

UNIVERSIDAD NACIONAL ANTONIO DE MEXICO.

ESCUELA DE GRADUADOS.

HIDROGENACION CATALITICA DE LA

1,2-benzotraquinona-9,10.

ALGUNOS DERIVADOS DE LA

2-hidroxi naftoquinona 1,4

TESIS que presenta  
JESUS ROMO ARBERIA  
para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(ESPECIALIZADO EN QUIMICA)

## I N D I C E

-ooc-

	Página
Hidrogenación catalítica de la 1,2-benzan- traquinona-9,10	1
Parte experimental	16
Algunos derivados de la 2-hidroxi naftoqui nota 1,4	28
Parte experimental	34
Notas	38
Bibliografía	39

HIDROGENACION CATALITICA

DE LA

1, 2-BENZANTRAQUINONA-9, 10.

En el Instituto de Químicas de la Universidad Nacional se ha estado investigando el mecanismo de hidrogenación catalítica a alta presión de diversos compuestos, utilizando como catalizadores níquel Raney (1) e óxido de cobre (2).

El níquel Raney, como catalizador usual de hidrogenación, generalmente hidrogena sólo a las dobles entre átomos de carbono y reduce los grupos carbonílicos a alcoholes. En general no produce hidrogenólisis del átomo de oxígeno.

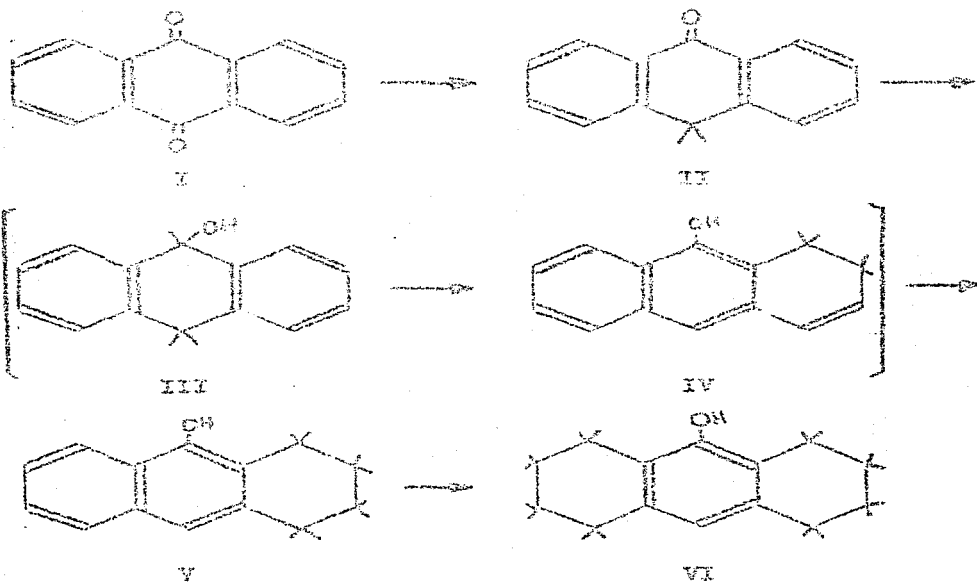
El óxido de cobre es una mezcla compleja de óxidos de cobre y de selenio con sales de bario. En igual forma que otros óxidos metálicos, no es capaz de hidrogenar los dobles enlaces en los núcleos benzénicos, pero hidrogena los compuestos carbonílicos a alcoholes e inclusive produce en muchos casos la hidrogenólisis del átomo de oxígeno, formando radicales metilo, si el grupo carbonilo es alcohólico y radicales metileno si es cetónico.

Cuando se usan catalizadores constituidos por mezclas de metales y sus óxidos, se encuentra que los hidrogenaciones se acentúan a los dos mecanismos antes indicados.

La acción de estos catalizadores mixtos se puede comprobar analizando los productos de hidrogenación de la antraquinona obtenidos por Von Traun (3).

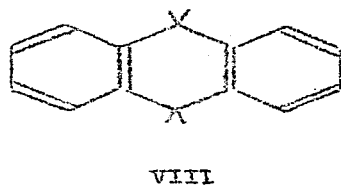
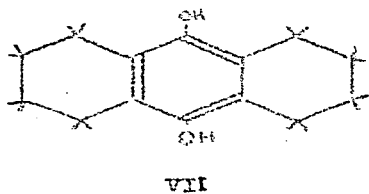
Este autor utilizaba como catalizadores carbonatos de níquel, cobalto o cobre; en un principio se pueden considerar como óxidos metálicos, pero durante el proceso de hidrogenación se reducen parcialmente a los respectivos metales.

Por hidrogenación parcial de la antraquinona (I) Von Traun obtuvo en primer término antrona (II) por hidrogenólisis de uno de los átomos de oxígeno de la antraquinona (reacción de óxido metálico). Por hidrogenación más avanzada obtuvo el tetrahidroantronaol (V) primero por el 9,10-dihidroantronaol-9 (III) y después por el 1,2-dihidroantronaol-9 (IV) de acuerdo con el mecanismo propuesto por Von Traun. El producto de hidrogenación final fue el octahidroantronaol-9 (VI). (V y VI) son productos de la acción de los catalizadores metálicos.

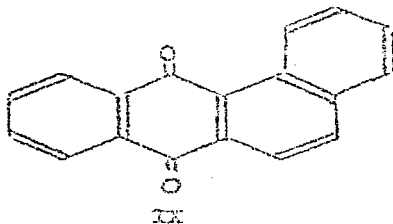


En cambio, utilizando níquel Raney para la hidrogenación de antraquinona, A. Sandoval (4) obtuvo octahidroantrahidroquinona (VII).

Utilizando cromito de cobre el mismo autor obtuvo exclusivamente 9,10-dihidro antraceno (VIII).

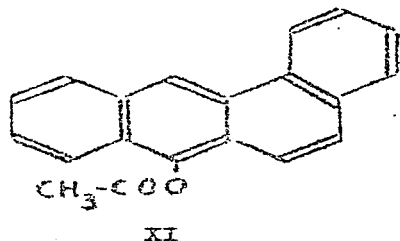
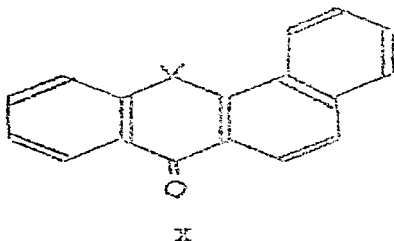


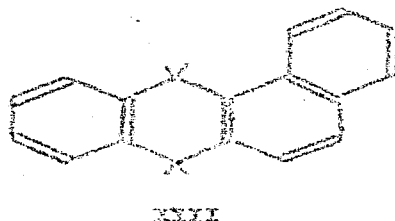
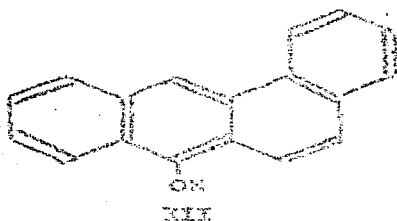
Continuando estas investigaciones pareció interesante estudiar la diferencia que existe en el mecanismo de hidrogenación de la 1,2-benzantraquinona-9,10 (IX), utilizando níquel Raney y cromito de cobre como catalizadores.



La materia prima (IX) para este trabajo se preparó a partir de naftalina y anhídrido itálico que en una reacción de Friedel y Crafts formaron el ácido  $\alpha$ -naftoil orto benzoico, del cual por ciclación con ácido sulfúrico se obtuvo la 1,2-benzantraquinona. Se encontró que el mejor método de purificación del producto bruto era por cristalización de tricloro etileno en vez de ácido acético como se recomienda en el Beilstein (5).

Cuando se hidrogena la 1,2-benzantraquinona con cromito de cobre, primero se obtiene 1,2-benzantrona-10 (X), que se aisló en forma de acetato de benzantranilo (XI). Hidrolizando el acetato de benzantranilo con bromuro de metil magnesio, se obtuvo el 1,2-benzantranol-10 (XII) en forma de agujas de color amarillo dorado.



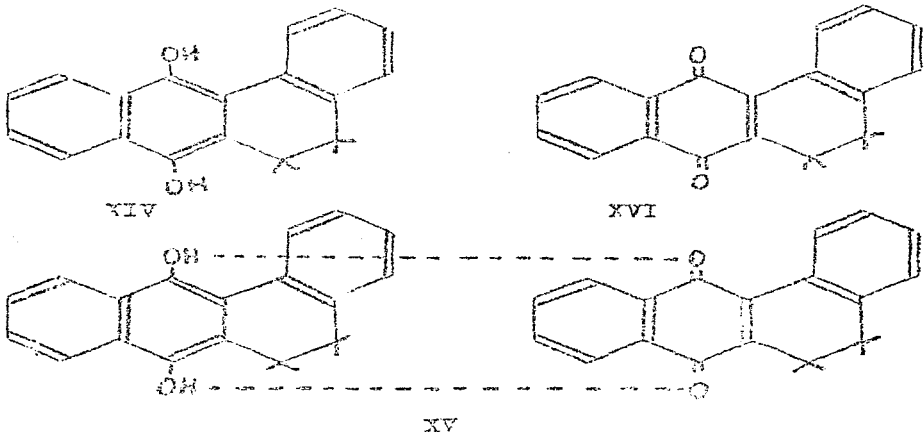


El antraceno XII, se disuelve en disolventes acuosos tomando de la solución color amarillo intenso con fluorescencia - verde. -

Cuando la hidrogenación con cromita de cobre se prolonga, se obtiene 9,10-dihidro-1,2-benzantraceno (XIII), - que cristaliza de alcohol en grandes placas blancas. Si - este producto se disuelve en ácido nítrico y se oxida con ácido crómico, se obtiene nuevamente la 1,2-benzantraquinona-9,10 (IV), con lo cual puede comprobarse su estructura.

