

Bol. inst. quim. nal. auton. Mex. XI, págs. 34-49 (1959).

## ESTUDIOS SOBRE ESTEREOQUIMICA. XXXI. CONFORMACION, CONFIGURACION Y PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNOS DIASTEREOISOMEROS DE CADENA ABIERTA.\*

J. L. Mateos\*\* y D. J. Cram.

Contribución del Departamento de Química de la Universidad de California. Los Angeles.

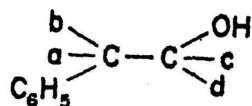
Durante las investigaciones realizadas en esta serie de trabajos, se han preparado siete pares de alcoholes diastereoisómeros, los cuales tienen la estructura general I, en la que a, b, c y d pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo fenilo. La configuración relativa de los dos carbonos asimétricos ha sido determinada por medio de reacciones químicas y en muchos casos también se ha establecido la configuración absoluta de las formas ópticamente activas.\*\*\* El hecho de disponer de estos compuestos de configuración

\* Traducido del *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2756 (1959), con permiso de los editores.

\*\* Investigador del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, becado por la Fundación Rockefeller en la Universidad de California, 1957-1958, y con un subsidio del Instituto Nacional de la Investigación Científica.

\*\*\* La preparación y la determinación de la configuración de estos compuestos se ha reportado en el siguiente orden: 3-fenil-2-butanol, a) D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3863, 3883 (1949); b) 74, 2129, 2137, 2149 (1952); 3-fenil-2-pentanol y 2-fenil-3-pentanol, c) D. J. Cram y R. Davis, *Ibid.*, 71, 3871 (1949); d) D. J. Cram, *Ibid.*, 71, 3875 (1949); e) D. J. Cram, *Ibid.*, 74, 2152, 2159 (1952); 4-fenil-3-hexanol; f) D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez y H. Weingarten, *ibid.*, 75, 2293 (1953); g) D. J. Cram, y F. A. Abd Elhafez, *Ibid.*, 75, 3189 (1953); 2,5-dimetil-4-fenil-3-hexanol, h) D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez y H. L. Nyquist, *Ibid.*, 76, 22 (1954); i) D. J. Cram, H. L. Nyquist y F. A. Abd Elhafez, *Ibid.*, 79, 2875 (1957); j) D. J. Cram y F. A. Abd Elhafez, *Ibid.*, 74, 5828 (1952); k) D. J. Cram y F. A. Abd Elhafez, *Ibid.*, 74, 5846 (1952); 1,2-difenil-2-metil-1-butanol, l) D. J. Cram y J. Allinger, *Ibid.*, 76, 4516 (1954); m) D. J. Cram y J. Allinger, *Ibid.*, 79, 2858 (1957); 3,4-dimetil-4-fenil-3-hexanol, n) D. J. Cram y J. D. Knight, *Ibid.*, 74, 5835, 5839 (1952); 3-fenil-2-futanol-3-d, o) D. J. Cram y J. Tadanier, *Ibid.*, 81, 2737 (1959).

conocida hace factible un estudio sistemático sobre la relación entre sus propiedades físicas y sus configuraciones. Se han examinado los



I

espectros en el infrarrojo, en el ultravioleta, de resonancia magnética nuclear y la dispersión rotatoria de estos catorce compuestos.

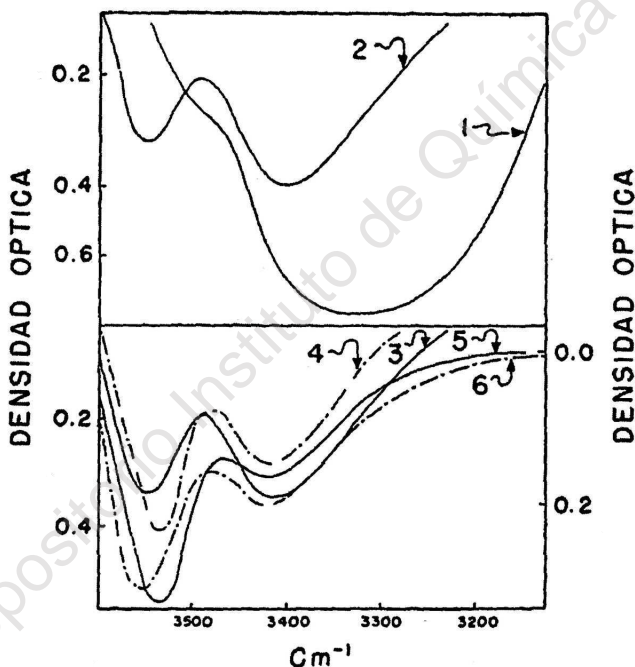


Fig. 1.—Espectros en el infrarrojo, espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 21 de doble haz con prisma de cloruro de sodio. Curva 1, *eritro*-3-fenil-2-pentanol, película líquida, celdilla 0.028— mm.; curva 2, *eritro*-3-fenil-2-pentanol en solución de cloroformo (1.45 M), en celdilla de 0.11— mm.; curva 3, *eritro*-3-fenil-2-pentanol en solución de cloroformo (1.0 M), celdilla de 0.11 mm.; curva 4, *treo*-3-fenil-2-pentanol en solución de cloroformo (1.0 M), celdilla de 0.11 mm.; curva 5, *eritro*-1,2-difenil-1-propanol en solución de cloroformo (1.0 M), celdilla de 0.11 mm., escala de densidad óptica a la derecha; curva 6, *treo*-1,2-difenil-1-propanol en solución de cloroformo a 1.0 M, celdilla de 0.11— mm., escala de densidad óptica a la derecha.

