

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. VIII, págs. 10-16 (1956).

REDUCCION DE 9-ANTRALDEHIDO CON HIDRURO DOBLE DE LITIO Y ALUMINIO

J. Romo y A. Romo de Vivar.

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

Recibido: Mayo 2, 1956.

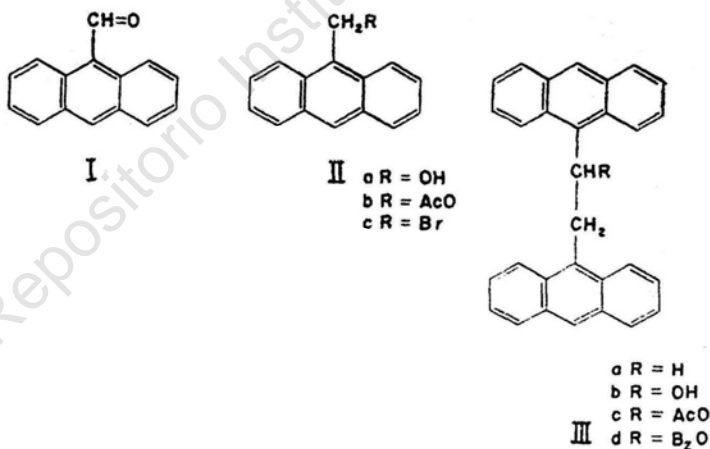
La preparación del 9-hidroximetil antraceno (IIa) descrita por Greene, Misrock y Wolfe (1) se lleva a cabo mediante reducción del 9-antraldehido con hidruro doble de litio y aluminio en éter. Al efectuar nosotros esta reducción usando **tetrahidrofurano** como disolvente, a reflujo, no pudimos obtener el 9-hidroximetil antraceno (IIa). En cambio aislamos, por cristalización fraccionada, dos productos: uno con p. f. 208-210°, con fórmula empírica $C_{30}H_{22}O$, en el cual el oxígeno está formando un grupo alcohólico, puesto que da banda de oxhidrilo libre en el infrarrojo y se pueden obtener un acetato y un benzoato. El otro producto, con p. f. 321-323°, es un hidrocarburo con la composición $C_{30}H_{22}$ y fue idéntico al diantril-1,2-etano (IIIa), que nosotros preparamos por un método que no deja lugar a duda en cuanto a su estructura, y que consiste en la reducción con magnesio del derivado bromado (IIc), que se obtiene por acción del tribromuro de fósforo sobre el 9-hidroximetil antraceno (IIa).

Barnett y Mathews (2), han descrito la preparación de un hidrocarburo al cual le dan la estructura de 9, 10-dihidro-9, 9'-diantril-1,2-etano, por acción de zinc en polvo sobre 9 metilen-antrona en hidróxido de amonio. Nosotros repetimos la preparación y encontramos que el hidrocarburo es 9,9'-diantril-1,2-etano (IIIa).

Es indudable que el producto con p. f. 208-210°, debe ser 9,9'-diantril-1,2-etanol (IIIb)), ya que por acción del hidruro doble de litio y aluminio en tetrahidrofurano, se reducen formando el hidrocarburo (IIIa).

Si se efectúa la reducción del 9-antraldehído en éter, prolongando el reflujo durante varias horas, sólo se aísla 9-hidroximetil-antraceno. Este mismo resultado se obtiene usando como disolventes dioxano o tetrahidrofurano a temperatura ambiente.

Con el objeto de determinar si en la formación de 9,9'-diantril-1,2-etanol (IIIb) es intermediario el 9 hidroximetil antraceno (IIa), se efectuó el tratamiento de este producto con hidruro doble de litio y aluminio en tetrahidrofurano a reflujo y se obtuvieron de esta reacción los dos productos (IIIb) y (IIIa). Por lo tanto se ve que el proceso se efectúa de la siguiente manera: el 9-antraldehído (I) se reduce a 9-hidroximetil-antraceno (IIa), que es el producto final cuando se usan tetrahidrofurano a temperatura ambiente, éter o dioxano como disolventes. Con tetrahidrofurano a reflujo, ya sea en condiciones normales, en la oscuridad o bajo atmósfera de nitrógeno, dos moléculas de 9-hidroximetil antraceno se condensan para



producir 9,9'-diantril-1,2-etanol (IIIb) y después éste se reduce hasta el hidrocarburo (IIIa).

PARTE EXPERIMENTAL*

El 9-antraldehído se preparó por el método descrito por Fieser, Hartwell y Jones (3).