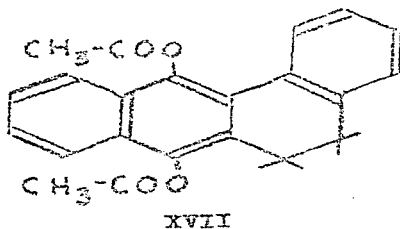
Cuando se usa níquel Raney como catalizador, hidrogenando parcialmente la 1,2-benzantraquinona-9,10, primero - se absorben dos moléculas de hidrógeno. Se obtiene una solución incolora; que al ponerse en contacto con el aire, - adquiere primero color amarillo y finalmente rojo. Cuando se concentra esta solución, se separan cristales negros - con brillo metálico. Oxidando estos cristales con ácido - crómico, se obtiene una quinona amarilla, que cristaliza - de alcohol en agujas.

De las dos moléculas de hidrógeno que se absorbieron durante la hidrogenación, una se utilizó en liberar la hidrogenona. La otra molécula probablemente saturó la doble ligadura en las posiciones 3,4, originando una fenil - nafto hidrogenona, la 3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-9,10 (XIV), que no fue aislada debido a que se oxida rápidamente al aire para formar los cristales negros de una quinhidrona, cuya estructura probable es XV. Esta quinhidrona por oxidación prolongada con aire o mejor con ácido crómico, produce la 3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-9,10 (XVI).



Se trató de aislar la hidroquinona XIV reduciendo la quinona XVI con hidrosulfito de sodio en alcohol. La solución se decoloró, pero al intentar la cristalización, la solución alcohólica fué tomando coloración rojo intensa y se separaron los cristales negros de la quinidrona.

Tanto la quinidrona XV como la quinona XVI por acetilación reductora forman el mismo producto, obteniéndose un diacetato que cristaliza de alcohol en pequeñas agujas blancas. A este acetato le corresponderá la fórmula de diacetato de 7,4-dihidro-1,2-benzantrahidroquinone-9,10, (XVII).

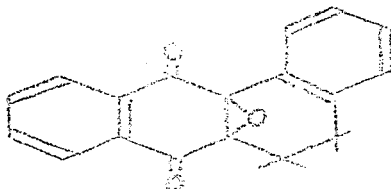




Es bien sabido que las naftoquinonas, a diferencia de las artraquinonas, reaccionan con peróxido de hidrógeno en medio alcalino para formar óxido de etileno. Estos compuestos tratados con agentes reductores (hidrosulfito de sodio, zinc en ácido, etc.), pierden el oxígeno, reduciéndose a las hidroquinonas respectivas (6).

Si la segunda molécula de hidrógeno absorbida durante la hidrogenación efectivamente saturó la doble ligadura en 3,4., la quinona obtenida es una naftoquinona sustituida, en vez de una ortoquinona como era originalmente; por lo tanto debería dar un óxido de etileno.

Disolviendo la quinona en alcohol y tratándola con peróxido de hidrógeno y carbonato de sodio, se obtuvo una sustancia que cristaliza de alcohol en agujas de color amarillo pálido y que dió un análisis correspondiente a un óxido de etileno que debe tener la fórmula XVIII.

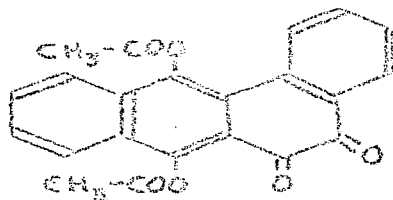


XVIII

Por acetilación reductora de este óxido de etileno, se obtiene el diacetato de la hidroquinona (XVII).

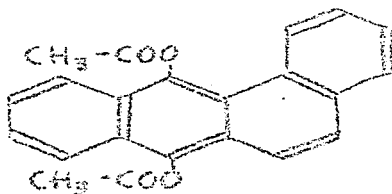
Para comprobar la saturación de la doble ligadura en las posiciones 3,4., se verificó la oxidación del diacetato (XVII) con ácido crómico, obteniéndose una ortoquinona XIV.

La facilidad que presente la oxidación del diacetato y el buen rendimiento obtenido de la ortoquinona, apoyan la estructura de la quinona (XVI), pues un diacetato con una doble ligadura en 3,4 sería mucho más difícil de oxidar a ortoquinona.

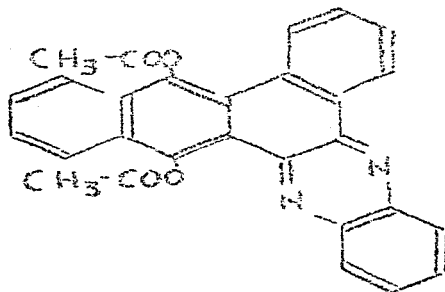


XIX

Como comprobación, se trató de oxidar el diacetato de la 1,2-benzotriquinona-9,10 (XV), que posee una doble ligadura en 3,4. Como era de esperarse, no se obtuvo una ortocinona. Durante la oxidación se produjo la hidrólisis de los grupos acetilo, seguida por una oxidación en las posiciones 9,10, obteniéndose 1,2-benzotriquinona-9,10.



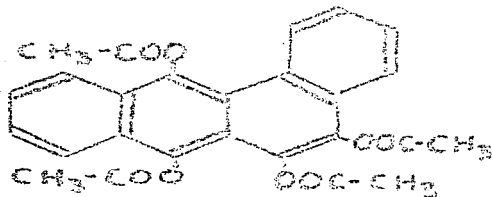
XX



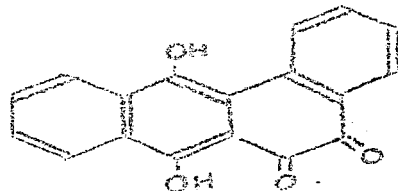
XXI

Como prueba de que la quinona XIV era una ortoquinona, se la hizo reaccionar con orto fenileno diamina, obteniéndose la faserina XVI, con lo que queda comprobada su estructura.

Por acetilación reductora de XIV se obtuvo el tetraacetato (XXVII). Por saponificación con potasa alcohólica de XIX se obtiene una dihidroxiquinona orto quinosa XXVIII.



XXVII



XXVIII

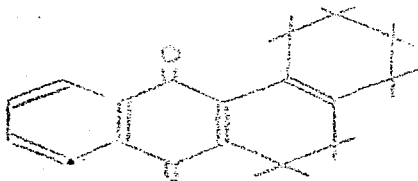
Esta dihidroxiquinona forma una laca azul-violeta con hidróxido de aluminio, y disuelta en ácido sulfúrico y adición de ácido bórico, da una intensa fluorescencia roja. Estas reacciones son características de las hidroxiquinonas en las cuales hay coordinación entre los grupos oxhidrílicos y los carbonilos quinoides.

Cuando las condiciones de hidrogenación son más enérgicas, se absorben cuatro moléculas de hidrógeno; se obtiene entonces una hidroquinona que se puede aislar fácilmente por cristalización de benzol-éter de petróleo; forma pequeños cristales blancos. Esta hidroquinona es insoluble en soluciones acuosas.

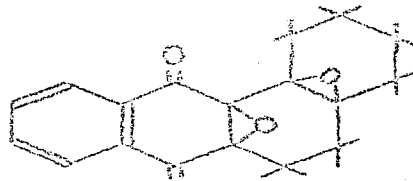
Por oxidación con ácido crómico, se obtiene una quinona, que cristaliza de alcohol en grandes agujas anaranjadas.

Para aclarar su estructura, se trató esta quinona con peróxido de hidrógeno, obteniéndose un dióxido de etileno, que por acetilación reductora, da el mismo diacetato que se obtiene por acetilación de la hidroquinona o acetilación reductora de la quinona. Esta substancia cristaliza de alcohol en agujas blancas.

Partiendo en el hecho de que se absorberían cuatro moléculas de hidrógeno en la hidrogenación, así como en la formación de un dióxido de etileno, se pueden sugerir dos estructuras distintas. En una de ellas, la quinona tendría la estructura XXIV y su dióxido de etileno sería XXV.

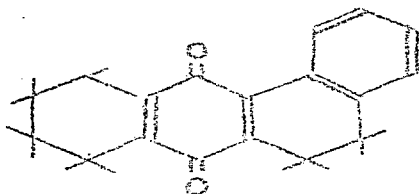


XXIV

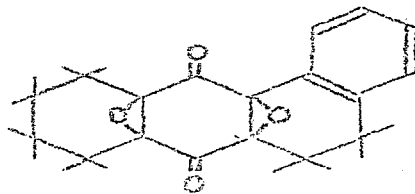


XXV

En la otra, la quinona tendría la fórmula XXVI y el dióxido de etileno la fórmula XXVII.