*Espectros en el infrarrojo*

Existen diferencias considerables en los espectros en el infrarrojo de estos diastereoisómeros, especialmente en la región de 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada con la vibración lineal del grupo O-H (1). Aunque hay otras diferencias visibles que han sido usadas para analizar mezclas de diastereoisómeros, no hemos intentado interpretarlas. Por ejemplo, las bandas relacionadas con la vibración lineal del grupo C-O (1125 a 1205  $\text{cm}^{-1}$ ) para un par de diastereoisómeros, están separadas de 5 a 15  $\text{cm}^{-1}$  una de otra; sin embargo, no fue posible encontrar correlación entre la configuración y las frecuencias de absorción de estas bandas.

En cada uno de los catorce compuestos estudiados se encuentran dos bandas en la región donde absorbe el grupo O-H por la vibración lineal, una asociada con el grupo oxhidrilo libre (3620 a 3570  $\text{cm}^{-1}$ ) y la otra de dímeros, unidos por puente de hidrógeno del grupo oxhidrilo (3470 a 3440  $\text{cm}^{-1}$ ). Las estructuras polímeras muestran generalmente una tercer banda en la región de 3380 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , pero en los compuestos estudiados no se encuentra una banda de absorción en esta región, probablemente por razones estéricas. Como se esperaba, la banda relacionada con puentes intermoleculares de hidrógeno, es sensible a los cambios de concentración. La fig. 1 muestra el espectro del eritro-3-fenil-2-pentanol en forma de líquido y en solución en cloroformo. En esta última, la intensidad de absorción del O-H libre aumenta a expensas de la forma dímera. En los espectros de los otros isómeros se observaron curvas semejantes.

Los espectros de los diastereoisómeros, del 2-fenil-3-pentanol y del 1,2-difenil-1-propanol, están representados en la misma gráfica. Estos espectros son típicos y las diferencias entre diastereoisómeros son visibles en cada banda, tanto en la intensidad de absorción como en la frecuencia. La tabla 1 muestra las frecuencias, la intensidad de las bandas y la diferencia en  $\text{cm}^{-1}$  entre las bandas libres y las asociadas ( $\Delta\nu$ , en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Las investigaciones de Badger (2), Lord (3) y Kuhn (4), han demostrado que el valor  $\Delta\nu$  en las bandas de oxhidrilos libres y asociados, representan una medida de la constante de fuerza de la ligadura  $\text{OH}\cdots\overset{\text{O}}{\text{---}}$ , siendo más fuerte el puente de hidrógeno, mien-

T A B L A I

Frecuencias de vibración lineal de la ligadura oxígeno-hidrógeno en alcoholes diastereoisómeros<sup>a</sup>

| Estructura   | Compuesto | Isomero | Oxhidrilo libre<br>$\nu, \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon^b$ | Oxhidrilo asociado<br>$\nu, \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon^b$ | $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$ | OH...O<br>longitud<br>en Å |
|--|-----------|---------|--|--------------|---|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$   | II        | eritro  | 3595                                     | 22.8         | 3451  | 28.4         | 140                         | 1.17                       |
|  | II        | treo    | 3540                                     | 27.1         | 3454  | 21.8         | 125                         | 1.26                       |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  | III       | eritro  | 3591                                     | 21.2         | 3451  | 22.1         | 136                         | 1.19                       |
|  | III       | treo    | 3580                                     | 25.4         | 3454  | 17.1         | 122                         | 1.28                       |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CHCHCH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  | IV        | eritro  | 3595                                     | 20.1         | 3444  | 26.1         | 147                         | 1.13                       |
|  | IV        | treo    | 3578                                     | 24.6         | 3454  | 21.2         | 120                         | 1.29                       |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CHCHC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$   | V         | eritro  | 3594                                     | 21.6         | 3451  | 22.3         | 139                         | 1.17                       |
|  | V         | treo    | 3576                                     | 26.1         | 3454  | 15.8         | 118                         | 1.30                       |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  | VI        | eritro  | 3623                                     | 23.8         | 3474  | 22.3         | 145                         | 1.14                       |
|  | VI        | treo    | 3593                                     | 20.8         | 3479  | 15.8         | 110                         | 1.36                       |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  | VII       | eritro  | 3578                                     | 34.4         | 3454  | 15.4         | 120                         | 1.29                       |
|  | VII       | treo    | 3595                                     | 32.0         | 3454  | 18.9         | 137                         | 1.29                       |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}-\text{CHC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | VII       | eritro  | 3570                                     | 30.8         | 3464  | 13.9         | 102                         | 1.42                       |
|  | VII       | treo    | 3593                                     | 29.8         | 3464  | 16.7         | 125                         | 1.26                       |

<sup>a</sup>Los espectros se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de doble haz modelo 21 con prisma y celdillas de cloruro de sodio. Todas las determinaciones se hicieron en soluciones de cloroformo 1M y celdillas de 0.11 mm. de espesor. La escala se aumentó a 100  $\text{cm}^{-1}$  en 4 cm. de gráfica. Las correcciones en las posiciones de las bandas de absorción se hicieron según una curva de calibración hecha para este aparato. Las posiciones de los máximos de absorción están corregidas hasta  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup>Coefficientes de extinción molecular.



tras más grande es la separación entre las bandas. La relación empírica (A) ha sido empleada (4) para calcular la longitud de la ligadura de hidrógeno en los ciclopentandioles y ciclohexandioles y puede usarse para obtener la *longitud relativa de la ligadura intermolecular*, de alcoholes dímeros del tipo estudiado en este trabajo. Estas longitudes se han calculado en estos alcoholes diastereoisómeros y los datos se dan en la Tabla I.

$$\Delta\nu = [(250 \times 10^{-8})/L] - 74 \quad (A)$$

L = distancia en cm. entre O y H.

