

# BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA U. N. A. M.

REDACCION:

DR. ALBERTO SANDOVAL

Q. F. B. HUMBERTO J. FLORES

Dirección Torre de Ciencias, Piso 11, Ciudad Universitaria.  
México 20, D. F.

*Este boletín se publicó con la ayuda económica del Instituto Nacional  
de la Investigación Científica.*

---

VOL. VIII

JUNIO DE 1956

NUM. 1

---

Bol. inst. quím. univ. nal. auton. Méx. VIII págs. 3-4 (1956).

OXIDACIONES CON BIOXIDO DE MANGANESO. FISION DE  
 $\alpha,\beta$ -GLICOLES Y COMPUESTOS CORRELACIONADOS

*J. Padilla,\* y J. Herrán.*

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

Recibido: diciembre 5 de 1955.

Se ha reportado el uso del bióxido de manganeso como oxidante de los alcoholes poliénicos como la vitamina A, para producir vitamina A aldehído (1); en la síntesis de la misma vitamina, al oxidar el alcohol  $\beta$ -ioniliden etílico a  $\beta$ -ioniliden acetaldehído (2) y también en otra síntesis total de esta vitamina (3). En este último trabajo, se reportan oxidaciones de alcoholes de tipo alílico más sencillos.

---

\* Este trabajo es parte de la tesis presentada por J. Padilla a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas como requisito para obtener el título de Químico.

Posteriormente, el uso de este reactivo fue utilizado por Sondheimer, Améndola y Rosenkranz (4), en la oxidación de compuestos esteroideos con agrupamientos alcohólicos alílicos, logrando una nueva síntesis de testosterona.

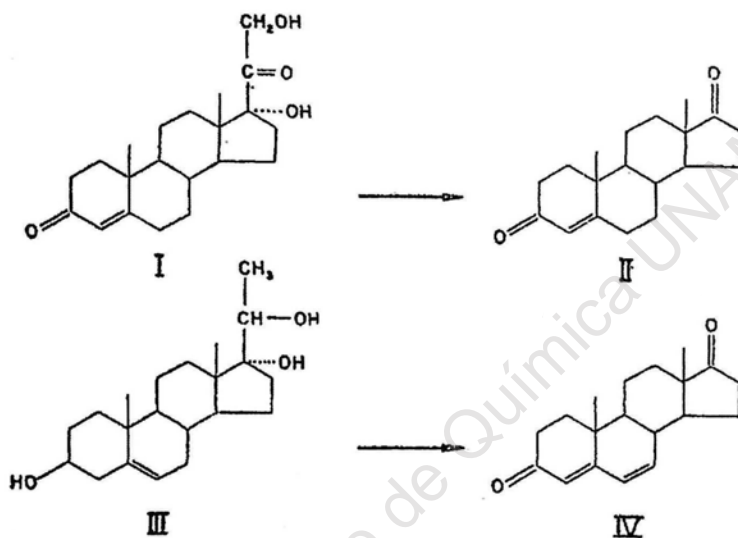
Turner (5), logró la oxidación de alcoholes aromáticos, ya fueran primarios o secundarios, obteniendo los correspondientes compuestos carbonílicos.

En este trabajo hemos estudiado la acción, hasta ahora no reportada, del bióxido de manganeso sobre otro tipo de compuestos, como glicoles vicinales, ceto alcoholes e hidroxí-ácidos.

Hay pocos reactivos para este tipo de fisiones y hasta ahora han sido utilizados con buenos resultados el ácido peryódico, introducido por Malaprade en 1928 (6) y el tetractetato de plomo por Dimroth en 1920 (7). Más recientemente, Rigby (8) efectuó este mismo tipo de reacciones, utilizando bismutato de sodio.

