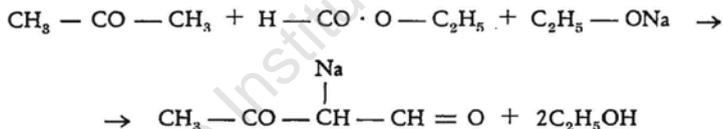


HIDROXIMETILEN-CETONAS AROMATICAS

Por Marta Montagne*

Cuando se condensa un éter-sal con una cetona bajo la acción del etilato sódico o de sodio metálico, el producto obtenido es generalmente una β -dicetona; no obstante, si el éter-sal es un formiato, el formiato de etilo, por ejemplo, no se obtiene una β -dicetona, sino un aldehído β -cetónico.

En 1888, cuando Claisen¹ realizó dicha condensación entre el formiato de etilo, la acetona y el etilato sódico, utilizando como disolvente el éter absoluto, aisló un polvo amarillo que es la sal sódica del aldehído β -cetónico esperado. Supuso Claisen entonces que se desarrollaba la reacción del modo siguiente:



Pero cuando Claisen intentó liberar el aldehído β -cetónico de la sal sódica, obtuvo triacetilbenceno, producto de condensación de tres moléculas de aldehído β -cetónico, con separación de tres moléculas de agua.

La misma reacción fué extendida por Claisen a otras cetonas alifáticas, a acetofenona y sus homólogos, a cetonas cíclicas, principalmente al alcanfor.

Al ver la facilidad de metilación de algunos de esos productos, en presencia de ácido clorhídrico, concluyó Claisen que en esas sustancias no existe la función aldehído como tal, sino bajo forma enólica, y dió finalmente a esos productos el nombre de derivados

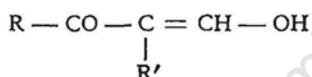
* De la Facultad de Ciencias de la Universidad de Paris. Investigador huésped del Instituto de Química.

oximetilénicos de las cetonas, que llamaremos más correctamente hidroximetilencetonas.

Por lo tanto, a la hidroximetilenacetona, la hidroximetilenacetofenona y los compuestos análogos derivados de cetonas metílicas, corresponde la fórmula general:



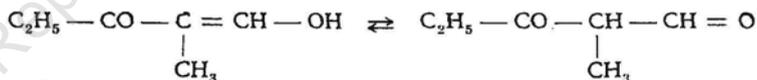
A los derivados hidroximetilénicos de las cetonas no metílicas, tales como la dietilcetona, la butirofenona, etc., corresponde la fórmula



Los compuestos que responden a la primera fórmula son generalmente aceites que al destilarlos se resinifican, salvo cuando R es un radical ramificado, como en el caso de la pinacolina, de la dietilacetona y hasta de la isobutilmetilcetona y de la isoamilmetilcetona. Al contrario, las hidroximetilencetonas que responden a la segunda fórmula, son muy a menudo cuerpos cristalinos y capaces de soportar la destilación sin descomponerse.

Las determinaciones de refracción molecular efectuadas por Auwers² en 1918, vinieron a confirmar el punto de vista de Claisen. Auwers pudo demostrar que las hidroximetilencetonas cristalizadas están constituidas por enol puro.

Cuando funden, el porcentaje de enol va disminuyendo rápidamente, y se llega a un equilibrio entre las dos formas: β -cetoaldehído y oximetilencetona.

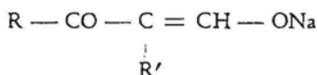


Las hidroximetilencetonas que contienen en su molécula dos grupos funcionales en posición β poseen una actividad química muy grande. Pueden reaccionar tanto como compuestos dicarbonilos, dando por ejemplo disemicarbazonas, pirazoles, etc., o como derivados

hidroximetilénicos dando lugar a éteres-óxidos, a derivados acilados que son acilatos de enol



Ya hemos visto que en la reacción de Claisen las hidroximetilencetonas se obtienen como sales de sodio

