

## Tesis de Posgrado

# Estudio de las fagarinas

Berinzaghi, Blanca G.

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Berinzaghi, Blanca G.. (1942). Estudio de las fagarinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0304\\_Berinzaghi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0304_Berinzaghi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Berinzaghi, Blanca G.. "Estudio de las fagarinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0304\\_Berinzaghi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0304_Berinzaghi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

ESCUELA DE QUÍMICA

---

ESTUDIO DE LAS PAGARINAS

*Tesis: 304*

*G. 2*

Tesis para optar el grado de Doctora en Química

presentada por

BLANCA G. BERINZAGHI.

## ESTUDIO DE LAS FAGARINAS

- I ) Preparación de la 2-hidroxi-6-etoxi-quinoleína
- II ) Oxidación y decarboxilación de la  $\gamma$  fagarina etoxilada
- III ) Intercambio de radicales alcohólicos en la  $\beta$  fagarina

**Padrino de tesis:**

**Dr. VERANCIO DEULOY.**

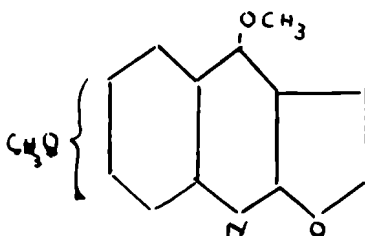
Dedico esta tesis a los Doctores Venancio Deu-  
lofeu y Rafael Labriola bajo cuyas eficaces di-  
rectivas ejecuté este trabajo.

Que ancestros alientan mi agradecimiento.

**1 ) Preparación de la 2-4hidroxi-6-metoxi-quinoleína.**

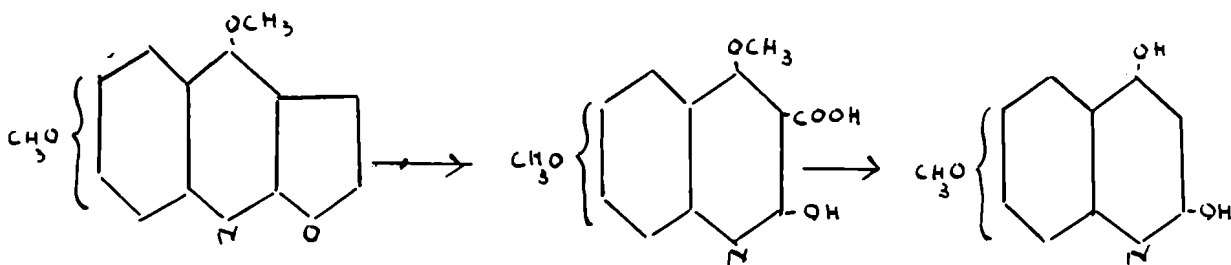
# FOENBA.

Lebriola y De Langhe ( 1940 ) demostraron que la  $\gamma$  fagarina, alcaloide aislado del Fagar coco por Stuckert, era una metoxi-dictamina de fórmula:

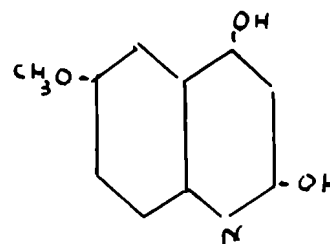
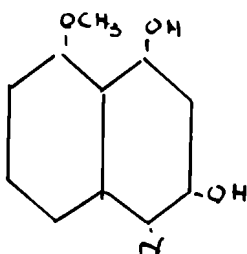


en la cual la situación del metoxilo bencénico quedaba sin fijar.

Efectivamente este alcaloide sometido a un proceso de degradación oxidativa, daba como producto final una metoxi-2 - 4 dihidroxi - quinolefina,



pudiendo tener el metoxilo las cuatro posiciones: 5, 6, 7 y 8





Para establecer esta posición se hace necesario realizar la síntesis de esas quinoleínas pues ninguna había sido descrita hasta que Murusábel sintetizó la 2 - 4 dihidroxi - 8 - metoxi - quinoleína, que no resultó idéntica a la obtenida del alcaloide, excluyendo así la posición 8 como posible para el grupo metoxilo.

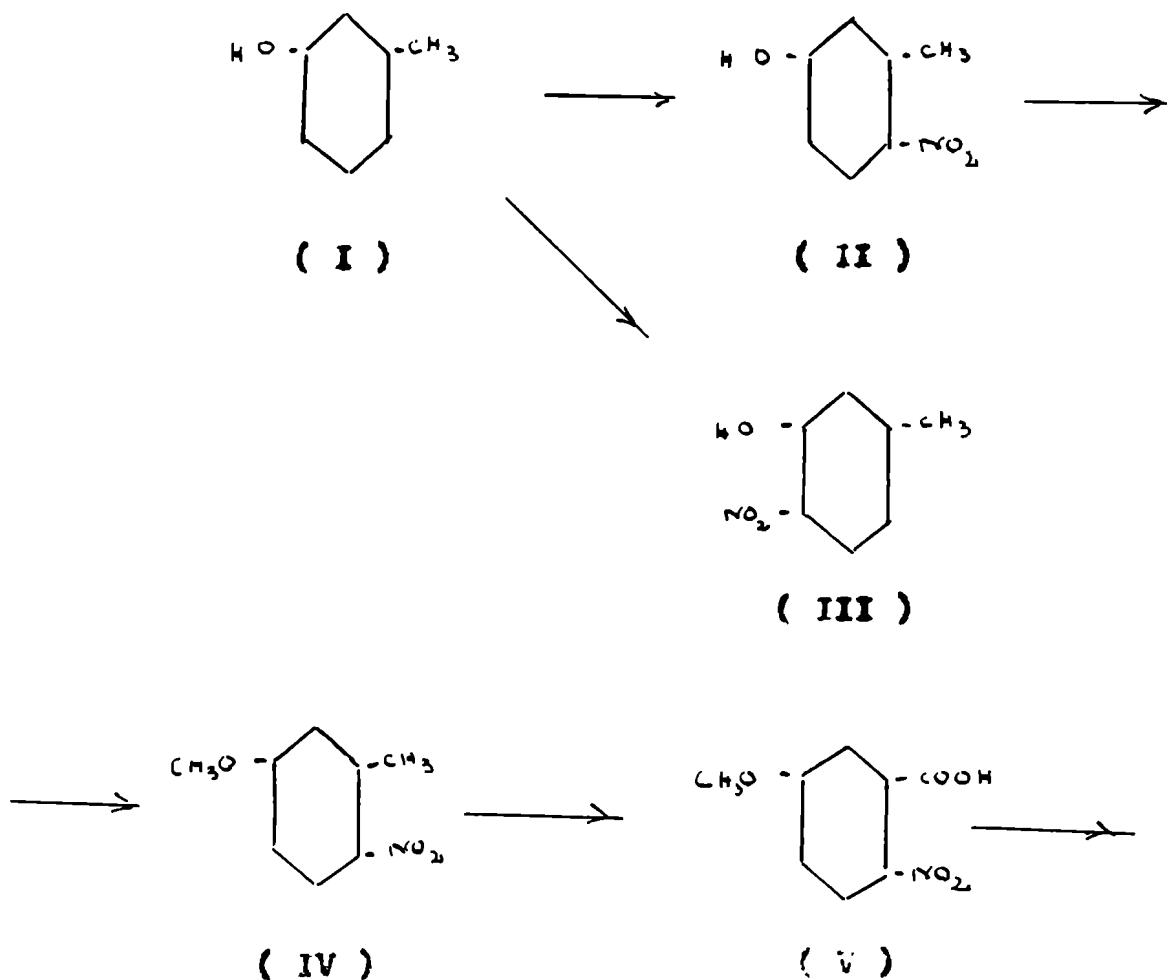
En este trabajo se ha sintetizado la 2 - 4 dihidroxi - 6 - metoxi - quinoleína, que tampoco resultó idéntica al producto original, quedando como posiciones posibles las 5 ó 7.