XXVI

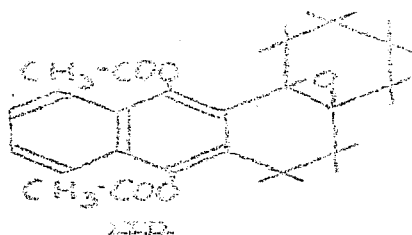
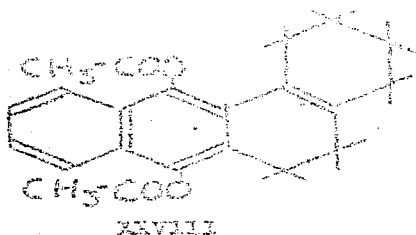


XXVII

La primera de las dos estructuras propuestas para la quinona, sería factible, hidrogenándose el núcleo angular, excepto la doble ligadura en 1,2., ya que es sabido que los dobles enlaces entre átomos de carbono totalmente substituidos, son difíciles de hidrogenar (7).

Darían un dióxido de etileno ya que existen dos dobles ligaduras con carácter atilénico, la del núcleo quinoides y el doble enlace aislado.

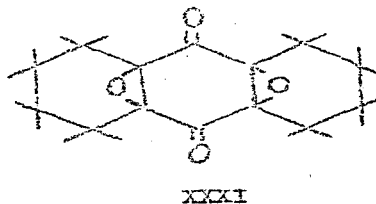
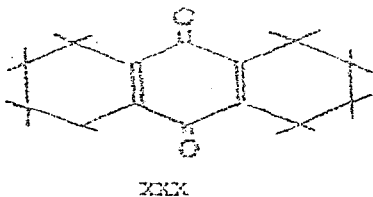
Si la primera estructura propuesta fuera la verdadera, del diacetato correspondiente XXVIII, se debería obtener un óxido de etileno en la doble ligadura aislada (XXIX).

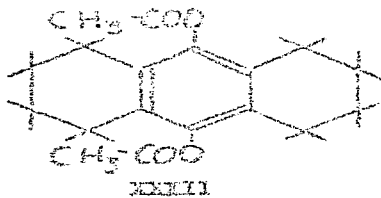


Sin embargo, el diacetato (XXVIII) no reaccionó con ácido perbenzoico para formar el óxido de etileno (XXIX). Ya que este resultado negativo descarta la posibilidad de la existencia de la doble ligadura aislada en 1,2. y por lo tanto la posibilidad de que la quinona tenga la estructura XXIV, es necesario analizar las posibilidades de la segunda estructura (XXVI).

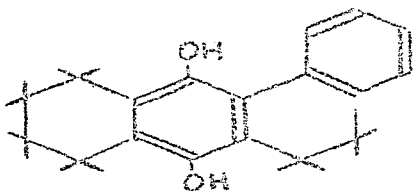
Como en la literatura al alcance no se encontraron datos sobre la formación de dióxidos de etileno en las benzoquinonas, fue necesario comprobar la posibilidad de formación de un dióxido de etileno en una benzocinona sustituida.

Se recogió para este estudio la 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraquinona-9,10 (XXX), que se obtiene fácilmente por hidrogenación de la antraquinona. Se obtuvo un dióxido de etileno (XXXI) tratando la octahidroantraquinona con peróxido de hidrógeno y carbonato sódico, el cual por acetilación reductora dió el diacetato de la hidroquinona (XXXII).

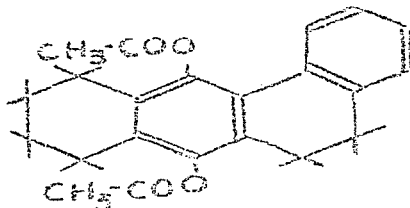




Estos hechos comprueban una estructura para la 1,2 - benzotroquinona hexahidrogenada correspondiente a XXVI. Por lo tanto, le corresponde a su hidroquinona la fórmula (XXXIII) y a su diacetato, la (XXXIV).

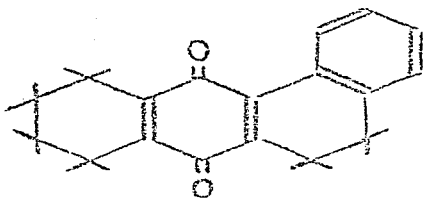


XXXIII

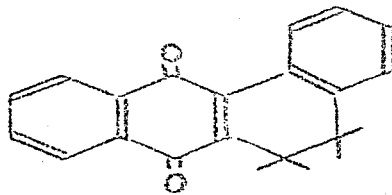


XXXIV

Comparando la estructura de la quinona XXVI con la - XVI,

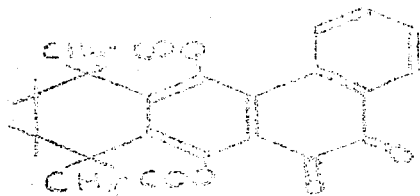


XXVI

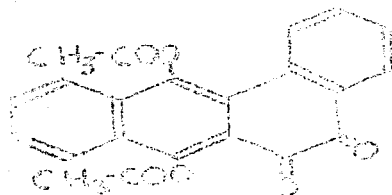


XVI

se pensó que a partir de la primera se podría obtener una ortoquinona (XXXV) similar a la obtenida a partir de la segunda (XIX).



XIX



XX

Oxidando el diacetato (XIX) con ácido crómico en ácido acético, se produjeron dos sustancias. Una de ellas se identificó con la ortoquinona XX tanto por su punto de fusión de mezcla como por sus derivados (fenazina, tetra-acetato y dihidro-orto quinona). La otra es una sustancia blanca con punto de fusión  $103^{\circ}$  C., y cuyo análisis indicó la composición  $C_{22}H_{16}O_5$ . No se reunieron suficientes datos experimentales para la identificación de este compuesto.

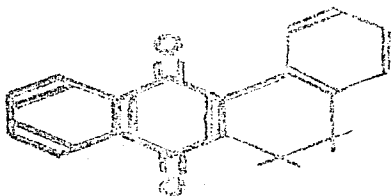
Cuando la oxidación del mismo diacetato se llevó a cabo con permanganato de potasio en acetona, se recuperó el producto sin alterar.

Si la oxidación se efectúa en ácido acético diluido, se obtuvo la misma orto quinona XX.

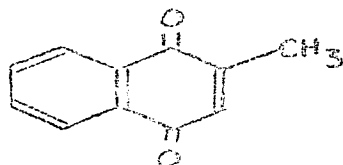
Los experimentos anteriores indican que el mecanismo de la oxidación con los dos agentes usados es bastante complicado. Es interesante señalar el hecho adicional de la aromatización durante la oxidación de uno de los núcleos hidrogenados. Al mismo tiempo se oxidan las posiciones 3,4 para formar el agrupamiento ortoquinónico.

Hidrogenando la 1,2-benzantraquinona hasta absorberse siete moléculas de hidrógeno, se obtiene un aceite del que solamente se pudo aislar una pequeña cantidad de un producto cristalino, blanco, de punto de fusión  $221^{\circ}$  C., del cual no fué posible obtener ningún derivado cristalino.

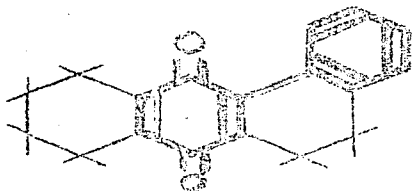
Se determinaron los espectros de absorción de las quinonas obtenidas por hidroxilación (XVI - XXI). Ya que en la literatura no se encontraron curvas de absorción de compuestos semejantes, se compararon con varias quinonas que reúnen cierta similitud en sus estructuras, aunque sin llenar completamente todas las características como se ve a continuación.