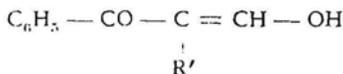


Generalmente se aíslan bajo esta forma, sobre todo cuando se trata de derivados sin ramificación, en que $\text{R}' = \text{H}$, que son poco estables. Dan también sales de cobre cristalizadas, de punto de fusión bien definido, que corresponden a un compuesto puro. Finalmente pueden combinarse con las bases orgánicas, sobre todo con anilina, y también con bases alifáticas primarias o secundarias, dando lugar a derivados de fórmulas:



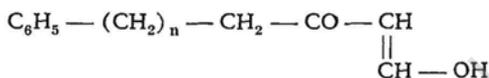
Lo expuesto anteriormente se aplica tanto a las hidroximetilencetonas alifáticas como a las aromáticas.

En los derivados hidroximetilénicos de las cetonas aromáticas de tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{R}$, es decir, de los homólogos superiores de acetofenona, no hay ninguna dificultad para determinar su estructura. Todos estos compuestos tienen como fórmula:



En cambio, cuando se trata de derivados de cetonas aromáticas de tipo $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_3$, el problema que se presenta en primer lugar es el saber si el formiato de etilo reacciona con el grupo CH_3

terminal o con el grupo $-\text{CH}_2-$ vecino al carbonilo, es decir, en definitiva si la hidroximetilencetona pertenece a la serie I o a la serie II.

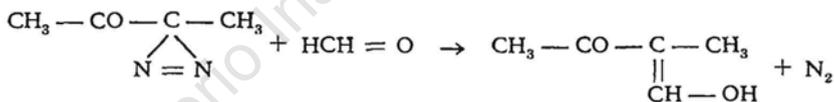


El problema se presentó en la misma forma para las cetonas alifáticas.

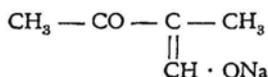
Con la metiletilcetona, Diels³ consiguió preparar, con rendimiento bastante malo, un derivado hidroximetilénico cristalizado de F. 73° al cual dió la siguiente fórmula:



Diels identificó este compuesto con el preparado por la acción de formol sobre la azibutanona (derivada del diacetilo)

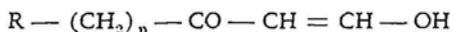


Sin embargo, Benary⁴ por una parte, y en mi laboratorio Romet⁵ por otra, llegaron a la conclusión de que la sal sódica de la hidroximetilencetona no es homogénea sino que contiene dos isómeros. Predomina el compuesto que corresponde al producto cristalino de



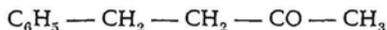
Diels (F. 73°), pero existe también, sólo que en mucho menor cantidad, un compuesto $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} - \text{CH} = \text{CHONa}$ homólogo de la

Se puede por lo tanto concluir que, salvo para la metiletiletona, todas las cetonas metilicas alifáticas han dado únicamente derivados oximetilénicos de fórmula general:

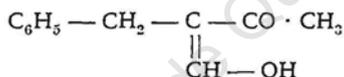


que corresponden a la estructura II indicada para las cetonas aromáticas.

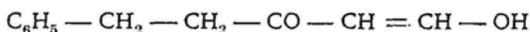
En la serie aromática, pareció resuelto dicho problema por el trabajo de Rupe y Müller⁸ en 1921, que estudiaron el derivado hidroximetilénico de la benzilacetona



Consideraron estos autores que se forma, exclusiva o casi exclusivamente, un derivado hidroximetilénico de estructura I, es decir,



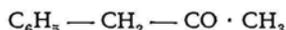
que aíslan bajo forma de su sal de cobre F. 184°, de color azul oscuro (Stahlblau = azul acerado) y a lo que corresponde una hidroximetilencetona que no pudieron cristalizar. Cuando Rupe y Müller utilizan como agentes de condensación el sodio pulverizado o el amiduro de sodio, y como disolvente el éter anhidro, aíslan únicamente dicha sal de cobre; pero con etilato de sodio en el mismo disolvente, consiguen obtener además, aunque en pequeñísima cantidad, otra sal de cobre, muy soluble en benceno frío, derivado metálico de una hidroximetilencetona cristalizada, F. 99°; la cual, según Rupe y Müller, posee la estructura II, es decir:



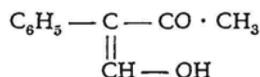
Veremos más adelante lo que hay que pensar de esas conclusiones de Rupe y Müller, respecto a la constitución de ambos productos.