En el presente trabajo se utilizó exclusivamente el bióxido de manganeso preparado de acuerdo con la técnica de Mancera, Sondheimer y Rosenkranz (9), a partir de soluciones acuosas de permanganato de potasio y sulfato manganeso. El precipitado de bióxido de manganeso así obtenido, se secó a 120-130° C. Este bióxido de manganeso difiere del de Attenburrow (3), quien lo obtiene en medio alcalino y también de los usados por Herfenist *et al* (10), quienes utilizan el bióxido de manganeso tipo A, obtenido por descomposición térmica de sales manganosas, o lavando este último con ácido nítrico para obtener el bióxido de manganeso tipo B.

Para determinar la acción oxidante del bióxido de manganeso en  $\alpha$ -ceto-alcoholes, se utilizó benzoina, obteniéndose benzaldehído y ácido benzoico con buen rendimiento. Para los glicoles, se empleó la hidrobzoina, obteniéndose un buen rendimiento de benzaldehído. Cuando la oxidación se trató de llevar a cabo con etilenglicol, utilizando agua como disolvente, se recuperó el producto inalterado. La acción sobre  $\alpha$ -hidroxí ácidos se probó sobre el ácido mandélico, del que se obtuvo benzaldehído y sobre el ácido bencílico del que se obtuvo benzofenona. El ácido 9,10 dihidroxí esteárico, se utilizó como tipo de un  $\alpha,\beta$  glicol alifático; aun cuando los rendimientos no fueron muy buenos, se obtuvo aldehído ácido azelaico y pelargonaldehído.



Un  $\alpha,\beta$  glicol esteroidal, el  $\Delta^4$ -pregnen-17,21-diol-3,20-diona (I), se oxidó a  $\Delta^4$ -andosten-3,17-diona (II) con buen rendimiento. En cambio el  $\Delta^5$ -pregnen-3,17,20-triol (III), se oxidó a  $\Delta^{4,9}$ -andosten-3,17-diona (IV), obteniéndose un rendimiento bajo.

En la tabla I se hace una comparación entre los rendimientos obtenidos en este trabajo y los que se han reportado con tetra acetato de plomo, ácido peryódico y bismutato de sodio.

### PARTE EXPERIMENTAL

El bióxido de manganeso preparado según Mancera, Sondheimer y Rosenkranz (9), se utilizó en las oxidaciones inmediatamente después de haberlo secado. El cloroformo que se utilizó como disolvente en todas las reacciones, fue previamente secado con pentóxido de fósforo y destilado.

En todos los casos, se usó una relación de bióxido de manganeso a sustancia por oxidar de 10:1.

En los casos de la benzoina, hidrobenzoina, ácido bencílico y ácido mandélico, se oxidaron 0.02 Moles del compuesto, disueltos

