

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA REACCION DE LA DIMEDONA CON
LOS ACETATOS DE ENOL DE ALGUNAS CETONAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
QUIMICO
PRESENTA
HECTOR JAVIER ESCALONA Y GARCIA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis
1979
H. S. [Signature]

RE



1979-80

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE:	PROF. FRANCISCO SANCHEZ VIESCA
VOCAL:	PROF. LUIS A. MALDONADO GRANIEL
SECRETARIO:	PROFA. GRACIELA CHAVEZ BELTRAN
1er. SUPLENTE:	PROF. VICTOR M. CORONADO BRAVO
2o. SUPLENTE:	PROFA. YOLANDA CABALLERO ARROYO

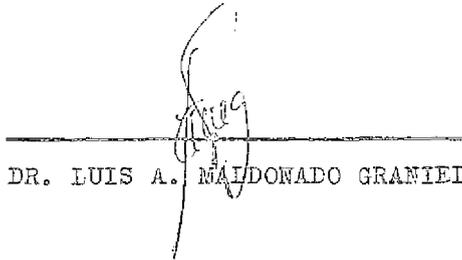
Sitio donde se desarrolló el tema: DIVISION DE ESTUDIOS
SUPERIORES, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

Sustentante:



HECTOR JAVIER ESCALONA Y GARCIA

Aseor del tema:



DR. LUIS A. MALDONADO GRANIEL

· A mis queridos

Padres.

A mis hermanos.

A Lourdes
con cariño.

A mis amigos.

Con agradecimiento
al Dr. Luis A. Maldonado G.
y
a la Dra. Martha Albores V.
por su apoyo desinteresado
en el desarrollo de este trabajo.

I N T R O D U C C I O N

Uno de los principales problemas que se presentan en la Química Orgánica es el de la identificación y caracterización de los compuestos con los que se trabaja. Un método muy útil para lograrlo consiste en la preparación de compuestos derivados, a través de reacciones características de los grupos funcionales que puedan contener las moléculas del compuesto a identificar, lográndose tal caracterización a través de las propiedades físicas de los derivados mencionados.

Un compuesto será más fácilmente caracterizable mientras mayor número de posibilidades tengan los grupos funcionales de su molécula para reaccionar y formar derivados útiles. Así, el grupo carbonilo de un aldehído reacciona fácilmente con muchos reactivos diferentes, en tanto que el de una cetona, con los mismos reactivos lo hace con más dificultad y, en muchos casos, definitivamente no reacciona, a pesar de que desde muchos puntos de vista existe una gran semejanza entre ambos grupos funcionales.

Entre los reactivos usados para la caracterización de aldehídos se encuentra la dimedona (5,5-dimetil-dihidroresorcinol), de gran utilidad ya que produce dos tipos de derivados cristalinos con punto de fusión bien definido. Este compuesto, sin embargo, no es útil para la caracterización de cetonas, según se desprende de lo des

critico sobre este tema en la literatura. A pesar de ello, un experimento realizado anteriormente en este laboratorio abrió la posibilidad de utilizar la dimedona para la caracterización de cetonas. La investigación de dicha posibilidad es el objeto de este estudio.

DISCUSION Y RESULTADOS

Es un hecho bien conocido (1) que es posible preparar el éster acético de la forma enólica de una cetona - por medio del acetato de isopropenilo, en presencia de - una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico. En - esta reacción ocurre un intercambio del acetato, estableciéndose un equilibrio que es desplazado hacia la formación del producto deseado eliminando por destilación la acetona formada.

Sin embargo, durante un intento de preparación del acetato de enol de la dimedona (5,5-dimetildihidroresorcinol), se le hizo reaccionar a ésta calentándola a reflujo con un poco más de la cantidad teóricamente necesaria de acetato de isopropenilo y con un gran exceso de ácido p-toluensulfónico (partes iguales de ácido y de dimedona), durante varios días. Sorprendentemente, en el seno de la reacción se formó un producto que, contrariamente a lo esperado, era un sólido, el cual después de ser purificado dió unos cristales blancos con un punto de fusión muy elevado ($262-4^{\circ}\text{C}$).

Se procedió a tratar de conocer la estructura de este compuesto, para lo cual se obtuvieron los correspondientes espectros en el infrarrojo, ultravioleta y de resonancia magnética nuclear.