Cuando empezamos estas investigaciones, mi discípulo Roch y yo, nos pareció "a priori" que la fenilacetona pudiera no compor-

tarse exactamente del mismo modo que la benzilacetona. Sin embargo, la presencia en la fenilacetona de un grupo metilénico activo de

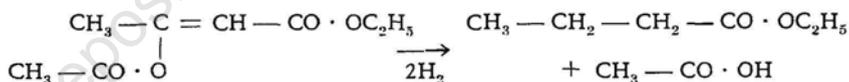


carácter ácido debiera determinar la formación más o menos exclusiva de un derivado hidroximetilénico de estructura I:

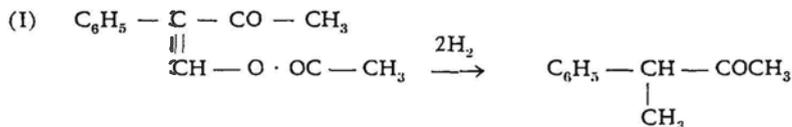


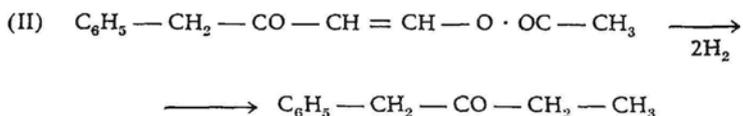
Hemos efectuado la condensación de la fenilacetona con el formiato de etilo, utilizando como Rupe y Müller una suspensión de etilato sódico seco en éter absoluto. Precipita una sal sódica a partir de la cual preparamos, con buen rendimiento, una sal de cobre de punto de fusión F. 162°, y un anilo F. 86°; en cuanto a la hidroximetilencetona se separa en forma de aceite, es indestilable y su acetato de enol hierve a 155-160° a 3 mm.

Tratando de aclarar la constitución de dicha hidroximetilfenilacetona utilizamos un método elegante ya empleado por Rupe y Müller. Consiste éste en hidrogenar catalíticamente el acetato o benzoato de enol de la hidroximetilencetona. Demostraron Roll y Adams,⁹ con el derivado acetilato del éster acetilacético, el caso más sencillo de un acetilato de enol, que con negro de platino se hidrogena dando butirato de etilo. Hay reducción completa del grupo carbonilo inicial, con eliminación de ácido acético:



Si la hidroximetilen-fenilacetona corresponde a la estructura I o a la estructura II, se observará en la hidrogenación catalítica uno u otro de estos dos esquemas de reacción:





Se determinará la estructura de la hidroximetilcetona identificando la cetona de hidrogenación del acilato de enol.

Por hidrogenación con platino, por el método de Vavon, del acetato de enol de la hidroximetilfenilacetona aislamos una cetona que hierve a 121-122° / 23 mm., la cual fué identificada, sin ninguna dificultad, por su semicarbazona F. 148-150°, como benziletilcetona:



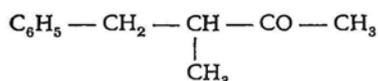
Fuó grande nuestra sorpresa, pues la conclusión que se imponía era que a pesar de la presencia del grupo metilénico ácido en la fenilacetona, al derivado hidroximetilénico de dicha cetona le correspondía la estructura II. Se consiguió el mismo resultado empleando amiduro de sodio como agente de condensación.¹⁰

Este resultado inesperado nos ha conducido a dudar de las conclusiones de Rupe y Müller en el caso de la benzilacetona, opuestas a nuestros resultados experimentales. Por ello hemos repetido el trabajo de dichos autores.