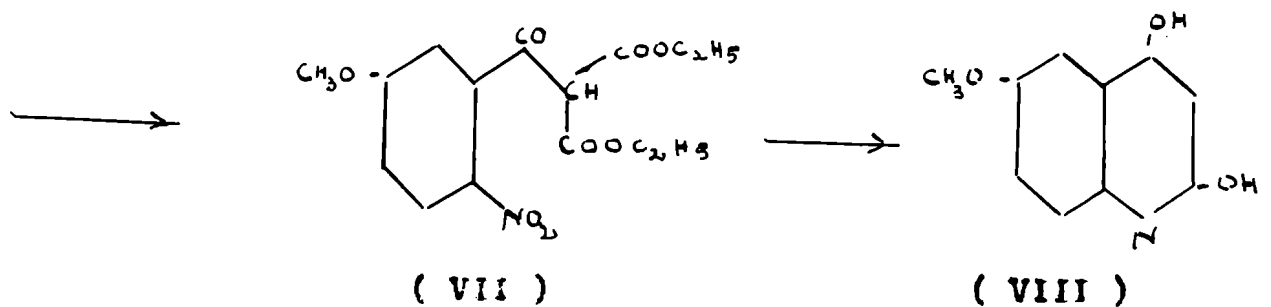
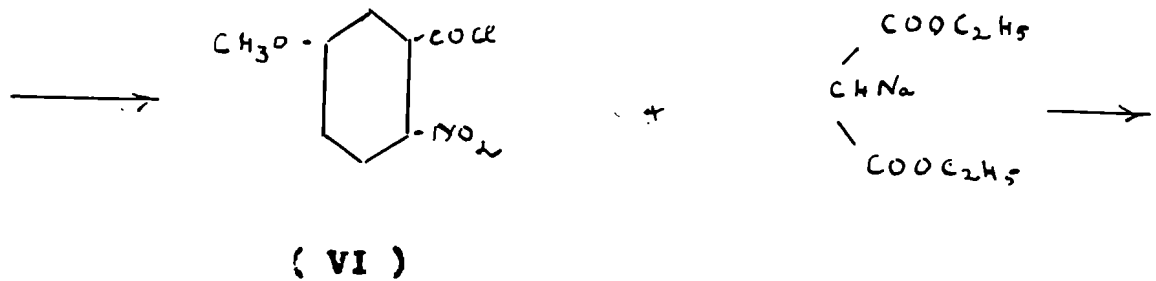
Hemos adoptado para síntesis de estas quinoleínas, por las mismas razones que se dieron en la tesis de Murusábel, la condensación de un orto nitro ácido con un éster malónico, y reducción del producto obtenido; síntesis descrita por Bischoff ( 1889 )

Para nuestra quinoleína necesitábamos el ácido 6 nitro - 3-metoxi-benzoico, que obtuvimos partiendo del meta cresol ( I ), que nitrado nos dió el 6-nitro-3-hidroxi-tolueno ( II ) y el 4-nitro-3-hidroxi-tolueno ( III ), que se pueden separar por arrastre con vapor de agua. La metilación



del 6 nitro 3 hidroxi - tolueno nos dió el correspondiente derivado metoxilado ( IV ), que oxidado produjo el ácido que buscábamos ( V ). El cloruro de este ácido ( VI ), que no pudo ser cristalizado, condensado con el éter re-lésnico sodado, dió un producto ( VII ), que reducido o hidrolizado condujo a la 2-4hidroxi 6 metoxi quinolefina ( VIII ) cuya preparación fué confirmada por obtención de su nitroso derivado.





La comparación de las propiedades de este dihidroxi-quinolofina y de su nitroso derivado con los obtenidos del producto natural, indican como decíamos antes y pueden verse en el siguiente cuadro que se trata de una sustancia diferente.

	Puntos fusión quinolofinas	mezcl.	Puntos fusión nitrosoderivado	Templa
natural	250°	—	215°	—
6 metoxi 2-4hidroxi quinolofina	245°	245°	227°-228°	220°
6 metoxi 2-4hidroxi quinolofina	318°-319°	—	254°	—

## PARTE EXPERIMENTAL.

### ARTE I.

#### PREPARACION DE LA 6-METOXI-2-4-DI-HIDROXI-QUINOLEINA.

##### 6-nitro-3-hidroxi-tolueno.

Se realizó por nitración del meta cresol según el método de Clemence y Rainiss( 1934 ). Se lo obtuvo como agujas largas amarillos de punto de fusión 130°. La literatura indica 130°. Debíó recristalizarse muchas más veces de lo indicado en el trabajo original para separar un aceite de color marrón que solidificaba al enfriar y que aparecía en las recristalizaciones.

El rendimiento fue más bajo del indicado.

##### 6-nitro-3-metoxi-tolueno.

La bibliografía indica como método de preparación de este compuesto, a partir del 4-nitro-meta-cresol, el tratamiento, en tubo cerrado a 100°, con yoduro de metilo en alcohol metílico; Reissert , Scherk ; ( 1898 ) Nosotros hemos

utilizado la técnica que indica de Vries ( 1909 ) para el 3-nitro-4-metoxi-tolueno, modificando únicamente la extracción final, ya que el 6-nitro-3-metoxi-tolueno, se separa de la solución alcalina en forma de un sólido, que después de filtrado y lavado se deja en desecador durante 24 horas. Recristalizado de ligroína se presenta en forma de agujas pequeñas y blancas de punto de fusión 55° ( lit. 55° ). Las aguas madres obtenidas al filtrar el 6-nitro-3-metoxi-tolueno, se acidifican con ácido clorhídrico y precipita en estas condiciones el 6-nitro-3-hidróxi-tolueno no transformado. Rendimiento: 75 %.