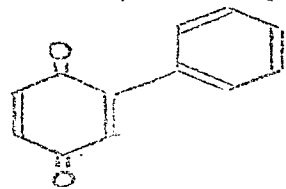
XVI



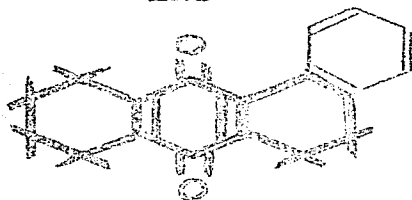
2-Metilnaftoquinona 1,4



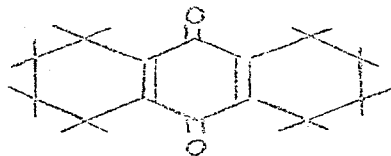
XVII



2-fenilbenzoquinona-1,4



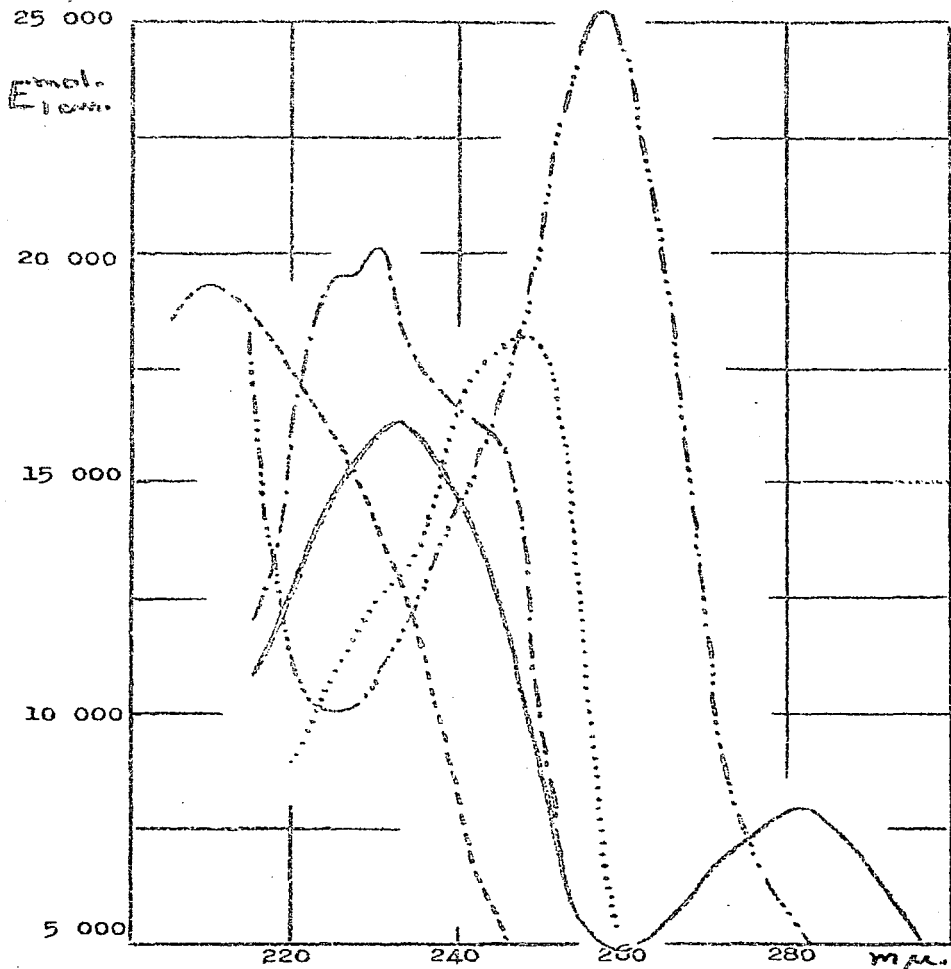
XVIII



XIX

Los espectros de absorción de las distintas quinonas se muestran en la gráfica y los datos cuantitativos en la siguiente tabla





—, XXVI; - - - - - , XVI; - · - · - · , 2-metil naftoquinona-1,4;  
 ······ , 2-fenil benzoquinona; ······ , octahidro antraquinona.

QUINONA	$\lambda$ max.	Mol. l. cm.	$\lambda$ min.	Mol. l. cm.
XVI	277	25100	245-6	10100
XXVI	252-3 301-2	16400 7900	279	4900
2-metil norto quinona-1,4.	246 250	<del>8273</del> / 9600 8473 20200	247	8130 (15720)
2-fenil benzo quinona	230	19300		
octahidro an- traquinona	269	18300		

$\lambda$  max. significa la longitud de onda en milimicras - en que se encuentran los puntos máximos de absorción.

$\lambda$  min. representa la longitud de onda en milimicras en que se encuentran los mínimos de absorción. E Mol. l. cm. significa la extinción de una molécula gramo de substancia llevada a un litro de solución y observada a través de una celdilla - de un centímetro de espesor.

De estos datos no se llega a ninguna conclusión ya que todos los espectros difieren en la longitud de onda de los máximos y mínimos, cosa que era de esperarse ya que ninguna de las quinonas elegidas para la comparación reunía todas las características estructurales de las dos quinonas obtenidas por hidrogenación.

### PORTE EXPERIMENTAL.

Aparato de hidrogenación.- Para todas las hidrogenaciones se utilizó una bomba de la Casa Parr, modelo H C 11, de 450 ml. de capacidad.

1,2-benzentraquinona-9,10 (IX).- Se obtuvo a partir de ácido  $\alpha$ -naftoil-o-benzoico por ciclación con  $H_2SO_4$  concentrado, de acuerdo con las indicaciones del Beilstein (8). - El producto crudo (100 g.) se cristalizó de tricloroetilano (500 ml.).

El ácido  $\alpha$ -naftoil-o-benzoico se preparó por síntesis de Friedel y Crafts entre anhídrido fólico y naftalina (9).

#### HIIDROGENACION DE LA 1,2-BENZENTRAQUINONA-9,10 CON CROMITO DE COBRE.

Acetato de 1,2-benzotranilo-10 (XI).- Se pusieron 25.8 g. (0.1 mol.) con dos gramos de catalizador suspendidos en la cantidad necesaria de metanol para completar 100 ml. Se hidrogenó a una presión de 1950 lb. y a 150° C. Al cabo de dos horas se habían absorbido 1.8 mol. de hidrógeno y se suspendió la hidrogenación. Al abrir la bomba se encontraron abundantes cristales amarillos y se observó que el catalizador se había reducido parcialmente. El producto se disolvió en bencol caliente y se separó el catalizador por filtración. Se adicionó éter de petróleo y se dejó cristalizar, obteniéndose 30 g. de cristales constituidos por una mezcla de la quinona original (IX) y de 1,2-benzotranona-10 (X). Esta mezcla es difícil de separar, por lo que se optó por acetilar la antrona tratando la mezcla con anhídrido acético (75 ml.) y piridina (15 ml.), hirviendo durante una hora. El producto de la reacción se vertió en agua y el precipitado se trató con alcohol hirviendo, quedando como residuo insoluble la 1,2-benzentraquinona. El acetato de benzotranilo (XI) cristalinó al enfriar la solución alcohólica. Se recrystalizó dos veces de ácido acético glacial y se obtuvieron 6.0 g. de agujas blancas. P. f.

161° C. (Lit., p.f. 159° C.) (10). La solución de este acetato en alcohol tiene fluorescencia azul, y en solución acuosa tiene color amarillo y fluorescencia verde.

1,2-Benzotranol-10. (XIX).- Una solución de acetato de benzotranol (5 g.) en bencol (20 ml.) se adicionó lentamente a una solución de bromuro de metil magnesio (20 g.) en éter anhidro (100 ml.). La mezcla se hirvió a reflujo 15 minutos, se agregó agua y solución saturada de cloruro de amonio (100 ml.) para destruir el exceso de reactivo; la solución etérea se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró. Por enfriamiento se separaron cristales amarillo dorados de 1,2-benzotranol-10 con p.f. 145-150° C. (2 g.). Por varias recristalizaciones de bencol se obtuvo la sustancia pura con p.f. 153-154° C. (Lit., p.f. 154.5-155.5° C.) (10). El tranol es soluble en álcalis acuosos, en caliente; la solución tiene color amarillo y fluorescencia verde intensa. La solución bencénica tiene fluorescencia azul en luz ultravioleta.

9,10-dihidro-1,2-benzotraceno (XXI).- La 1,2-benzotracina (10 g.) en metanol (100 ml.) se hidrogenó con exámito de cobre (1 g.) durante dos horas, a una presión de 1400 lb. y 150° C. En estas condiciones se absorbiaron 3.9 mols. de hidrógeno. Después de filtrar el catalizador, se concentró el líquido a la mitad de su volumen y por enfriamiento se separaron cristales blancos de XXI, p.f. 107° C. Por recristalización de alcohol, se obtuvo el producto puro en forma de placas blancas (5 g.; p.f. 107-108° C.). Se puede cristalizar también de ácido acético.

Análisis elemental.

Calculado para $C_{10}H_{14}$ :	C, 93.91;	H, 6.09 %
Encontrado:	C, 93.92;	H, 6.06 %

Oxidación de 9,10-dihidro-1,2-benzotraceno.- Una solución de anhídrido acético (1 g. en 5 ml. de agua) se añadió a una solución del hidrocarburo (XXI) (0.5 g. en 25 ml. de ácido acético) previamente calentada a 100° C. La mezcla se

vertió en agua y se filtró el precipitado amarillo formado (0.45 g., p.f.  $155^{\circ}$  C.). Por dos cristalizaciones de tricloroetileno se obtuvo una pequeña cantidad de 1,2-benzantraquinona con m.p.  $166^{\circ}$  C. sola o en mezcla con un espécimen de la quinona preparada por oxidación del ácido  $\alpha$ -naph-toil-o-benzéico.

HIDRÓGENACION DE LA 1,2-benzantraquinona-9,10 CON NIQUEL RANEY.

3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-9,10 (XVI).— La 1,2-benzantraquinona (25.3 g.; 0.1 mol.) en metanol (100 ml.) se hidrogenó con níquel Raney (1.5 g.) durante dos horas a una presión de 1550 lb. y  $150^{\circ}$  C. Se consumieron 2.2 mols. de hidrógeno.

