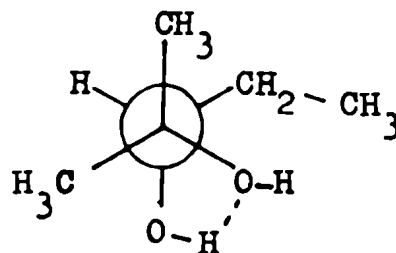


f

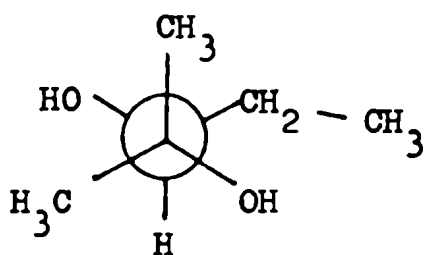
En el otro caso, el menor volumen del grupo etilo permite que una vez formado el glicol según a (o f) gire parcialmente en el sentido menos impedido estando de ese modo representada la sustancia por una mezcla de conformaciones (a y c o f y d):



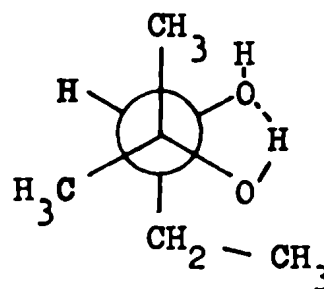
a



c



f



d

De todo lo expuesto se observa una muy buena correlación entre las formas de aproximación propuestas como preferidas, la relación dl/meso esperada en función del volumen de los sustituyentes y las conformaciones que presentan estas sustancias según sus espectros r.m.n.

Es decir que aplicando la teoría acerca de las formas de aproximación es posible tener a priori una idea sobre la relación dl/meso que se obtiene.

Además, dado que las conformaciones originales

solvatadas tienen existencia solamente en presencia de exceso del alcohol, luego del aislamiento dichas conformaciones deben transformarse en aquéllas otras más estables.

También aquí se observó una muy buena concordancia entre lo que predice la teoría y los datos de r.m.n. de las sustancias en cuestión.

Comparación con la estereoquímica de la fotorreducción de compuestos carbonílicos.

Vinculado con el tema anterior pensamos que sería de interés comparar los resultados obtenidos de la irradiación de alcoholes con aquéllos provenientes de la fotorreducción de compuestos carbonílicos^{7,8}, dado que ambas reacciones forman, entre otros productos, α -glicoles.

En particular, nos interesaba establecer si existía o no vinculación en cuanto a la estereoquímica de la formación de α -glicoles, medida a través de la relación de diastereoisómeros dl/meso.

Sin embargo, esta comparación debió limitarse a los alcoholes y aldehídos (o cetonas) aromáticos dado que cuando se emplean compuestos carbonílicos alifáticos tienen lugar reacciones del tipo Norrish I y II⁹ que compiten con la fotorreducción.

La diferencia fundamental entre las dos for-

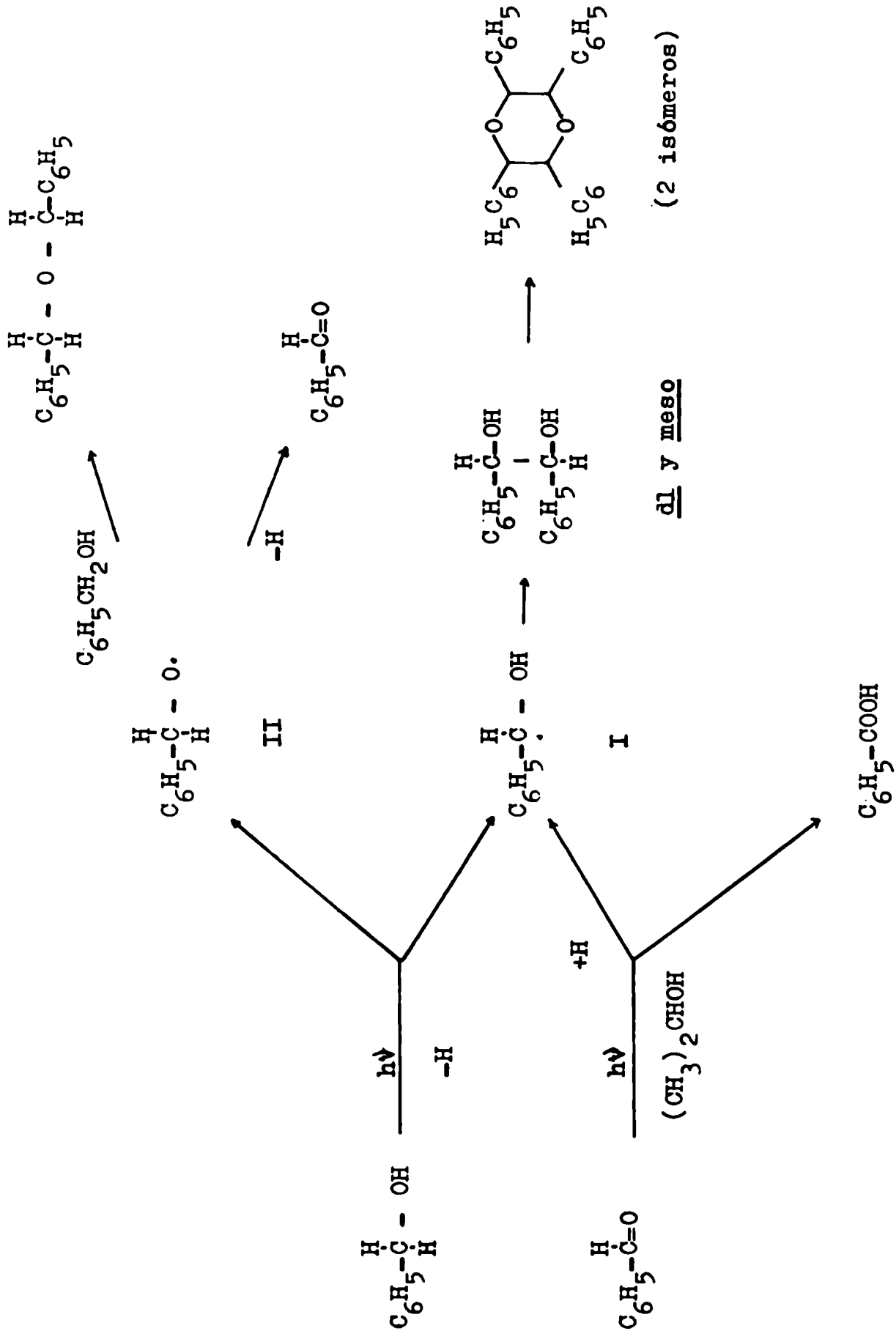
mas de generar α -glicoles radica en que en la irradiación de alcoholes los radicales I se forman por pérdida de un átomo de hidrógeno del alcohol excitado, mientras que en la fotorreducción de compuestos carbonílicos los radicales I provienen de la ganancia de un átomo de hidrógeno del alcohol usado como solvente (Esquema 1).

En la Tabla 22 se indican los rendimientos de los productos obtenidos de irradiaciones llevadas a cabo por nosotros en dos ejemplos de cada proceso, mientras que en la Tabla 23 se informa acerca de los rendimientos relativos de los isómeros dl y meso en todos los ejemplos que hemos estudiado, junto con datos de literatura sobre fotorreducción de compuestos carbonílicos.

El hecho más saliente lo constituye la gran diferencia observada en la relación dl/meso. Así, mientras que la fotodimerización de alcoholes produce casi exclusivamente el isómero meso, la fotorreducción de los compuestos carbonílicos da ambos isómeros con rendimientos equilibrados.

A pesar que la fotorreducción de cetonas y aldehídos es una reacción conocida desde hace mucho tiempo¹⁰, recién en 1966 un grupo de investigadores realizó un estudio estereoquímico cuantitativo de la misma. Con tal finalidad Stocker y col.⁶ irradiaron acetofenona en presencia de iso-propanol en medio ácido. La relación de α -glicoles diastereoisómeros (dl/meso) determinada por dilución isotópica (Tabla 23) resultó ser ligeramente mayor que uno (11:10) y la misma aumentaba cuando las irradiaciones se efectuaban en medio alcalino.

Estos resultados indujeron a los autores a



Esquema 1 - Ejemplo comparativo de la reacción fotoquímica del alcohol bencílico y la fotodimerización reductiva del benzaldehído.

Tabla 22 - Comparación de productos y porcentajes obtenidos de la irradiación del alcohol benzílico y metil-fenilcarbinol con los de la reducción fotoquímica del benzaldehído y de la metil-fenilcetona respectivamente.

sustancias irradiadas ^a	conv. %	éter %	γ-glicol %	dioxanos %	prod. oxidados %
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	66	6	2	87	2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	28	-	4	14	71
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	30	60	10	-	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	20	-	78	-	-

a- En todos los casos el tiempo de irradiación fue de 18 horas. Con la finalidad de aumentar el rendimiento del γ-glicol, en la irradiación del alcohol benzílico el tiempo de irradiación se redujo a 6 horas, con lo cual el rendimiento del glicol alcanzó el 39% y el de los tetrafenil-1,4-dioxanos, el 9%.

b- Los rendimientos se calcularon en base a materia prima convertida.

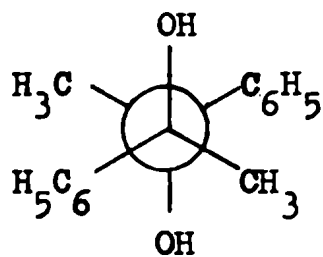
c- Como se indica en la Parte Experimental, las irradiaciones se realizaron empleando una mezcla de iso-propanol-ácido acético como solvente.

Tabla 23 - Relación de diastereoisómeros en los α -glicoles aromáticos obtenidos por irradiación de compuestos carbonílicos en el presente trabajo^a y datos de la literatura.

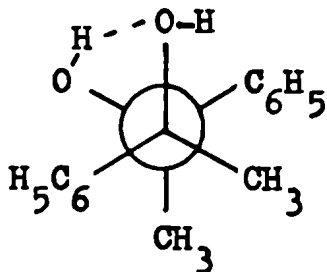
α -glicoles $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Ar} - \text{C} - \text{C} - \text{Ar} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	rendimiento relativo ^b		literatura ^c
	<u>dl</u> (%)	<u>meso</u> (%)	<u>dl/meso</u>
R = H Ar = C ₆ H ₅	46	54	1,1
R = CH ₃ Ar = C ₆ H ₅	49	51	1,1
R = H Ar = 2-Cl-C ₆ H ₄	54	46	-
R = H Ar = 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	48	52	-

- a- La técnica de irradiación se describe en la Parte Experimental.
 b- Estos valores se obtuvieron por cromatografía gas-líquido cuantitativa, realizada sobre la mezcla de reacción.
 c- J. H. Stocker y D. H. Kern, J. Org. Chem., 31, 3755 (1966). Los autores determinaron la relación mediante la técnica de dilución isotópica.

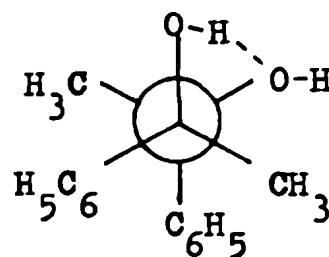
proponer que la formación previa de puente de hidrógeno favorece la unión de dos radicales de tipo I, con lo cual ellos explican el predominio del isómero dl (conformeros d y e) sobre el meso (conformero a).



a

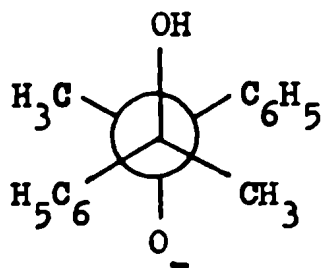


d

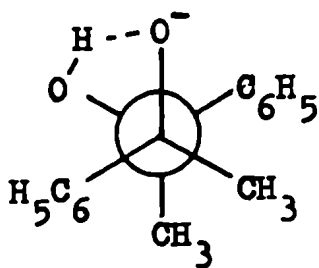


e

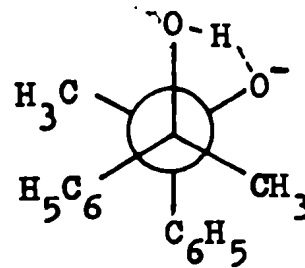
Esto también daba cuenta de los resultados obtenidos en medio ligeramente alcalino¹¹, donde sería de esperar una intensificación del puente de hidrógeno y por ende una mayor participación del isómero dl en la mezcla.



a

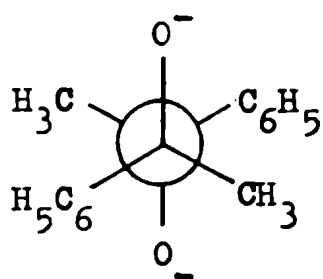


d

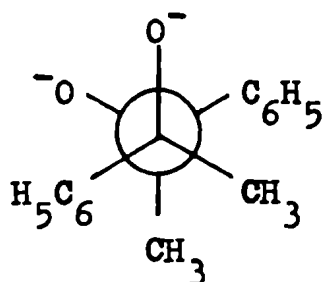


e

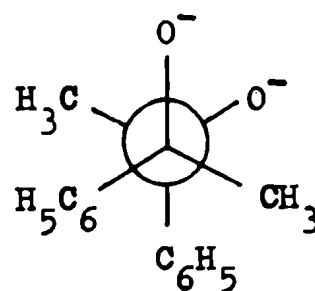
Sin embargo, los autores observaron que en medio fuertemente alcalino la relación dl/meso era mayor que uno (2,5) contrariamente a lo esperado teniendo en cuenta la repulsión electrostática que se producirá en las formas d y e. Tampoco pueden justificar que cuando la acetofenona está sustituida en la posición para por los grupos Cl, CF₃, OH y NO₂ la relación dl/meso pasa a ser menor que uno .



a



d



e

Nosotros pensamos que la formación de α -glicoles resulta diferente según se trate de la fotólisis de alcoholes o de la fotorreducción de compuestos carbonílicos. Esta dualidad puede deberse a que los radicales I formados a partir de alcoholes están solvatados, mientras que aquéllos que provienen de compuestos carbonílicos no lo están.

Por lo tanto, en el último caso es el volumen del grupo R (R = Ar) y no el hidroxilo solvatado, el factor directriz de la reacción que conducirá a las conformaciones a (meso) y d (dl), dado que ambas poseen los grupos R en anti.

De ahí entonces, que ambos diastereoisómeros

puedan formarse en proporciones parecidas, pudiendo predominar ligeramente la forma dl sobre la meso, por la mayor estabilidad que le impone el puente de hidrógeno.

Referencias bibliográficas.