Desde el punto de vista experimental, estamos totalmente de acuerdo con ellos. Siguiendo exactamente su modo de operar, aislamos también, con buen rendimiento, una sal de cobre azul acerada, bien cristalizada, F. 187° (en lugar de 184° indicado por ellos) y preparamos varios derivados: benzoato de enol, F. 72-73°; anilo, F. 147-148°. Los puntos de fusión y las solubilidades de todas estos productos concuerdan perfectamente con los indicados por Rupe y Müller.

Parece fuera de duda que tuvimos en nuestras manos el mismo derivado hidroximetilénico que estos autores.

Tratando de determinar la estructura de su derivado hidroximetilénico, Rupe y Müller sometieron a la hidrogenación catalítica, con níquel, el benzoato de enol. Obtuvieron una cetona de punto de ebullición 117-121° / 14, a partir de la cual prepararon una semicarbazona F. 112°, y a la que atribuyeron la fórmula



Dicen que pudieron identificar esta cetona por medio de su semicarbazona, con la que se obtiene por hidrólisis del metilbenzilacetilacetato de etilo.



Otra prueba de la constitución de la hidroximetilen-benzilacetona que proviene de la sal de cobre F. 184°, se encuentra, según Rupe y Müller, en el hecho de que dicho compuesto se puede transformar, con gran facilidad, perdiendo una molécula de agua en otro cristalizado F. 122°.

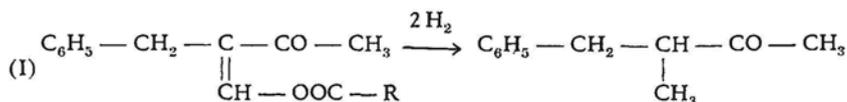
En efecto, utilizando la fórmula I para la hidroximetilenbenzilacetona, se puede concebir que dicho compuesto se cicle fácilmente, con transformación en β-acetilindeno

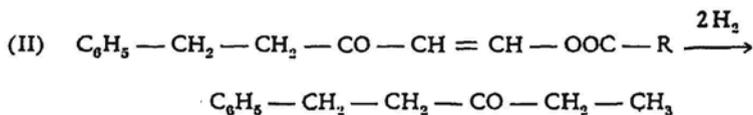


Según Rupe y Müller, el compuesto F. 122° sería efectivamente el β-acetilindeno puesto que por oxidación nítrica da lugar a ácido ftálico.

Se encontraban, por lo tanto, en el trabajo de Rupe y Müller, un conjunto de pruebas bastante concluyente que teníamos que rebatir.

Si la hidroximetilenbenzilacetona posee la estructura I o la estructura II, la hidrogenación del acilato de enol se efectuará según uno u otro de los dos esquemas de reacción



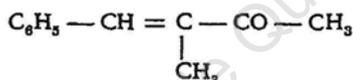


Hemos comenzado por preparar sintéticamente esas dos cetonas, empleando un método que no deja lugar a duda sobre la constitución y pureza de los productos obtenidos.

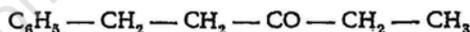
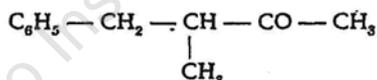
Cuando se condensa el aldehído benzoico con la metiletilcetona en medio acuoso, y con sosa diluída, se obtiene la cetona etilénica



Si la condensación se hace en presencia de ácido clorhídrico, en medio anhidro, se consigue la cetona isómera:



Las dos cetonas etilénicas obtenidas así son muy puras, se separan en estado cristalino sin destilar. Al hidrogenarlas catalíticamente, se obtienen ambas cetonas saturadas:



La primera hierve a 115° / 14 mm. y tiene un olor característico muy agradable, de mandarina; da una semicarbazona que funde muy bien a 115-116°.