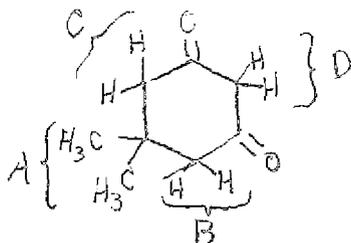
El espectro en el infrarrojo es el de un compuesto alifático y presenta una banda intensa a 1660 cm^{-1} , que corresponde a un grupo carbonilo de una cetona conjugada

con una doble ligadura en un anillo de seis miembros. El espectro muestra además una banda de regular intensidad a 1620 cm^{-1} correspondiente a una doble ligadura. Esta interpretación se ve confirmada por el espectro en el ultravioleta en etanol que presenta una absorción intensa a 231 nm, y otra de menor intensidad a 310 nm, absorciones que corresponden a un sistema formado por un carbonilo cetónico conjugado con una doble ligadura.

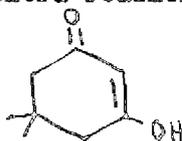
Su espectro de resonancia magnética nuclear presenta solamente cuatro señales sencillas, lo cual indica una alta simetría en la molécula y además que no hay protones sobre los átomos vecinos a los átomos de carbono que sostienen a los hidrógenos que dan origen a dichas señales. Las posiciones en que se encuentran estas señales sencillas, con su correspondiente integración son:

	POSICION	INTEGRACION
1)	1.08 δ	47 mm = 6 H's
2)	1.65 δ	25 mm = 3 H's
3)	2.25 δ	16 mm = 2 H's
4)	2.34 δ	16 mm = 2 H's

De los resultados anteriores se puede ver que el compuesto obtenido debe tener una gran semejanza con la dimedona de la cual se partió, ya que las señales sencillas 1, 3 y 4 podrían corresponder aproximadamente a los desplazamientos químicos esperados de los protones A, B y C respectivamente de la molécula de la dimedona:

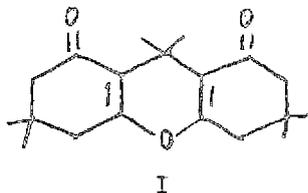


Sin embargo, la señal sencilla 2 no corresponde con lo -
esperado para los hidrógenos D de la dimedona. Además, -
se sabe que la dimedona no existe normalmente en la for-
ma representada arriba, sino que por tratarse de una be-
ta-dicetona, se encuentra realmente en su forma enólica:

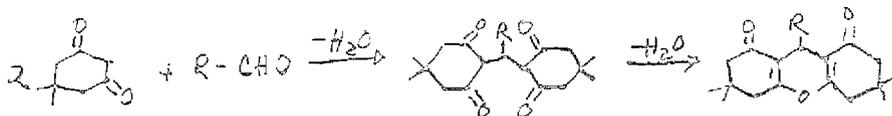


La diferencia de punto de fusión así como los espec-
tros obtenidos para el compuesto del que se ha estado ha-
blando no dan lugar a pensar en la existencia de un enol
en su molécula, y así se descarta esta posibilidad.

De los datos anteriores y tomando en consideración
cierto tipo de compuestos producto de la reacción entre
la dimedona y los aldehidos, se propone la estructura de
la 3,3,6,6,9,9,-hexametiloctahidroxanten-1,8-diona para
el compuesto que se obtuvo:



Este compuesto es análogo a los anhídros derivados que se obtienen al hacer reaccionar la dimedona con un aldehído:



solo que en este caso no se trata de un aldehído sino de una cetona.

Esta reacción de la dimedona con los aldehídos es conocida desde hace mucho tiempo (2,3) y es muy útil para la caracterización de compuestos con este grupo funcional, ya que da dos tipos de productos: los bisdimedonil derivados y los anhídros derivados o metona, que se pueden obtener fácilmente, con buen rendimiento, y son sólidos cristalinos con punto de fusión bien definido.