Los valores obtenidos para L van de 1.1 a 1.4 Å, que se pueden comparar con los de 1.2 a 1.3 Å, obtenidos por Kuhn (4) para monoalcoholes dímeros en soluciones de tetracloruro de carbono. Como se ha indicado anteriormente (4), estos valores resultaron ser más bajos de lo que se esperaba y solamente se utilizaron para comparar las *longitudes relativas de las ligaduras de hidrógeno en los compuestos estudiados*.\*

Los únicos efectos que deben considerarse en II - VIII (Tabla I) son las fuerzas de atracción entre los grupos oxhidrilos y las fuerzas de repulsión entre las moléculas. Ya que las fuerzas de atracción entre los grupos oxhidrilo de dos alcoholes diastereoisómeros deben ser aproximadamente iguales, las diferencias de L se deben a la diferente distribución de los grupos en los isómeros. Debido a esto, el valor más bajo para L en cada par de diastereoisómeros indica cual tiene el grupo oxhidrilo menos impedido.

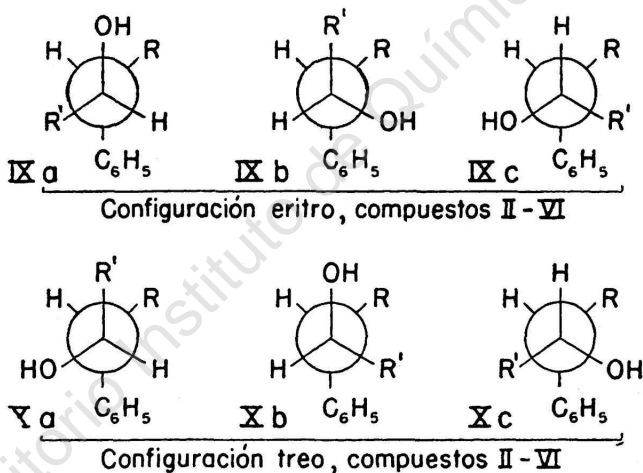
La intensidad relativa de las bandas de absorción del alcohol libre y del asociado es otra indicación del mismo factor estérico. El isómero menos impedido de cada par, debe estar más asociado y

---

\* La ecuación A se derivó para calcular la distancia de las ligaduras de hidrógeno en alcoholes dihidricos o las ligaduras de hidrógeno en alcoholes monohidricos dímeros, disueltos en  $\text{CCl}_4$  (4). Aun cuando en esta investigación se utilizó cloroformo como disolvente, los valores obtenidos para L de alcoholes monohidricos dímeros, son del mismo orden de magnitud que los encontrados en trabajos anteriores (4).

por lo tanto es de esperarse que la intensidad de la banda debida a los grupos oxhidrilo libres sea menor. Los datos de la Tabla I muestran que los valores obtenidos por los dos métodos coinciden en cual diastereoisómero tiene el oxhidrilo menos impedido.

El espectro de cada compuesto es en realidad, la resultante del espectro de tres rotómeros, cada uno de los cuales tiene al grupo oxhidrilo en una conformación con diferente impedimento. Aunque estos rotómeros están en equilibrio uno con otro, indudablemente uno de ellos predomina en la mezcla por razones estéricas internas.\* El rotómero más estable se puede seleccionar en la siguiente forma: en los compuestos I-VI, en un carbón asimétrico el volumen relativo es  $C_6H_5 > R > H$  y en el otro carbón  $R' > OH \geq H$ .



En el isómero threo podemos seleccionar *a priori* a Xa como el rotómero más estable, basándonos en lo siguiente: (a) Los grupos más grandes ( $C_6H_5$  y  $R'$ ) de los dos carbonos asimétricos, están orientados a  $180^\circ$  uno con respecto al otro y cada uno de ellos está si-

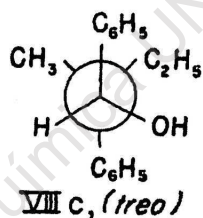
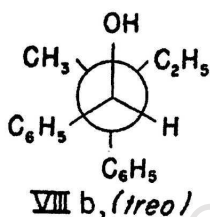
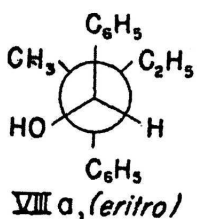
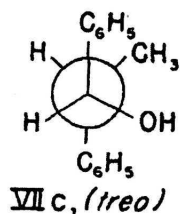
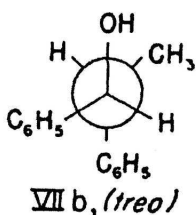
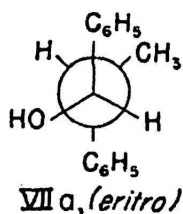
\* En estas moléculas, la interacción dipolo-dipolo interviene ligeramente en la determinación de la configuración más estable, ya que solamente hay una ligadura polar (C-O) en la molécula.

tuado entre los dos grupos más pequeños del otro carbono-asimétrico; (b) Los dos grupos más pequeños (H) están orientados a  $180^\circ$  uno con respecto al otro, mientras que los cuatro grupos más grandes  $C_6H_5, OH, R'$  y R están divididos en pares separados entre sí por dos hidrógenos. De esta manera todos los factores estéricos tienden a estabilizar a un rotómero a expensas de los otros dos. En el isómero eritro, la selección es más ambigua. Es natural que IXc sea menos estable que IXa o que IXb por las mismas razones. Tomando como base (a), IXb parecería ser más estable, mientras que si se considera el factor (b), habría que elegir a IXa. Por lo tanto, la selección entre IXa o IXb como el rotómero predominante, depende de la importancia relativa de los factores (a) y (b).