- 1 - S. Patai, "The chemistry of the hydroxyl group", Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, (1971).
- 2 - G. Leuschner y K. Pfordte, Justus Liebigs Ann. Chem., 619, 1 (1958).
- 3 - A.D. Walsh, J. Chem. Soc., 2296 (1953)^x.
- 4 - E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal y G.A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, (1965).
- 5 - E.L. Eliel, "Stereochemistry of carbon compounds", Mc Graw-Hill, (1962).
- 6 - J.H. Stocker y D.H. Kern, J. Org. Chem., 31, 3755 (1966).
- 7 - A. Schönberg, "Preparative Organische Photochemie", S. Verlag, Berlín (1958).
- 8 - J.G. Calvert y J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", J. Wiley and Sons, Inc., New York (1966).
- 9 - J. Kossanyi y B. Furth, L'actualité chimique N° 1 y N° 2 (1974).
- 10 - G. Ciamician y P. Silber, Chem. Ber., 34, 1530 (1901).
- 11 - J.H. Stocker y D.H. Kern, J. Org. Chem., 33, 291 (1968).
- 12 - J.H. Stocker, D.H. Kern y R.M. Jenevein, J. Org. Chem., 33, 412 (1968).

x - Walsh estudió desde el punto de vista orbital la geometría de las estructuras del tipo CH_3 , concluyendo que si el número de electrones es seis o menor que seis la hibridización del carbono es sp^2 , mientras que si ese número es mayor que seis la hibridización es sp^3 .

C A P I T U L O 5

ESPECTROS DE MASAS DE α -GLICOLES Y ETERES BENCILICOS

Introducción.

Durante el desarrollo de este trabajo hemos determinado sistemáticamente los espectros de masas a fin de caracterizar las sustancias obtenidas por vía fotoquímica.

El análisis del conjunto de espectros realizados nos permitió proponer un esquema de fragmentación para cada una de las familias estudiadas y dado que las mismas carecen de antecedentes en la literatura, creemos que es conveniente la recopilación de sus espectros.

En las Tablas se indican los datos de los espectros de masas de los α -glicoles alifáticos simétricos (Tabla 24), mixtos (Tabla 25), aromáticos (Tabla 26) y éteres bencílicos (Tabla 27), y en los Esquemas 1, 2 y 3 las fragmentaciones de los α -glicoles alifáticos, aromáticos y éteres bencílicos respectivamente.

Los diagramas de barras y fragmentaciones de los 1,4-dioxanos se incluyen en el Capítulo 1.

α -Glicoles alifáticos.

Las fragmentaciones más importantes que sufren estas sustancias, luego de producido el impacto electrónico, se indican en el Esquema 1.

Analizaremos en primer lugar los α -glicoles simétricos que constituyen un caso particular donde $R_1 = R_4$ y $R_2 = R_3$, y por consiguiente el catión A es igual al catión B.

Para estas sustancias nosotros encontramos un solo antecedente en la literatura: el espectro de masas del 1,2-etanodiol¹. En general, dicho espectro responde a nuestro esquema de fragmentación donde el pico base es el catión $M/2$. En el mismo espectro el ión molecular ($M^{+\bullet}$) es una señal importante lo cual marca una diferencia con los glicoles estudiados por nosotros (Tabla 24), puesto que en ellos no se detectan los iones moleculares a excepción del proveniente del glicol VIII (m/e 146, abundancia 1%).

En la Tabla 24 se indican las abundancias de los iones comunes a esta serie, mientras que las rupturas particulares se describen más adelante.

Los fragmentos indicados en la Tabla 24 se correlacionan con las rupturas propias de los alcoholes alifáticos primarios y secundarios, si bien difieren en las abundancias relativas. Estas rupturas se producirán a partir del catión $M/2$ ($R_1R_2COH^+$), como se indica en el Esquema 1.

En los α -glicoles simétricos de bajo peso molecular (I-IV) detectamos las señales correspondientes a los cationes $M-R_1$ (o $-R_2$), $M-HO\cdot$ y $M-H_2O$ (o $-H_3O^+$), cuyas abundancias varían entre 5 y 20%.

Esquema 1 - Fragmentación de α -glicoles alifáticos.

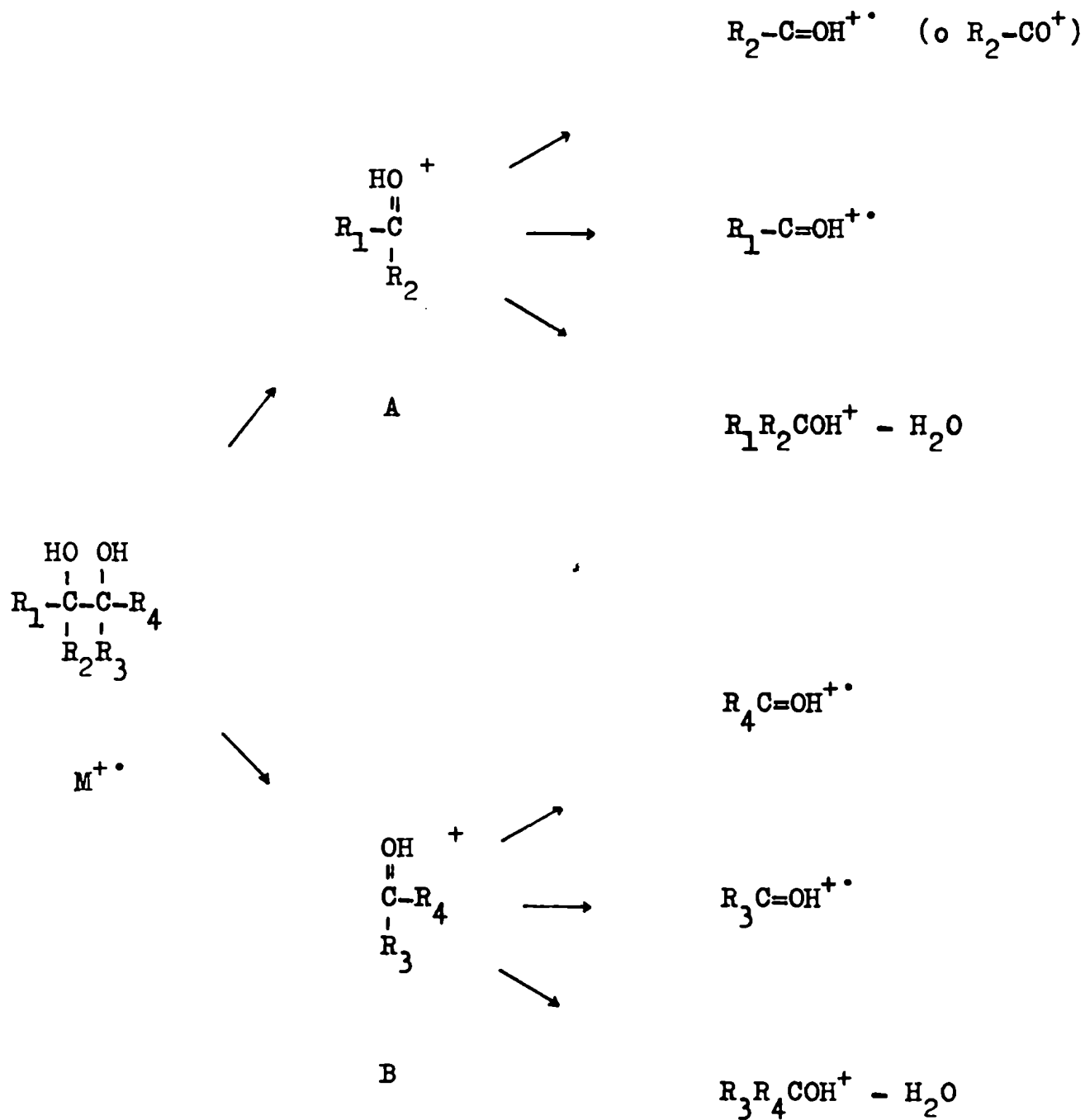
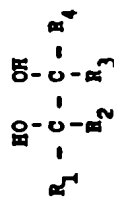
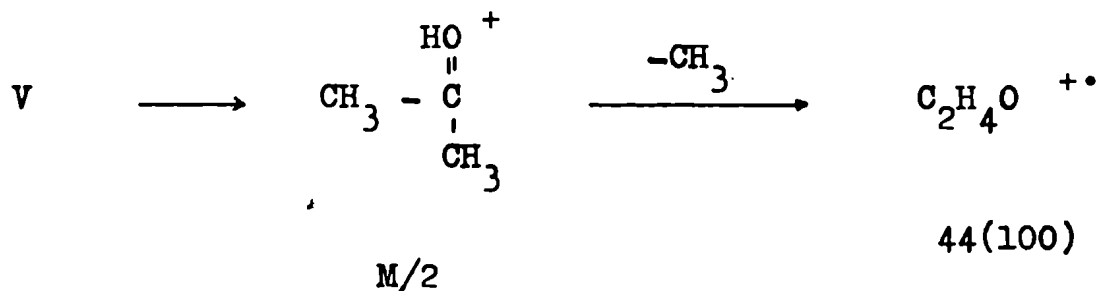
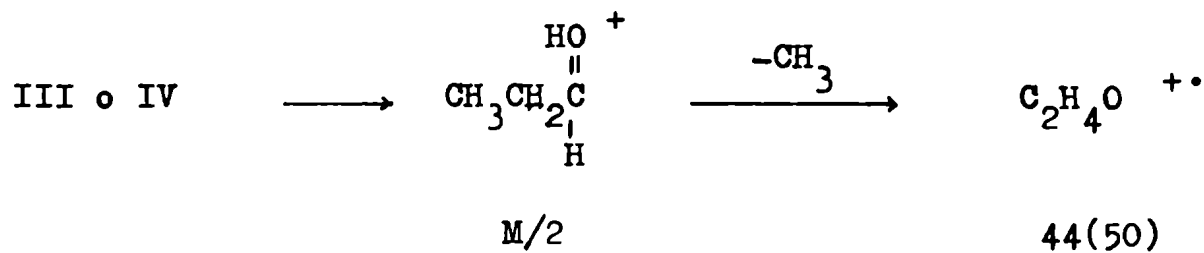


Tabla 24 - Espectros de masas de ψ -glicoles alifáticos simétricos.



$\text{R}_1 = \text{R}_4$ $\text{R}_2 = \text{R}_3$	diast. comp. n°	PM	$\text{R}_1\text{R}_2\text{COH}^+$	R_1COH^+	R_2COH^+	$\text{R}_1\text{R}_2\text{COH-R}_2\text{O}^+$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$
H CH_3	<u>dl</u> I <u>meso</u> II	90 90	45(100) 45(100)	30(6) 30(6)	44(13) 44(19)	27(10) 27(20)	27(10), 41(10), 55(10) 27(10), 41(24), 55(29)	29(10), 43(21), 57(13) 29(10), 43(72), 57(32)
H C_2H_5	<u>dl</u> III <u>meso</u> IV	118 118	59(100) 59(100)	30(6) -	58(40) 58(67)	41(31) 41(40)	27(20), 41(32), 55(9) 27(20), 41(47), 69(18)	29(18), 43(21), 57(13) 29(5), 43(40), 57(27), 71(2)
CH_3 CH_3	V	118	59(12)	44(100)	44(100)	41(4)	41(4)	43(7)
H $\text{R-C}_3\text{H}_7$	<u>dl</u> VI <u>meso</u> VII	146 146	73(56) 73(63)	- -	72(38) 72(40)	55(100) 55(100)	27(19), 41(28), 55(100) 27(22), 41(23), 55(100)	29(15), 43(38), 57(13) 29(14), 43(40), 57(17)
H $\text{1se-C}_3\text{H}_7$	<u>meso</u> VIII	146	73(100)	-	72(26)	55(31)	27(8), 41(13), 55(31)	29(8), 43(15), 57(11), 85(9)
CH_3 C_2H_5	<u>meso</u> IX	146	73(29)	-	58(8)	55(29)	41(23), 55(29)	43(100), 57(16), 71(8)
H $\text{R-C}_4\text{H}_9$	<u>meso</u> X	174	87(35)	-	86(25)	69(100)	27(15), 41(51), 55(35) 69(100)	29(15), 43(35), 57(25), 85(17)
H $\text{1se-C}_4\text{H}_9$	<u>meso</u> XI	174	87(52)	-	86(35)	69(100)	27(35), 41(58), 69(100)	29(29), 43(87), 57(41)

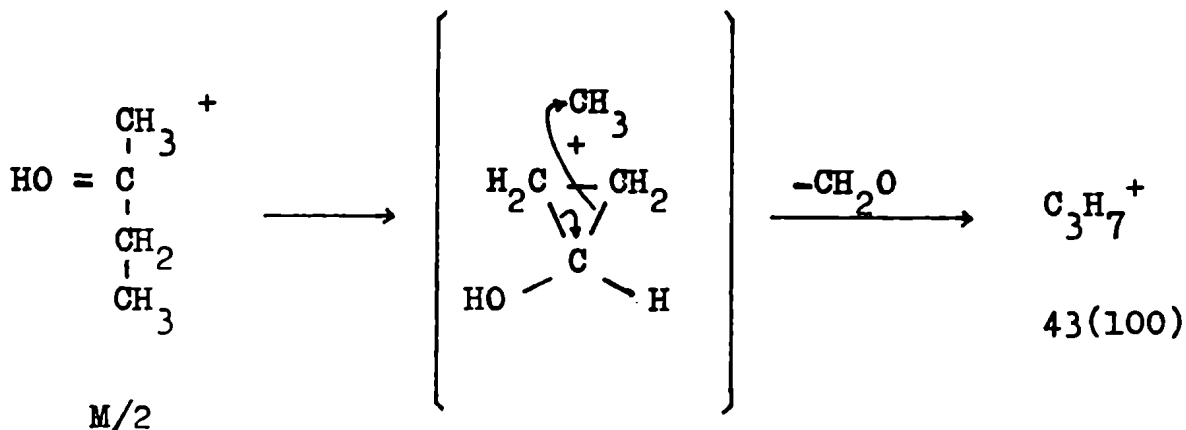
Los glicoles de peso molecular 118 (III, IV y V) muestran una señal importante a m/e 44, que puede interpretarse como pérdida de un metilo por parte del fragmento M/2:



A semejanza de lo que ocurre en los alcoholes con cadenas lineales de cuatro o más carbonos, en los glicoles VI, VII, X y XI es muy importante la pérdida de agua del catión M/2 y el fragmento obtenido ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COH}^+ - \text{H}_2\text{O}$), es el pico base.

La aparición del pico base a m/e 43 en el compuesto IX podría explicarse aplicando el esquema de fragmen-

tación propuesto por Djerassi² para ciertos hidrocarburos:



Finalmente, debemos señalar la similitud de los espectros de masas de los diastereoisómeros dl y meso en las distintas series (I y II; III y IV; VI y VII). Esta similitud se mantiene aún realizando los espectros a diferentes temperaturas, razón por la cual no es posible su diferenciación.

Los α-glicoles alifáticos mixtos tampoco mostraron en sus espectros de masas el ión molecular, respondiendo el resto de las señales a la fragmentación general del Esquema 1, donde ahora A es distinto de B.

Dentro de esta serie, solamente en los α-glicoles XV (m/e 89, abundancia 4%) y XVI (m/e 103, abundancia 12%) se observaron los fragmentos M-R.

Además, en todos los casos estaban presentes los cationes de la serie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^+$, figurando los de mayor

intensidad en la Tabla 25. A éstos deben agregarse, para el glicol XIV la señal a m/e 59 (26%), para el glicol XV el pico a m/e 45 (15%) y para el compuesto XVI la señal a m/e 45 (9%), todas ellas pertenecientes a la serie anterior.