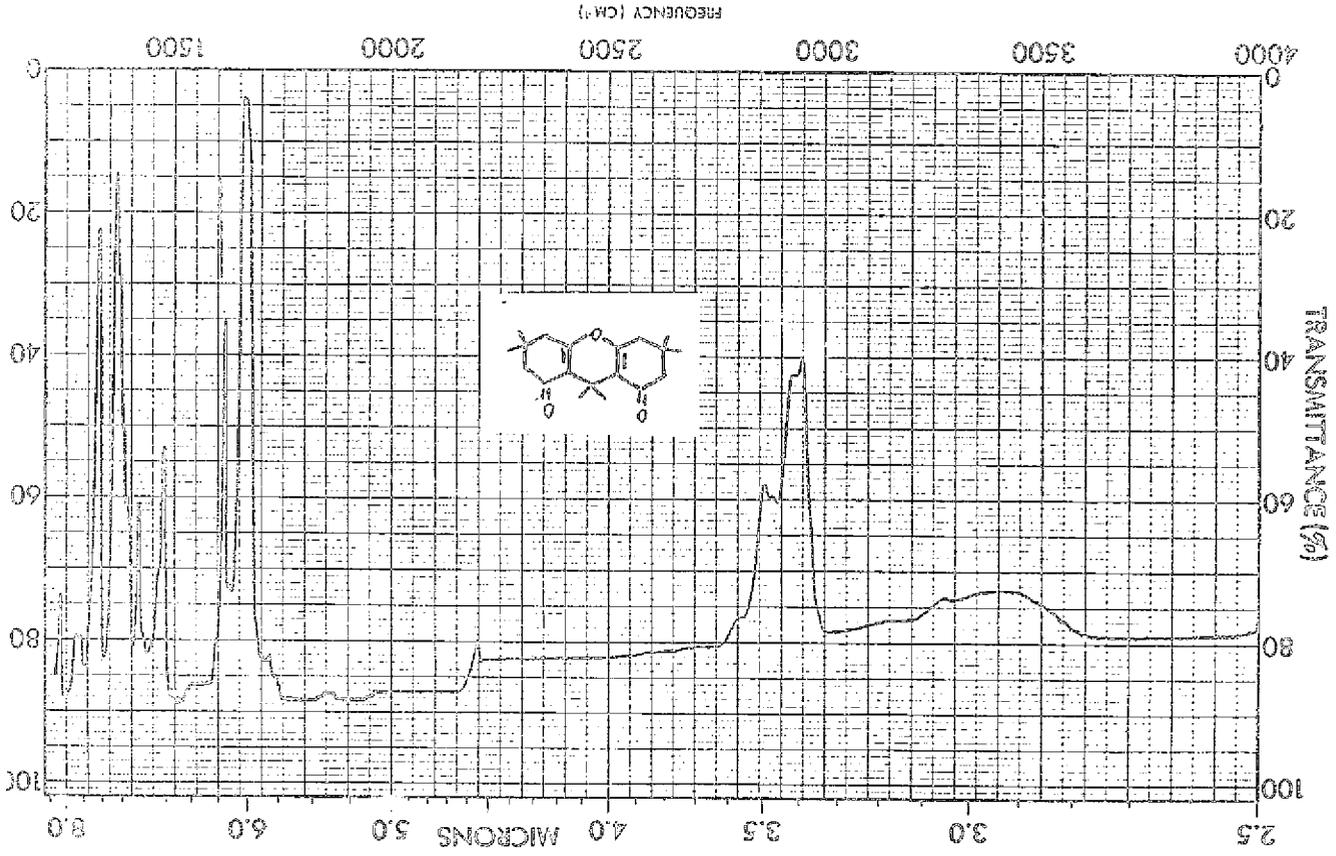
Para la preparación de estos compuestos, en la mayor parte de los casos basta con hervir la dimedona y el aldehído en solución alcohólica, con una pequeña cantidad de catalizador; generalmente se usa piperidina (3), aunque puede usarse cualquier ácido mineral diluído, no siendo necesario en algunos casos el empleo del catalizador. La reacción dura unos minutos y se obtiene el bisdimedonil derivado, que se puede aislar fácilmente para caracterizar al aldehído o bien se le puede transformar en el anhídros derivado correspondiente hirviéndolo con ácido clorhídrico concentrado, anhídrido acético, ácido acético glacial o ácido sulfúrico concentrado .