Los datos de la Tabla I indican que IXa es más estable que IXb. Los isómeros eritro de los compuestos II-VI están más asociados y las ligaduras son más cortas que las de los correspondientes isómeros treo. Por lo tanto, los grupos oxhidrilos en los isómeros eritro, deben de estar menos impedidos que en los isómeros treo. En el rotómero treo Xa, el oxhidrilo está entre el hidrógeno y el fenilo. En los isómeros eritro, el rotómero IXa tiene un oxhidrilo entre hidrógeno y R y en el rotómero IXb el oxhidrilo está entre R y fenilo. En estos tres rotómeros el impedimento del grupo oxhidrilo está en el siguiente orden  $IXa < Xa < IXb$ . Para los isómeros eritro, el orden de estabilidad es  $IXa > IXb > IXc$ , por lo que el factor (b) es más importante que el (a) en este tipo de sistemas.

Como apoyo a estas interpretaciones se tienen los datos sobre conformación, configuración y medidas de puentes de hidrógeno en los compuestos VII y VIII.

En estas sustancias los isómeros treo forman un puente de hidrógeno más fuerte, siendo esta ligadura más corta que en los correspondientes isómeros eritro (Tabla I). Estos datos están de acuerdo con el siguiente orden de estabilidad de los rotómeros:  $VIIa > VIIb > VIIc$  y  $VIIIa > VIIIb > VIIIc$ . En VIIb (treo) el oxhidrilo se encuentra entre el metilo y el hidrógeno y por lo tanto está menos impedido que en VIIa, en donde el oxhidrilo está entre el fenilo y el hidrógeno. En VIIIb (treo), el oxhidrilo está entre el etilo y el metilo y está menos impedido que en VIIIa (eritro) donde está entre metilo y fenilo.



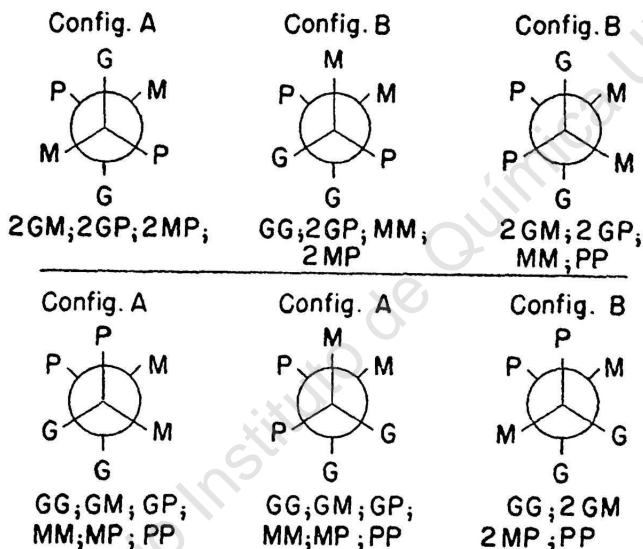
Los datos anteriores permiten generalizar la estabilidad de los rotómeros en aquellos sistemas que tienen dos átomos de carbono asímétricos y que no tienen grupos que produzcan interacciones dipolo-dipolo de importancia. El orden de estabilidad de los rotómeros mostrado en la lámina I, se puede aceptar como correcto. Debajo de cada fórmula se indican las interacciones estéricas en esa estructura. Este orden es compatible con las conclusiones a que hemos llegado anteriormente (11, 3i) respecto a cual de los *diastereoisómeros es el más estable termodinámicamente* (Diastereoisómero A de la lámina 1).

Otras observaciones interesantes de la Tabla I son las siguientes: En los isómeros eritro de los compuestos II-VI y en el isómero treo del VII, en los cuales el oxhidrilo está principalmente entre alquilo e hidrógeno, las longitudes del puente de hidrógeno son aproximadamente iguales ( $1.16 \pm 0.03$  Å). En los isómeros treo de los compuestos II-VI y en el isómero eritro del VII, en los cuales el oxhidrilo está principalmente entre fenilo e hidrógeno, las longitudes del puente de hidrógeno son también similares ( $1.30 \pm 0.06$  Å). En el isómero treo del VIII en el que el oxhidrilo está principalmente entre metilo y etilo la longitud es de 1.26 Å y en el isómero eritro



del VIII en el cual el oxhidrilo está principalmente entre fenilo y metilo, la longitud es de 1.42 Å. Estos datos se correlacionan bien con el volumen de los grupos implicados y con las observaciones anteriores acerca de relación entre puentes de hidrógeno y factores estéricos en alcoholes de cadena abierta (6).

## L A M I N A I



*Espectros de resonancia magnética nuclear.*

Al estudiar alcoholes por la técnica de R. M. N. se han correlacionado la asociación intermolecular de puentes de hidrógeno con los desplazamientos de la frecuencia del protón del grupo oxhidrilo (7). En general, mientras más fuertemente ligados está el protón de un grupo oxhidrilo, está menos protegido y absorbe a una menor intensidad del campo magnético. En esta forma, el uso de los datos del espectro de R. M. N. proporciona un criterio acerca de la fuerza relativa de las ligaduras de hidrógeno en los alcoholes diastereoisómeros, objeto de esta investigación.