#### Ácido - 6 - nitro - 3 - metoxi - benzoico.

En bibliografía hemos encontrado el método de oxidación del aldehído correspondiente con permanganato de potasio ó óxido de plata ( Rieche ; 1889 ) Hemos aplicado el método que han usado Willmann y Dootson ( 1918 ) para obtener el ácido 2-nitro-4-metoxi-benzoico a partir del 2-nitro-4-metoxi-tolueno. El inconveniente fué, que el ácido obtenido resultaba muy difícil de purificar, y por lo tanto se lo transformó algo

impuro ( 119° ) en su cloruro por tratamiento con cloruro de tionilo.

Recristalizado varias veces de agua se presenta en forma de pequeños prismas rectangulares de punto de fusión 132°.

Rendimiento: 63% de ácido. Queda sin transformar un 27%.

#### Cloruro del ácido 6 - nitro - 3 - metoxi - benzoico.

A 0,5 g. de ácido 6-nitro-3-metoxi-benzoico, se agregan 4 c.c. de cloruro de tionilo, se hierve hasta total disolución aproximadamente dos horas. Una vez concluida la ebullición se destila el exceso de cloruro de tionilo al baño maría, primero a la presión atmosférica y luego al vacío.

El cloruro de ácido se obtuvo como un aceite, que no pudo cristalizarse y que fué expuesto directamente en la condensación.

#### 6 - nitro - 3 - metoxi - benzamida.

El cloruro del ácido 6-nitro-3-metoxi-benzoico, tratado con amoníaco acuoso, no da la amida correspondiente, que recristalizada de agua se presenta en forma de prismas largos blancos de punto de fusión 158°.

Análisis ( Dumas.)

Cantidad de sustancia analizada.....	6,190 mg.
V. ( 767 mm./19,5°).....	0,760 c.c.
N % calculado para $C_8 H_8 O_4 N_2$ .....	14,23.
N % hallado.....	14,45.

6 - metil - 2 - 4 dihidroxi - quinoleína.

El halogenuro de ácido obtenido, se disuelve en aproximadamente diez c.c. de éter anhidro. A esta solución etérea se le agrega 0,5 g de malonato de etilo y posteriormente, primero en forma lenta y luego rápidamente 0,5 g de etilato de sodio seco. Se continúa agitando aproximadamente media hora para facilitar la disolución, luego se agregan aproximadamente diez c.c. de agua, se continúa agitando y cuidando que la reacción sea alcalina se separa la capa acuosa de la etérea, que se vuelve a extraer con hidróxido de sodio al 5%. Estas soluciones acuosas se acidifican y se extraen con éter. La solución etérea se evapora dejando un jarabe, cuyo solución alcohólica se tinte de rojo violeta por adición de trazas de cloruro férrico, que se emplea directamente para la reducción ulterior.

Para esto, se disuelve en una mezcla de 5 c.c. de alcohol

y 5 c.c. de ácido clorhídrico concentrado, y a esta solución se añaden 2 g. de estaño en granallas. Se deja en reposo una noche y luego se hierve a reflujo durante 7 horas. Se filtra el excedente de estaño sin atascar, y la solución filtrada se lleva a sequedad a baño maría. Se añade agua, quedando insoluble una sal doble de estaño y quinoleína, que filtrada se disuelve en una mezcla 8 - 10 c.c. de alcohol y de 1 - 2 c.c. de ácido clorhídrico al 10 %.

Se filtra todo lo insoluble y se hace pasar ácido sulfhídrico durante varias horas y luego se deja saturado con este gas durante 24 horas. Se filtra el sulfuro de estaño formado y el líquido filtrado se vuelve a someter al mismo tratamiento para comprobar la total eliminación del estaño. La solución completamente líquida se lleva a sequedad a baño maría y esta evaporación se vuelve a repetir después de haber agregado unos c.c. de agua y alcohol.

Este residuo cristalino se somete varias veces a recristalizaciones de alcohol al 50%. Se obtienen cristales en forma de agujas incoloras muy pequeñas de punto de fusión  $318^{\circ} - 319^{\circ}$ .

**Análisis.**

Cantidad de sustancia analizada.....	5,430 mg.
C O <sub>2</sub> encontrado .....	12,48 mg.
H <sub>2</sub> O encontrada .....	2,39 mg.
C % calculado para C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N .....	62,82
C % hallado .....	62,69
H % calculado .....	4,77
H % hallado .....	4,92

**Dumas:**

Cantidad de sustancia analizada .....	4,21. mg.
V. ( 21°-758 mm ) .....	0,276 c.c.
N % calculado para C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N .....	7,32
N % hallado .....	7,59

**Nitroso derivado de la 6-nitroxi-2-4hidróxi-quinoleína.**

Se prepara, disolviendo 0,5 g. de la quinoleína en la cantidad necesaria de hidróxido de sodio al 5%. Se agrega un cristalito de nitrito de sodio y la solución obtenida se vierte lentamente en otra de ácido sulfúrico al 10%. Se obtiene un precipitado rojizo que se filtra y recristaliza de ácido acético. Se presenta en forma de pequeñas agujas



de color rojo que funden con descomposición a los 254°.

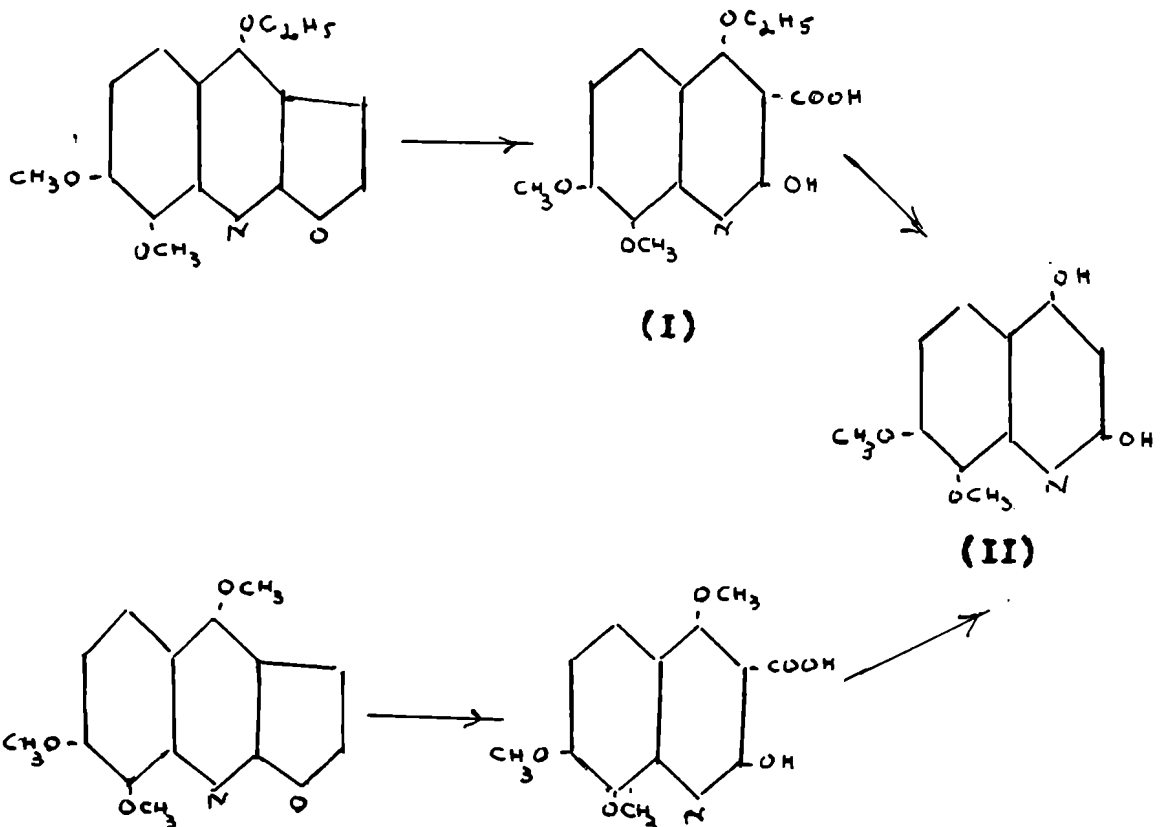
Análisis. ( Dumas )