α -Glicoles aromáticos.

En este grupo de sustancias solamente el ión molecular, que es de baja intensidad y se observa en la mayoría de los casos, incluye al grupo funcional glicólico. El resto de los fragmentos detectados proviene, como en el caso de los α -glicoles alifáticos, del catión M/2 ($R_2C_6H_4C(R_1)-OH^+$) y se racionalizan en el Esquema 2.

Observamos, además de los fragmentos indicados en la Tabla 26, señales que encuentran su justificación en el espectro de masas del alcohol bencílico. Así, en ese alcohol los fragmentos $C_6H_7^+$ m/e 79(100) y $C_7H_7^+$ m/e 91(20) han sido interpretados por Djerassi² de la siguiente manera:

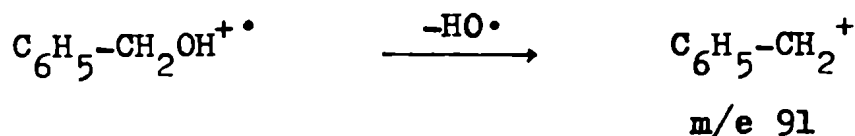
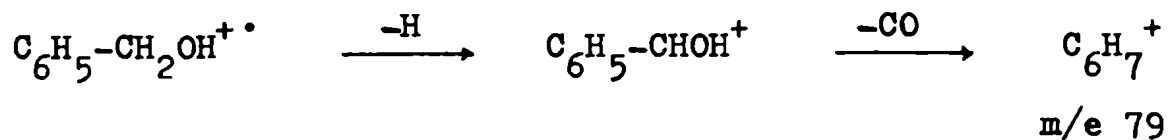
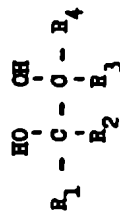


Tabla 25 - Espectros de masas de α -glicoles alifáticos mixtos.



R_1	R_2	R_3	R_4	comp.n° PM	$\text{R}_1\text{R}_2\text{COH}^+$	R_1COH^+	R_2CO^+	$\text{R}_1\text{R}_2\text{COH-H}_2\text{O}^+$	$\text{R}_3\text{R}_4\text{COH}^+$	R_3COH^+	R_4COH^+	$\text{R}_3\text{R}_4\text{COH-H}_2\text{O}^+$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$
H	CH_3	H	$\text{R-C}_3\text{H}_7$	118	45(34)	30(12)	43(39)	27(17)	73(38)	72(24)	30(12)	55(100)	29(14), 43(39), 57(18), 71(9), 27(17), 41(23), 55(100), 69(6).	
H	CH_3	H	$\text{1s-C}_3\text{H}_7$	IV 118	45(44)	-	43(100)	27(28)	73(44)	72(23)	-	55(88)	43(100), 57(52), 71(34), 85(39), 41(63), 55(88), 69(43), 83(96).	
CH_3	CH_3	H	C_2H_5	IV 118	59(100)	44(8)	43(37)	41(19)	59(100)	58(15)	-	41(19)	43(37), 57(11), 71(11), 85(3), 41(19), 55(7).	
CH_3	CH_3	H	$\text{1s-C}_3\text{H}_7$	XVI 132	59(31)	44(4)	43(23)	41(19)	73(100)	72(27)	-	55(55)	43(23), 57(14), 71(9), 85(9), 41(19), 55(55), 69(6).	

Esquema 2 - Fragmentación de α -glicoles aromáticos.

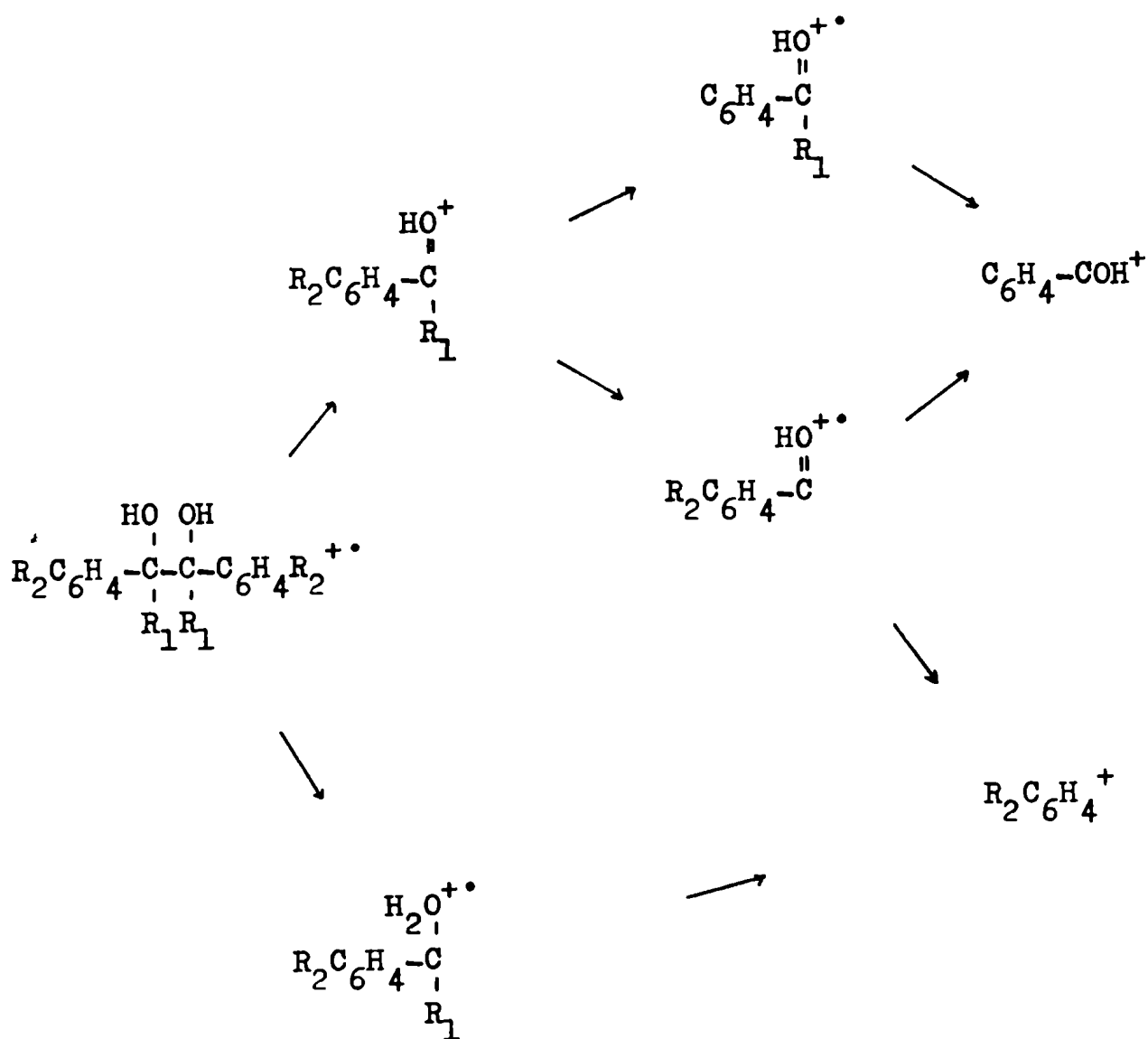
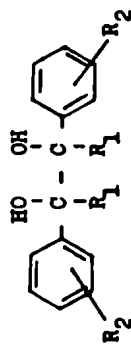


Tabla 26 - Espectros de masas de α -glicoles aromáticos.

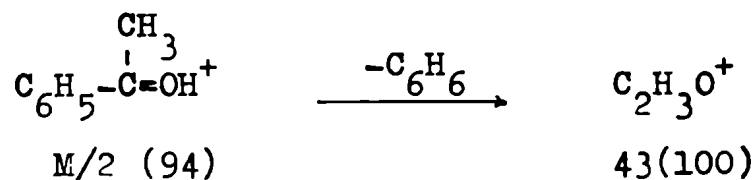


R_1	R_2	diast. comp.nº	M^+	$R_2C_6H_4COH^+$	$R_2C_6H_4COH_2^+$	$C_6H_4COH^+$	$R_2C_6H_4COH^+$	$C_6H_4COH_2^+$	$R_2C_6H_4^+$	$C_6H_5^+$	$C_5H_3^+$
H	H	<u>dl</u> <u>meso</u>	214(2) 214(3)	107(96) 107(90)	108(100) 108(100)	106(4) 106(5)	106(4) 106(5)	105(4) 105(5)	77(36) 77(35)	77(36) 77(35)	63(4) 63(2)
H	2-Cl	<u>meso</u>	282(1)	141(100)	-	106(18)	-	-	111(18)	77(80)	-
H	2-CH ₃ O	<u>meso</u>	274(1)	137(100)	-	-	-	-	107(45)	77(12)	63(1)
H	4-CH ₃ O	<u>meso</u>	-	137(100)	-	106(2)	-	-	107(2)	77(10)	63(1)
CH ₃	H	<u>meso</u>	242(1)	121(94)	122(42)	120(6)	106(10)	-	77(12)	77(12)	-
C ₆ H ₅	H		-	183(100)	-	-	-	-	77(47)	77(47)	-

Nosotros, en los α -glicoles aromáticos XX, XXI y XXVIII detectamos estos mismos cationes y en los casos en que R_2 era distinto de hidrógeno ($R_2 = 2\text{-Cl}$, $2\text{-CH}_3\text{O}$ ó $4\text{-CH}_3\text{O}$) observamos los cationes sustituidos correspondientes: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}^+$ m/e 112(18), $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_6^+$ 109 ($2\text{-CH}_3\text{O}$ 10%; $4\text{-CH}_3\text{O}$ 17%) y $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$ 121(12).

Los fragmentos anteriores también están presentes en los espectros de masas de los alcoholes correspondientes que nosotros realizamos a fin de poder establecer tal comparación, dado que los mismos no están registrados en la literatura.

Del análisis de los datos presentados en la Tabla 26, surge que en un solo ejemplo, 2,3-difenil-2,3-butanodiol (XXVIII), deja de ser el catión M/2 el pico base, si bien es aún muy importante (94%). En este caso la señal a m/e 43 es la de mayor intensidad quedando justificada tal excepción por la gran estabilidad del fragmento formado:

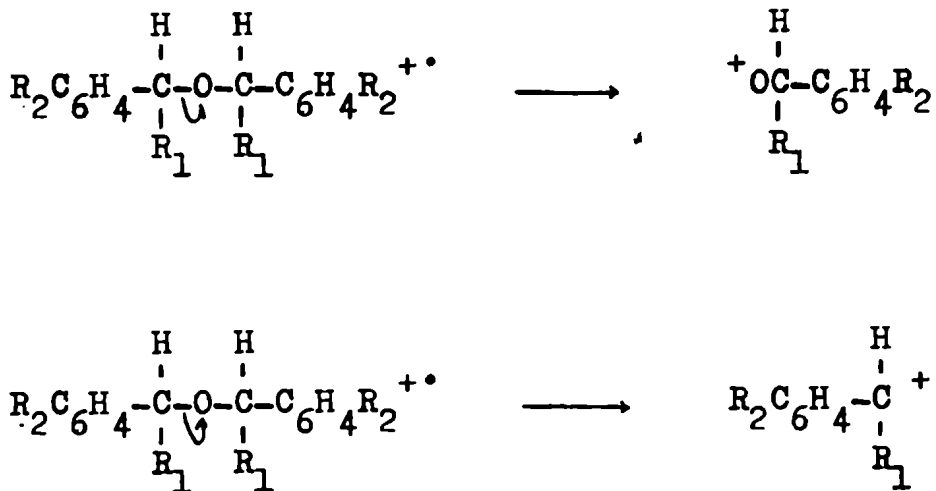


Esta fragmentación también tiene lugar en el 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol, donde por una ruptura análoga se obtiene un ión de fórmula $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ m/e 105(97).

Eteres bencílicos.

Una de las características observadas en los éteres bencílicos que estudiamos, es la aparición de una señal de baja intensidad (1%) correspondiente al ión molecular. Habitualmente los éteres alifáticos no presentan esta señal y puede suponerse entonces que los grupos aromáticos le confieren estabilidad al ión molecular.

En estas sustancias se produce predominantemente la ruptura, homolítica o heterolítica, de la unión C-O generándose fragmentos cargados que pueden o no contener oxígeno (Esquema 3).



La ruptura heterolítica que genera cationes hidrocarbonados es muy importante ya que se forman fragmentos de tipo bencílico cuya estabilidad es conocida².

Esquema 3 - Fragmentaciones de bencil éteres.

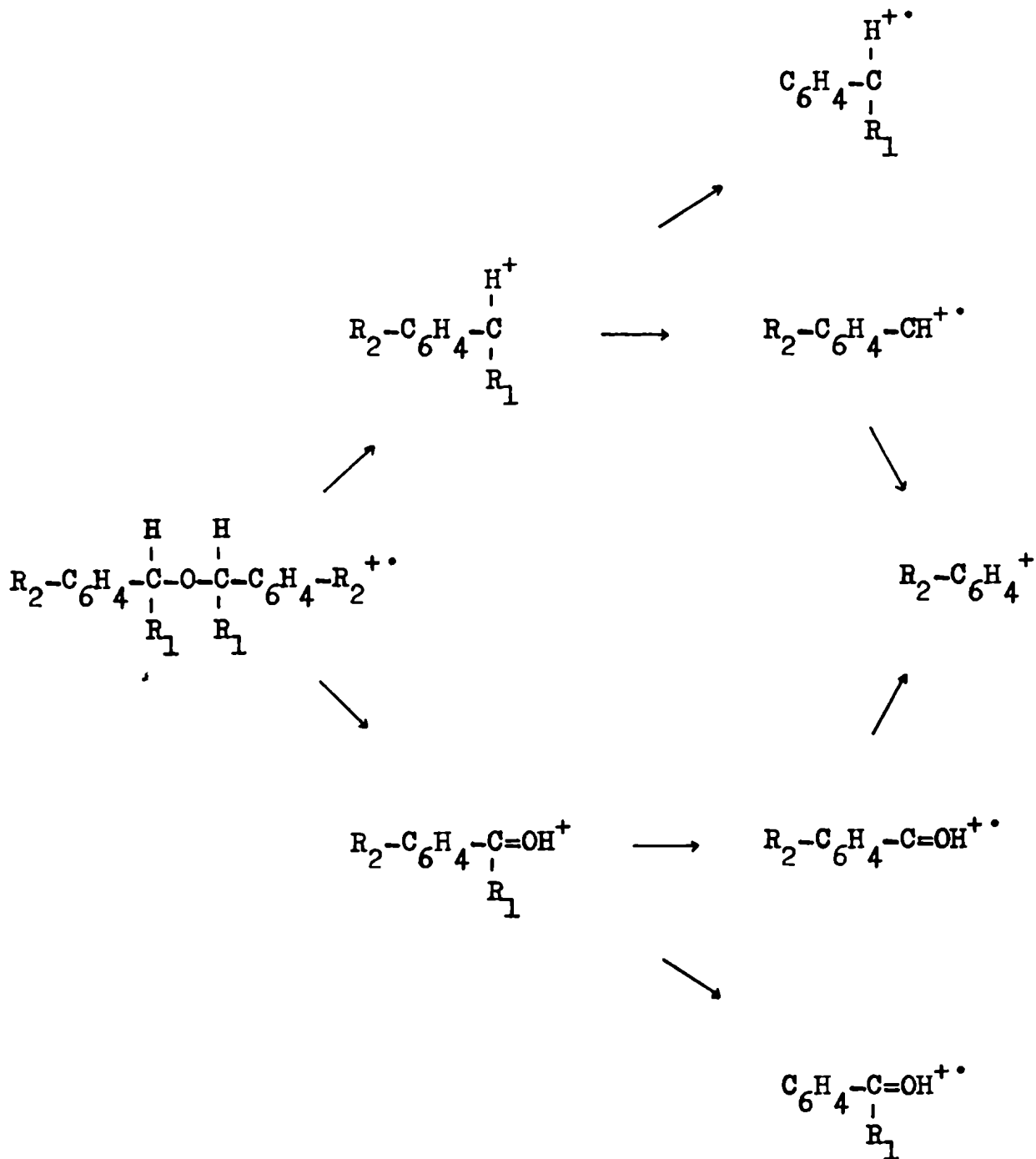
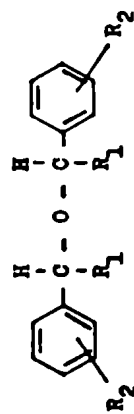


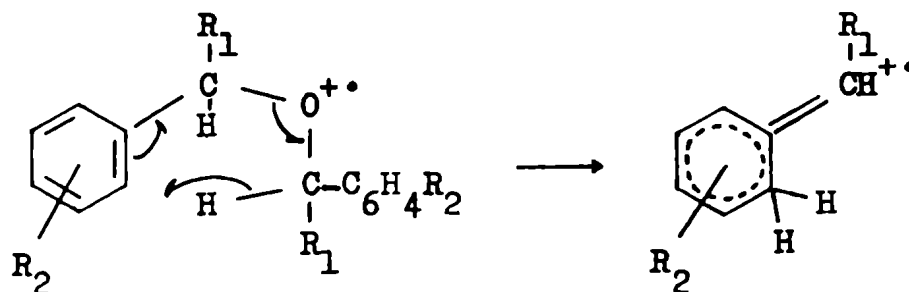
Tabla 27 - Espectros de masas de ésteres bencílicos.