TABLA I

| <i>Reactivo</i>      | <i>Sustancias</i>                        | <i>Productos</i>                                   | <i>Rendimiento</i> |      |
|----------------------|--|--|--------------------|------|
| Bióxido de manganeso | Benzoina                                 | Ac. benzoico                                       | 93 %               | *    |
|                      |  | Benzaldehido                                       | 46.3%              |      |
| Tetracetato de plomo | Benzoina                                 | Ac. benzoico                                       | 74 %               | (18) |
|                      |  | Benzaldehido                                       | 75 %               |      |
| Acido peryódico      | Benzoina                                 | Ac. benzoico                                       | 95 %               | (12) |
|                      |  | Benzaldehido                                       | 90 %               |      |
| Bismutato de sodio   | Benzoina                                 | Ac. benzoico                                       | 22 %               | (8)  |
|                      |  | Benzaldehido                                       | 79 %               |      |
| Bióxido de manganeso | Hidrobenzoina                            | Benzaldehido                                       | 81 %               | *    |
| Bismutato de sodio   | Hidrobenzoina                            | Benzaldehido                                       | 75 %               | (8)  |
| Acido peryódico      | Hidrobenzoina                            | No aislado   | —                  | (13) |
| Bióxido de manganeso | Ac. mandélico                            | Benzaldehido                                       | 97.7%              | *    |
| Bismutato de sodio   | Ac. mandélico                            | Benzaldehido                                       | 64 %               | (8)  |
| Bióxido de manganeso | Ac. benzílico                            | Benzofenona  | 90.6%              | *    |
| Bismutato de sodio   | Ac. benzílico                            | Benzofenona  | 99.0%              | (8)  |
| Bióxido de manganeso | Ac. 9,10 dihidroxi-estearico             | Aldehido ácido aze-laico                           | 27 %               | *    |
|                      |  | Pelargonaldehido                                   | 34 %               |      |
| Bismutato de sodio   | Ac. 9,10 dihidroxi-estearico             | Aldehido ácido aze-laico                           | 48 %               | (8)  |
|                      |  | Pelargonaldehido                                   | 62 %               |      |
| Acido peryódico      | Ac. 9,10 dihidroxi-estearico             | Aldehido ácido aze-laico                           | 76 %               | (16) |
|                      |  | Pelargonaldehido                                   | 89 %               |      |
| Tetracetato de plomo | Ac. 9,10 dihidroxi-estearico             | Aldehido ácido aze-laico                           | 25 %               | (17) |
|                      |  | Pelargonaldehido                                   | 63.5%              |      |
| Bióxido de manganeso | $\Delta^4$ pregnen 17,21 diol 3,20 diona | $\Delta^4$ androsten 3,17 diona                    | 46.7%              | *    |
| Acido peryódico      | $\Delta^4$ pregnen 17,21 diol 3,20 diona | Acido 3 ceto, 17 $\beta$ . hidroxi 4 etioco-lénico | 58 %               | (11) |

\* Datos obtenidos en esta investigación.

en 200 cc. de cloroformo con la cantidad ya indicada de bióxido de manganeso; se hirvió a reflujo durante 12 horas. El bióxido de manganeso se separó por filtración y se lavó con 3 porciones de 150 cc. de cloroformo caliente. El disolvente se evaporó a sequedad, el residuo se disolvió en metanol y en una parte alícuota se precipitó el compuesto carbonílico formado, como su correspondiente 2.4 dinitro fenilhidrazona, la cual secada y pesada, sirvió para calcular el rendimiento.

En el caso de la benzoina, el ácido benzoico producido, se separó del cloroformo por extracción con solución de carbonato de sodio, acidulando la fase acuosa y extrayendo con éter. Por evaporación se obtuvo el ácido benzoico, que se pesó directamente.

#### *Oxidación del ácido dihidroxi 9,10 estearico.*

31 g. de ácido (p. f. 95-96° C.) se disolvieron en 300 cc. de cloroformo seco y se les agregó 310 g. de bióxido de manganeso. Se reflujo la mezcla durante 15 horas, se filtró el bióxido de manganeso y se lavó con 3 porciones de 200 cc. de cloroformo caliente. Se evaporó a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo que pesó 27.3 g. Se disolvió en 200 cc. de benceno y se arrastró con corriente de vapor.

El destilado se extrajo con benceno 3 veces, y al evaporar a sequedad, se obtuvo un aceite que pesó 7.2 g. (34.4%). Destilado a presión atmosférica (586 mm. en México) se separó la fracción que destiló entre 175° y 185° C., (4.8 g.);  $n_{D}^{20}$  1.4280. Reportado para pelargonaldehído  $n_{D}^{20}$  1.4273 (14). La 2,4-dinitrofenilhidrazona dio p. f. 96-97° C. Reportado, 96° C. (14), 100° C. (15).

El residuo del arrastre se extrajo con bencol, se secó, se evaporó el disolvente y el residuo se destiló a 2 mm. recogiendo la fracción que pasó entre 140-150° C. Por enfriamiento se obtuvo una masa sólida de aldehído ácido azelaico que pesó 5.04 g. (27%); p. f. 36° C. Reportado 35° C. (8), 38° C. (16). La semicarbazona dio 160° 161° C. Reportado 162° C. (17).