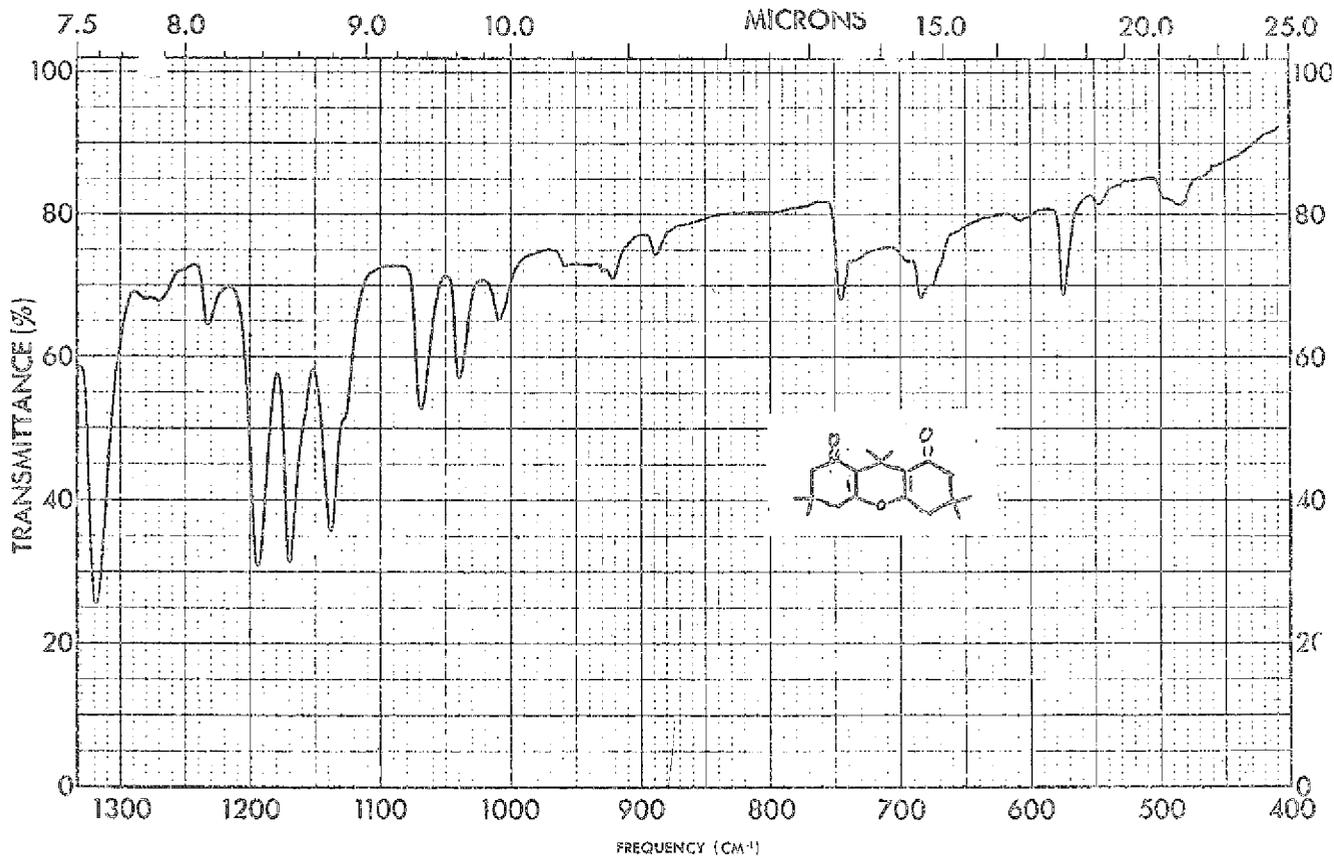
Como se puede ver las condiciones de reacción son muy suaves y dan buenos resultados con la mayor parte de los aldehidos. No ocurre así con las cetonas, probablemente debido a la disminución de la reactividad por efectos estéricos. Sin embargo, es posible pensar que empleando condiciones de reacción más enérgicas pudiera reaccionar una cetona con la dimedona, en la misma forma como lo hacen los aldehidos, y es por eso que se propone la estructura descrita para el compuesto que se obtuvo de la reacción entre la dimedona y el acetato de enol de la acetona.