R ₁	R ₂	comp. n°	M ⁺ . R ₂ C ₆ H ₄ CH ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ ⁺ R ₁	C ₆ H ₄ CH ₂ ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ CH ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ COH ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ COH ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ COH ⁺ R ₁	R ₂ C ₆ H ₄ ⁺	C ₆ H ₅ ⁺	C ₅ H ₅ ⁺	
H	H	XIX	198(1)	91(99)	92(100)	90(15)	90(15)	107(99)	106(14)	106(14)	77(99)	77(99)	65(99)
H	4-CH ₃ O	XXV	258(1)	121(100)	122(36)	90(2)	120(2)	137(31)	106(10)	136(20)	107(10)	77(30)	65(9)
CH ₃	H	XXVII	226(1)	105(100)	106(13)	104(6)	-	121(22)	-	106(13)	77(14)	77(14)	-
C ₂ H ₅	H	XXIX	254(1)	119(90)	120(12)	118(5)	-	-	-	106(20)	77(12)	77(12)	65(6)
C ₆ H ₅	H	XXX	350(1)	167(100)	168(67)	-	-	183(65)	-	106(28)	77(18)	77(18)	-

A diferencia de lo que ocurre en los éteres alifáticos², la homólisis de las uniones alfa a la función éter es de poca importancia. Solamente en el caso de los éteres XIX y XXV se detecta el fragmento $R_2C_6H_4-CHR_1-O-CHR_1^+$ (abundancia 10%) y en los éteres XXVII y XXIX, donde R_1 es distinto de hidrógeno, se observan las señales debidas a los cationes $R_2C_6H_4-CHR_1-O-CH-C_6H_4R_2$ (abundancia 10%).

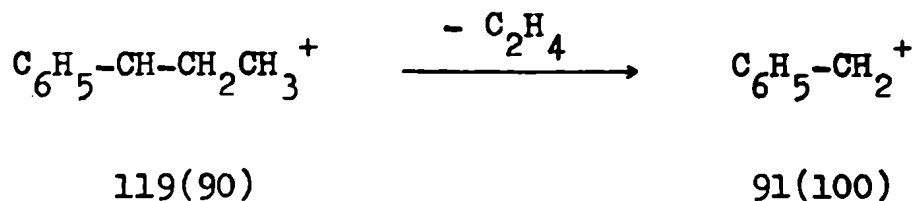
Los fragmentos de fórmula $R_2C_6H_4-CH_2(R_1)^{+\bullet}$, importantes en todos los casos (Tabla 27), pueden explicarse a través de un reordenamiento de Mc Lafferty (Djerassi²), como el que ha sido ya propuesto para el etil-bencil éter:



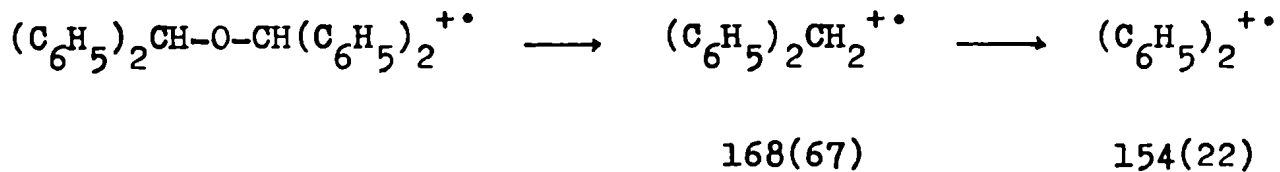
Se observan además, señales relacionadas con la unidad $C_6H_7^+$ de m/e 79, que de acuerdo a la estructura del éter responderán a la fórmula $R_2C_6H_5-CH_3^+$ o $R_2C_6H_6^+$. Este tipo de señales (serie m/e 79) es habitual en estructuras aromáticas que presentan sustituyentes alquílicos³.

En el caso del éter derivado del etil-fenilcarbinol (XXIX), sigue siendo la ruptura heterolítica de la unión

C-0 la más importante (fragmento de m/e 119), pero dada la mayor estabilidad del catión de m/e 91, se produce la secuencia que origina el pico base:



Finalmente, en el bis-(difenil-metil)éter, (XXX), se observa una señal importante a m/e 154(22), que corresponde al fragmento $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^{+\bullet}$. Teniendo en cuenta que el difenilmetano muestra gran tendencia a acoplar los dos núcleos fenílicos entre sí³, se puede justificar este fragmento de la siguiente manera:



Referencias bibliográficas.

- 1 - F.A. Long y J.G. Pritchard, J. Am. Chem. Soc., 78, 2663 (1956).
- 2 - H. Budziekiewicz, C. Djerassi y D.H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day Inc., San Francisco (1964).
- 3 - J. Seibl, "Espectrometría de masas", Ed. Alhambra, S.A. (1973).

C A P I T U L O 6

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados.

Puntos de fusión: los p.f. son sin corregir y fueron determinados en un microscopio Kofler.

Espectros ultravioleta: se realizaron en un espectrofotómetro Beckman DK-2A, utilizando etanol como solvente.

Espectros infrarrojo: se determinaron en un aparato Perkin-Elmer Infracord, modelo 137.

Espectros de resonancia magnética nuclear protónica: se realizaron en un espectrómetro Varian A-60, utilizando tetrametilsilano como referencia interna. Como solvente se utilizó cloroformo deuterado, salvo en los casos que se indican de otra manera. Los espectros están expresados en valores de δ .

Espectros de masas: se realizaron en dos aparatos diferentes a) espectrómetro de masas Varian-Mat modelo CH-7 y b) espectrómetro de masas Varian-Mat modelo CH-7A, comandado por una computadora Varian Data Machines 7b, con información mediante teletipo Tektronix 4010-1 e impresora Tektronix 4631. En

ambos casos se trabajaba con introducción directa de muestra, siendo el potencial de ionización de 70 ev.

Cromatografía gas-líquido: se utilizaron dos aparatos diferentes.

a) Hewlett Packard Research Gas Chromatograph, modelo 5750 B, equipado con detector de ionización de llama de hidrógeno dual y un registrador Hewlett Packard 7127 A.

b) Hewlett Packard Research Gas Chromatograph, modelo 5830 A, equipado con detector de ionización de llama de hidrógeno dual y con un registrador con integrador automático Hewlett Packard 18850 A.

Las especificaciones de las diversas columnas empleadas, así como el detalle de las usadas para los distintos tipos de sustancias analizadas, se indican en las Tablas 28 y 29 respectivamente.

Tabla 28 - Especificaciones de las columnas empleadas en este trabajo, en cromatografía gas-líquido.

denominación de la columna	fase soporte (tratamiento)	malla	fase líquida (concentración)	temperatura máx. de operación
Carbowax 6000	Chromosorb W (AW)	80-100	Carbowax 6000 (10%)	175°
** PORAPAK-Q	Chromosorb W (AW)	80-100	PORAPAK Q (10%)	300°
E.G.S.	Chromosorb W (AW/DMCS)	80-100	Ethylene Glycol Succinate (10%)	225°
H.P.G.S.	Chromosorb Q (HP)	100-120	Neopentyl Glycol Succinate (10%)	225°
OV-17, 3%	Chromosorb W (HP)	80-100	Silicone Gum Rubber OV-17 (3%)	300°
OV-1	Chromosorb W (AW/DMCS)	60-80	Silicone Gum Rubber OV-1 (methyl) (2%)	300°
OV-101	Chromosorb W (AW/DMCS)	60-80	Silicone Gum Rubber OV-101 (methyl) (3%)	300°
SE-30, 3%	Chromosorb W (AW/DMCS)	60-80	SE-30 (3%)	300°

* Se trata de columnas de acero inoxidable de longitud: 6 pies (1,83 m) y diámetro interno 1,5 y 1,8 mm.

** En este único caso se trata de una columna de vidrio de longitud: 6 pies y diámetro interno 2 mm.

Table 29 - Columnas empleadas (cromatografía gas-líquido) en este trabajo según la naturaleza de las sustancias a analizar.

tipo de sustancia analizada	SE-30, 3%	OV-101	OV-1	OV-17, 3%	N.P.C.S.	E.G.S.	PORAPAK-Q	Carbowax 6000
alcoholes alifáticos							+	+
aldehídos y cetonas alifáticos							+	+
ácidos carboxílicos alifáticos				+				+
α-glicoles alifáticos						+		+
ciclohexanol					+	+		+
α-glicoles alifáticos mixtos					+	+		+
ésteres alifáticos					+	+		+
ésteres alifáticos	+					+		+
alcoholes aromáticos	+							
aldehídos y cetonas aromáticos	+	+	+					+
ésteres aromáticos	+			+		+		
tetra-aril-1,4-dioxanos	+	+	+					
α-glicoles aromáticos							+	+
peróxidos alifáticos y aromáticos						+		+
hidroperóxidos alif. y aromáticos						+		+

Obtención de materias primas empleadas en las irradiaciones y de sustancias preparadas como testigos.

Alcoholes. La mayoría de los alcoholes alifáticos empleados en este trabajo eran productos comerciales, salvo aquellos casos que se indican especialmente. Los alcoholes líquidos se purificaron por destilación, mientras que los sólidos se recrystalizaron hasta punto de fusión constante. La identificación de los mismos se basó en la determinación de sus constantes físicas (p.f. o p.eb.) y de sus espectros r.m.n. (Tabla 30 y Tabla 31). El grado de pureza se determinó por cromatografía gas-líquido (columnas empleadas: Carbowax 6000 y PORAPAK-Q) y espectroscopía infrarroja verificándose la ausencia de compuestos carbonílicos.

Los alcoholes metil-fenilcarbinol, 1-fenil-1-propanol, difenilcarbinol, 2-metoxi-bencílico y 4-metoxi-bencílico se prepararon a partir del correspondiente compuesto carbonílico, por reducción con BH_4Na^1 .

El alcohol 2-cloro-bencílico fue preparado por nosotros empleando una técnica diferente a la descrita², según se indica a continuación. El 2-cloro-tolueno fue monobromado en la posición alfa por vía fotoquímica siguiendo la técnica utilizada por Barnes y col.³ para la bromación del 3-cloro-tolueno. Por posterior hidrólisis del bromuro de 2-clorobencilo con HONa 20% (tiempo de reacción 4 horas) se obtuvo el alcohol correspondiente. Cristales incoloros de benceno-etanol, p.f. 70-71° (lit.^{2,4} 71°).

e.m. m/e (%): 144(3); 142(9); 123(3); 121(34); 119(99); 117(100); 107(11); 105(3); 84(15); 82(23); 79(18); 78(3); 77(23); 59(5); 58(6); 51(7); 49(7); 47(24).

El 4-nitro-difenilcarbinol se preparó a partir de la 4-nitro-benzofenona por reducción con BH_4Na . Dicha cetona fue preparada por nosotros según la técnica descrita por Staedel⁵.

α -Glicoles. Durante el transcurso de este trabajo, hemos preparado por vía térmica diversos α -glicoles aromáticos para ser usados como testigos en las reacciones fotoquímicas estudiadas. Los espectros r.m.n. correspondientes se encuentran en la Tabla 13 y los espectros de masas en la Tabla 26.

El dl-1,2-difenil-1,2-etanodiol fue sintetizado según la técnica descrita por Grignard y col.⁶ a partir de trans-estilbeno. La bromación del estilbeno⁷ seguida por acetilación e hidrólisis⁸ dió el α -dl-glicol como cristales incoloros de p.f. 118-120° (lit.⁶ 118-119° y 120°).

El dl-2,3-difenil-2,3-butanodiol fue preparado a partir de la acetofenona y amalgama de magnesio, según la técnica descrita por Ramart-Lucas⁹. Cristales incoloros de p.f. 104-105° (lit.¹⁰ 103-105°).

Cuatro diferentes meso-1,2-diaril-1,2-etanodioles fueron preparados a partir del correspondiente benzaldehído por tratamiento con Zn y ácido acético glacial, según la técnica aplicada por Grignard y col.¹¹ al benzaldehído.

meso-1,2-Difenil-1,2-etanodiol. Cristales incoloros de benceno-éter de petróleo, p.f. 131-132° (lit.¹¹ 134°).

meso-1,2-Di(2-metoxifenil)-1,2-etanodiol. Cristales incoloros de benceno-etanol, p.f. 154° (lit.¹² 153-154°).

meso-1,2-Di(4-metoxifenil)-1,2-etanodiol. Cristales incoloros de benceno-etanol, p.f. 168° (lit.¹²⁻¹⁵ 167-168°).

meso-1,2-Di(2-clorofenil)-1,2-etanodiol. Cristales incoloros de benceno-etanol, p.f. 101-102°.

Análisis. Calculado para $C_{14}H_{12}O_2Cl_2$: C, 59,38; H, 4,27; Cl, 25,04%. Encontrado: C, 59,29; H, 4,00; Cl, 25,29%.

Junto con el isómero meso se formó una pequeña proporción del dl-1,2-di(2-clorofenil)-1,2-etanodiol que se caracterizó por sus espectros i.r. y r.m.n.