TABLA II

*Absorción de protones del grupo oxhidrilo en alcoholes diastereoisómeros.<sup>a</sup>*

| C O M P U E S T O                 |  | Nº   | Configuración | Distancia<br>en c. p. s.<br>del máximo<br>del agua |
|-----------------------------------|--|------|---------------|--|
| Nombre                            |  |      |               |  |
| 3-Fenil-2-butanol                 |  | II   | eritro        | 72   |
| 3-Fenil-2-butanol                 |  | II   | treo          | 103  |
| 2-Fenil-3-pentanol                |  | III  | eritro        | 98   |
| 2-Fenil-3-pentanol                |  | III  | treo          | 120  |
| 3-Fenil-2-pentanol                |  | IV   | eritro        | 48   |
| 3-Fenil-2-pentanol                |  | IV   | treo          | 87   |
| 4-Fenil-3-hexanol                 |  | V    | eritro        | 63   |
| 4-Fenil-3-hexanol                 |  | V    | treo          | 102  |
| 2,5-Dimetil-4-fenil-<br>3-hexanol |  | VI   | eritro        | 116  |
|                                   |  | VI   | treo          | 159  |
| 1,2-Difenil-1-propanol            |  | VII  | eritro        | 127  |
| 1,2-Difenil-1-propanol            |  | VII  | treo          | 108  |
| 1,2-Difenil-2-metil-<br>1-butanol |  | VIII | eritro        | 121  |
|                                   |  | VIII | treo          | 98   |

<sup>a</sup>Las medidas se hicieron en un espectrómetro Varian V-4300-B de alta resolución equipado con un imán de 12" y un superestabilizador. La frecuencia se fijó a 40 Mc./seg. y se usó un campo magnético de cerca de 9400 gauss. Las determinaciones se hicieron en CCl<sub>4</sub>, concentración 1M. Se usaron tubos de muestra de 5 mm. de diámetro exterior y se colocó dentro de cada muestra un tubo capilar llenado con agua y sellado, de cerca de 1 mm. de diámetro. Se usó la línea del máximo de agua como referencia para medir los desplazamientos. Para calcular la separación entre máximos se usó la distancia entre los máximos de tolueno (196 c. p. s.). Todas las muestras se giraron mientras se hacían las determinaciones.

Los espectros de R. M. N. de los alcoholes II-VIII se determinaron en soluciones 1 M de tetracloruro de carbono utilizando agua como referencia.

En la fig. 2 se muestran los espectros de los dos 3-fenil-2-butanol diastereoisómeros, que son representativos de los alcoholes II-

T A B L A I I I

Variaciones en las intensidades de absorción en el ultravioleta de los pares diasterómeros.<sup>a</sup>

| Compuesto   | Relación de extinciones  | $\lambda$ max, $m\mu$ |             |             |         |           |           |             |
|---|--|-----------------------|-------------|-------------|---------|-----------|-----------|-------------|
|   |  | 242-243               | 247.5-248.5 | 252.5-253.5 | 258-259 | 260.5-262 | 264-264.8 | 267.5-268.5 |
| 3-Fenil-2-butanol (II)                                | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | 1.22                  | 1.15        | 1.13        | 1.11    | 1.19      | 1.19      | 1.39        |
| 3-Fenil-2-butanol-3-d y }<br>3-Fenil-2-butanol-3-h }  | $\epsilon_{\text{h}}/\epsilon_{\text{d}}$ para treo <sup>b</sup>   | 1.00                  | 1.00        | 0.99        | 0.99    | 0.98      | 0.99      | 0.98        |
|   | $\epsilon_{\text{h}}/\epsilon_{\text{d}}$ para eritro <sup>b</sup> | 1.07                  | 1.07        | 1.05        | 1.03    | 1.12      | 1.05      | 1.21        |
| 3-Fenil-2-butanol (II) en }<br>etanol y ciclohexano } | $\epsilon_{\text{e}}/\epsilon_{\text{c}}$ para treo <sup>c</sup>   | 1.00                  | 1.01        | 0.99        | 0.98    | 0.99      | 0.98      | 1.00        |
|   | $\epsilon_{\text{e}}/\epsilon_{\text{c}}$ para eritro <sup>c</sup> | 1.16                  | 1.10        | 1.08        | 1.06    | 1.10      | 1.12      | 1.21        |
| 2-Fenilbutano y<br>2-Fenilbutano-3-d                  | $\epsilon_{\text{h}}/\epsilon_{\text{d}}$                          | 0.99                  | 0.98        | 0.99        | 0.98    | 0.98      | 0.99      | 0.98        |
| 2-Fenil-3-pentanol (III)                              | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | .99                   | 1.03        | 1.04        | 1.04    | 1.13      | 1.07      | 1.27        |
| 3-Fenil-2-pentanol (IV)                               | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | .99                   | 1.00        | 1.00        | 1.00    | 1.08      | 1.02      | 1.18        |
| 4-Fenil-3-hexanol (V)                                 | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | 1.09                  | 1.10        | 1.10        | 1.09    | 1.23      | 1.11      | 1.39        |
| 2,5-Dimetil-4-fenil-3-hexanol (VI)                    | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | 0.95                  | 0.96        | 0.97        | 0.99    | 1.01      | 1.01      | 1.05        |
| 1,2-Difenil-1-propanol (VII)                          | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | .94                   | .81         | 1.00        | 1.04    | 1.02      | 1.03      | 1.01        |
| 1,2-Difenil-2-metil-1-propanol (VIII)                 | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | .56                   | .63         | 0.73        | 0.84    | ..        | 0.83      | 0.71        |
| 3,4-Dimetil-4-fenil-3-hexanol (XI)                    | $\epsilon_{\text{eritro}}/\epsilon_{\text{streo}}$                 | 1.09                  | 1.03        | 1.00        | 1.01    | ..        | 1.01      | ..          |

<sup>a</sup>Espectrofotómetro Cary, modelo 11 MPS. Los espectros se tomaron en etanol a 95% y en celdillas de cuarzo, a menos que se especifique lo contrario.