Cantidad de sustancia analizada .....	5,18 mg.
V. ( 19° - 761 mm ) .....	0,546 c.c.
N % calculado para $C_{10}H_8O_4N_2$ .....	12,72
N % hallado .....	12,33

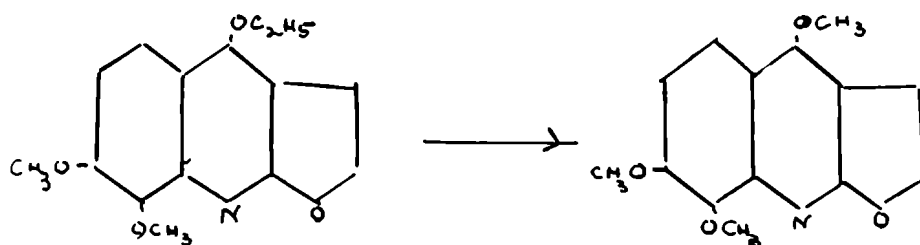
- II ) Oxidación y decarboxilación de la  $\gamma$  fagarina etoxilada.
- III ) Intercambio de radicales alcoholicos en la  $\beta$  fagarina.

Labriola y De Longhe aclararon la transformación que se produce, cuando se hace actuar álcali atílico sobre la skirianina, estableciendo que se producía una sustitución del metoxilo por etoxilo en la posición  $\gamma$  del núcleo piridínico.

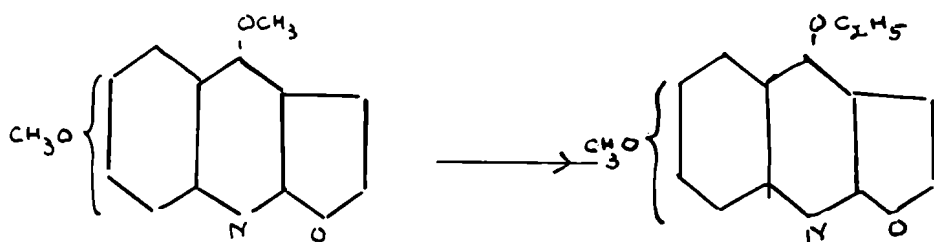
Que era el metoxilo en posición  $\gamma$  el que pasaba a etoxilo, se demostró por oxidación del producto resultante que daba un ácido ( I ), el cual por tratamiento con ácido clorhídrico producía una quinoleína ( II ) idéntica a la que se obtenía sometiendo el alcaloide original al mismo tratamiento.



Muruzábal encontró que esa reacción era reversible y que esa etoxi-ekimianina, da el alcaloide original tratado con hidróxido de potasio metílico.

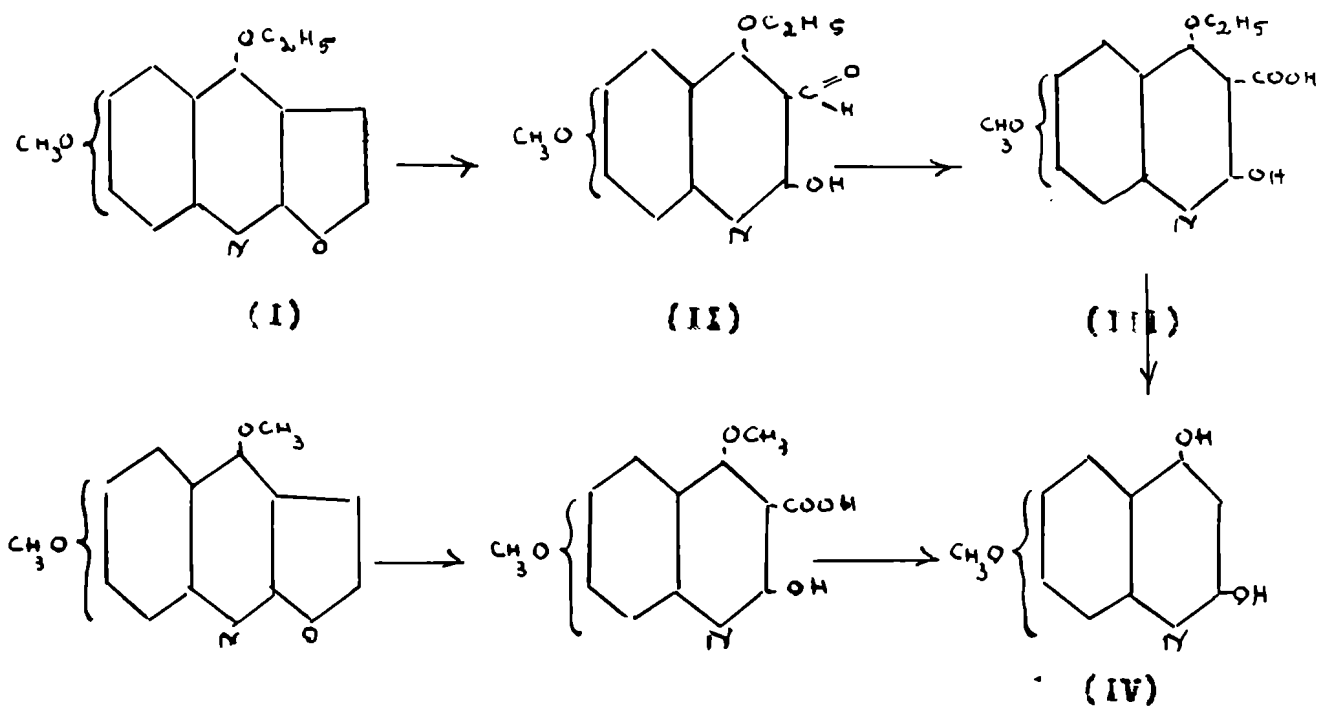


La  $\gamma$  fagarina sometida al mismo tratamiento da una  $\gamma$  etoxi-fagarina, reacción también reversible por acción de álcali metílico sobre ese producto.