El líquido incoloro que se obtuvo al abrir la bomba, fué tomando color rojo al contacto del aire. Después de filtrar el catalizador se hizo burbujear aire en la solución con objeto de completar la oxidación. Durante este proceso se formó un precipitado negro que se separó por filtración (14.5 g.; p.f.  $156^{\circ}$  C.). Este producto es la quinhidrona XV. Se purificó por recristalización de benzol, en el cual da una solución roja y se separan cristales negros con brillo metálico, p.f.  $171^{\circ}$  C.

Por oxidación de la quinhidrona (5 g. en 50 ml. de ácido acético a  $50^{\circ}$  C.) con anhídrido crómico (3 g. en 8 ml. de agua) se obtuvo la 3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-9,10 (XVI). Por recristalización de alcohol, se separa en forma de agujas amarillo doradas (3 g.; p.f.  $154$ - $155^{\circ}$  C.). La quinona se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta rojizo.

Esta quinona se puede también obtener en forma muy pura por oxidación al aire. Una solución de la quinhidrona (1 g.) en alcohol (50 ml.) se hirvió durante varias horas y al enfriar se separaron las agujas amarillas de la quinona con p.f.  $156^{\circ}$  C.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{18}H_{12}O_2$ : C, 83.07; H, 4.61 %

Encontrado: C, 82.89; H, 4.82 %

3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona (XVII).

Una mezcla de la quinona XVI (5 g.), anhídrido acético (30 ml.) y acetato de sodio anhidro (3 g.) se llevó a la ebullición y se le añadió polvo de zinc en pequeñas porciones hasta conseguir la decoloración total de la solución. Se vertió la mezcla en agua y el precipitado se recristalizó de alcohol. Se obtuvieron pequeñas agujas blancas (5 g.) que por una cristalización más del mismo disolvente dieron un p. f. 174° C. (XV).

Análisis elemental.

Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: C, 76.30; H, 5.20 %

Encontrado: C, 76.43; H, 5.37 %

Oxido de etileno de la 5,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-9,10 (XVIII).

A una solución de la 5,4-dihidro-1,2-benzantraquinona - (XVI) (1.2 g.) en alcohol caliente (150 ml. a 60° C.) se añadió peróxido de hidrógeno (3 ml. al 30%) y carbonato de sodio (1 g. en 10 ml. de agua). La mezcla aumentó de temperatura y disminuyó la intensidad del color amarillo; al cabo de 5 minutos se vertió en agua y el precipitado obtenido se cristalizó de alcohol en forma de agujas amarillas (0.4 g.; p. f. 154° C.). Si se cristaliza de benzol, en el cual es más soluble, se obtienen pequeñas agujas amarillas con p. f. 157-158° C.

Análisis elemental.

Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 78.26; H, 4.34 %

Encontrado: C, 78.08; H, 4.58 %

Acetilación reductora del óxido de etileno XVIII.

Una mezcla del óxido de etileno (0.5 g.), anhídrido acético (15 ml.) y acetato de sodio anhidro (0.5 g.), se calentó a la ebullición y se agregó zinc en polvo (0.5 g.). Después de reflujar 15 minutos se vertió en agua. El residuo se disolvió en alcohol caliente, se filtró para eliminar el zinc. Al enfriar la solución cristalizó el producto en pequeñas agujas blancas (0.4 g.; p. f. 171° C.). Este producto mezclado con el diacetato (XVII) obtenido por acetilación reductora -

de la quinona, no muestra abalanzado en el punto de fusión.

Diacetato de la 3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona-  
3,4 (XVIII).

El diacetato de 3,4-dihidro-1,2-benzantraquinona (VIII) (9 g.) disuelto en ácido acético glacial caliente (60 ml. a 80° C.) se oxidó agregando lentamente y agitando, una solución acuosa de anhídrido crómico (9 g. en 20 ml. de agua). Una vez terminada la reacción se vertió en agua y después de algún tiempo de reposo se filtró el precipitado (7.8 g.). Por cristalización de benzol se obtuvo el producto en forma de pequeños cristales de color anaranjado (p. f. 233° C. con descomposición desde los 200° C.). Por dos cristalizaciones más de benzol se obtuvo el producto puro con p. f. 275° C. (c.). Cuando se emplea ácido acético para cristalizar, el producto forma cristales de color anaranjado intenso. Esta ortoquinona es muy poco soluble en alcohol y metanol y algo más soluble en acetona.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{22}H_{14}O_6$ : C, 70.58; H, 3.74 %

Encontrado: C, 70.31; H, 4.08 %

Tetraacetato de la 3,4,9,10-tetrahidroxi-1,2-benzantra-  
ceno (XXII).

A la solución hirviendo del diacetato XIX (5 g.) y acetato de sodio anhidro (1 g.) en anhídrido acético (50 ml.), se le agregó polvo de zinc en pequeñas porciones hasta coloración total. Siguiendo el proceso usual y cristalizando el producto de benzol, se obtuvieron pequeños cristales blancos (1 g.; p. f. 270° C.).

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{24}H_{20}O_8$ : C, 57.82; H, 4.34 %

Encontrado: C, 67.60; H, 4.59 %

Fenacina del diacetato XIX (XXI).— Una solución de la orto quinona (1 g.) en ácido acético glacial (60 ml.) se mezcló con una solución de orto fenileno diamina (0.35 g.) en ácido acético (10 ml.). Después de hervir dos minutos empezó a precipitar la fenacina; se enfrió la solución y

21.  
se filtraron las agujas blancas obtenidas (0.3 g.). Se re-  
cristalizó en bencol (p.f. 265° C.). La fenacina es muy  
poco soluble en alcohol; se disuelve en ácido sulfúrico con  
centrado y produce coloración produciendo un color púrpura.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{20}H_{13}O_2N_2$ : N, 6.27 %

Encontrado: N, 5.92 %

9,10-Dihidroxi-1,2-benzantraquinona-5,8. (XXIII). - Una  
suspensión del diacetato KW (1 g. finamente pulverizado)  
en alcohol (15 ml.) se mezcló con una solución acuosa de hi-  
dróxido de sodio (0.5 g. en 5 ml. de agua). El líquido -  
tomó inmediatamente color púrpura intenso; después de un mi-  
nuto se aciduló con ácido acético, se dejó reposar una hora  
y se filtró el precipitado, lavándolo con 10 centímetros cúbicos  
de alcohol. Por cristalización de ácido acético se se-  
para la dihidroxiquinona en cristales rojo escarlata. Des-  
pués de dos cristalizaciones más de ácido acético, el punto  
de fusión permaneció constante (0.2 g.; p.f. 220° C. (d)).

La dihidroxiquinona es bastante soluble en alcohol, -  
bencol y acetona; en notase alcohólica forma una solución -  
naranja que por calentamiento pasa a azul, luego a verde y  
finalmente se decolora. En ácido sulfúrico concentrado, da  
un color violeta que por adición de ácido bórico pasa a ro-  
jo intenso con fluorescencia roja. Con el reactivo de Din-  
roth se obtiene una coloración roja intensa. La solución -  
alcohólica de la dihidroxiquinona forma una laca de color -  
azul-violeta con hidróxido de aluminio.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{18}H_{10}O_4$ : C, 74.48; H, 3.44 %

Encontrado: C, 74.51; H, 3.58 %

Diacetil-1,2-benzantraquinona-9,10 (XI). - Se agre-  
gó polvo de zinc (10 g.) a una mezcla de 1,2-benzantraqui-  
na-9,10 (10 g.), acetato de sodio anhidro (2 g.) y anhídri-  
do acético (300 ml.) y se reflujo durante dos horas. Trabaj-  
ando el producto en la manera usual y cristalizando repeti-  
das veces de bencol, se obtuvieron agujas blancas (10 g.; -  
p.f. 215° C.). Tanto los cristales como sus soluciones - -



muestra fluorescencia azul a la luz ultravioleta.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{22}H_{16}O_4$ : C, 76.74; H, 4.65 %

Encontrado: C, 76.52; H, 4.74 %

Oxidación del acetato XX - A una solución caliente - (70° C.) del diacetato XX (5 g.) en ácido acético (250 ml.) se le agregó una solución de ácido crómico (5 g. en 10 ml. de agua y 50 ml. de ácido acético). El producto de la reacción se vertió en agua y se separó el precipitado por filtración (4.2 g.; p.f. 160-166° C.). Se cristalizó de ácido acético, aumentando el p.f. a 166° C., y que no muestra abateamiento cuando se determina mezclado con 1,2-benzotracuina-9,10.