<sup>b</sup> $\epsilon_{\text{3-hidrógeno}}/\epsilon_{\text{3-deuterio}}$ .

<sup>c</sup> $\epsilon_{\text{etanol}}/\epsilon_{\text{ciclohexano}}$ .

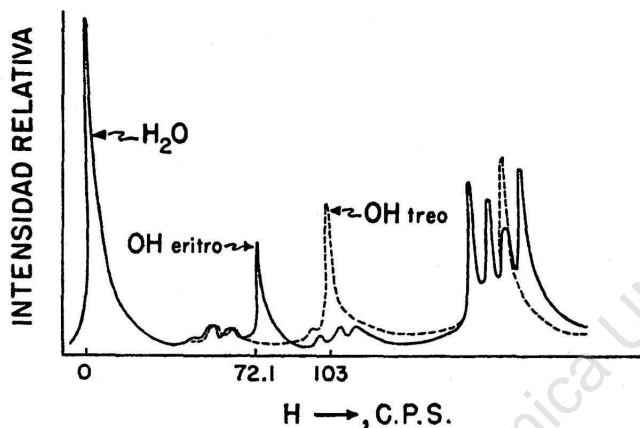


Fig. 2.—Espectros de resonancia magnética nuclear (para las condiciones experimentales véase en la Tabla II): línea continua, *eritro*-3-fenil-2-butanol; línea punteada, *treo*-3-fenil-2-butanol.

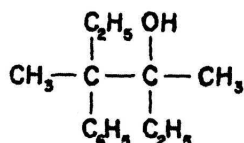
VIII. En la Tabla II se encuentran los desplazamientos de los protones del oxhidrilo de 14 alcoholes en comparación con los de agua. En los alcoholes II-VI los isómeros *eritro* absorben a un campo menor que los correspondientes isómeros *treo*. En los alcoholes VII y VIII, los isómeros *treo* absorben a un campo menor que sus correspondientes isómeros *eritro*. En los diastereoisómeros *eritro* de los compuestos II a VI y en los *treo* de los compuestos VII y VIII el protón del oxhidrilo está menos protegido, los puentes de hidrógeno son más fuertes y por lo tanto el grupo oxhidrilo está menos impedido estéricamente.

Estas conclusiones están completamente de acuerdo con las que se obtuvieron de los espectros en el infrarrojo.

#### *Espectros de absorción en el ultravioleta.*

Los espectros de absorción en el ultravioleta de los diastereoisómeros II-VIII y XI y los del 3-fenil-2-butanol-3-*d* se determinaron en etanol de 95% y los del 3-fenil-2-butanol (II) en ciclohexano. La longitud de onda de la serie de máximos de un mismo par de dias-





## XI

tereoisómeros, que van de 242 a 269  $m\mu$ , varían como máximo 1  $m\mu$  y hasta 80% en intensidad. En la Tabla III se registran las relaciones de intensidad de los siete máximos para los pares diastereoisómeros y para los pares deuterados y no deuterados; se incluyen también las relaciones del 2-fenilbutano y del 2-fenilbutano-2-*d*.

Para el 3-fenil-2-butanol (II), la relación  $\epsilon$  *eritro*/ $\epsilon$  *treo* oscila entre 1.11 a 1.39, de acuerdo con el máximo, observándose la mayor diferencia en el de la longitud de onda mayor. La relación de intensidad,  $\epsilon_h/\epsilon_d$ , es igual a la unidad dentro del error experimental para el *treo* II y para el compuesto modelo 2 fenilbutano. Sin embargo, para II-*eritro*,  $\epsilon_h/\epsilon_d$  va de 1.03 a 1.21 y el mayor valor de esta relación se encuentra a la mayor longitud de onda. En esta forma, la intensidad de absorción del *treo* II no es afectada por el isótopo, mientras que la del *eritro* muestra un efecto hasta de 20%. Cuando se reemplaza el hidrógeno bencílico en II por un grupo etilo como en XI, la banda de longitud de onda mayor no puede distinguirse y para las otras bandas  $\epsilon$ /*eritro*/ $\epsilon$ /*treo* se aproxima a la unidad. Para el *eritro* II la intensidad de las siete bandas cambia con el solvente, pero no sucede así para el *treo* II. Para el *treo* II,  $\epsilon$ /*etanol*/ $\epsilon$ /*ciclohexano* = 1 en las siete bandas. Para el *eritro* II esta relación varía de 1.06 a 1.21 y la banda de mayor longitud de onda es la que se aleja más de la unidad.

Pasando de II a III, IV y V, los valores de  $\epsilon$ /*eritro*/ $\epsilon$ /*treo* se acercan más a la unidad, y con excepción de las bandas de menor longitud de onda de VI, siempre son mayores que la unidad. En todas las series, la relación tiene el valor más grande para la banda de longitud de onda mayor. Los valores más grandes de esta relación, están siempre ligados con las diferencias mayores en los valores de  $\lambda$  máx. para las distintas bandas, aunque  $\Delta\lambda$  máx. nunca es mayor

que la unidad. Estos resultados se interpretarán en un trabajo posterior.