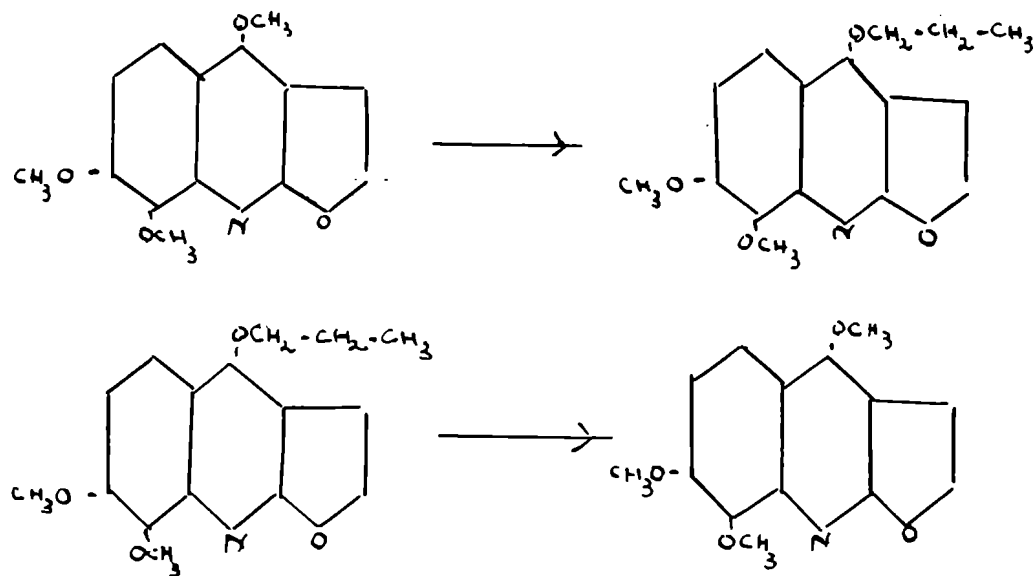


Hemos aprovechado la existencia de  $\gamma$  fagarina etoxilada para comprobar que el intercambio de alcoxilos se produce, igual que en la ekimianina, en posición  $\gamma$  del núcleo piridinico.

Es decir el alcaloide etoxilado (I) oxidado condujo primero a un aldehído (II), luego a un ácido (III) que decarboxilado nos originó una quinolofina (IV) idéntica a la que se obtiene sometiendo el alcaloide original al mismo tratamiento.



Además, en este trabajo, se ha extendido la acción alcohólica alcalina al alcohol propílico normal, que al actuar sobre la skatolamina lo transforma en una propoxi- $\beta$ -skatolamina que a su vez es retransformable en el alcaloide original por tratamiento con alcohol metílico alcalino.

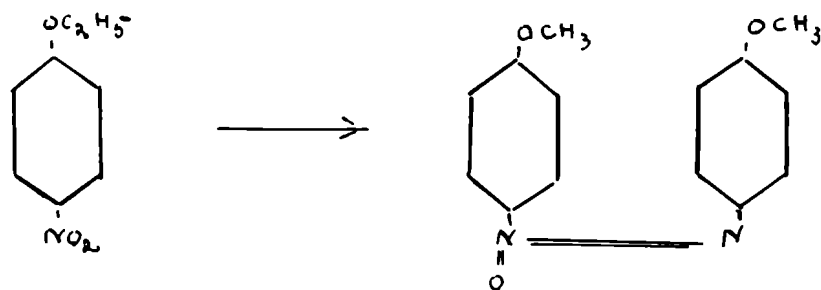


Aunque en la literatura no se han encontrado informes de intercambio de alcoxilos en medio alcalino, en la serie de la piridina o quinoleína, estos casos pueden considerarse análogos a transformaciones encontradas en otros compuestos:

J. Purdie en 1887 observó que al tratar distintos ésteres de los ácidos fumárico, oxálico y cíntrico con pequeñas cantidades de sodio disueltas en diversos alcoholes, se produce el intercambio de alcoxilos correspondiente.

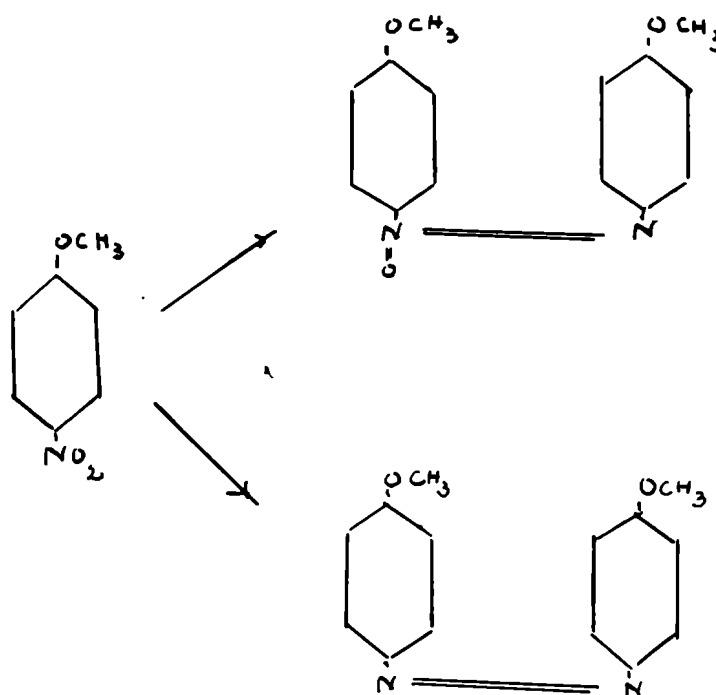
Peters ( 1890 ) encontró que los ésteres del ácido acético con alcoholes, tratados en la misma forma que hacía Purdie, daba también intercambio de alcoxilos.

Gattermann y Ritschke en 1890 observaron que al reducir el paranitrofenol con metilato de sodio en alcohol metílico se formaba anisianisol.



y la misma transformación se obtenía tratando orto y para nitrofenetol con hidróxido de sodio metílico.

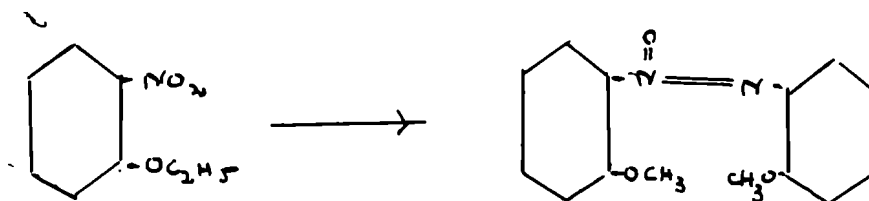
Rotarski ( 1903 ) dice, que tratando el para nitro-anisol con solución en alcohol metílico de otolato de sodio se obtenía una mezcla de para ano anisol y para acoonis anisol



Las circunstancias de emplear alcohol metílico como disolvente invalida la afirmación de Hodgson y Habeshaw que en ese caso no se produce el intercambio, pues no existe la condición que el alcohol diferente del alcóxido de la sustancia se encuentre presente en una masa considerable.