3.4.5.f.7.8-hexahidro-1,2-benzotracuina-9,10 -

(XXVIII) - Por hidrogenación de 1,2-benzotracuina-9,10 (25.6 g.) con níquel Raney (2 g.) suspendido en metanol (100 ml.) a una presión de 1500 lb. y 150° C. durante tres horas y media, se absorbieron 4.1 moles. de hidrógeno. Después de filtrar el catalizador, la solución se concentró a 70 ml. y al enfriar se separó la hidroquinona como un polvo blanco grisáceo (19 g.; p.f. 140° C.). Por dos cristalizaciones de benzol-éter de petróleo, se obtuvieron pequeños cristales blancos con p.f. 162-163° C. La hidroquinona es insoluble en éteris.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{12}H_{12}O_2$ : C, 81.20; H, 6.75 %

Encontrado: C, 81.54; H, 6.50 %

3.4.5.f.7.9-hexahidro-1,2-benzotracuina-9,10 (XXVI) -

La hidroquinona XXVIII (10 g.) disuelta en ácido acético glacial (150 ml. a 50° C.) se oxidó de lejía crómica lentamente y con agitación, una solución cuosa de anhídrido crómico (8 g. en 20 ml. de agua). Después de verter en agua y separar el precipitado, se cristalizó de alcohol, del cual se separó la quinona en grandes agujas amarillentas. Por otra cristalización del mismo disolvente se obtuvo el producto puro (6.5 g.; p.f. 105° C.). La quinona es bastante

soluble en los disolventes orgánicos. La tinción sulfúrica concentrada da una solución color azul intenso.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{13}H_{14}O_2$ : C, 81.81; H, 6.06 %

Encontrado: C, 81.58; H, 6.09 %

Diacetato de 3,4,5,6,7,8-hexahidro-1,2-benzotranquinona-9,10 - Una muestra de la hidroquinona XXVIII - (5 g.), se trató de sodio anhidro (3 g.) y anhídrido acético (25 ml.) y una pequeña cantidad de polvo de zinc, se hirvió a reflujo durante media hora. Después de separar el producto en la forma usual, se cristalizó de alcohol (5.2 g.). Por recristalización de alcohol se obtuvieron pequeñas agujas blancas (p.f.  $185^{\circ}$  C.).

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{22}H_{22}O_4$ : C, 75.62; H, 6.28 %

Encontrado: C, 75.20; H, 6.32 %

Este diacetato se obtuvo también por acetilación reductora de la quinona XXVI.

Dióxido de etileno de la 3,4,5,6,7,8-hexahidro-1,2-benzotranquinona-9,10 (XXVIII) - A una solución de la quinona - (1 g.) en alcohol caliente (80 ml.) se le añadió peróxido de hidrógeno (8 ml. al 30%) y se alcalinizó con carbonato de sodio (1g. en 10 ml. de agua). Se produjo una reacción violenta y la solución se decoloró completamente. Después de cinco minutos se vertió la mezcla en agua, se filtró el precipitado y se cristalizó de alcohol; en este disolvente el dióxido de etileno cristaliza en agujas blancas (0.8 g.; p.f.  $159-160^{\circ}$  C.).

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{18}H_{14}O_4$ : C, 72.97; H, 5.40 %

Encontrado: C, 72.72; H, 5.35 %

Acetilación reductora del óxido de etileno XXVII - El producto (0.5 g.) disuelto en anhídrido acético (15 ml.) - con acetato de sodio anhidro (0.5 g.), se trató en caliente con zinc en polvo hasta decoloración total. El producto obtenido en la forma usual se cristalizó de alcohol, for

manis agujas blancas (0.5 g.; p.f. 131° C., sólo o en mezcla con el diacetato XXXIV)

Oxidación del diacetato XXXIV con ácido crómico.- El diacetato (10 g.) disuelto en ácido acético glacial caliente (80 ml. a 50° C.) se oxidó con una solución de anhídrido crómico (10 g. en 20 ml. de agua). Se vertió la mezcla en agua. El precipitado seco se disolvió en bencol caliente y al enfriar se separaron pequeños cristales granujados (1 g. p.f. 245° C. (d)). Este producto se identificó como el diacetato de la 9,10 dihidroxi-1,2-benzontriquinona-5,4 (XIX) por su punto de fusión de mezcla. También se prepararon la formicina, tetracetato y dihidroquinona correspondientes siguiendo los procedimientos ya descritos. (Ver páginas -- 20, y 21).

La solución bencénica se concentró a 20 ml. y al enfriar se separó un producto que por repetidas cristalizaciones de alcohol de agujas débilmente amarillas (p.f. 208° C.). De acetona cristaliza en placas incoloras. El análisis elemental de esta sustancia indica la composición  $C_{22}H_{18}O_5$ .

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{22}H_{18}O_5$ : C, 72.92; H, 4.97 %

Encontrado: C, 72.48; H, 4.97 %

Por hidrólisis alcalina de una pequeña cantidad de este producto se obtuvo una sustancia que recristalizada de ácido acético forma placas amarillas (p.f. 187° C.). Es muy soluble en disolventes orgánicos; soluble en ácido sulfúrico concentrado dando un color amarillo que no cambia por adición de ácido bórico.

Oxidación del diacetato XXXIV con permanganato de potasio en acetona.- A la solución del diacetato (3 g.) en acetona (100 ml.) se añadió lentamente permanganato de potasio (finamente pulverizado (2 g.)). Durante la adición no se observó reducción del permanganato ni tampoco después de reflujo media hora. De esta solución se recuperó el producto original sin reaccionar.

Oxidación del diacetato XXXIV con permanganato de potasio en ácido acético.- Conservando la temperatura a 30° C.,

se agregó una solución de permanganato de potasio (2 g. en 50 ml. de agua) a la solución del diacetato (2 g.) en ácido acético (200 ml.), agitando fuertemente la mezcla. Al terminar la adición se vertió en agua. El precipitado lavado y seco se cristalizó de benzol alcohol, obteniéndose pequeñas agujas amarillentas (1.2 g.; p.f.  $220^{\circ}$  C. (d)). Por varias cristalizaciones de benzol, se elevó el p.f. hasta  $236^{\circ}$  C. (d) y que no da depresión en mezcla con la ortoquinona XIV.

Por los métodos usuales se prepararon la tenacina, el tetraacetato y la dihidroquinona. Sus puntos de fusión tampoco sufrieron depresión en mezcla con los correspondientes derivados de la ortoquinona.

Tratamiento del diacetato XXIV con ácido perbenzoico.- La solución del diacetato (3 g.) en cloroformo (60 ml.) se trató con una solución de ácido perbenzoico (2 g.) en cloroformo (50 ml.). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de destruir el ácido perbenzoico sobrante, se recuperó la sustancia original.

1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro antraquinona-9,10. (XXX).- Se hidrogenó antraquinona (10.4 g.; 0/05 ml.) con níquel Raney (4 g.), suspendida en alcohol (Vol. total 200 ml.) a una presión inicial de 950 lb. y a  $70^{\circ}$  C. En dos horas se absorbieron 4.7 mols. de hidrógeno (teóricas, 5 mols.). Al abrir la boca se encontraron cristales blancos que al contacto con el aire adquirían color amarillizo. El producto de la hidrogenación se vertió en agua acidulada con HCl. Se filtró el precipitado y se disolvió en ácido acético caliente. A esta solución se le añadió una solución acuosa de ácido crómico (10 g. de  $\text{CrO}_3$  en 25 ml. de agua). Se añadió un exceso de agua, con lo que precipitó la quinona con color amarillo canario; se separó por filtración y se lavó con agua para eliminar el ácido crómico excedente. El precipitado se secó, se disolvió en alcohol hirviendo y se filtró para eliminar una pequeña cantidad de antraquinona, que es insoluble en alcohol. Se concentró y se dejó enfriar la solución. Se obtuvieron cristales amarillos, en forma de -

agujas (3 g.; p.f. 115° C.).

Dióxido de etileno de la octahidroanttraquinona (XXVII). - A una solución de la quinona (5 g. en 250 ml. de alcohol a 60° C.) se añadió perhidrol (20 ml. al 50%) y carbonato de sodio (1 g. en 15 ml. de agua). Se dejó reaccionar hasta que el color amarillo de la quinona se decoloró (20 minutos). La mezcla se vertió en agua y el precipitado se separó por filtración. Se cristalizó de alcohol y se obtuvieron agujas blancas (2 g.; p.f. 114-116° C.). Después de varias cristalizaciones, el punto de fusión subió a 119-120° C.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{14}H_{16}O_2$ : C, 67.72; H, 6.49 %  
 Encontrado: C, 67.56; H, 6.34 %

Acetilación reductora del dióxido de etileno XXXI.- Por tratamiento del dióxido de etileno (1 g.) como en experimentos anteriores, y recristalizando el producto de alcohol, se obtuvo el diacetato de la octahidroanttraquinona (0.6 g.; p.f. 226-227° C.) en forma de pequeñas agujas incoloras. El p.f. no sufre depresión en mezcla con una muestra del diacetato obtenido por acetilación reductora de la quinona XXX.

5,4,5,6,7,8,8,8,8,8,8-dodecahidro-1,2-benzanttrahidroquinona-9,10.- Este producto se obtuvo por hidrogenación de la 1,2-benzanttraquinona bajo las siguientes condiciones: - 25.8 g. de la quinona con 2 g. de níquel Raney, completando el volumen a 100 ml. con metanol se hidrogenaron durante 8 horas a 1600 lb. de presión y 150° C. Al salir la bomba se encontraron cristales blancos que fueron disueltos por ebullición en agua y después de filtrar para eliminar el catalizador, se concentró hasta 40 ml. Al abrirse se separó un aceite que se disolvió en benzol; por adición de éter de petróleo cristalizó un producto blanco que por dos cristalizaciones de benzol dió un p.f. de 221° C. (2 g.). Esta sustancia es insoluble en álcalis. No se pudieron obtener derivados cristalinos.