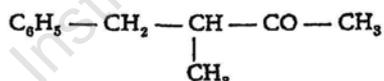
La cetona de cadena normal hierve a 124° a 14 mm., su semicarbazona tiene un F. muy mal definido; los autores que la describen indican temperaturas muy distintas. Senderens, que preparó la cetona por su método catalítico, indica F. 82°, y Maxim F. 131-132°. Comprobé que el punto de fusión depende del modo de operar que se utiliza para obtener dicha semicarbazona. Parece que existen dos semicarbonas estereoisómeras: la una funde a 135° y se consigue

de modo casi constante en medio alcalino, con precipitación rápida. El otro estereoisómero, cuyo F. parece ser 125-126°, se obtiene más bien en medio ácido, pero con muchísima irregularidad, y forma generalmente con su estereoisómero mezclas, cuyos F. se escalonan entre 100° y 120°, que no se pueden separar por cristalización.

Identificar la fenil-1 pentanona-3 por intermedio de su semicarbazona es por lo tanto una operación muy aleatoria.

Hemos vuelto entonces a hidrogenar el acilato de enol de la hidroximetilen benzilacetona. A partir de la sal de cobre F. 187°, hemos preparado un acetato de enol cristalino, F. 32°, el cual por hidrogenación da una cetona que hierve a 130-132° / 19 mm., cuyo olor no semeja de ninguna manera a la de la cetona sintética de estructura ramificada.

A partir de la cetona que procede de la hidrogenación del acetato de enol, se prepara una semicarbazona cuyo F. está entre 100° y 105° y que se comporta al cristalizarla como la semicarbazona de la cetona sintética de cadena normal. Mezclando esas dos semicarbazonas, no se observó ningún abatimiento del F.; al contrario, si se mezcla la semicarbazona de la cetona de hidrogenación con la de la cetona ramificada sintética



que funde a 115-116°, hay un abatimiento importante.

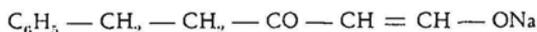
Esos resultados hablan a favor de la estructura II para la hidroximetilenbenzilacetona.

Sin embargo, ante las dificultades encontradas en la identificación de la cetona de cadena normal, hemos buscado otras pruebas más decisivas contra las conclusiones de Rupe y Müller.

Hemos preparado la sal sódica de la hidroximetilenbenzilidenoacetona, cuya constitución es necesariamente la siguiente:



Al hidrogenar catalíticamente esta sal sódica se obtendrá una sal sódica de la hidroximetilenbenzilacetona de constitución segura, es decir,

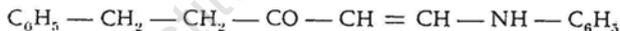


A partir de la sal sódica así obtenida, podremos preparar los derivados característicos cristalinos: sal de cobre, benzoato o acetado de enol, anilo, correspondientes a la hidroximetilbenzilacetona de estructura II.

Desgraciadamente, aunque se obtenga la sal sódica esperada, al condensar el etilato sódico con la benzilidenacetona y el formiato de etilo, se produce también una abundante resinificación que dificulta mucho la separación del producto. Hemos encontrado más facilidades al transformar la sal sódica de la hidroximetilbenzilidenacetona en el anilo correspondiente, por la acción del clorhidrato de anilina. Este anilo, que contiene dos dobles enlaces, responde indudablemente a la estructura:



Se presenta en forma de cristales amarillo naranja F. 154°; al hidrogenarse en presencia de níquel Raney, fija una molécula de hidrógeno, y da lugar a nuevo anilo, de color amarillo limón, F. 147-148°, cuya estructura es bien conocida:



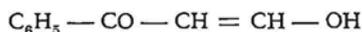
Hemos encontrado que este compuesto es idéntico al que se obtiene a partir del acetato de enol, F: 32°, tanto como de la sal de cobre, F. 187°. Este resultado establece de manera irrefutable que las conclusiones de Rupe y Müller son falsas y que a la hidroximetilbenzilacetona formada en las condensaciones con el formiato de etilo y el etilato sódico (o sodio, o amiduro de sodio), empleando como disolvente el éter absoluto, no le corresponde la estructura I, sino la estructura II, como lo habíamos encontrado en el derivado de la fenilacetona.¹¹

Quedaba pues un punto que aclarar, el de la constitución del producto cristalino considerado por Rupe y Müller como el β-acetilindeno.