Reducción de 9-antraldehído con hidruro doble de litio y aluminio en éter.**

3 g. de 9-antraldehído se disolvieron en 400 ml. de éter anhidro y se agregó la solución a otra de 1 g. de hidruro doble de litio y aluminio en 100 ml. de éter; se refluyó 4 horas, el exceso de hidruro fue destruído con acetato de etilo y se lavó la solución etérea con ácido clorhídrico diluído y con agua. Después se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta volumen pequeño; el 9-hidroxi-metil antraceno cristalizó por adición de hexano, obteniéndose 2.87 g. de agujas incoloras con p. f. 155-157° [el p. f. reportado es de 154-155° (1)].

Acetato de 9-hidroximetil-antraceno (IIb).

200 mg. de 9-hidroximetil antraceno (IIa) se disolvieron en una mezcla de 1 ml. de piridina y 1 ml. de anhídrido acético. Se dejó 15 horas a temperatura ambiente y se agregó agua. Los cristales que se formaron, se filtraron y recrystalizaron de acetona-metanol, dando 230 mg. con p. f. 113-115°. La muestra analítica se obtuvo por varias cristalizaciones de acetona-hexano, en forma de agujas con p. f. 116-117°; sus soluciones tienen una intensa fluorescencia azul.

Anal. Calc. para $C_{17}H_{14}O_2$: C, 81.58; H, 5.64

Encontrado: C, 81.92; H, 5.46.

Reducción de 9-antraldehído con hidruro doble de litio y aluminio en tetrahidrofurano.

* Los puntos de fusión no están corregidos. Los microanálisis fueron efectuados por el Dr. Franz Pascher, Bonn, Alemania.

** La reducción de 9-antraldehído a 9-hidroximetilantraceno en éter está descrita por F. D. Greene, S. L. Misrock y J. R. Wolfe Jr. (ref. 1), pero la describen a temperatura ambiente.

4 g. de 9-antraldehido (I) se disolvieron en 100 ml. de tetrahydrofurano anhidro y se añadieron lentamente a una solución de 1.6 g. de hidruro doble de litio y aluminio en 50 ml. de tetrahydrofurano. La mezcla se reflujo 2 horas, se diluyó lentamente con 500 ml. de agua y se aciduló con ácido clorhídrico diluido. El sólido que precipitó se filtró y después se reflujo con acetona durante algunos minutos, para disolver el 9,9'-diantril-1,2-etanol (IIIb). El residuo insoluble en acetona está constituido por el 9,9'-diantril-1,2-etano (IIIa). Concentrando la solución en acetona y agregando hexano, cristalizaron 2.885 g. de IIIb con p. f. 205-207°. El espectro en el infrarrojo, determinado en coloroformo, da banda de oxhidrilo libre. La muestra analítica dio p. f. 208-210° (pequeños prismas de acetona-hexano). Las soluciones tienen fluorescencia azul.

Anál. Calc. para $C_{30}H_{22}O$: C, 90.42; H, 5.57
Encontrado: C, 90.15; H, 6.01.

Peso molecular calc.: 398
Encontrado (método de Rast): 352.

El acetato de 9,9'-diantril-1,2-etanol dio p. f. 185-186° (prismas de cloroformo-hexano).

Anál. Calc. para $C_{32}H_{24}O_2$: C, 87.24; H, 5.49
Encontrado: C, 87.29; H, 5.76.

El benzoato de 9,9'-diantril-1,2-etanol (preparado por benzoinación de IIIb con cloruro de benzoilo y piridina) dio p. f. 171-172° (prismas pequeños de acetona-éter).

Anál. Calc. para $C_{37}H_{22}O_2$: C, 88.42; H, 5.21
Encontrado: C, 88.62; H, 5.62.

El 9,9'-diantril-1,2-etano pesó 400 mg. con p. f. 315-316°. La muestra analítica se obtuvo por varias recrystalizaciones de benceno, p. f. 321-323°.

Anal. Calc. para $C_{30}H_{22}$: C, 94.20; H, 5.80

Encontrado: C, 94.19; H, 6.05.

La reducción de 500 mg. de 9-antraldehído en 20 ml. de tetrahidrofurano con 200 mg. de hidruro doble de litio y aluminio refluando 10 minutos, produjo 355 mg. de 9,9'-diantril-1,2-etanol (IIIb), p. f. 195-200° y 20 mg. de 9,9'-diantril etano (IIIa), p. f. 316-317°.

La reducción de 2 g. de 9-antraldehído en 300 ml. de tetrahidrofurano con 500 mg. de reductor a temperatura ambiente durante 10 minutos produjo 1.805 g. de 9-hidroximetil antraceno (IIa), p. f. 156-158°.