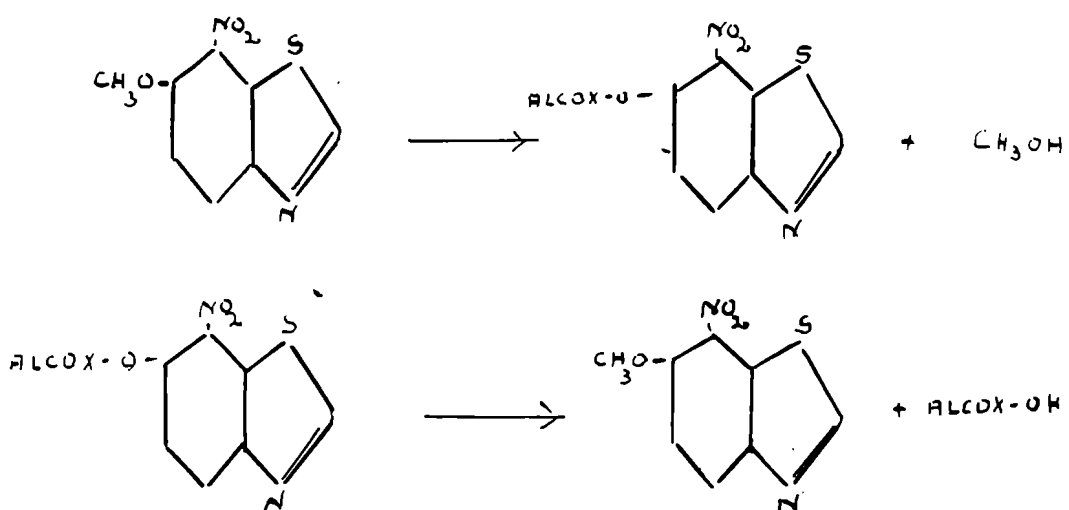
Brand ( 1903 ), dice que al tratar orto nitro-fenetol con

metilato de sodio se produce el intercambio del etoxilo por metoxilo, y a su vez se reduce el compuesto y se forma oxianisol.

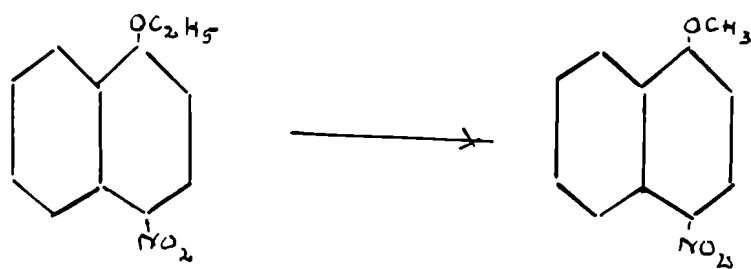
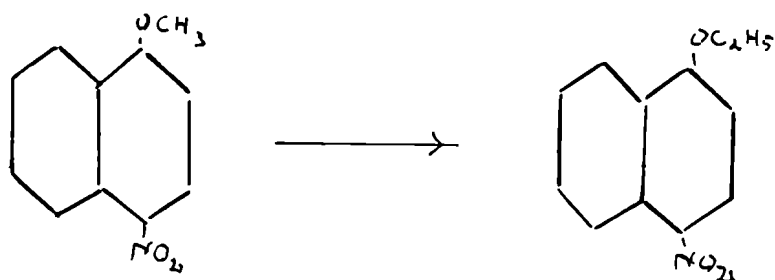


Un caso análogo sería el de Blankens y Boos citados por Fox y Bogert que parecen haber descrito el intercambio del 2-nitro-fenol y del 2-nitro-anisol, asimismo como también el de derivados alcoxilados del ácido pícrico. Otro caso más reciente sería el estudiado por Bogert y Fox, con el 6-metoxi-7-nitro-benzotiazol. Este compuesto tratado con hidróxido de potasio en diversos alcoholes (propanol normal e iso, butanol, fenil-acético, ciclo oxilico, glicol, etc.) da derivados que resultan de la sustitución del metoxilo por el alcohol empleado. Y también pudieron establecer el retorno al producto original.





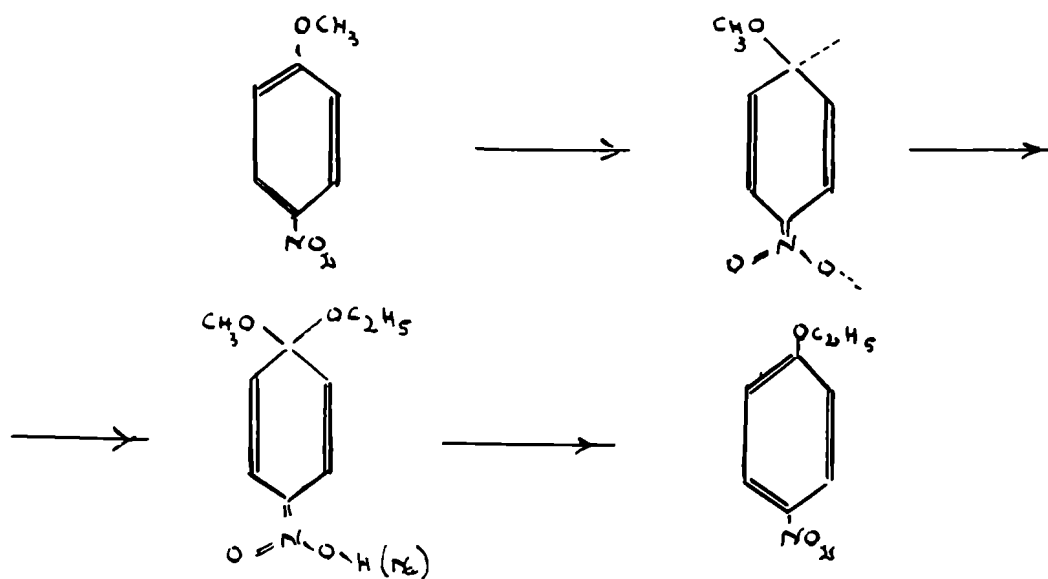
Finalmente Hodgson y Habeshaw en 1942 estudiaron el intercambio que se produce en éteres nitro-naftólicos.