Roch¹² ha encontrado la solución muy sencilla de este problema, demostrando que esta supuesta prueba en favor de la constitución I

para la hidroximetilbenzilacetona, se debe rechazar como la primera.

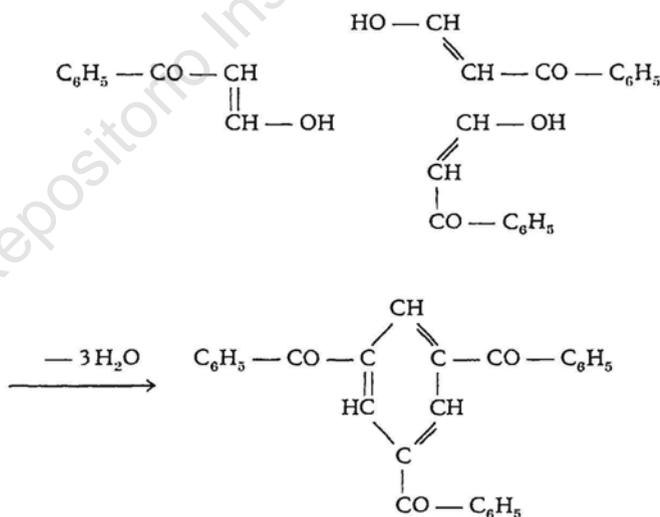
La hidroximetilbenzilacetona de estructura II es un homólogo del mismo derivado de la acetofenona



cuya tendencia a formar un producto de condensación entre tres moléculas es bien conocida y característica, semejante en eso a la acetona, aunque a un grado menor.

Se sabe que la hidroximetilacetona, al liberarla de su sal sódica, se transforma inmediatamente a triacetilbenceno; el derivado de la acetofenona se transforma, por un proceso semejante, en tribenzoilbenceno. Es un compuesto análogo el que se obtiene cuando se somete la hidroximetilbenzilacetona a la acción de los ácidos minerales, como lo indica Rupe.

Al preparar este derivado, hemos encontrado que funde a 122° tiene todas las propiedades señaladas por Rupe y Müller.



fácilmente si están esterificados por el alcohol etílico; el trimesato de etilo es sólido y funde a 132°. Fué identificado este producto con el que se prepara al esterificar el ácido trimésico sintético que proviene de la oxidación permangánica del mesitileno.

La formación de los ácidos benzoico y trimésico se explica sencillamente si al llamado β -acetilindeno de Rupe y Müller, le corresponde la constitución ya indicada.

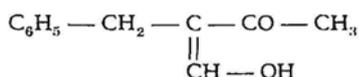
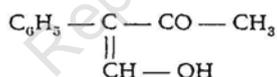
Estos resultados aseguran definitivamente la constitución que hemos indicado para la hidroximetilenzilacetona.

Roch¹³ ha aportado más recientemente una nueva confirmación de dichos resultados, tanto como una extensión nueva y muy interesante de la química de las hidroximetilencetonas.

Se podía deducir de las investigaciones que acabo de exponer, que las hidroximetilencetonas de estructura I son compuestos poco accesibles. Con esperanza de obtenerlas con más facilidad, Roch estudió cuáles son los factores que pueden modificar la condensación del formiato de etilo con la fenil, y la benzilacetona. Comprobó Roch que el alcohol etílico, introducido en la reacción, debía ser considerado como responsable de la aparición del compuesto hidroximetilénico de estructura I.

En efecto, al condensar la fenilacetona o la benzilacetona con el formiato de etilo o de metilo, por medio de una solución de etilato o metilato de sodio, en alcohol absoluto, se obtiene únicamente, y con rendimientos casi cuantitativos, las hidroximetilencetonas de estructura ramificada I.