Las reducciones en la obscuridad o en corriente de nitrógeno se efectuaron en condiciones idénticas a las de la primera reducción en tratatetrahidrofurano y dieron los dos productos (IIIa) y (IIIb) en rendimientos muy similares.

Reducción de 9-antraldehído con hidruro de litio y aluminio en dioxano.

2 g. de 9-antraldehído disueltos en 100 ml. de dioxano anhidro, se refluaron con 500 mg. del reductor durante 1 hora. Se diluyó con agua y aciduló con ácido clorhídrico diluído, se filtró el precipitado y se cristalizó de acetona, obteniéndose 1.680 g. de 9-hidroximetil antraceno con p. f. 156-158°.

Acción del hidruro doble de litio y aluminio sobre 9-hidroximetil-antraceno en tetrahidrofurano.

2.5 g. de IIa en 100 ml. de tetrahidrofurano, se refluaron 30 minutos con 700 mg. de hidruro doble de litio y aluminio. Se procedió como en casos anteriores, obteniéndose 360 mg. de hidrocarburo (IIIa), p. f. 315-316° y 1.320 g. de 9,9'-diantril-1,2-etanol, p. f. 204-206°.

Reducción de diántril-etanol con hidruro doble de litio y aluminio en tetrahidrofurano.

500 mg. de IIIb en 40 ml. de tetrahidrofurano se refluaron con 500 mg. de reductor durante dos horas. Se obtuvieron 35 mg. de hidrocarburo (IIIa), p. f. 314-316° y se recuperaron 390 mg. de IIIb, p. f. 204-206°.

.9-Bromometil-antraceno (IIc).

1 g. de 9-hidroxiometil-antraceno (IIa) se disolvió en 100 ml. de benceno, se destilaron 30 ml., se agregó 1 g. de tribromuro de fósforo y se refluó 1 hora; se lavó con agua la solución bencénica y se concentró. Agregando hexano cristalizaron 970 mg. de derivado bromado (IIc), con p. f. 133-136°. La muestra analítica se obtuvo por varias cristalizaciones (de cloroformo-éter) en agujas amarillas con p. f. 140-142°.

Anál. calc. para C₁₁H₁₃Br: C, 66.41; H, 4.08; Br, 29.49

Encontrado: C, 66.72; H, 4.24; Br, 29.42.

9,9-Diantril-1,2-etano (IIIa) por acción del magnesio sobre IIc.

1.125 g. de derivado bromado (IIc), se disolvieron en 100 ml. de éter anhidro, se agregaron 300 mg. de magnesio (en limadura) y un cristal de yodo y se refluó durante 80 minutos. Durante este tiempo comenzó a precipitar el hidrocarburo (IIIa) que se filtró, obteniéndose 540 mg. con p. f. 315-316°.

El hidrocarburo (IIIa) se preparó también por acción del zinc sobre 9-metilenantrona en hidróxido de amonio, siguiendo las indicaciones de Barnett y Mathews (2).

Partiendo de 1.2 g. de metilenantrona, obtuvimos 80 mg. de hidrocarburo (IIIa), p. f. 315-316°.

Los hidrocarburos obtenidos por cualquiera de los tres métodos, no dan depresión entre sí en punto de fusión mixto y los espectros infrarojos (en Mull) se pueden superponer.

Oxidación de 9-antraldehído (I) a antraquinona.

A 300 mg. de I en 25 ml. de ácido acético, se agregó una solución de 400 mg. de trióxido de cromo en 1 ml. de agua y 5 ml. de ácido acético, enfriando en hielo. Inmediatamente apareció un precipitado que después de 5 minutos se diluyó con agua y se filtró. Por cristalización de acetona se obtuvieron 250 mg. con p. f. 275-276° (no da depresión en p. f. mixto con una muestra de antraquinona auténtica). La oxidación de 300 mg. de IIa dio 240 mg. p. f. 275-276°. La oxidación de IIIb en idénticas condiciones dio 120 mg. de antraquinona con igual p. f.

RESUMEN

Se describen el 9,9'-diantril-1,2-etanol y el 9,9'-diantril-1,2-etano que se obtienen por acción del hidruro doble de litio y aluminio sobre el 9-antraldehído y 9-hidroximetil antraceno. Se describe también la preparación del 9,9'-diantril-1,2-etano por reducción de 9-bromometil antraceno con magnesio en éter.

BIBLIOGRAFIA

1. F. D. Greene, S. L. Misrock y J. R. Wolfe Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3852 (1955).
2. E. B. Barnett y M. A. Matthews, *Ber.* **59**, 767 (1926).
3. *Organic Syntheses* **20**, 11 (1940).