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{18}H_{24}O_2$ : C, 79.41; H, 8.82 %  
 Encontrado: C, 79.11; H, 8.81 %

Además de los 2 g. de este producto cristaliza, se obtuvo un aceite del cual no se pudieron aislar productos cristalinos.

Romo Armería, Jesús. D.C.Q.  
Hidrogenación catalítica de la 1,2-  
benzantraquinona. 9,10. 1949.

Eg.

ALGUNOS DERIVADOS

DE LA

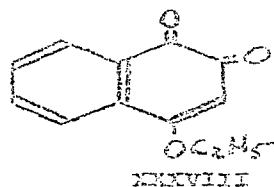
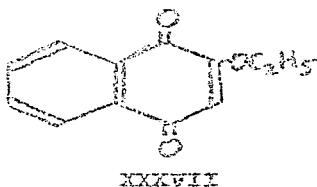
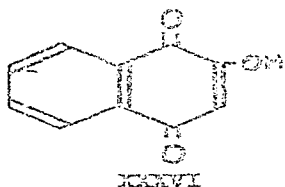
2-HIDROXI-NAPHTOQUINONA 1,4.

Romo Armería, Jesús. D.C.Q.  
Hidrogenación catalítica de la 1,2-  
benzantraquinona. 9,10. 1949.

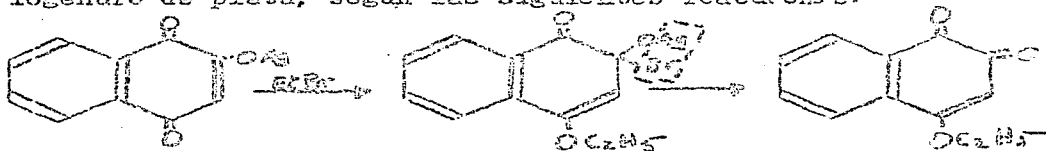
Eg.

Con el objeto de contribuir al estudio de los glucósidos de las hidroxinaftoquinonas, se intentó la preparación del glucósido de la 2-hidroxinaftoquinona-1,4. (XXXV). Se escogió esta hidroxiquinona debido a que es fácilmente accesible por síntesis a partir del  $\beta$ -naftol; además ya había en la literatura algunos datos interesantes sobre el mecanismo de esterificación de esta sustancia.

Plesser(12) hizo estudios sobre la esterificación de la 2-hidroxinaftoquinona-1,4, haciendo reaccionar su sal de plata con diferentes derivados halogenados tales como yoduro de metilo, bromuro de etilo, etc. Este autor encontró que la reacción producía una mezcla de dos éteres isómeros en proporciones variables de acuerdo con la naturaleza del derivado halogenado empleado. Así, cuando hizo reaccionar la sal de plata de la hidroxiquinona con bromuro de etilo, obtuvo 4% del éter etílico de la paraquinona (XXXVI) y 88% del éter etílico de la ortoquinona (XXXVII).

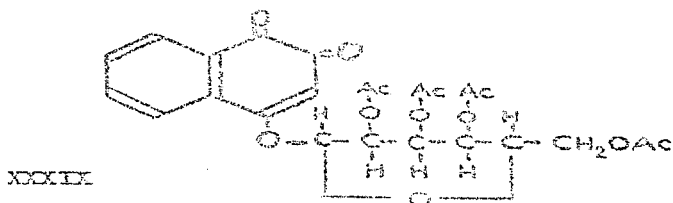


El primer producto (XXXVI), se forma por la esterificación normal. Plesser explica que el éter de la orto quinona se forma por adición en 1,4 y subsecuente eliminación del halogenuro de plata, según las siguientes reacciones:





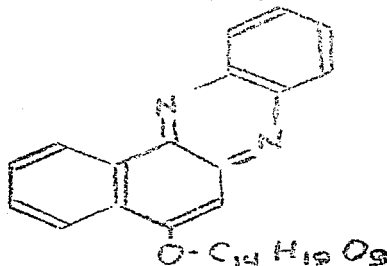
Utilizando una modificación del método de Fieser, se hizo la esterificación de la sal de plata de la hidroxiquinona con acetobromoglucosa. En este caso se llevó a cabo la reacción en acetona y a temperatura ambiente. En estas condiciones se obtuvo, aunque con rendimiento bajo (34%), exclusivamente el tetraacetilglucósido de la 4-hidroxinartoquinona-1, 2, (XXXIX), es decir, el producto de adición en 1,4.



Es interesante el hecho de que sólo se haya obtenido el isómero orto, en discrepancia con los resultados de Fieser - quien siempre obtuvo una mezcla de los dos isómeros en sus experimentos de esterificación.

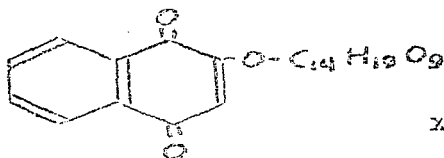
Igualmente, se obtuvo el tetraacetil glucósido de la forma orto de la quinona, cuando se usó la quinona libre y carbonato de plata (29% de rendimiento).

Para comprobar la estructura de ortoquinona del acetilglucósido (XXXVIII) se preparó la fenacina correspondiente (XXXIX).



XL

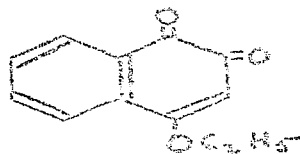
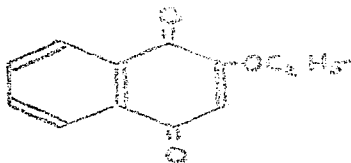
En vista de que Fieser había utilizado solamente la sal de plata de la hidroxiquinona, pareció interesante estudiar el comportamiento de la correspondiente sal potásica en la esterificación con acetobromoglucosa. Efectuando la reacción con esta sal potásica en la misma forma que con la sal de plata, se obtuvo exclusivamente el producto de esterificación normal, es decir, el tetraacetilglucósido de la 2-hidroxinaftoquinona-1,4 (XII) (55% de rendimiento).



Para comprobar si este comportamiento era general con otros derivados halogenados, se intentó la esterificación de la sal de potasio de la hidroxiquinona con yoduro de etilo y bromuro de butilo. Se encontró que en las condiciones empleadas para la reacción no se producía esterificación, recuperándose la mayor parte de la sal de potasio sin alteración. Evidentemente, la sal potásica no es suficientemente activa frente a los derivados halogenados empleados. Para llegar a una conclusión acerca del comportamiento de la sal de potasio, sería necesario seleccionar algún derivado halogenado suficientemente activo para conseguir la esterificación.

Prosiguiendo con el estudio de los acetyl glucósidos antes mencionados, se intentó la saponificación de los grupos acetilos con el objeto de obtener los glucósidos libres. En experimentos anteriores se encontró que tanto el amoníaco como los hidróxidos alcalinos no eran adecuados para esta saponificación, ya que producían alteraciones más avanzadas en la molécula, con formación de resinas. Por este motivo se intentó la saponificación con un álcali más débil como el bicarbonato de potasio, en medio alcohólico a temperatura ambiente. En estas condiciones, en vez de obtenerse el glucósido libre como se esperaba, se encontró que se for

habían los ésteres etílicos de las correspondientes hidroxi-quinonas, obteniéndose la 2-etoxi naftoquinona-1,4 y la - - ( ) 4-etoxi naftoquinona-1,2 ( ) ,



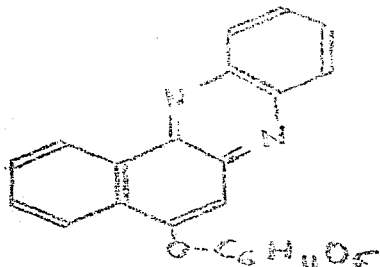
Esto implica una transesterificación entre el resto acetil glucosídico de alto peso molecular por el radical etilo de peso molecular bajo. Este comportamiento es similar a las transesterificaciones que sufren algunos ésteres. Por ejemplo, las grasas disueltas en alcohol etílico, en presencia de ácido clorhídrico se convierten en los ésteres etílicos de los ácidos grasos.

Podría considerarse plausible la hidrólisis del enlace glucosídico por el bicarbonato de potasio ya que Fieser (12) ha demostrado que el oxhidrilo de la 2-hidroxi-naftoquinona posee ciertas propiedades que lo acercan al oxhidrilo de un ácido carboxílico: si la solución metanólica de la hidroxiquinona se hierve en presencia de ácido clorhídrico, se esterifica el oxhidrilo formándose el éster metílico. Este éster se puede hidrolizar en medio alcalino con la misma facilidad que un éster.

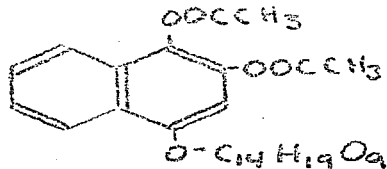
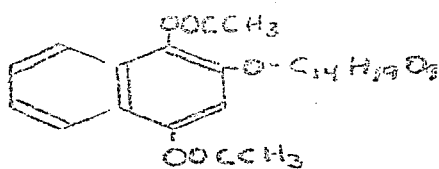
Sin embargo, aún considerando esta posibilidad de saponificación, es difícil de explicar el hecho de que se rectifica con el alcohol etílico.