Para confirmar esta estructura se compararon los espectros en el infrarrojo, ultravioleta y de resonancia magnética nuclear del compuesto obtenido y los correspondientes espectros de la 3,3,6,6,9,pentametil-octahidroxanten-1,8-diona obtenida por condensación del acetaldehído con la dimedona y posterior deshidratación. Los datos espectroscópicos de este último compuesto confirman la estructura I propuesta para el producto obtenido. Así, el derivado del acetaldehído presenta en su espectro en el infrarrojo la absorción característica de un grupo carbonilo en 1660 cm^{-1} y de doble ligadura en 1620 cm^{-1} . Ambas bandas son idénticas a las ya descritas para el compuesto I.

El espectro en el ultravioleta en etanol es muy parecido para los dos compuestos, pues el derivado del acetaldehído presenta también dos absorciones: una, la

REMARKS		REFERENCE	SOVENT
DATE		CELL PATH	ORIGIN
OPERATOR		CONC.	
SCAN SPEED		CURVE NO.	SAMPLE





SAMPLE <u>Oil</u>	CURVE NO. <u>8287</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR <u>LMH</u>
ORIGIN <u>H. S. G. S. S.</u>	CONC. <u>--</u>	SLIT <u>2</u>	DATE <u>1/15/51</u>
SOLVENT <u>CHCl₃</u>	CELL PATH <u>--</u>	REMARKS <u>—</u>	
	REFERENCE <u>—</u>		

más intensa, a 233 nm y la otra, de menor intensidad, a 301 nm, valores muy parecidos a los que presenta I a 231 y 310 nm respectivamente.

El espectro de resonancia magnética nuclear presenta también señales cuyos desplazamientos químicos corresponden exactamente a los de los protones análogos de la estructura I, a 1.08, 2.25 y 2.34 δ . Por último, se confirmó posteriormente por medio del espectro de masas del compuesto, que la estructura propuesta corresponde a la realidad, ya que se obtuvo un ión molecular M^+ de 302 unidades de masa, que resulta idéntico al peso molecular calculado para I.

Con todo lo anterior se puede asegurar que dicha estructura es correcta y que la hipótesis de una posible condensación entre la dimedona y una cetona también lo es, por lo menos en el caso de la acetona, aunque no directamente como tal sino como el éster acético de su forma enólica.

Sin embargo, la reacción entre la dimedona y el acetato de isopropenilo no ocurre con la facilidad con que se produce la condensación entre la dimedona y un aldehído sino que es necesario emplear condiciones muy energéticas. Debido a esto, la obtención del compuesto I se ve dificultada porque se complica bastante el proceso de purificación ya que se producen en la mezcla de reacción muchas impurezas debidas a la descomposición de los reactivos a causa de las condiciones empleadas. Además, y es

to debido probablemente a la misma causa, el producto se obtiene con un rendimiento no muy alto, ya que el máximo fué de 45 % calculado sobre la dimedona.

EFEECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR Y DEL TIEMPO DE REACCION

Con el fin de encontrar las condiciones que permitieran obtener un máximo rendimiento y facilitar el proceso de purificación, se hicieron varias pruebas cambiando la cantidad de catalizador (ácido p-toluensulfónico monohidratado) y el tiempo de reacción, obteniéndose -- los resultados que se describen a continuación:

Cuando se emplearon partes iguales de ácido p-toluen sulfónico y de dimedona, se obtuvo siempre un producto -- muy impuro que fué necesario pasar por una columna cromatográfica antes de poderlo recristalizar. El tiempo que se dejó la reacción fué de 96, 48, 24, 15 y 2 horas en -- los diferentes experimentos. En todos los casos se obtuvo el mismo rendimiento excepto en el último, en el que sólo se obtuvo una pequeña cantidad del compuesto I, mezclado con el monoacetato de enol de la dimedona, formado por intercambio con el acetato de isopropenilo.

Empleando un tiempo de reacción de 15 horas se probaron otras proporciones de catalizador. Cuando se empleó una parte de ácido por dos de dimedona, se obtuvo -- un producto menos impurificado que en el caso anterior, -- pero no lo suficiente como para poder purificarlo sin --

ayuda de técnicas cromatográficas.