### *Dispersión rotatoria óptica*

Se ha probado que las dispersiones rotatorias ópticas de ciertas sustancias cíclicas como el de las cetonas esteroidales, es un método útil para caracterizar una sustancia y determinar su estructura (8). Este método se ha limitado a compuestos que tienen cromóforos con una actividad óptica fuerte como el grupo carbonilo. Esta función absorbe en una posición conveniente en el ultravioleta y a una intensidad suficientemente baja para permitir medidas precisas del máximo de dispersión. Parecía posible que también se pudiera encontrar alguna correlación empírica entre la forma de las curvas de dispersión y la configuración de los alcoholes II-VIII, ya que en estos compuestos el grupo fenilo está unido a uno de los dos centros asimétricos.

En cada caso se usaron diastereoisómeros ópticamente puros preparados previamente y se hicieron determinaciones desde 300 a 650  $m\mu$  con soluciones 0.1 a 1.1% de los alcoholes en dioxano. Más allá de esta concentración el espectro de dispersión del (+)-*eritro*-1,2-difenil-1-propanol no cambió apreciablemente. Sin embargo, las curvas del (+)-*treo* y (+)-*eritro*-1,2-difenil-1-propanol sí cambiaron apreciablemente (fig. 3), al pasar de alcohol a dioxano y a cloroformo posiblemente debido a una diferente asociación en estos disolventes.

La fig. 3 muestra las curvas de dispersión rotatoria de los isómeros de los compuestos II-VIII en dioxano. Aunque no resultó evidente una correlación general entre las configuraciones de estos compuestos y la forma de las curvas, conviene señalar algunas relaciones. En la serie de alcoholes cuyos dos centros asimétricos están substituidos con los mismos grupos alquilo (3-fenil-2-butanol, 4-fenil-3-hexanol y 2,5-dimetil-4-fenil-3-hexanol), la curva del isómero *treo* pasa por un máximo entre 310 y 340  $m\mu$ , mientras que los isómeros *eritro* no tienen máximo arriba de 300  $m\mu$ .\*

---

\* No se pudieron hacer medidas abajo de 300  $m\mu$  por la considerable absorción de luz de los sistemas aromáticos. La forma de las curvas de dispersión sin máximo arriba de 300  $m\mu$  sugiere que los máximos aparecen a menores longitudes de onda.

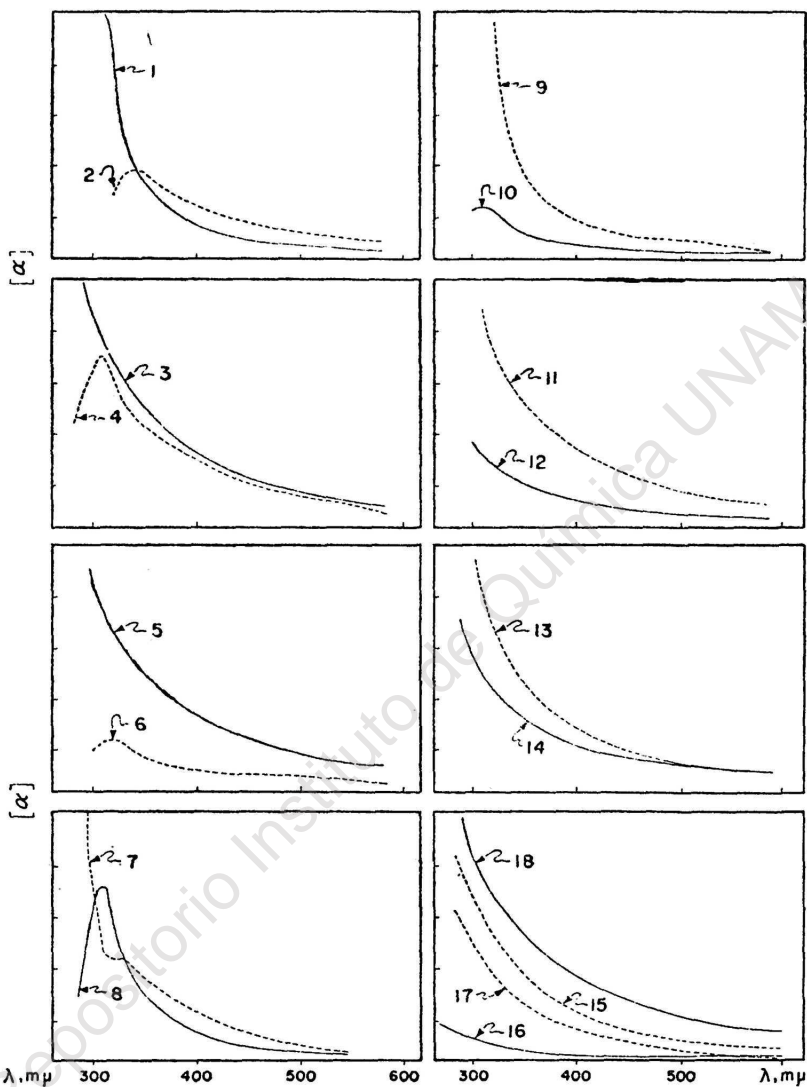


Fig. 3.—Curvas de dispersión rotatoria óptica (para las condiciones véase la parte experimental): las curvas 1-14 se determinaron en solución de dioxano (0.5% en peso); las curvas 15 y 16, en etanol (0.15% en peso); las curvas 17 y 18, en cloroformo (0.1% en peso). Curva 1, *eritro*- y 2, *treo*-3-fenil-2-butanol; curva 3, *eritro*- y 4, *treo*-4-fenil-3-hexanol; curva 5, *eritro* y 6, *treo*-2,5-dimetil-4-fenil-3-hexanol; curva 7, *treo*- y 8, *eritro*-2-fenil-3-pentanol; curva 9, *treo* y 10, *eritro*-3-fenil-2-pentanol; curva 11, *treo* y 12, *eritro*-1,2-difenil-2-metil-1-butanol; curva 13, *treo* y 14, *eritro*-1,2-difenil-1-propanol; curva 15, *treo* y 16, *eritro*-1,2-difenil-1-propanol; curva 17, *treo*- y 18, *eritro*-1,2-difenil-1-propanol.