Compuestos carbonílicos. Los aldehídos y cetonas, alifáticos y aromáticos usados en este trabajo como testigos en cromatografía gas-líquido o como sustratos en irradiaciones, eran productos comerciales. Por este motivo su purificación y caracterización se realizó según las técnicas habituales (p.f. o p.eb.; espectro i.r. y/o espectro r.m.n.). Los datos de los espectros r.m.n. de los compuestos carbonílicos que se irradiaron se recopilan en la Tabla 32.

En el caso de compuestos carbonílicos volátiles (acetaldehído, acetona y propanaldehído), se utilizaron como testigos las 2,4-dinitrofenilhidrazonas preparadas según la técnica general descripta por Cheronis¹⁶.

Eteres. El n-butil éter y el éter bencílico utilizados como testigo y como sustrato de irradiación respectivamente, eran productos comerciales que se purificaron y caracterizaron según las técnicas habituales.

Acidos. Los ácidos que se usaron como testigos (acético, n-butírico, caproico y benzoico) eran productos comerciales que se caracterizaron por sus constantes físicas y propiedades espectroscópicas.

Esteres. Diversos ésteres fueron empleados como testigos en cromatografía gas-líquido. El acetato de etilo y el acetato de n-butilo eran productos comerciales que fueron purificados y caracterizados en la forma habitual.

El n-butirato de etilo y el n-butirato de n-butilo fueron sintetizados según la técnica descrita por Vogel¹⁷ para la síntesis del n-butirato de n-propilo.

n-Butirato de etilo. Líquido incoloro, p.eb. 120° (lit.¹⁸ 121,3°).

r.m.n. (Cl₃CD). CH₃ δ 0,96 (3 H, t, J 7 cps); CH₃ 1,28 (3 H, t, J 7 cps); CH₂ 1,67 (2 H, m); CH₂-C=O 2,28 (2 H, t, J 6,5 cps); CH₂-O 4,13 (2 H, c, J 7 cps).

n-Butirato de n-butilo. Líquido incoloro, p.eb. 165° (lit.¹⁸ 166,4°).

r.m.n. (Cl₃CD). CH₃ δ 0,94 (6 H, t, J 6,5 cps); CH₂ 1,10-2,00 (6 H, m); CH₂-C=O 2,29 (2 H, t, J 6 cps); CH₂-O 4,09 (2 H, t, J 6 cps).

La preparación y caracterización del caproato de ciclohexilo se incluye en la Parte Experimental, pág. 211.

Hidroperóxidos y peróxidos. La preparación, caracterización y propiedades de estos compuestos se describen detalladamente

en la página 226.

bis-Feniluretanos. Para completar la caracterización de los α -glicoles alifáticos se prepararon sus bis-feniluretanos siguiendo la técnica general descripta por Cheronis¹⁹. Se obtuvieron sólidos incoloros, que se recristalizaron de mezclas de benceno-éter de petróleo.

Los p.f. y espectros r.m.n. de estos compuestos se indican en la Tabla 2 y en la Tabla 33 respectivamente.

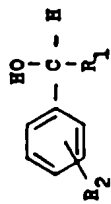
Table 30 - Espectros r.m.n. de los alcoholes alifáticos usados como sustratos en las irradiaciones efectuadas en este trabajo. (valores δ solvente Cl_3CD).

Formula	$\underline{CH_3}$	$C-\underline{CH_2}-C$	\underline{HO}^{**}	$-\underline{CH_2}-OH$	$\underline{CH-OH}$	$(CH_3)_2\underline{C-OH}$
CH_3CH_2-OH	1,22 (t, J 6,5 cps)	-	2,58 (e)	3,70 (c, J 6,5 cps)	-	-
$CH_3CH_2CH_2-OH$	0,92 (t, J 6,5 cps)	1,57 (m)	2,28 (e)	3,58 (t, J 6,5 cps)	-	-
$(CH_3)_2CH-OH$	1,08 (d, J 6,5 cps)	-	5,12 (d, J 4 cps)	-	3,87 (m)	-
$CH_3(CH_2)_2CH_2-OH$	1,09 (t, J 6 cps)	1,47 (m)	5,32 (t, J 4,5 cps)	3,63 (c, J 4,5 cps)	-	-
$(CH_3)_2CHCH_2-OH$	0,88 (d, J 6,5 cps)	-	5,27 (e)	3,29 (d, J 6,5 cps)	-	1,68 (m)
a $CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$ b $CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$	a- 0,93 (t, J 6,5 cps) b- 1,16 (d, J 6,5 cps)	1,43 (m)	3,35 (e)	-	3,75 (c, J 6,5 cps)	-
$CH_3(CH_2)_3CH_2-OH$	0,91 (m)	1,41 (m)	2,75 (e)	3,62 (t, J 6,5 cps)	-	-
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2-OH$	0,92 (d, J 6,5 cps)	1,07-1,88 (m)	2,95 (e)	3,65 (t, J 6,5 cps)	-	1,07-1,88 (m)
$(CH_2)_5CH-OH$	-	0,97-2,12 (m)	2,43 (e)	-	3,58 (m)	-

* En todos los casos esta señal desaparecia por agregado de D_2O .

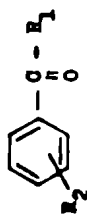
Table 11.- Espectros r.m.n. de los alcoholes aromáticos usados como sustratos en las irradiaciones efectuadas en este trabajo. (valores δ , solvente Cl_3CD).

R_1	R_2	CH_3	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}-\text{OH}$	HO^*	protones aromáticos
H	H	-	-	4,58 (s)	-	2,43 (s)	7,26 (s)
H	2-Cl	-	-	4,75 (s)	-	2,58 (s)	7,10-7,55 (m)
H	2- CH_3	3,76 (s)	-	4,63 (s)	-	2,72 (s)	$H_3 \text{ y } H_5$ 6,70-7,04 (m) $H_4 \text{ y } H_6$ 7,05-7,40 (m)
H	4- CH_3	3,69 (s)	-	4,45 (s)	-	3,13 (s)	$H_2 \text{ y } H_6$ 7,17 (d, J 9 cps) $H_3 \text{ y } H_5$ 6,79 (d, J 9 cps)
CH_3	H	1,40 (d, J 7 cps)	-	-	4,80 (o, J 7 cps)	2,74 (s)	7,11 (s)
C_2H_5	H	0,84 (t, J 6,5 cps)	1,62 (o, J 6,5 cps)	-	4,45 (t, J 6,5 cps)	2,76 (s)	7,23 (s)
C_6H_5	H	-	-	-	5,69 (s)	2,49 (s)	7,25 (s)



* En todos los casos esta señal desaparecía por agregado de D_2O .

Tabla 32 - Espectros r.m.n de los aldehídos y cetonas aromáticas usados como sustratos en las irradiaciones efectuadas en este trabajo. (valores J solvente Cl_3CD).



R_1	R_2	\overline{CH}_3	\overline{CH}_2	protones aromáticos	$\overline{C}-H$
H	H	-	-	H_2 y H_6 7,80 (m) H_3 , H_4 y H_5 7,25-7,70 (m)	10,00 (s)
H	2-Cl	-	-	H_3 , H_4 y H_5 7,20-7,55 (m) H_6 7,88 (dd, $J_{4,6}$ 2 cps; $J_{5,6}$ 8 cps)	9,58 (s)
H	2- CH_3	3,88 (s)	-	H_3 y H_5 6,82-7,15 (m) H_4 7,45 (dd, $J_{4,6}$ 2 cps; $J_{3,4}$ y $J_{4,5}$ 8 cps) H_6 7,80 (dd, $J_{4,6}$ 2 cps y $J_{5,6}$ 8 cps)	9,21 (s)
H	4- CH_3	3,83 (s)	-	H_2 y H_6 7,79 (d, J 9,5 cps) H_3 y H_5 6,95 (d, J 9,5 cps)	8,69 (s)
CH_3	H	2,55 (s)	-	H_2 y H_6 7,95 (m) H_3 , H_4 y H_5 7,45 (m)	-
C_2H_5	H	1,22 (t, J 7 cps)	3,00 (s, J 7 cps)	H_2 y H_6 7,99 (m) H_3 , H_4 y H_5 7,25-7,63 (m)	-
C_6H_5	H	-	-	H_2 , H_6 , H_2 , y H_6 , 7,75 (m) H_3 , H_4 , H_5 , H_3 , H_4 , y H_5 , 7,20-7,62 (m)	-

Tabla 11 - Espectros r.m.n de los bis-feniluretanos preparados a partir de los α -glicoles alifáticos simétricos obtenidos en el presente trabajo. (valores δ ; solvente Cl_3CD).

fórmula	config.	$\frac{CH_3}{\delta}$	$\frac{CH_2}{\delta}$	$\frac{-\overset{\delta}{C}-H}{\delta}$ $\frac{>NO}{\delta}$	$\frac{>NH}{\delta}$	$\frac{C_6H_5}{\delta}$	$\frac{(CH_3)_2C-H}{\delta}$
$ \begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ C \rightarrow 2 \\ \diagup \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array} $	<u>dl</u>	1,32 (d, J 6 cps)	-	5,04 (m)	6,71 (s)	6,85-7,60 (m)	-
$ \begin{array}{c} \bullet \\ \text{meso} \\ H_3C \\ \diagdown \\ C \rightarrow 2 \\ \diagup \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array} $	<u>meso</u>	1,34 (d, J 6 cps)	-	5,08 (m)	-	7,00-7,25 (m)	-
$ \begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagdown \\ C \rightarrow 2 \\ \diagup \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array} $	<u>dl</u>	0,97 (t, J 6,5 cps)	1,55 (m)	4,90 (m)	6,64 (s)	6,90-7,50 (m)	-
$ \begin{array}{c} \bullet \\ \text{meso} \\ CH_3CH_2 \\ \diagdown \\ C \rightarrow 2 \\ \diagup \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array} $	<u>meso</u>	0,99 (t, J 7 cps)	1,65 (m)	4,93 (m)	6,60 (s)	7,00-7,65 (m)	-
$ \begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ C \rightarrow 2 \\ \diagup \\ H_3C \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array} $		1,64 (s)	-	-	6,95-7,35 (m)		-

Tabla 33 - continuación.

fórmula	config.	CH ₃	CH ₂	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \\ -NO \end{array}$	NH	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \\ (CH_3)_2C-H \end{array}$
$\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_2-C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array}$	dl	0,84 (m)	1,54 (m)	5,00 (m)	6,83 (e)	6,90-7,55 (m)	-
$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH-C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array}$	meso	0,90 (m)	1,53 (m)	4,95 (m)	6,48 (e)	6,70-7,50 (m)	-
$\begin{array}{c} a-b (CH_3)_2CH-C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array}$	meso	a- 0,95 (d, J 6.5 cps) b- 1,00 (d, J 6.5 cps)	-	5,00 (m)	-	6,83-7,33 (m)	1,73-2,15 (m)
$\begin{array}{c} (CH_3)_2CHCH_2-C \rightarrow 2 \\ \\ H \\ \\ O \\ \\ H-N-C_6H_5 \end{array}$	meso	0,92 (d, J 6 cps)	1,10-1,80 (m)	5,12 (m)	6,60 (e)	6,90-7,60 (m)	1,10-1,80 (m)

* solvente Cl₃CD + TFA.

Irradiación de alcoholes alifáticos.

Los alcoholes alifáticos fueron irradiados en fase líquida, en volúmenes de 50 ml, contenidos en un erlenmeyer de cuarzo de 100 ml, al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético. La fuente luminosa empleada fue una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M. BH, TQ 150) ubicada a 10 cm del erlenmeyer.

El progreso de la reacción fue seguido por cromatografía gas-líquido, empleando columnas de polaridad adecuada que se indican en la Tabla 29.

El tiempo de irradiación fue de 18 horas, alcanzando el sistema una temperatura de 60-70°.

El control cromatográfico de la mezcla de reacción mostraba habitualmente, además de la correspondiente a la materia prima, tres señales de importancia que en el sentido de Tr creciente eran: compuesto carbonílico, α -dl-glicol y α -meso-glicol. De la integración de las señales correspondientes a los dos últimos compuestos se establecieron las relaciones dl/meso que se indican en la Tabla 1 y Tabla 20. En el caso del iso-propanol, dada la simetría de su estructura, se observó una sola señal en la zona de los α -glicoles, mientras que en el iso-butanol sólo se observó la correspondiente al meso- α -glicol.

En irradiaciones realizadas bajo corriente de N₂ o en aquéllas en que se modificaba el tiempo de irradiación (3, 9, 12 y 24 horas), no se observaron variantes del esquema anterior. En cambio, usando una lámpara de Hg de baja presión (Hanau-Quarzlampen, G.M.BH-TNK 6/20) se observó en los dos ejemplos estudiados (etanol y n-butanol) la formación

de un único producto, que fue caracterizado por su tiempo de retención como el ácido correspondiente y que luego de aislado se identificó por espectroscopía infrarroja.

Para la obtención de α -glicoles alifáticos mixtos se irradiaron en la forma descrita mezclas de alcoholes en relación 1:1. El control cromatográfico indicaba la presencia de los productos provenientes de cada alcohol (compuestos carbonílicos y α -glicoles), más una o dos señales importantes correspondientes a los glicoles mixtos. De la integración de las señales de los α -glicoles simétricos y mixtos se determinaron las relaciones en que se formaban estos productos, según se indica en Tabla 5. Además, en los casos que se formaban dos α -glicoles diastereoisómeros (mezclas irradiadas: etanol-n-butanol y etanol-iso-butanol) se determinó también la relación entre los mismos, Tabla 5.

A fin de favorecer la formación de α -glicoles mixtos y facilitar su separación por destilación, se realizaron irradiaciones de mezclas cuya relación era diferente de 1:1. Los resultados obtenidos y la justificación de los mismos se detallan en el Capítulo 1.

Aislamiento y purificación de los productos obtenidos de las irradiaciones de alcoholes alifáticos.

La separación de los componentes de la mezcla de reacción se realizó por destilación, empleando una colum-

na de fraccionamiento con banda rotatoria (spinning-band; Nester y Faust; Wilmington, Del., Patente E.U. 2712520; longitud 31 cm). Se destiló a una presión comprendida entre 25 y 80 mm (trompa de vacío, con corriente de agua). En algunos casos se calentaba adicionalmente la columna de fraccionamiento.

El calentamiento de la mezcla a destilar se efectuaba con un baño de vaselina líquida y una plancha calefactora.

Regulando la velocidad de giro de la columna, la velocidad de calentamiento de la mezcla a destilar, el calentamiento adicional de la columna de fraccionamiento y la presión del sistema, se lograron destilaciones a una velocidad tal que fue posible separar, en la mayoría de los casos, con buen grado de pureza a los diastereoisómeros de un dado α -glicol.

El uso de esta técnica permitía separar pequeñas porciones de destilado cuya composición se determinaba por cromatografía gas-líquido. El conjunto de porciones de igual composición dió origen a las fracciones que se indican a continuación.

De la primera fracción de la destilación se obtenían habitualmente los compuestos carbonílicos que se caracterizaban mediante el ensayo con 2,4-dinitrofenilhidracina y por su tiempo de retención en cromatografía gas-líquido.