*Oxidación de  $\Delta^4$ -pregnen-3,20-diceto,17 $\alpha$ ,21-diol (compuesto "S").*

Una solución de 1.5 g. de  $\Delta^4$ -pregnen-3,20-diceto-17 $\alpha$ ,21-diol, disueltos en 200 cc. de cloroformo, se agitó con 15 g. de bióxido de manganeso durante 12 horas. Se separó el bióxido de manganeso por filtración, lavando el residuo con tres porciones de 100 cc. de acetona caliente. Se evaporó a sequedad, quedando 1 g. de residuo, que por cristalización de acetona-metanol anhidro, dio .6 g. (rendimiento 46.7%) de un producto cristalino, con p. f. de 172-173° C., que por comparación directa con espectro en el infrarrojo y p. f. mixto con muestra auténtica, se identificó como  $\Delta^4$ -androstén-3,17-diona.

*Oxidación de  $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\beta$ -triol.*

Una solución de 2 g. de  $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\beta$ -triol, disueltos en 250 cc. de cloroformo, fue reflujaada con 20 g. de bióxido de manganeso durante 12 horas. La masa de bióxido de manganeso se separó por filtración y se lavó la torta con tres porciones de 100 cc. de acetona caliente. Se juntaron las soluciones y se evaporaron a sequedad, obteniéndose 1.2 g. de un producto sólido amorfo, que se cromatógrafió en 35 g. de alúmina (grado F-20 Alúminum Company of America). La sustancia se disolvió en una mezcla de benceno hexano (40:60). Al evaporar la fracción que se obtuvo con benceno-hexano (70:30) mostró un p. f. de 159-163° C. recristalizando de metanol dio 260 mg. (15%), con p. f. de 170-172° C.,  $\lambda$  max. 284 m $\mu$ , log.  $\epsilon$  4.47, que se identificó como  $\Delta^{4,6}$ -androstén-3,17-diona.

## RESUMEN

Se describe la acción oxidante del bióxido de manganeso sobre glicoles vicinales,  $\alpha$ -hidroxi-ácidos e hidroxi-cetonas.

## BIBLIOGRAFIA

1. S. Ball, T. W. Goodwin y R. A. Morton, *Biochem. J.* 42, 516 (1948).
2. N. L. Wendler, H. L. Slates, N. R. Trenner y M. Tishler. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 719 (1951).
3. J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, H. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen y T. Walker. *J. Chem. Soc.*, 1094 (1952).
4. F. Sondheimer, C. Améndola y G. Rosenkranz. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5930 (1953).
5. D. L. Turner, *ibid.*, 76, 5175 (1954).
6. L. Malaprade. *Compt. Rend.*, 186, 382 (1928) *c. f.* C. A. 22, 1332 (1928).
7. O. Dimroth, O. Friedemann y H. Kammerer. *Ber.*, 53, 481 (1920).
8. W. Rigby, *J. Chem. Soc.*, 1907 (1950).
9. O. Mancera, G. Rosenkranz y F. Sondheimer. *J. Chem. Soc.*, 2189 (1953).
10. M. Herfenist, A. Bavley y W. A. Lazier. *J. Or. Chem.*, 19, 1608 (1954).
11. T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta.* 20, 978 (1937).
12. Organic Reactions, Rogers Adams, John Wiley and Sons, Inc. Edition 1944, II, pág. 368.
13. R. Criegee. *Stizber, Ges., Beförder, ges Naturw. Marburg* 69, 25 (1934) [*C. f.* C. A. 29, 6820 (1935)].
14. Huntress-Mulliken. Identification of Pure Organic Compounds. John Wiley and Sons, 1941, p. 61.
15. H. H. Strain. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 758 (1935).
16. G. King. *J. Chem. Soc.*, 1826 (1938).
17. J. T. Scanlan, D. Swern. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2305 (1940).
18. E. Baer. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1597 (1940).