En aquellos alcoholes en que un carbono asimétrico lleva un metilo y el otro un etilo (3-fenil-2-pentanol y 2-fenil-3-pentanol), la situación es inversa: el isómero eritro tiene un máximo arriba de 300  $m\mu$  y el treo ninguno. En los alcoholes en que hay un fenilo ligado a cada carbono asimétrico (1,2-difenil-1-propanol y 1,2-difenil-2-metil-1-butanol) ninguno de los dos diastereoisómeros tiene un máximo y en la mayor parte de la región examinada los isómeros treo tienen rotaciones más altas que los eritro. Trazando la inversa de  $[\alpha]$  contra  $\lambda^2$  para compuestos representativos se obtienen líneas que no son rectas, pero cuyas desviaciones son pequeñas.

*Otras propiedades físicas.*

Se tomaron los índices de refracción de los diastereoisómeros líquidos a temperatura ambiente (compuestos II-V y VIII) y están dados en la Tabla IV. En todos los compuestos cuyo índice se midió, los isómeros eritro tienen un índice de refracción mayor.

Se determinó la densidad de estos alcoholes, pero no se encontró relación entre densidad y configuración. Se nota que en la mayor parte de los casos, los puntos de fusión de los alcoholes eritro y sus

TABLA IV

*Índices de refracción de los alcoholes diastereoméricos*

| Compuesto                            | Configuración | $n_D^{25}$ |
|--------------------------------------|---------------|------------|
| 3-Fenil-2-butanol (II)               | eritro        | 1.5167     |
| 3-Fenil-2-butanol (II)               | treo          | 1.5159     |
| 2-Fenil-3-pentanol (III)             | eritro        | 1.5121     |
| 2-Fenil-3-pentanol (III)             | treo          | 1.5113     |
| 3-Fenil-2-pentanol (IV)              | eritro        | 1.5106     |
| 3-Fenil-2-pentanol (IV)              | treo          | 1.5097     |
| 4-Fenil-3-hexanol (V)                | eritro        | 1.5088     |
| 4-Fenil-3-hexanol (V)                | treo          | 1.5072     |
| 1,2-Difenil-2-metil-1-butanol (VIII) | eritro        | 1.5698     |
|                                      | treo          | 1.5694     |



ésteres, tienden a ser más altos que los de los alcoholes treos, pero se conocen suficientes excepciones que no permiten hacer una generalización.

### PARTE EXPERIMENTAL

Los datos para las curvas de dispersión rotatoria se tomaron con un espectropolarímetro fotoeléctrico Rudolph, modelo 200 S-80, equipado con un tubo fotomultiplicador RCA, IP 28 y una lámpara de arco de xenón. Se tomaron lecturas a 700, 650, 589 y 550  $m\mu$ ; de 520 a 380 cada 20  $m\mu$ ; de 380 a 300  $m\mu$  cada 10 ó 5  $m\mu$ . El tubo del polarímetro fue de 0.5 dm. con ventanas de cuarzo. Se aumentó gradualmente el ancho de la rejilla del espectrofotómetro de Beckman para obtener lecturas aproximadamente constantes que fueron tomadas por el método de ángulos simétricos (9).

El 2-fenilbutano-3-d usado en esta investigación contenía 91% de deuterio, y su análisis se reportará en una publicación posterior.

### RESUMEN

Se han examinado las propiedades físicas de siete pares de alcoholes diastereoisómeros del tipo  $C_6H_5\overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{|}}{C}}-\overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{|}}{C}}OH$  y se han encontrado correlaciones entre sus espectros en el infrarrojo, en el ultravioleta y en el de resonancia magnética nuclear con sus configuraciones. Se examinaron también otras propiedades, tales como dispersión óptica rotatoria, índice de refracción, densidad y punto de fusión, pero no se encontraron correlaciones satisfactorias.

### BIBLIOGRAFIA

1. L. J. Bellamy. "The infrared Spectra of Complex Molecules", J. Wiley and Sons, New York, 1954, Cap. 6.
2. R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **8**, 288 (1940).
3. R. C. Lord y R. E. Merrifield, *Ibid.*, **21**, 166 (1953).
4. L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2493 (1952).
5. (a) D. J. Cram y F. A. Abd Elhafez, *Ibid.*, **75**, 339 (1953); (b) D. J. Cram y F. D. Greene, *Ibid.*, **75**, 6005 (1953).

6. (a) F. A. Smith y E. C. Creitz, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **46**, 145 (1951);  
(b) R. N. Jones y C. Sandorfy, "Technique of Organic Chemistry" Vol. IX, "Chemical Applications of Spectroscopy". Interscience Publishers, New York, pp. 419-422.
7. (a) E. D. Becker, U. Liddel y J. N. Schoolery, *J. Molec. Spectr.* **2**, 1 (1958).
8. C. Djerassi, J. Osiecki, R. Riniker y B. Riniker, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1216 (1958).
9. W.Heller, "Physical Methods of Organic Chemistry" de A. Weisseberger, Interscience Publishers, New York, 1949, 2 Ed. Vol. I. Cap. 23.

Repositorio Instituto de Química UNAM