### Teoría del intercambio de alcoxilos.

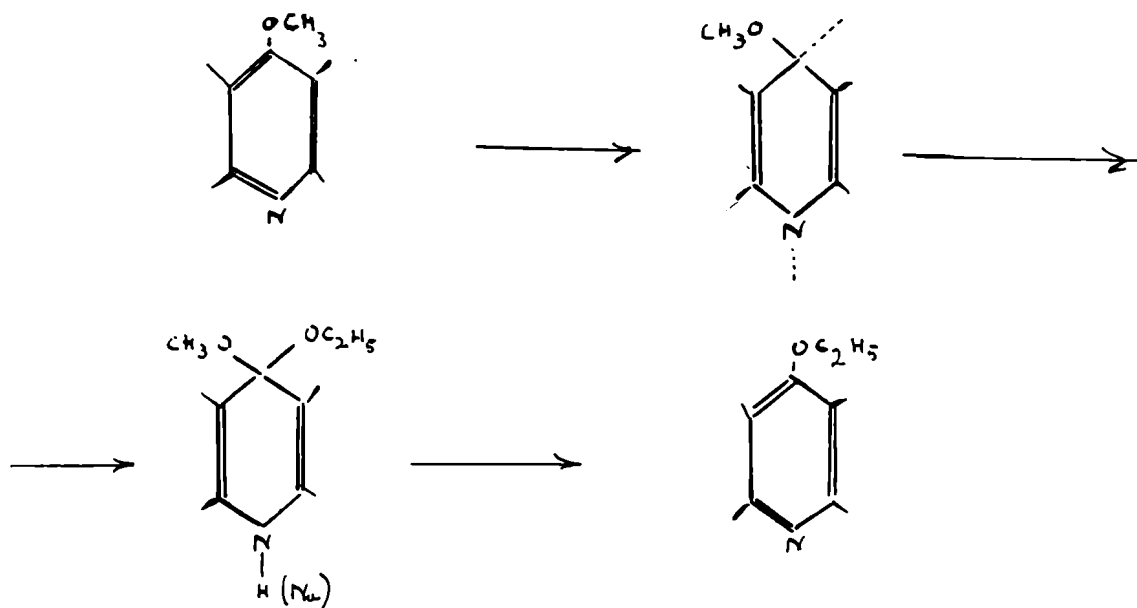
Estas transformaciones pueden explicarse en distintas formas.

En una teoría que podríamos llamar clásica puede suponerse que en todos los casos la molécula tomaría estructura quinónica, con adición del reactivo, para volver luego a la estructura benzoónica.



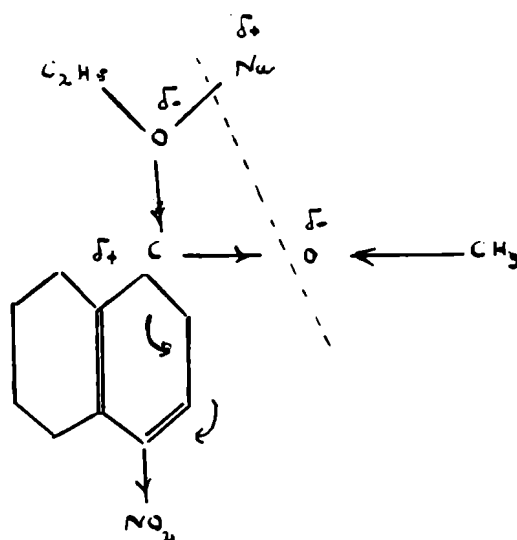
La posibilidad de eliminación es entonces igual para los dos alcoxilos y lógicamente con el tiempo predomina por acción de masa, el que está en exceso.

Para las quinoleínas Turusábal ha descrito los pasos probables siguientes, que en el fondo son una traslación a las estructuras de las transformaciones anteriores.



Hodgson y Habschaw en 1942, en su trabajo, aplican una teoría de sustitución basada en los criterios de resonancia y desplazamiento electrónico, que han creado un grupo de investigadores ingleses.

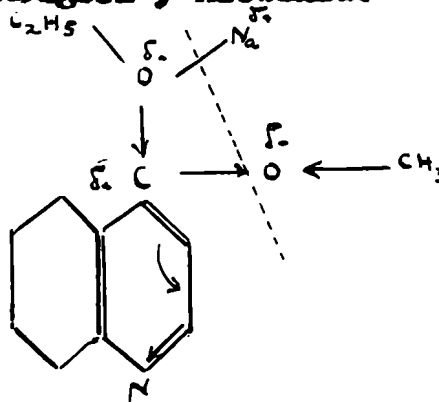
Aceptan que en la molécula de nitro-naftaleno se produce un desplazamiento electrónico en el sentido de las flechas.



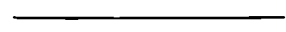
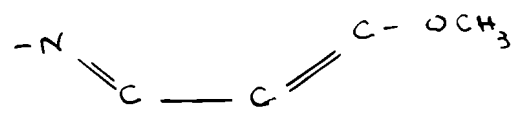
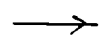
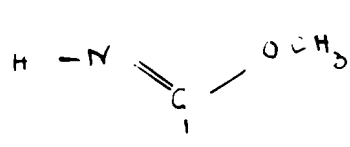
El carbono (I) se vuelve fuertemente positivo (cationoide) por la acción inductiva del grupo nitro y del otro ciclo,

aumentado a su vez por el grupo metoxilo que refuerza esa acción. En esas condiciones el etilato de sodio lo sustituye por intermedio de su oxígeno, como está indicado en la fórmula, esparándose metilato de sodio, cuya acción en una reacción semejante no se manifiesta por la pequeña cantidad en que está presente.

Podemos trasladar esta misma interpretación al núcleo quinoléinico porque indudablemente el nitrógeno de la quinoleína tiene una acción inductiva, provocando un desplazamiento electrónico hacia él, que determina que el carbono en  $\gamma$  se vuelva cationoide y se realice el intercambio del mismo modo que en el caso de Hodgson y Habeshaw.



Finalmente podríamos considerar estos alcoxi-quinoleínas, como vinálogos superiores de los iminoésteres en el sentido de Fason (1935), que indudablemente pueden sufrir un intercambio de este tipo, aunque difícil de probar por la sensibilidad que tienen a los álcalis.



PARTE EXPERIMENTAL.

PARTE II.

OXIDACION Y DECARBOXILACION DE LA  $\gamma$  FAGARINA ETOKILADA.

Oxidación de la  $\gamma$  fagarina etoxilada.

0,5 g del alcaloide se disuelven en aproximadamente 40 c.c. de acetona, y se agrega poco a poco y calentando al baño maría 1.g. de permanganato de potasio disuelto en la cantidad suficiente de acetona caliente. Una vez terminada la reacción y enfriado se filtra y la solución acetónica se lleva a sequedad dejando un residuo sólido, que recristalizado tres veces de alcohol se presentó en forma de agujas amarillas de punto de fusión  $192^{\circ} - 193^{\circ}$ .

Rendimiento: 0,228 g.

**Análisis.**

Cantidad de sustancia analizada .....	2,845	mg.
C O <sub>2</sub> encontrado .....	6,58	mg.
H <sub>2</sub> O encontrada .....	1,36	mg.
C % calculado para C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N .....	63,15	

C % hallado .....	63,19
H % calculado .....	5,26
H % hallado .....	5,37

Benilhidrazona del  $\chi$  furaria - etoxi - aldehido.