De la segunda fracción se recuperaba materia prima no convertida, que se identificaba por espectroscopía infrarroja y c.g.l.

En el caso de los alcoholes etílico y n-bu-

tílico se obtuvo materia prima de la primera fracción, mientras que de la segunda se obtuvo el ácido correspondiente (acético, n-butírico).

Los porcentajes de conversión de cada alcohol así como los rendimientos de los diversos productos formados se indican en la Tabla 1.

Como tercera fracción de la destilación se obtenía habitualmente el dl-glicol correspondiente, que resultaba ser de menor punto de ebullición y menor tiempo de retención (c.g.l.) que el isómero meso, que se obtenía de la cuarta fracción. Cuando los dos isómeros eran líquidos resultaba difícil lograr la completa separación de los mismos por una única destilación ya que sus puntos de ebullición eran muy próximos. En esos casos fue necesario redestilar cuidadosamente las fracciones enriquecidas en cada uno de los isómeros y de esta forma se los logró obtener, con buen grado de pureza. Estos α -glicoles, una vez separados y purificados, fueron caracterizados por sus constantes físicas (Tabla 2), espectros de resonancia magnética nuclear protónica (Tabla 3), espectros de masas (Tabla 24), tiempos de retención en cromatografía gas-líquido (Tabla 15) y bis-feniluretanos (constantes físicas, Tabla 2 y espectros r.m.n. Tabla 33). La asignación de la configuración y conformación de los α -glicoles se discute detalladamente en los Capítulos 1 y 2.

En el caso del sec-butanol y del iso-pentanol se logró el meso- α -glicol al estado puro y solamente fracciones enriquecidas en el isómero dl (Tabla 2). Dado el alto punto de ebullición del glicol dl del n-pentanol, no fue posible lograr fracciones enriquecidas en el mismo, mientras que

el isómero meso se purificó con facilidad (Tabla 2).

En los casos en que el glicol meso era un sólido (Tabla 2) se lo obtenía del residuo de la destilación, por recristalización con mezclas de benceno-etanol.

En las Tablas 1 y 2, se indican además aquellos ejemplos en los cuales se obtuvo un solo α -glicol.

Para el aislamiento de α -glicoles alifáticos mixtos, provenientes de la irradiación de mezclas de alcoholes, se procedió de una manera similar a la descrita anteriormente.

Las materias primas no convertidas se separaban en las primeras fracciones de la destilación y se caracterizaban por espectroscopía infrarroja y cromatografía gas-líquido. La fracción siguiente la constituían los α -glicoles simétricos más volátiles, los cuales precedían a los α -glicoles mixtos y a los glicoles simétricos menos volátiles en ese orden.

Debido al alto punto de ebullición de los glicoles mixtos provenientes de la irradiación de la mezcla de etanol-n-butanol, no fue posible su separación por destilación. Sólo se lograron fracciones, que según lo indicaban sus espectros de masas y r.m.n., estaban constituidas por la mezcla de ambos diastereoisómeros.

Los porcentajes de conversión de los alcoholes así como los rendimientos de los productos formados están indicados en la Tabla 5.

Los α -glicoles simétricos fueron identificados, con aquéllos previamente preparados por nosotros, por sus Tr (c.g.l.) y sus espectros i.r.

Los α -glicoles mixtos fueron caracterizados

por sus constantes físicas (Tabla 6), espectros de resonancia magnética nuclear protónica (Tabla 7), espectros de masas (Tabla 25) y tiempos de retención en cromatografía gas-líquido (Tabla 6).

La asignación de las configuraciones y conformaciones de los ϵ -glicoles mixtos se discute en los Capítulos 1 y 2.

Irradiación del ciclohexanol.

El ciclohexanol fue irradiado en fase líquida empleando la técnica general descripta para los alcoholes alifáticos. Por cromatografía gas-líquido (c.g.l., columnas empleadas: NPGS, EGS y Carbowax 6000) se observó, además de la señal correspondiente a la materia prima, un par de señales cuyos Tr diferían entre sí mucho más que lo habitual para las mezclas de ϵ -glicoles diastereoisómeros. En la misma cromatografía el compuesto carbonílico esperado (ciclohexanona) se superponía con el ciclohexanol.

La mezcla de reacción fue sometida a una destilación a presión reducida como en los casos anteriores.

De la primera fracción de la destilación se recuperó materia prima no convertida (conversión 19%) que fue identificada por c.g.l. (Tr 3,88) y espectro i.r.

De la segunda fracción de la destilación, que daba positivo el ensayo con 2,4-dinitro-fenilhidracina, se ob-

tuvo ciclohexanona (5%), que fue caracterizada por i.r. y c.g.l. (Tr 3,88).

Acido caproico (XII). Se obtuvo de la tercera fracción, pH 4, (rendimiento 37%). Líquido incoloro de p.eb. 63°(27 mm) (lit.²⁰ p.eb. 205°).

i.r.(film). $\bar{\nu}$ (cm⁻¹). HO y CH 2850 (banda ancha), 2600 (hombro); C=O 1700; CO 1110, 1210, 1250 y 1290.

r.m.n.(Cl₃CD). CH₃ δ 0,90 (3 H, t, J 4,5 cps); CH₂ 1,10-2,00 (6 H, m); CH₂-C=O 2,37 (2 H, t, J 6,5 cps); HO 11,80 (1 H, s).

Por agregado de D₂O desapareció la señal a δ 11,80. Este espectro resultó ser similar al registrado por "The Sadtler Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories Inc. (1968), N° 37 para el ácido caproico.

e.m. m/e (%): 87(16); 74(11); 73(47); 61(15); 60(100); 57(15); 56(14); 55(21); 45(10); 44(31); 43(15); 42(14); 41(35); 39(16).

c.g.l. (NPGS). Se comprobó que se trataba del producto de mayor Tr (8,41) de los presentes en la mezcla original y que coincidía con el Tr del ácido caproico usado como testigo.

Caproato de ciclohexilo (XIII). Se obtuvo de la cuarta fracción de la destilación (rendimiento 55%). Líquido incoloro de p.eb. 78°(27 mm), que se identificó con el testigo preparado a partir de ácido caproico y ciclohexanol, según la técnica general de Vogel¹⁷.

Análisis. Calculado para C₁₂H₂₂O₂, C, 72,68; H, 11,18. Encontrado, C, 72,46; H, 11,17%.

i.r. (film). $\bar{\nu}$ (cm⁻¹). CH 2850; C=O 1725; CO 1170 y 1240.

r.m.n. (Cl_3CD). CH_3 δ 0,90 (3 H, t, J 5,5 cps); CH_2 1,06-2,10 (16 H, m); $\text{CH}_2\text{-C=O}$ 2,26 (2 H, t, J 6 cps); ROC-H 4,78 (1 H, m).

e.m. m/e (%); 175(100); 117(50); 115(29); 99(42); 98(50); 82(42); 81(66); 71(25); 69(29); 60(33); 55(58); 43(50); 41(58).

c.g.l. (NPGS). Se comprobó que se trataba del componente de menor Tr (6,83) de la mezcla original^x.

En otra preparación, la mezcla obtenida por irradiación del ciclohexanol fue resuelta por cromatografía en columna utilizando alúmina como adsorbente y eluyendo con mezclas de éter de petróleo-benceno y benceno-etanol sucesivamente. De las fracciones eluidas se obtuvieron ciclohexanona, caproato de ciclohexilo, ciclohexanol y ácido caproico en ese orden.

Variante en la técnica de irradiación del ciclohexanol. Cuando el ciclohexanol se irradió en atmósfera de N_2 se obtuvieron resultados similares a los descritos. Tampoco se observaron variantes cuando las irradiaciones se efectuaron durante intervalos de tiempo diferentes (7, 17 y 72 horas) en atmósfera de N_2 o en contacto con el aire.

x - Se excluye de la misma al ciclohexanol y la ciclohexanona.

Irradiación de alcoholes aromáticos.

Los alcoholes aromáticos (500 mg) fueron irradiados en solución de cloruro de metileno (50 ml), contenida en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml) al que se adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

La fuente luminosa empleada fue una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M. BH, TQ 150), ubicada a 10 cm del erlenmeyer.

El progreso de la reacción fue seguido por cromatografía gas-líquido (Tabla 29, columnas empleadas) y por cromatografía en capa delgada, empleando sílica gel como adsorbente y mezclas de benceno-éter de petróleo o benceno-etanol como solvente. Las sustancias se visualizaban exponiendo las placas a los vapores de I_2 .

El tiempo de irradiación fue de 18 horas, alcanzando el sistema una temperatura de 60-70°.

La cromatografía en capa delgada de la mezcla de reacción mostraba, en general, la presencia de distintas sustancias. Tomando como ejemplo el alcohol bencílico, único sustrato que dio todos los productos habituales en esta serie, se observó el siguiente orden, según R_f decrecientes: 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVII, 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVIII, éter bencílico (XIX), benzaldehído, alcohol bencílico, dl- α -glicol (XX) y meso- α -glicol (XXI).

El orden indicado se mantenía en los otros ejemplos, aún cuando la polaridad del solvente debía modificarse y en algunos casos debió emplearse más de una placa para poder visualizar todos los productos de una reacción.

Por idéntica razón, en la cromatografía gas-líquido debieron emplearse complementariamente columnas de diferente polaridad (Tabla 29). Siguiendo con el mismo ejemplo, el orden observado en la cromatografía gas-líquido de los componentes de la mezcla de reacción del alcohol bencílico era el siguiente: benzaldehído, alcohol bencílico, éter bencílico (XIX), tetrafenil-1,4-dioxano XVIII, tetrafenil-1,4-dioxano XVII, dl- α -glicol (XX) y meso- α -glicol (XXI).

De la integración de las señales se determinaron las relaciones de los diferentes diastereoisómeros (Tabla 9).

A fin de conectar los resultados obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos en solución, con aquéllos obtenidos en la serie alifática, se irradiaron diversos alcoholes aromáticos como líquidos puros (bencílico, metil-fenilcarbinol, etil-fenilcarbinol) observándose que el solvente no tenía influencia sobre la relación en que se formaban los distintos productos. Tampoco se observaron variaciones cuando las irradiaciones se efectuaron bajo corriente de N_2 .

Una experiencia realizada empleando una lámpara de Hg de baja presión (Hanau TNK 6/20) y el alcohol bencílico como sustrato dio, luego de ser procesado en la forma habitual, resultados diferentes a los anteriores, los que se indican en la Tabla 19.

El origen fotoquímico de los éteres y los α -glicoles indicados en la Tabla 9 se comprobó manteniendo la solución del alcohol aromático en Cl_2CH_2 en la oscuridad, durante 15 horas, a una temperatura de 60-70°. Los controles habituales (cromatografía gas-líquido y cromatografía en capa delgada) indicaron que tanto los éteres como los α -glico-

les no se formaban en un proceso térmico sino que era necesario la presencia de luz.

Aislamiento y purificación de los productos obtenidos de las irradiaciones de alcoholes aromáticos.

La separación de los componentes de la mezcla de reacción se realizó cromatografiando sobre una columna de sílica gel o de alúmina neutra el residuo obtenido por evaporación del solvente (Cl_2CH_2).

A fin de asegurar la incorporación de todos los productos a la columna de cromatografía, se preparaba previamente una pastilla que se colocaba en la parte superior de la columna.

Tomando como ejemplo el alcohol bencílico, el orden en que eluían las sustancias era el siguiente: de la primera fracción (eluyente, éter de petróleo) se obtenía el 2,3,5,6-tetrafenil-1,4-dioxano XVII, que se recristalizaba de benceno-éter de petróleo.

La segunda fracción eluida con el mismo solvente, dio el dioxano XVIII, que se recristalizó de éter de petróleo. Los 1,4-dioxanos fueron caracterizados por sus constantes físicas (Tabla 10), Tr (c.g.l.) y Rf (Tabla 10), espectros r.m.n. (Tabla 11) y espectros de masas (Fig. 17 y Fig. 18, Capítulo 1).

Los porcentajes de conversión de cada alcohol,

así como los rendimientos de los diversos productos formados se indican en la Tabla 9.

Continuando la elución de la columna anterior con éter de petróleo, se obtenía una tercera fracción, que estaba constituida por éter bencílico (XIX). Los bencil éteres obtenidos fueron caracterizados por sus Tr (c.g.l.) y constantes físicas (Tabla 10), espectros r.m.n. (Tabla 12) y espectros de masas (Tabla 27).

Por evaporación de la cuarta fracción eluida (eluyente, éter de petróleo-benceno) se obtuvo benzaldehído que fue caracterizado por su Rf, Tr (c.g.l.) y espectro i.r.

Eluyendo la columna con mezclas de benceno-etanol (relación benceno/etanol > 1), se obtenía una quinta fracción de la que se recuperaba la materia prima no convertida (alcohol aromático), que era caracterizada por su Rf, Tr(c.g.l.) y espectro i.r.

Continuando la elución de la columna con mezclas de benceno-etanol (relación < 1), se obtenía una sexta fracción, cuyo residuo sólido se recrystalizó de benceno-etanol. Esta sustancia fue identificada como el dl-1,2-difenil-1,2-etanodiol (XX) por sus constantes físicas (Tabla 10), Rf (Tabla 15), Tr (c.g.l.) (Tabla 10), espectros r.m.n. (Tabla 13) y espectros de masas (Tabla 26).

Al aumentar la polaridad de la mezcla eluyente (benceno-etanol), se obtenía una septima fracción que contenía al meso-1,2-difenil-1,2-etanodiol (XXI), caracterizado por sus constantes físicas (Tabla 10), Rf (Tabla 15), Tr(c.g.l.) (Tabla 10), espectros r.m.n. (Tabla 13) y espectros de masas (Tabla 26).

La separación cromatográfica en todos los otros ejemplos estudiados en esta serie, se realizó de manera similar a la anterior, aún cuando variara el número de productos formados.

Irradiación del alcohol 2-metoxi-bencílico en presencia de BH_4Na .

El alcohol 2-metoxi-bencílico (500 mg) disuelto en iso-propanol (50 ml), fue irradiado en presencia de BH_4Na (200 mg), de la manera habitual.

Finalizada la irradiación, la mezcla se diluyó con agua y se destruyó el exceso de BH_4Na con ácido acético. Los componentes orgánicos se extrajeron con benceno, los extractos se lavaron con solución saturada de CO_3HNa , luego con agua y se secaron sobre SO_4Na_2 anhidro.

El residuo obtenido al evaporar el solvente, se cromatografió en columna de sílica gel, separándose e identificándose los componentes de la mezcla de reacción de la forma habitual. Los porcentajes de conversión de la materia prima y los rendimientos de los productos obtenidos se indican en la Tabla 9.

Irradiación de éter bencílico.

El éter bencílico (50 mg) disuelto en Cl_2CH_2 (50 ml), se irradió durante 17 horas con una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M. BH, TQ 150).

El control cromatográfico (cromatografía en capa delgada y cromatografía gas-líquido) de la solución irradiada indicó la presencia de cantidades importantes de materia prima no convertida y de trazas de alcohol bencílico y benzaldehído, no detectándose la formación de 1,4-dioxanos.

Resultados análogos se obtuvieron irradiando el éter bencílico como tal o disuelto en éter de petróleo.

Tratamiento térmico de los α -glicoles aromáticos.