Es evidente que el comportamiento anómalo de estos glucósidos se debe a la acción activante que ejercen los carbonilos de la quinona sobre el oxhidrilo. Cuando se elimina la acción activante de los carbonilos entonces es posible efectuar la saponificación de los grupos acetilos del glucósido en una forma normal. Por ejemplo, la fenazina del tetracetilglucósido (XI) se saponificó con bicarbonato de potasio en medio alcohólico para dar la fenazina del glucósido

de libre XLIV con buen rendimiento.



Por acetilación reducida de los tetraacetilglucósidos se obtuvieron los correspondientes diacetatos de las hidroquinonas XLV y XLVI.



PANDE EXPERIMENTAL.

2-hidroxi naftoquinona-1,4 (XXVI).- Se preparó a partir de  $\beta$ -naftol, siguiendo las instrucciones del Orgánico - Syntheses (14).

Tetraacetil bromo glucosa.- Fue preparada por bromación de la pentaacetil glucosa con ácido bromhídrico (15).

Sal potásica de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4.- Una solución de la quinona en alcohol caliente se trató con la cantidad teórica de hidróxido de potasio acuoso al 30%. Al enfriar la solución cristaliza la sal potásica con rendimiento casi cuantitativo.

Sal de plata de la 2-hidroxi nafto quinona-1,4.- Se preparó agregando la cantidad calculada de nitrato de plata a la solución acuosa de la sal potásica de la quinona (16).

Tetraacetil glucósido de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4 (XII).- Se agregó la sal potásica de la naftoquinona (2 g.) a una solución de aceto bromo glucosa (6 g.) en acetona - - (200 ml.). Se calentó durante cinco minutos en baño de vapor y se dejó reposar a temperatura ambiente; la sal potásica que estaba en suspensión se fué disolviendo lentamente. Después de 24 horas se vertió la solución en un litro de agua. El precipitado obtenido (2 g.) se cristalizó de alcohol diluido, obteniéndose el glucósido en forma de cristales blancos (1.6 g.; p.f. 150-153° C.). Se tomó una muestra para análisis recristalizando del mismo disolvente hasta -- punto de fusión constante (p.f. 154-155° C.).

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{24}H_{24}O_{12}$ : C, 57.14; H, 4.76 %  
Encontrado: C, 57.55; H, 5.02 %

Tetraacetil glucósido de la 4-hidroxi naftoquinona-1,2 (XXXIX).- Tratando la sal de plata (2 g.) en la misma forma que la sal potásica, se obtuvo este glucósido en forma de agujas anaranjadas (1.2 g.; p.f. 170-171° C.).

Análisis elemental.

Calculado para  $C_{24}H_{24}O_{12}$ : C, 57.14; H, 4.76 %  
Encontrado: C, 57.02; H, 5.10 %

También se preparó el glucósido en 4 a partir de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4 por tratamiento con carbonato de plata en la siguiente forma: se agregó  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  recientemente precipitado y seccó (6 g.) a una solución de la hidroxi quinona (3 g.) y aceto bromo glucosa (5 g.) en acetona (200 ml.). Después de reposar durante 24 horas a temperatura ambiente, se filtraron los sales de plata, se lavaron con 50 ml. de acetona y la solución se vertió en agua. El producto (2.5 g.) se cristalizó dos veces de alcohol dando agujas amarillentas p.f.  $170-171^\circ \text{C}$ .

Fenacina del tetraacetil glucósido de la 4-hidroxi naftoquinona-1,2 (XIII).- Una solución del tetraacetil glucósido XXXIX (0.5 g.) y o-tolilenediamina (0.5 g.) en alcohol (30 ml.) se irvió durante 15 minutos. Al enfriar cristaliza la fenacina que se purificó por cristalización de alcohol. Cristales amarillo pálido (0.5 g.; p.f.  $222-223^\circ \text{C}$ ). Frecuentemente esta sustancia se separa de alcohol en forma gelatinosa.

Análisis elemental.

Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_2$ : N, 4.85 %

Encontrado: N, 4.47 %

Fenacina del glucósido de la 4-hidroxi naftoquinona-1,2 (XLIV).- La fenacina del tetraacetil glucósido (XL) (0.25 g.) se saponificó disolviéndola en alcohol, se dió una solución acuosa de carbonato de potasio (1 g. en 10 ml.) e hirviendo la mezcla diez minutos. El producto cristaliza de la solución. Se purificó por cristalización de alcohol (0.18 g.; p.f.  $252^\circ \text{C}$ . (d). Las soluciones alcohólicas de esta sustancia tienen fluorescencia azul.

Análisis elemental.

Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ : N, 6.36 %

Encontrado: N, 6.58 %

Diacetato del tetraacetil glucósido de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4 (XII).- Por acetilación reductora del tetraacetil glucósido XII (2 g.) bajo las condiciones usuales se obtuvo el diacetato que fué recrystalizado de alcohol. - Aguas blancas (2 g.) p.f.  $210-211^\circ \text{C}$ .

## Análisis elemental.

Calculado para  $C_{28}H_{30}O_{14}$ : C, 56.94; H, 5.08 %

Encontrado: C, 56.85; H, 5.07 %

Diacetato del tetraacetil glucósido de la 4-hidroxi naftohidroquinona-1,2 (XIV). - Por acetilación reductora del tetraacetil glucósido XXIV (1.5 g.) se obtuvo el diacetato, - que cristalizado de alcohol dió prismas incoloros (1.4 g.; p.f. 160-166° C.). Se recristalizó hasta punto de fusión - constante utilizando el mismo disolvente, p.f. 165-167° C. El producto retiene tenazmente una impureza de color azul, - pero se consigue eliminarla casi totalmente por repetidas - cristalizaciones de benzol-hexano.

## Análisis elemental.

Calculado para  $C_{28}H_{30}O_{14}$ : C, 56.94; H, 5.08 %

Encontrado: C, 56.95; H, 5.38 %

Transesterificación del tetraacetil glucósido de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4. - Una mezcla del tetraacetil glucósido (0.3 g.), bicarbonato de potasio (1 g. en 10 ml. de agua) y alcohol (30 ml.) se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas; después se concentró la solución a presión reducida hasta un volumen de 15 ml. Se vertió en agua y se extrajo con éter, lavando la goma éterea con carbonato de sodio al 1% y después con agua. Al concentrar la solución hasta 10 ml. cristalizaron aguijones amarillo claros (0.1 g.; p.f. 119-120° C.). En mezcla con una muestra auténtica de 2-etoxi naftoquinona-1,4 (XXVI) (p.f. 119-120° C.); el punto de fusión no sufrió depresión.

Transesterificación del tetraacetil glucósido de la 4-hidroxi naftoquinona-1,2. - Utilizando las mismas cantidades y siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, se obtuvo el éter etílico de la 4-hidroxi naftoquinona-1,2 (XXVII). Cristaliza de agua o de alcohol en largas agujas anaranjadas con p.f. 125-126° C. que no muestra depresión en mezcla con la 4-oxi naftoquinona-1,2 (p.f. 126° C.) obtenida por esterificación de la sal de plata de la 2-hidroxi naftoquinona-1,4 con yoduro de etilo.

Para caracterizar plenamente este compuesto, se preparó su fenacina por el procedimiento ya descrito. De alcohol-agua cristaliza en pequeñas agujas amarillas con p.f. - 157-158° C. (lit. p.f. 158.5° C.).



## N O T A S

- 1.- Todos los puntos de fusión son sin corregir.
- 2.- Los análisis elementales fueron efectuados en un aparato de macro-análisis de Liebig.
- 3.- Para determinar los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro Beckman modelo DU.
- 4.- La parte de este trabajo referente a la hidrogenación de la 1,2-benzantraquinona-9,10 fué publicado en el Boletín del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, número II, página 35 (1946)

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R. Mozingo. Organic Syntheses. Volumen 21, página 15
- 2.- R. Connor, K. Volkers y H. Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 1138 (1932).
- 3.- J. von Braun y O. Peyer. Ber. 58, 2667 (1925).
- 4.- A. Sandoval. Anales soc. españ. física química. 40, 167 (1944).
- 5.- Beilstein. Handbuch der Organischen Chemie. Tomo VII, página 826.
- 6.- W. Tishler, L. F. Fieser y N. L. Kondler. J. Am. Chem. Soc. 62, 2865 (1940).
- 8.- Beilstein. Tomo VII, página 826.
- 9.- Ibid. Tomo I, página 782.
- 10.- L. F. Fieser y E. B. Hershbberg. J. Am. Chem. Soc. 59, 1028 (1937).
- 12.- L. F. Fieser. J. Am. Chem. Soc. 48, 2922 (1926).
- 14.- Organic Syntheses. Volumen 21, página 56.
- 15.- Ibid. Volumen 22, página 1.
- 16.- Beilstein. Tomo VIII, página 302.

BIBLIOTECA CENTRAL

U. S. A. M.