Aproximadamente 50 mg. del aldehido se disuelven en la cantidad necesaria de alcohol, y se agrega a esta solución 0,15 c.c. de ácido acético y 0,2 c.c. de fenilhidracina; se calienta 20 minutos a baño maría y luego al enfriar se observa un precipitado amarillo. Se filtra y después de recristalizar el alcohol obtuvimos unas escamas de color amarillo intenso de punto de fusión 185° - 186°.

Análisis; ( Dumas.)

Cantidad de sustancia analizada .....	5,33 mg.
V. ( 18° - 759 mm.) .....	0,575 c.c.
H % calculado para $C_{19}H_{19}O_5N_3$ .....	12,46
H % hallado .....	12,64

Acido  $\chi$  etoxi - furarínico.

El precipitado obtenido al oxidar con permanganato de potasio se trata con hidróxido de sodio con objeto de disolver el ácido formado. La solución alcalina se hierve 5 a 10 mi-

nutos, se filtra, concentra y en frío se acidifica hasta viraje del rojo Congo. Precipita el ácido que recristalizado de ácido acético se lo obtiene en forma de agujas blancas brillantes de punto de fusión  $210^{\circ} - 211^{\circ}$ .

Rendimiento: 0,210 g.

#### Análisis.

Cantidad de sustancia analizada .....	6,48 mg.
V ( $19^{\circ} - 766$ mm.) .....	0,302 c.c.
N % calculado para $C_{15}H_{15}O_5^H$ .....	5,32
N % hallado .....	5,49

#### Oxidación del aldehído.

El aldehído obtenido en la primera oxidación se disuelve en la cantidad necesaria de acetona; se hierve a reflujo y se le agrega una solución acetónica de permanganato de potasio, hasta coloración rosada permanente. Se filtra, el precipitado se trata con solución de hidróxido de sodio, se hierve, filtra, concentra y acidifica. El precipitado obtenido se recristaliza de ácido acético y se obtienen agujas de punto de fusión  $210^{\circ} - 211^{\circ}$ .

La transformación es cuantitativa.



### Preparación de la 2-hidróxi-metoxi-quinoleína.

0,38 g. de ácido se tratan con 50 c.c. de ácido clorhídrico al 30 %, y se hierven a reflujó hasta obtener un líquido completamente límpido. Por enfriamiento precipita una sustancia que recristalizada de alcohol al 50 % se presenta en forma de agujas pequeñas y blancas de punto de fusión 250°.

La mezcla de este alcoholide con el original funde sin depresión a 250°.

### Nitroso derivado de la 2-hidróxi-metoxi-quinoleína.

La quinoleína obtenido se disuelve en la cantidad necesaria de hidróxido de sodio al 5 %, se le agrega un pequeño exceso de nitrito de sodio y la solución obtenida se vuelca en otra de ácido sulfúrico al 10 %. Precipita el nitroso derivado que recristalizado de ácido acético se presenta en forma de agujas pequeñas de color rojo intenso que funden con descomposición a 215°.

Funde con el nitroso derivado del alcoholide original sin depresión a los 215°.

### PARTE III.

#### INTERCAMBIO DE RADICALES ALCOHOLICOS EN LA $\beta$ FAGARINA.

1 g. de  $\beta$  fagarina se disuelve en 20 c.c. de una solución al 3% de hidróxido de potasio, en alcohol propílico. Se hierve durante una hora a reflujo y luego se vuelca en agua. Se obtiene un aceite que cristaliza después de 48 horas. Luego de filtrado se deja en desecador al vacío durante 24 horas.

Cristalizado de ligroína se lo obtiene en forma de agujas incoloras de punto de fusión 95°.

Soluble en alcohol, acetona, bencol, e insoluble en éter de petróleo.

Rendimiento: 0,67 g.

#### Análisis.

Cantidad de sustancia analizada.....	4,68	mg.
C O <sub>2</sub> encontrado .....	11,54	mg.
H <sub>2</sub> O encontrada .....	2,35	mg.
C % calculado para C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N .....	66,89	
C % hallado .....	67,19	

# FEFNA

H % calculado ..... 5,92

H % hallado ..... 5,61

Duros.

Cantidad de sustancia analizada ..... 4,94 mg.

V. ( 18° - 763 mm ) ..... 0,222 c.c.

H % calculado para  $C_{16}H_{17}O_4N$  ..... 4,87

H % hallado ..... 5,17

Reacción de una solución de hidróxido de potasio, en alcohol metílico sobre la β fecaxina propoxilada.

El retorno se hizo tratando el alcaloide β propoxilado con hidróxido de potasio en alcohol metílico al 5%. Se calentó una hora en tubo cerrado a 100° y luego se volcó en agua. Obtuvimos un precipitado que recristalizado de alcohol se presenta en forma de agujas de punto de fusión 177°, que no daba depresión con el alcaloide original.

# FOFNA

## CONCLUSIONES.

- 1 ) Se realizó la síntesis de la 2 - 4 hidroxí - 6 - metoxi - quinoleína, que resultó ser diferente a la obtenida por degradación de la  $\gamma$  fagerina, excluyendo así la posición 6 como posible para el grupo metoxilo.
- 2 ) Se comprobó por la  $\gamma$  fagerina que el intercambio de alcoxilos se realiza en la posición  $\gamma$  del núcleo piridínico.
- 3 ) Se empleó el intercambio de alcoxilos, al alcohol propílico normal, que se hizo actuar sobre la skianina. También se verificó en este caso que la reacción era reversible.

---

*[Handwritten signature]*

# FOFNA

## BIBLIOGRAFIA.

- BISCHOFF. Ann. Chem: 251 ( 1889 ); 360.
- BRAND. J.prakt. Chem: 67 ( 1903 ); 150.
- CLAUSSON y RAIZISS. J.Am.Pharm.Assoc:23 ( 1934 ); 536.
- DE VRIES. Rec.Trav. Chimiq: 28 ( 1909 ); 287.
- FOX y ROBERT. J.Am.Chem.Soc: 63 ( 1941 ); 2996.
- FISON. Chemical Reviews: 16 ( 1935 ); 1.
- GATTEFERRAN y RITSCHE. Ber: 23 ( 1890 ); 1738.
- HODGSON y HABESHAW. J. Chem.Soc. ( 1942 ); 46.
- LABRIOLA y DE LANGHE. ( 1940 ).Trabajo premiado con el premio " Carlos Berg " F. de C. R. P. y N. de Pa-A
- PETERS. Ann. Chem: 252 ( 1890 ); 353.
- J.PURDIE. Ber: 20 ( 1887 ), 1554.
- REISSERT-SCHERK. Ber: 31 ( 1898 ); 394.
- RIECHE. Ber. 22 ( 1889 ); 2354.
- ROTARSKI. Ber: 36 ( 1903 ); 3158.
- ULLMANN y DUTTON. Ber: 51 ( 1918 ), 20.