Los 1,2-diaril-1,2-etanodiolos obtenidos por irradiación de los alcoholes aromáticos fueron usados como sustratos en los siguientes estudios de estabilidad térmica.

a) meso-1,2-Difenil-1,2-etanodiol. Este glicol (40 mg) disuelto en alcohol bencílico (10 ml), se mantuvo en la oscuridad, durante 15 horas, a una temperatura de 60-70°.

El control cromatográfico de la mezcla obtenida indicó la formación de los dos 1,4-dioxanos diastereoisómeros (XVII y XVIII), con predominio del isómero XVIII.

La separación y purificación de los componentes de la mezcla de reacción se realizó según la técnica habitual, obteniéndose 8 mg (20 %) de la mezcla de los 1,4-dioxanos. Esta mezcla se caracterizó por su Rf, Tr y espectro r.m.n. (donde también se observó un predominio del isómero XVIII). Además, se recuperaron 32 mg de la materia prima no convertida (meso- α -glicol) que fue caracterizada por su Rf, p.f. y espectro r.m.n.

b) dl-1,2-Difenil-1,2-etanodiol. Al someter este α -glicol a un tratamiento térmico análogo al anterior, se observó, por cromatografía gas-líquido, la formación de trazas del tetrafenil-1,4-dioxano XVII, recuperándose casi toda la materia prima (dl- α -glicol) sin convertir, la que fue caracterizada en la forma habitual.

c) Mezcla de dl- y meso-1,2-difenil-1,2-etanodiolos. La mezcla formada por 20 mg de cada isómero fue disuelta en alcohol bencílico (10 ml) y se mantuvo en la oscuridad durante 15 horas a una temperatura de 60-70°.

El control cromatográfico indicó la formación de los dioxanos XVII y XVIII, con bajo rendimiento.

La separación cromatográfica habitual dio 4 mg de la mezcla (10 %) de los dioxanos y 34 mg de los glicoles utilizados como materia prima. El espectro r.m.n. de la fracción correspondiente a materia prima no convertida, indicó que ambos isómeros se habían transformado en la misma proporción.

d) meso-1,2-Di(2-clorofenil)-1,2-etanodiol. Aplicando a este glicol la técnica descrita en la parte a), se observó la formación de los dos 2,3,5,6-tetra(2-clorofenil)-1,4-dioxanos isómeros en pequeña proporción.

Cuando los restantes 1,2-diaril-1,2-etanodiolos obtenidos en este trabajo, fueron sometidos a un tratamiento térmico análogo al descrito, se recuperó la materia prima inalterada, sin observarse la formación de dioxanos.

Tratamiento fotoquímico de los α -glicoles aromáticos.

Todos los α -glicoles aromáticos obtenidos en el presente trabajo fueron sometidos a pruebas de estabilidad frente a la luz.

a) meso-1,2-Difenil-1,2-etanodiol. El α -glicol (40 mg) fue irradiado en solución de Cl_2CH_2 (10 ml) con una lámpara de Hg de alta presión, de la manera habitual.

El progreso de la reacción, seguido por cromatografía gas-líquido, indicó a las tres horas la formación del dioxano XVII. Finalizada la irradiación (17 horas), se observó la presencia de los dioxanos XVII y XVIII, con predominio del primero.

El residuo obtenido, luego de evaporar el Cl_2CH_2 , fue cromatografiado en la forma corriente. Así, se obtuvieron 3 mg (7,5 %) de la mezcla de dioxanos, caracterizados por sus R_f , T_r (c.g.l.) y espectros r.m.n., y se recuperaron 36 mg de materia prima (meso- α -glicol) caracterizada por p.f. y espectro r.m.n.

b) dl-1,2-Difenil-1,2-etanodiol. Este α -glicol fue irradiado según la técnica descrita para el isómero meso.

A las tres horas de iniciada la reacción se observó por cromatografía gas-líquido la formación de trazas del dioxano XVII, siendo éste el único producto detectado, una vez completada la irradiación (17 horas).

La separación, purificación y caracterización de los componentes de la mezcla de reacción se efectuó como

en el caso anterior, obteniéndose 3 mg del dioxano XVII y 36 mg del dl- α -glicol usado como materia prima.

El comportamiento fotoquímico de los restantes 1,2-diaril-1,2-etanodiolos obtenidos en este trabajo, dio como resultado la formación de trazas del alcohol aromático y del compuesto carbonílico correspondiente, no observándose en cambio ni la interconversión de los isómeros (meso a dl o viceversa), ni la formación de 2,3,5,6-tetra-aril-1,4-dioxanos.

Irradiación de compuestos carbonílicos aromáticos.

Los aldehídos (o cetonas) aromáticos fueron irradiados según la técnica descripta por Stocker y col.²¹ con algunas variantes, según se describe a continuación.

Los compuestos carbonílicos (5 gr) se irradiaron en solución de iso-propanol (50 ml), acidificada con 5 gotas de ácido acético glacial. Esta solución estaba contenida en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml), al que se adosaba un refrigerante y un agitador magnético. La fuente luminosa empleada fue una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M. BH, TQ 150), ubicada a 10 cm del erlenmeyer. Se burbujeó N₂ en la solución durante media hora antes de iniciarse la irradiación y esta corriente gaseosa se mantuvo durante la misma.

El progreso de la reacción fue seguido en la forma habitual por cromatografía gas-líquido y cromatografía en capa delgada.

El tiempo de irradiación fue de 18 horas, alcanzando el sistema una temperatura de 60-70°.

Finalizada la irradiación, se evaporó el solvente y el residuo se disolvió en benceno. El extracto bencénico se lavó con solución saturada de CO₃HNa y luego con agua. Cuando el sustrato empleado era un aldehído, de la solución acuosa alcalina se separó por acidificación, el ácido aromático correspondiente que fue caracterizado por su p.f., Rf, Tr (c.g.l.) y espectro i.r.

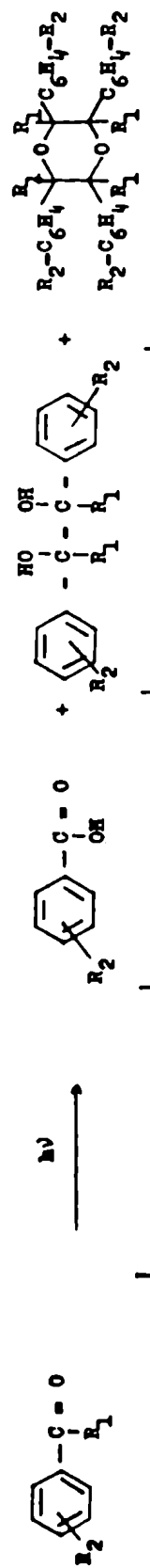
El extracto bencénico, una vez concentrado, se

cromatografió sobre una columna de sílica gel o de alúmina neutra, en forma similar a la descrita en la página 215.

Los productos obtenidos se indican en la Tabla 34 y fueron identificados con aquéllos provenientes de la irradiación de los alcoholes aromáticos, mediante sus constantes físicas y propiedades espectroscópicas (Capítulo 1).

Tabla 34 - Rendimiento de los productos obtenidos^a por irradiación de compuestos carbonílicos aromáticos.

R_1	R_2	conversión %	%	(dl + meso) % ^b	%
H	H	26	71	4	14 ^c
H	2-Cl	12	1	73	-
H	2-CH ₃	10	1	45	-
H	4-CH ₃	10	1	48	-
CH ₃	H	20	-	78 ^d	-
C ₆ H ₅	H	100	-	98 ^e	-



a- Los rendimientos están calculados en base a la materia prima convertida.
 b- Los valores de la relación dl/meso se indican en la Tabla 23, Capítulo 4.
 c- Stocker y col. (ref. 21) no informan acerca de la obtención de 1,4-dioxanos durante la irradiación del benzaldehído.
 d- Este resultado se obtuvo haciendo la irradiación en medio neutro, ya que pudimos comprobar que en medio ácido el 2,3-difenil-2,3-butanodiol que se formaba sufría un reordenamiento térmico a la 3,3-difenil-2-butanona.
 e- Cristales incoloros de etanol, p.f. 166-168° (lit. p.f. 169°).

Ensayos realizados empleando hidroperóxidos.

Preparación de alquil hidroperóxidos. Los hidroperóxidos utilizados en estas experiencias fueron sintetizados según técnicas descriptas en la literatura²³⁻²⁶.

a) Difenilmetil hidroperóxido: cristales incoloros de éter de petróleo-benceno, p.f. 49-50° (lit. 50-52°²³, 51°²⁴). Su espectro infrarrojo presentaba la banda característica a 800-840 cm^{-1} , debida a la unión O-O, coincidiendo con el descrito en la literatura²⁵.

b) n-Butil hidroperóxido: líquido incoloro denso, p.eb. 160° (23mm) (lit.²⁶ 40-42° (8 mm) y 164° (25 mm)). Su espectro infrarrojo resultó idéntico al presentado en la referencia 25.

Síntesis del n-butilperóxido. Fue preparado según la técnica descripta por Welch y col.²⁷. Líquido denso de olor picante, p.eb. 80° (25 mm) (lit.²⁷ 61° (20 mm)). Su espectro i.r. presenta la banda característica a 820 cm^{-1} .

A - Tratamiento térmico de los hidroperóxidos.

a) El difenilmetil hidroperóxido (100 mg) disuelto en Cl_2CH_2 (10 ml), se mantuvo en la oscuridad durante 18 horas a una temperatura comprendida entre 60 y 70°.

El control cromatográfico (c.g.l.) de la mezcla de reacción, indicó la presencia de benzofenona, difenilcarbinol, fenol, benzaldehído^x y trazas de ácido benzoico.

x - Hock y col. (ref. 24), describen al fenol y al benzaldehído como los únicos productos formados en la descomposición térmica de este hidroperóxido.

El residuo obtenido luego de evaporar el solvente, fue cromatografiado sobre una columna de sílica gel, obteniéndose en las sucesivas fracciones los productos ya indicados, que fueron caracterizados por sus p.f., Rf, Tr (c.g.l.) y espectros i.r. Los rendimientos se indican en la Tabla 17.

b) n-Butil hidroperóxido. Sometiendo este hidroperóxido a un tratamiento térmico similar al anterior, se obtuvo n-butiraldehído y n-butanol, productos que fueron caracterizados en la forma habitual.

B - Tratamiento fotoquímico de los hidroperóxidos.

a) El difenilmetil hidroperóxido (100 mg) disuelto en Cl_2CH_2 (10 ml), fue irradiado con una lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quarzlampen, G.M. BH, TQ 150) según la técnica descrita para la irradiación de alcoholes aromáticos.

El control cromatográfico de la solución obtenida indicó la presencia de benzofenona y difenilcarbinol, en cantidades casi equivalentes.

La mezcla fue separada por cromatografía en columna (adsorbente: sílica gel; eluyente: mezclas de benceno-etanol), obteniéndose benzofenona (58 %) y difenilcarbinol (42 %), sustancias que fueron caracterizadas por sus p.f., Rf, Tr (c.g.l.) y espectros i.r.

b) El n-butil hidroperóxido fue irradiado en forma similar a la anterior, dando una mezcla de reacción compleja, de la

que solamente se pudo caracterizar, por cromatografía gas-líquido, el ácido n-butanoico.

C - Tratamiento térmico de mezclas de hidroperóxidos y alcoholes.

a) n-Butil hidroperóxido y n-butanol. La mezcla del hidroperóxido (10 mg) y el alcohol (100 mg) disuelta en Cl_2CH_2 (10 ml), se mantuvo en la oscuridad durante 18 horas, a una temperatura de 60-70°.

El control cromatográfico indicó la presencia de n-butiraldehído, que una vez aislado mediante la técnica habitual, fue caracterizado por su Rf, Tr (c.g.l.) y espectro i.r.

Cuando la mezcla estaba constituida por 65 mg de n-butil hidroperóxido y 100 mg de n-butanol, se obtuvieron resultados similares a los anteriores (Tabla 18).

Empleando una mayor concentración del hidroperóxido (hidroperóxido 91 mg, alcohol 100 mg) se obtuvo, además del n-butiraldehído, el n-butilperóxido que fue caracterizado por su Rf y Tr (c.g.l.) al compararlo con el testigo preparado por nosotros (ver pág. 226).

b) n-Butil hidroperóxido y alcohol bencílico. La mezcla constituida por el n-butil hidroperóxido (65 mg) y el alcohol bencílico (100 mg), disuelta en Cl_2CH_2 (10 ml), fue sometida a un tratamiento térmico similar al indicado en a).

El control cromatográfico de la mezcla de reacción indicó la presencia de alcohol n-butílico, n-butiraldehído

do y n-butil-bencilperóxido. Estos productos fueron separados de la manera habitual, caracterizándose al alcohol y al aldehído por sus Rf, Tr (c.g.l.) y espectros i.r.

El n-butil-bencilperóxido, una vez purificado, fue sometido a una hidrólisis ácida, según la técnica de Abraham y col.²⁸, caracterizándolo por la formación de benzaldehído y butiraldehído.

c) n-Butil hidroperóxido y difenilcarbinol. La mezcla formada por n-butil hidroperóxido (10 mg) y difenilcarbinol (100 mg) disuelta en Cl_2CH_2 (10 ml), fue sometida al tratamiento térmico habitual.

Luego de la separación cromatográfica se obtuvieron n-butanol (30 %) y n-butiraldehído (70 %), sustancias que fueron caracterizadas de la manera corriente.

Cuando la mezcla estaba constituida por 65 mg del hidroperóxido y 100 mg del alcohol, se obtuvo además del alcohol (28 %) y del aldehído (66 %) el 1,1,2,2-tetrafenilmetil éter (3 %), que fue caracterizado por su p.f., Rf y Tr (c.g.l.).

d) Difenilmetil hidroperóxido y difenilcarbinol. Por tratamiento térmico de la mezcla de difenilmetil hidroperóxido (10 mg) y difenilcarbinol (100 mg) se obtuvo, luego de la evaporación del solvente, el 1,1,2,2-tetrafenilmetil éter, que luego de recristalizado dio p.f. 109-110° (lit.²⁹) y un espectro infrarrojo idéntico al de un testigo preparado por nosotros.

Cuando en la mezcla se incrementaba la concen-

tracción del hidroperóxido (65 mg), se obtenía además del éter mencionado el correspondiente compuesto carbonílico (benzofenona).

e) Difenilmetil hidroperóxido y alcohol bencílico. Al estudiar el comportamiento térmico de mezclas constituidas por 100 mg del alcohol bencílico y cantidades variables del hidroperóxido (10 mg ó 65 mg), se observó la formación de benzofenona (52 %), difenilcarbinol (23-24 %), fenol (15-18 %) y benzaldehído (9-6 %).

f) Difenilmetil hidroperóxido y alcohol n-butílico. Del tratamiento térmico de las mezclas constituidas por alcohol n-butílico (100 mg) y el difenilmetil hidroperóxido (10 mg ó 65 mg) se obtuvieron, luego de la separación cromatográfica, los mismos productos que se indican en la parte e).

Los resultados completos de estas experiencias se indican en la Tabla 18.

Referencias bibliográficas.