Roch preparó así en primer lugar los derivados de la fenilacetona y de la benzilacetona:



El primero, F. 76°, había sido aislado ya por Auwers y Ludwig, en pequenísima cantidad, al destilar el derivado hidroximetilénico de la fenilacetona, preparado en éter, a pesar de que el isómero que se forma en mayor proporción es el de estructura II; éste se destruye por resinificación al destilar.

La segunda fórmula corresponde al compuesto señalado por Rupe y Müller, como formándose en pequeña cantidad, y al que estos autores atribuyeron la estructura II. (F. 99-100°.)

Roch determinó la estructura de estos compuestos empleando siempre el mismo método: la hidrogenación de sus acilatos de enol.

Estos compuestos de estructura ramificada son muy distintos de sus isómeros de cadena normal (fórmula II); como todos los compuestos de estructura análoga, de los cuales hemos hablado al principio, son cristalinos y estables a la destilación; sus sales de cobre son verdes y muy solubles en benceno frío; en cambio, las sales de cobre de los isómeros de estructura II son azules y poco solubles en benceno frío.

Los compuestos de estructura II, no ramificada, se obtienen exclusivamente en medio éter anhidro, si se emplean sodio, pulverizado, o amiduro de sodio como agentes de condensación. Con el etilato de sodio, cuya acción introduce en el medio una cantidad equivalente de alcohol, hay aparición de una pequeña cantidad del isómero ramificado, lo que habían encontrado Rupe y Müller, sin penetrar la razón de ello.

En medio alcohólico se obtienen únicamente los derivados hidroximetilénicos de estructura ramificada.

La tetrahidrocinamilidenacetona se comporta en esas reacciones exactamente como la fenil y la benzilacetona, a pesar de los 4-CH_2 — que separan los grupos fenilo y carbonilo, lo que demuestra la generalidad de esas reacciones en la serie aromática.

Por lo tanto, en la serie aromática, se tiene la posibilidad de preparar como se quiera una u otra de las dos series de derivados hidroximetilénicos: I y II.

Se tiene que señalar que, al principio del descubrimiento de las hidroximetilencetonas, realizó Claisen la condensación de la acetofenona con el formiato de etilo, empleando una solución alcohólica de etilato de sodio. Este procedimiento fué abandonado más tarde por Claisen mismo, y se prefirió utilizar como agente de condensación el sodio pulverizado, o el etilato de sodio seco, en suspensión en éter absoluto, que dan generalmente rendimientos mejores.

En las condensaciones en alcohol etílico o metílico efectuadas por Roch, ya no se trata de una modificación del rendimiento, sino de un

cambio fundamental en el sentido de la reacción, y muy probablemente debido a las propiedades polares diferentes de los disolventes utilizados.

Era interesante estudiar de modo comparativo, cómo se comportan las cetonas alifáticas si las condensaciones son efectuadas en medio alcohólico. Hasta hoy, Roch lo ha verificado con la metiletilcetona, la metilisobutilcetona y la metilnonilcetona. Los resultados son mucho menos concluyentes que en la serie aromática.

Con la metiletilcetona, no se ha conseguido más que confirmar los resultados anteriores, es decir, la existencia en pequeña cantidad del isómero



cuya sal de cobre azul pudo aislarse.

Con la metilisobutilcetona

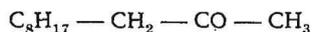


tanto en medio alcohólico como en éter absoluto, no se forma sino un único derivado de fórmula

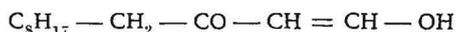


cuya sal de cobre es azul, como si la ramificación en α del grupo $-\text{CH}_2-$ ejerciera un estorbó estérico. (F. 163-164°.)

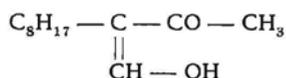
Con la metilnonilcetona



se forman los dos derivados hidroximetilénicos posibles, tanto en alcohol como en éter absoluto. En éter se encuentra casi exclusivamente el isómero de estructura II, es decir,



que se puede aislar en forma de su sal de cobre azul (F. 121°). En medio alcohólico se pueden aislar poco más o menos por dos partes del isómero I (F. 44°).



cuya sal de cobre es verde (F. 94°), una parte del isómero II, cuya fórmula acabo de indicar.