Al emplear una parte de ácido p-toluensulfónico por cuatro de dimedona se obtiene un producto más puro que en los casos anteriores, el cual se puede aislar fácilmente suspendiendo la mezcla de reacción, libre de ácido, en hexano. Se obtiene así por filtración un producto que se puede terminar de purificar por recristalización de una mezcla de etanol y agua, y posterior sublimación. La cantidad obtenida es la misma que en los casos anteriores, por lo que se concluye que no hay variación en el rendimiento al variar la cantidad de catalizador, y solamente se logra facilitar la purificación del producto.

Se hizo un experimento adicional utilizando una parte de ácido por diez de dimedona. En este caso la cantidad de catalizador empleada fué demasiado pequeña pues de la mezcla de reacción se aisló como producto principal un monoacetato de enol de la dimedona, y solamente una pequeña cantidad del compuesto I mezclada con dicho acetato de enol.

Se pensó que se podría reducir aún más la cantidad de impurezas si se hacía la reacción en ausencia de oxígeno, pues algunas de ellas podrían ser producidas por oxidación de los reactivos o de algún intermediario de la reacción. Para confirmar ésto se efectuó la reacción bajo atmósfera de nitrógeno, observándose que se obtiene un producto con la misma cantidad de impurezas que cuan-

do la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno.

EFEECTO DE LA DILUCION

En todos los experimentos anteriores la reacción se efectuó empleando la cantidad teórica de acetato de isopropenilo sin emplear disolvente. Se pensó entonces en agregar un exceso de acetato de isopropenilo que actuaría como disolvente de la mezcla de reacción. Sin embargo, aún después de un reflujo prolongado, el producto que se aísla de la reacción es principalmente el monoacetato de enol de la dimedona, mezclado con un poco del producto de condensación. El mismo resultado se obtuvo cuando se usó benceno como disolvente.

Los resultados anteriores se deben, posiblemente, a que el disolvente agregado hace disminuir la temperatura de la mezcla de reacción, con lo que la formación del compuesto I resulta demasiado lenta. Se observa también que en estas condiciones se reduce grandemente la formación de impurezas coloridas lo cual quiere decir que las mismas condiciones que provocan la condensación de la dimedona con el acetato de isopropenilo, producen las impurezas que dificultan la purificación del producto obtenido a través de dicha reacción.

REACCION ENTRE LA DIMEDONA Y LA ACETONA

Con el fin de comprobar si la dimedona reacciona o

no con una cetona libre se hizo un experimento haciendo reaccionar durante varios días una mezcla de dimedona,-- acetona y ácido p-toluensulfónico en exceso como en los experimentos anteriores. De la mezcla de reacción se pudieron aislar unos cristales cuyas propiedades espectros cópicas son idénticas a las del producto de condensación entre la dimedona y el acetato de isopropenilo. Sin embargo el rendimiento fué muy bajo (7.4 %) aunque se obtienen en un estado de pureza muy aceptable. Hay que hacer notar que un experimento similar pero usando ácido sulfúrico como catalizador ya fué descrito por Vörländer (4) el cual aisló el mismo producto que nosotros aunque sin indicar rendimiento. Más recientemente se ha descrito el aislamiento de esta substancia como subproducto de la reacción.

De lo anterior se ve que la dimedona sí se condensa con la acetona, aunque en condiciones más enérgicas que las usadas para el caso de los aldehidos y con un rendimiento muy bajo. Dado que la acetona es una de las cetonas cuya reactividad se asemeja más a la de un aldehido, es lógico pensar que si la reacción entre la dimedona y la acetona es difícil, la condensación con otras cetonas menos reactivas será aún más difícil de efectuarse.

Habiéndose comprobado que la dimedona reacciona con el acetato de isopropenilo para dar el octahidroxanteno substituído correspondiente, se decidió estudiar la posi

ble reacción entre la dimedona y otros acetatos de enol. Los resultados obtenidos son los que se presentan a continuación.

REACCION DE LA DIMEDONA CON EL ACETATO DE ENOL
DE LA 4-HEPTANONA.

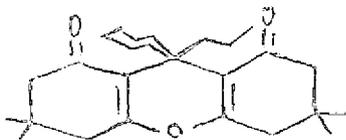
Se preparó el acetato de enol de la 4-heptanona por intercambio con el acetato de isopropenilo, catalizado con ácido p-toluensulfónico, desplazando el equilibrio por destilación de la acetona formada. El producto se purificó por destilación a presión reducida, comprobándose mediante su espectro en el infrarrojo que se trata del compuesto deseado, pues presenta la absorción correspondiente al carbonilo de un acetato de enol en 1770 cm^{-1} , una banda de doble ligadura en 1695 cm^{-1} y otra banda en 1215 cm^{-1} característica de un éster acético.