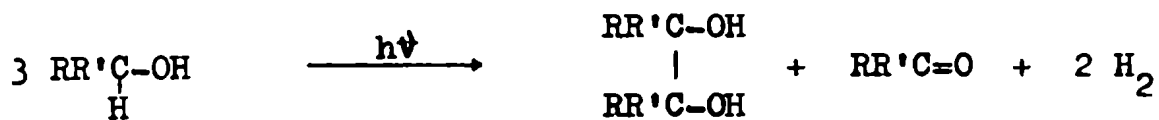
- 1 - L.F. Fieser y M.Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", J. Wiley and Sons, Inc. (1967).
- 2 - Shank-Cond, J. Am. Chem. Soc., 52, 4973 (1939).
- 3 - R.A. Barnes y L. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 71, 2646 (1949).
- 4 - J. Nystrom, J. Am. Chem. Soc., 69, 2548 (1947).
- 5 - W. Staedel, Chem. Ber., 27, 2110 (1894).
- 6 - V. Grignard, G. Dupont y R. Loquin, "Traité de Chimie Organique", Masson et Cie, Editeurs, Paris, VI, (1936).
- 7 - A. Orekhoff y M. Tiffeneau, Bull. Soc. Chim., 37, 1410 (1925).
- 8 - K. Auwers, Justus Liebigs Ann. Chem., 182, 262 (1876).
- 9 - Ramart-Lucas y M.F. Salmon-Legagneur, Bull. Soc. Chim., 45, 718 (1929).
- 10 - J.H. Stocker, J. Am. Chem. Soc., 82, 3913 (1960).
- 11 - ref. 6, página 183.
- 12 - J.C. Irvine y A.M. Moodie, J. Chem. Soc., 536 (1907).
- 13 - F. Botlari y B. Macchia, Gazz. Chim. ital., 92, 165 (1962).
- 14 - W. Tadros y L. Ekladius, J. Chem. Ed., 2531 (1954).
- 15 - H.D. Law, J. Chem. Soc., 1512 (1906).
- 16 - N.D. Cheronis y J.B. Entrinkin, "Identification of Organic Compounds", W. Int. Ed., (1963), pág. 252.
- 17 - A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longman (1974)
- 18 - N.A. Lange, "Handbook of Chemistry", H. Publishers Inc., V Ed., (1934).
- 19 - ref. 16, página 252.
- 20 - Ch.D. Hodgman, "Handbook of Chemistry and Physics", Chem. Rubber Publishing Co., (1958)
- 21 - J.H. Stocker y D.H. Kern, J. Org. Chem., 31, 3755 (1966).

- 22 - A.Linnemann, Justus Liebigs Ann. Chem., 133, 26 (1865).
- 23 - A.G. Davies, R.V. Foster y A.M. White, J. Chem. Soc., 1541 (1953).
- 24 - H. Hock y S. Lang, Chem. Ber., 47, 257 (1944).
- 25 - H. Giguère, J. Chem. Phys., 18, 88 (1950).
- 26 - H.R. Williams y H.S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 76, 2984 (1954).
- 27 - F. Welch, H.R. Williams y H.S. Mosher, J. Am. Chem.Soc., 77, 551 (1955).
- 28 - M.H. Abraham y A.G. Davies, J. Chem. Soc., 429 (1959).
- 29 - V. Lerch y J.G. Moffatt, J. Org. Chem., 36, 3861 (1971).

R E S U M E N

En esta tesis se describe el comportamiento fotoquímico de alcoholes de distinta naturaleza.

La primera serie estudiada estaba constituida por alcoholes alifáticos de los cuales se obtuvo, por irradiación con luz ultravioleta, α -glicoles acompañados por pequeñas cantidades de los correspondientes compuestos carbonílicos.



Esta reacción que resultó ser bastante general fue aplicada a un número discreto de alcoholes alifáticos.

Dado que para formar un α -glicol deben unirse dos hidroxil-alquil-radicales ($\text{RR}'\text{C}-\text{OH}$), se pueden generar dos centros asimétricos y obtenerse dos α -glicoles diastereo-

isómeros.

Esto fue efectivamente observado y en la mayoría de los casos dichos isómeros fueron separados mediante una destilación cuidadosa.

A fin de establecer las configuraciones de los α -glicoles isómeros hemos correlacionado los datos de r.m.n. (resonancia magnética nuclear protónica) de los mismos basándonos para ello en los valores de los protones metínicos, que junto con la información obtenida del resto de las señales nos resultaba muy útil para esa finalidad.

En el Capítulo 2 se trata esta aplicación con detalle, donde como puede verse se obtuvo una información adicional acerca de la o las conformaciones presentes en cada isómero.

Los resultados obtenidos mediante la espectroscopía r.m.n. se complementan muy bien con los datos de la cromatografía gas-líquido de las mismas sustancias.

En la mayor parte de los ejemplos se observó un predominio del meso- α -glicol sobre su isómero dl, mientras que en uno se formó exclusivamente el primero.

Teniendo en cuenta que la formación de α -glicoles transcurre mediante un mecanismo radical (Capítulo 3), el resultado anterior puede explicarse considerando que, los alcoholes forman puentes de hidrógeno entre sí originando radicales solvatados. Es precisamente el volumen del grupo hidroxilo solvatado el que determina las formas de aproximación que originan a los distintos isómeros. Como se describe en el Capítulo 4, esto puede explicar muy bien la formación preferencial del isómero meso.

Esta misma teoría nos da una explicación razonable de las variaciones obtenidas en la relación dl/meso a lo largo de la serie de alcoholes estudiados. También muestra una buena vinculación con aquellos datos obtenidos del espectro r.m.n. acerca de la conformación de los glicoles.

Los otros productos obtenidos de estas reacciones (compuestos carbonílicos) provienen de los radicales alcóxidos ($RR'CH-O\cdot$), cuya participación quedó demostrada en nuestras experiencias con n-butil hidroperóxido (Capítulo 3).

En otra serie de ejemplos hemos irradiado mezclas de dos alcoholes alifáticos.

Considerando el carácter radical de la reacción se pueden obtener tres glicoles diferentes, dos simétricos provenientes de cada uno de los alcoholes y un ψ -glicol mixto derivado de la mezcla de ambos.

La obtención simultánea de los glicoles mixtos y simétricos nos permitió estudiar el aspecto cuantitativo de esta reacción (cromatografía gas-líquido). Así, variando la proporción de los alcoholes en la mezcla a irradiar se modificaba la relación de los ψ -glicoles.

En los casos en que se formaban mezclas de glicoles mixtos diastereoisómeros, observamos que seguía siendo válido el modo de unión de los radicales solvatados que nosotros hemos propuesto para los glicoles simétricos. También, por espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica se podía establecer la configuración y/o conformación de estas sustancias.

El carácter mixto de estos ψ -glicoles se confirmó por espectroscopía de masas ya que el espectro del pro-

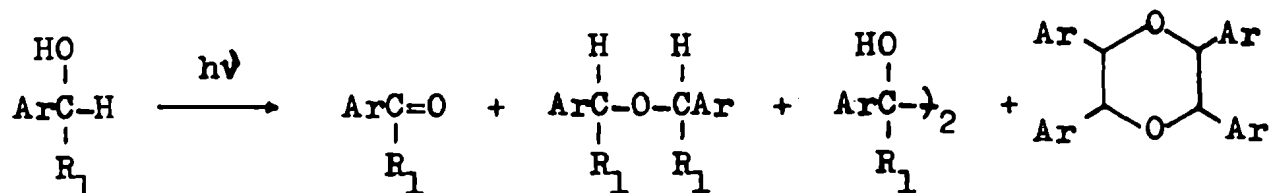
ducto mixto era la suma de los fragmentos presentes en los espectros de los correspondientes glicoles simétricos (Capítulo 1, Fig. 12).

Por irradiación del ciclohexanol, único alcohol alicíclico estudiado, se obtuvo ácido caproico, su éster de ciclohexilo y pequeñas cantidades de ciclohexanona, en lugar del correspondiente α -glicol.

Este comportamiento, aparentemente muy distinto del observado en la serie alifática, responde en realidad a un mecanismo análogo al que genera los α -glicoles. Como se indica en el Capítulo 3, en el ciclohexanol se produce la ruptura alfa de la unión C-C en lugar de la ruptura alfa de la unión C-H, que en la serie alifática lleva a la formación de los glicoles.

Los resultados obtenidos para el ciclohexanol (Capítulo 3) muestran que existe una buena correlación entre su comportamiento fotoquímico y su fragmentación en el espectrómetro de masas.

Al irradiar los alcoholes aromáticos se observó un comportamiento más complejo, pues además de los α -glicoles y compuestos carbonílicos se obtuvieron éteres de tipo bencílico y en algunos casos 2,3,5,6-tetra-aril-1,4-dioxanos.



Los α -glicoles, que eran los productos principales en la serie alifática pasaron a ser productos secundarios, ya sea porque no se formaban o porque una vez formados se transformaron en dioxanos.

También en esta serie se observó un marcado predominio del α -glicol meso sobre el dl.

A fin de comparar la formación fotoquímica de α -glicoles a partir de alcoholes, con la fotodimerización reductiva de compuestos carbonílicos, hemos irradiado aldehídos y cetonas determinando cuantitativamente el valor de la relación de los glicoles dl/meso. En este caso se observó que ambos diastereoisómeros se formaban en proporciones parecidas (Capítulo 4).

Tales resultados nos permiten afirmar que la estereoquímica de formación de glicoles aromáticos es diferente según la reacción fotoquímica que los origina, la cual está vinculada a la solvatación o no del hidroxil-aril-metil radical (ArHC-OH).

En el caso de los alcoholes bencílico y 2-cloro-bencílico obtuvimos como productos principales de la reacción dos 2,3,5,6-tetra-aril-1,4-dioxanos, en cada caso. Estas sustancias se generaban, como nosotros lo demostramos (Capítulo 1), por una deshidratación térmica del correspondiente meso-glicol.

Cada dioxano diastereoisómero, cuya estructura se confirmó por espectrometría de masas, resultó ser mezcla de dos conformeros, los cuales se ponían de manifiesto en los correspondientes espectros de resonancia magnética nuclear protónica.

En el Capítulo 1 se correlacionó el mecanismo de formación de dioxanos con los equilibrios conformacionales presentes en las mismas sustancias (Esquemas 3 y 4).

La formación de éteres bencílicos por irradiación de alcoholes aromáticos fue un resultado inesperado ya que compuestos análogos no se habían obtenido al irradiar alcoholes alifáticos.

Este tipo de sustancia, que en el alcohol bencílico se forma con baja eficiencia, pasa a ser en otros alcoholes aromáticos el producto principal.

Una vez descartada experimentalmente la posibilidad que los éteres se formaran por una simple deshidratación térmica de los alcoholes, nos abocamos al estudio del mecanismo de formación de los mismos.

Con tal finalidad empleamos alquil-hidroperóxidos ya que estas sustancias son usadas como fuente de radicales alcóxidos, que serían los responsables de la formación de los éteres.

Del conjunto de resultados obtenidos al estudiar la estabilidad térmica y fotoquímica de los hidroperóxidos en distintos medios, pudimos concluir que los radicales alcóxidos reaccionan con moléculas del alcohol e inician un mecanismo en cadena que conduce a la formación de los éteres.





INDICE DE TABLAS

TABLA N°		Página
1	8
2	9
3	10
4	21
5	28
6	29
7	30
8	35
9	39
10	40
11	41
12	42
13	43
14	70
15	76
16	107
17	110
18	111
19	116
20	150
21	159
22	168
23	169
24	177
25	181
26	183
27	187
28	193
29	194
30	200
31	201
32	202
33	203
34	225

I N D I C E

<u>INTRODUCCION</u>	1
-------------------------------	---

CAPITULO 1

REACCIONES FOTOQUIMICAS DE ALCOHOLES

Irradiación de alcoholes alifáticos puros	2
Irradiación de ciclohexanol	22
Irradiación de mezclas de alcoholes alifáticos	23
Irradiación de alcoholes aromáticos	36
Origen y estructura de los 1,4-dioxanos obtenidos por irradiación de alcoholes aromáticos	46
Referencias bibliográficas	63

CAPITULO 2

REVISION DE METODOS APLICADOS A LA DETERMINACION DE LA CONFIGURACION DE α -GLICOLES

Introducción	66
Reacción de α -glicoles con IO_4H	67
Espectros de resonancia magnética nuclear de α -glicoles	71
Cromatografía gas-líquido de α -glicoles	93
Referencias bibliográficas	94

CAPITULO 3

MECANISMOS DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS ESTUDIADAS

Espectros de absorción ultravioleta de alcoholes	95
Introducción al mecanismo de las reacciones fotoquímicas estudiadas en el presente trabajo	99
Formación de radicales por acción de la luz sobre los alcoholes:	
a) radicales de tipo I y II	104

b) radicales de tipo III	117
Productos que se obtienen a partir de los radicales anteriores:	
a) α -glicoles	119
b) éteres	122
c) productos carbonílicos	128
Esquema general de reacción para los alcoholes alifáticos y aromáticos	135
Discusión de los resultados obtenidos en este trabajo .	136
Alcoholes alifáticos	136
Ciclohexanol	137
Alcoholes aromáticos	142
Referencias bibliográficas	145

CAPITULO 4

ESTEREOQUÍMICA DE LA FORMACION DE α -GLICOLES

Estereoquímica de la formación de α -glicoles obtenidos por irradiación de alcoholes	148
Comparación con la estereoquímica de la fotorreducción de compuestos carbonílicos	165
Referencias bibliográficas	173

CAPITULO 5

ESPECTROS DE MASAS DE α -GLICOLES Y ETERES BENCÍLICOS

Introducción	174
α -Glicoles alifáticos simétricos	175
α -Glicoles alifáticos mixtos	179
α -Glicoles aromáticos	180
Eteres bencílicos	185
Referencias bibliográficas	190

CAPITULO 6

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados	191
Obtención de materias primas empleadas en las irradiaciones y de sustancias preparadas como testigos.	
Alcoholes	195
α -Glicoles	196
Compuestos carbonílicos	197
Eteres	197
Acidos	198
Esteres	198
Hidroperóxidos y peróxidos	198
<u>bis</u> -Feniluretanos	199
Irradiación de alcoholes alifáticos	205
Aislamiento y purificación de los productos obtenidos de las irradiaciones de alcoholes alifáticos	206
Irradiación del ciclohexanol	210
Irradiación de alcoholes aromáticos	213
Aislamiento y purificación de los productos obtenidos de las irradiaciones de alcoholes aromáticos	215
Irradiación del alcohol 2-metoxi-bencílico en presencia de BH_4Na	217
Irradiación de éter bencílico	217
Tratamiento térmico de los α -glicoles aromáticos	219
Tratamiento fotoquímico de los α -glicoles aromáticos	221
Irradiación de compuestos carbonílicos aromáticos	223
Ensayos realizados empleando hidroperóxidos.	
Preparación de alquil hidroperóxidos	226
Síntesis de <u>n</u> -butilperóxido	226

Tratamiento térmico de los hidroperóxidos	226
Tratamiento fotoquímico de los hidroperóxidos	227
Tratamiento térmico de mezclas de hidroperóxidos y alcoholes	228
Referencias bibliográficas	231
<u>RESUMEN</u>	233
<u>INDICE DE TABLAS</u>	239