

## ALGUNOS DERIVADOS DE LA DIHIDROXIACETONA\*

J. Romo

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Nos fue necesario, en relación con un estudio sobre carbohidratos, preparar el dietil cetal de la dihidroxiacetona. Investigamos sin éxito varios métodos para formar este derivado. Encontramos, sin embargo, que la reducción del dietoxi malonato de etilo (I) con hidruro de litio y aluminio, produce el deseado cetal (II) con muy buen rendimiento.

Este cetal es una sustancia cristalina que puede permanecer almacenada durante períodos largos sin descomponerse. No reduce a la solución de Fehling. Los ácidos minerales producen hidrólisis inmediata y la solución resultante reduce a la solución de Fehling, aun a temperatura ambiente.

El dietil cetal puede ser benzoilado muy fácilmente al correspondiente dibenzoato (III) y la hidrólisis del grupo cetal en III produjo la dibenzoxiacetona (IV) con un rendimiento casi cuantitativo.

### PARTE EXPERIMENTAL\*\*

El dietoxi malonato de etilo fue preparado a partir del dibromo malonato de etilo, según Bischoff (1).

*Dietil cetal de dihidroxiacetona (II).*—Se disolvieron 50 g. de

\* Traducido del *J. Org. Chem.*, 21, 1038 (1956), con permiso de los editores.

\*\* Los puntos de fusión no están corregidos.

Estamos agradecidos a la Sra. A. González, de Syntex, S. A., por los microanálisis, y al Sr. F. Casas por su ayuda técnica.

dietoxi malonato de etilo (I) en 400 ml. de éter anhidro. Se agregó la solución durante 2 horas a temperatura ambiente y agitando mecánicamente a una suspensión de 10 g. de hidruro de litio y aluminio en 300 ml. de éter. Se reflujo la mezcla durante 15 minutos y se destruyó el exceso de hidruro con acetato de etilo. Se agregaron, agitando, 20 ml. de una solución saturada de sulfato de sodio y después sulfato de sodio anhidro, hasta que se formó una solución clara. Se filtraron los sólidos inorgánicos y se lavaron perfectamente con acetato de etilo. Los extractos combinados se evaporaron y el residuo aceitoso se cristalizó de hexano produciendo 27 g. del dietil cetal (II) (rendimiento, 81%) p. f. 79-80°. La muestra analítica se obtuvo por cristalizaciones repetidas de éter-hexano. El producto tiene la forma de agujas largas, p. f. 87-89°.

*Andl.* Calc. para  $C_7H_{16}O_4$ : C, 51.20; H, 9.81  
Encontrado: C, 51.40; H, 9.83

El dietil cetal (II), no reduce la solución de Fehling. Es muy soluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Si el dietil cetal se disuelve en ácido clorhídrico 0.1 N, la hidrólisis se efectúa muy rápidamente y la dihidroxiacetona resultante reduce la solución de Fehling a temperatura ambiente.

*Dietil cetal de la dibenzoxiacetona (III).*—Se disolvieron 8 g. de dietil cetal (II) en 50 ml. de piridina y se agregaron lentamente 14 g. de cloruro de benzoilo manteniendo la temperatura a menos de 30°. Se calentó la mezcla durante 80 minutos en baño de vapor y se vertió en hielo molido. Después de dejarla permanecer así durante 2 horas, se extrajo el aceite con éter y se lavó el extracto etéreo con ácido clorhídrico diluido, solución de carbonato de sodio y agua. La solución etérea se secó con sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. Se cristalizó el residuo aceitoso, de metanol, obteniéndose 15.5 g. de prismas gruesos, p. f. 79-80° (rendimiento 85%).

*Andl.* Calc. para  $C_{21}H_{24}O_6$ : C, 67.63; H, 6.50  
Encontrado: C, 67.25; H, 6.61

*Dibenzoxiacetona (IV).*—Una solución de 10 g. del dietil cetal de dibenzoxiacetona (III) y 8 g. de ácido p-toluensulfónico en 500 ml. de

metanol y 30 ml. de agua, se reflujo durante 4 horas, y después se concentró a un tercio de su volumen, se diluyó con agua y extrajo con éter. Se lavó el extracto etéreo con una solución de bicarbonato de sodio y agua, se secó y concentró. Agregando hexano, cristalizaron 7.2 g. de agujas largas con p. f. 118-119° (rendimiento 90%). Este producto no sufrió depresión en el p. f. al mezclarse con una muestra de dibenzoxiacetona obtenida por benzoilación de la dihidroxiacetona. (2).

## BIBLIOGRAFIA

1. Bischoff, *Ber.*, 30, 487 (1897).
2. Fischer, Taube y Baer, *Ber.*, 60, 479 (1927).

Repositorio Instituto de Química UNAM