También en este caso se ha utilizado la hidrogenación catalítica de los dos acilatos de enol obtenidos de las sales de cobre correspondientes, para determinar su constitución.

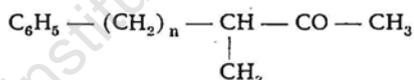
Las dos cetonas:



se diferencian por la marcha de su oxidación con hipobromito sódico.

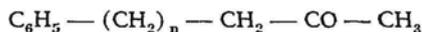
Se puede concluir de estas investigaciones que, si las propiedades polares o dieléctricas de los disolventes tienen un papel muy importante en las condensaciones de las cetonas con el formiato de etilo, intervienen igualmente otros factores, y sería muy interesante desde el punto de vista teórico poderlos determinar.

Las cetonas ramificadas de fórmula

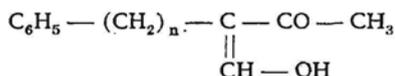


tienen interés práctico en perfumería, como en química farmacéutica y no existía un método general para prepararlas.

Hemos visto que a partir de las cetonas



se consiguen con excelente rendimiento por condensación con el formiato de etilo, en alcohol absoluto, aislando en primer lugar la hidroximetilcetona



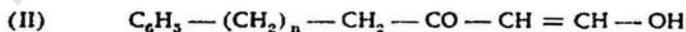
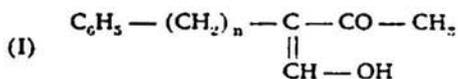
cuyo acilato de enol da muy sencillamente la cetona ramificada que se desea.

BIBLIOGRAFIA

1. Claisen y Roosen.: Ber. 21, 1144 (1888).
2. Auwers.: Liebigs Ann. 415, 212 (1918).
3. Diels e Ilberg.: Ber. 49, 160 (1916).
4. Benary.: Ber. 59, 109, 600, 2198 (1926).
5. Romet.: Thèse de Doctorat és Sciences Physiques, Paris, 1937.
6. Benary.: Ber. 59, 2201 (1926).
7. Auwers.: Ber. 61, 2410 (1928).
8. Rupe y Müller.: Helv. Chim. Acta 4, 841 (1921).
9. Roll y Adams.: J. Am. Chem. Soc. 53, 3470 (1931).
10. M. Montagne y M. Roch.: Bull. Soc. Chim. 11, 198 (1944).
11. M. Montagne y M. Roch.: C. R. Acad. Sciences 218, 679 (1944).
12. M. Roch.: Bull. Soc. Chim. 12, 10 (1945).
13. M. Roch.: C. R. Acad. Sciences 220, 322 (1945).

RESUMEN

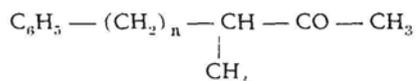
L'action des esters formiques en présence des catalyseurs de Claisen (Na, NH_2Na , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) sur les cétones aromatiques de type $\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ peut conduire à 2 series de dérivés hydroxyméthyléniques:



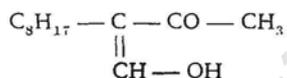
En milieu éther absolu, avec Na ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{NOa}$, on obtient uniquement les dérivés II, huiles indistilables, peu stables, donnant des sels de cuivre bleus. Avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ il se forme en outre

un peu de dérivé I. Par contre, en milieu alcool absolu, avec C_2H_5ONa les dérivés de structure I se forment exclusivement avec d'excellents rendements; ce sont des composés cristallisés, stables, donnant des sels de cuivre verts.

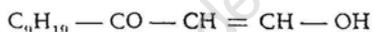
Par hydrogenation catalytique des acylates d'enols des hydroxy-méthylènécétones I on prépare les cétones:



Dans la série aliphatique, avec la méthylnonylcétone dans l'alcool absolu on obtient



(sel de cuivre vert) à côté d'un peu de son isomère:



(sel de cuivre bleu).