Se hizo entonces reaccionar la dimedona con este acetato de enol y con un exceso de ácido p-toluensulfónico, empleando un baño de aceite a 120°C para evitar que la temperatura de reacción fuera demasiado alta debido al más elevado punto de ebullición del acetato de enol empleado.

Aunque la reacción se dejó dos días no se observó formación de cristales como ocurría en el caso del acetato de isopropenilo. La mezcla de reacción libre de ácidos se analizó mediante una placa cromatográfica pequeña,

observándose al revelar con vapores de yodo un gran número de manchas diferentes, lo cual indica que en la reacción no se formó un producto principal, sino muchos compuestos formando una mezcla compleja.

Se trató de separar esta mezcla con el fin de saber si alguno de esos compuestos era el esperado, cuya fórmula la sería la siguiente:



Para ello se cromatografió dicha mezcla en una columna de sílice, pero aunque se intentó muchas veces, nunca se logró obtener un producto sólido en un estado de pureza razonable. De los resultados obtenidos se concluyó que, si acaso se formó el producto esperado de esta reacción, ello ocurrió en una proporción tan pequeña que, unido esto al gran número de otros productos formados, dificulta demasiado su aislamiento.

Por medio de las frecuencias características de los grupos carbonilo que se observan en los espectros en el infrarrojo de algunas fracciones obtenidas en la separación cromatográfica, se puede identificar la presencia de 4-heptanona que no reaccionó y la probable existencia del producto esperado o de algún compuesto semejante.

Debido a los resultados negativos se suspendió el estudio de esta reacción, y se decidió estudiar el com--

portamiento de una cetona más reactiva, la ciclohexanona.

REACCION ENTRE LA DIMEDONA Y EL ACETATO DE ENOL
DE LA CICLOHEXANONA

El acetato de enol de la ciclohexanona se preparó - como en el caso anterior por intercambio entre la ciclohexanona y el acetato de isopropenilo empleando el mismo catalizador. En este caso la reacción se llevó a cabo en un tiempo mucho menor que el que fué necesario emplear - para la 4-heptanona, obteniéndose un rendimiento bastante mayor, lo cual indica la mayor reactividad, ya mencionada, de la ciclohexanona.

El acetato de 1-ciclohexenilo se purificó, como en el caso anterior, mediante destilación fraccionada de la mezcla de reacción libre de ácidos, bajo presión reducida. El espectro en el infrarrojo del producto presenta - las bandas de absorción típicas de un acetato de enol, - las cuales corresponden a un grupo carbonilo (1760 cm^{-1}), una doble ligadura (1690 cm^{-1}) y éster acético (1220 -- cm^{-1}).

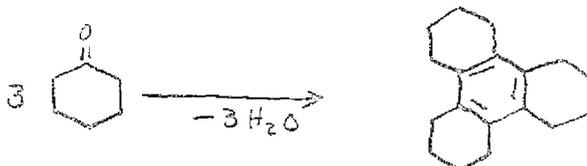
Se hizo la reacción con la dimedona como en los experimentos anteriores, con la cantidad del acetato de enol teóricamente necesaria para reaccionar con la dimedona y en presencia de un exceso de ácido p-toluensulfónico, en baño de aceite a 120°C durante un día. Al contrario de lo que se esperaba, no se observó formación de --

cristales en la mezcla de reacción. Sin embargo, al hacer una cromatografía en placa pequeña se observó que el producto obtenido, aunque resultó ser una mezcla de compuestos, era menos compleja que la obtenida empleando el acetato de enol de la 4-heptanona, por lo que se cromatografió en una columna para intentar la separación.

En este caso se lograron aislar dos compuestos. El primero de ellos (II) se obtuvo de la primera fracción e luída de la columna, por lo que se deduce que es un compuesto poco polar. Es un sólido cristalino blanco con un punto de fusión de 232-5°C. De su espectro en el infrarrojo solamente se deduce la ausencia de grupos funcionales identificables por este medio, lo cual indica que p o siblemente se trate de un hidrocarburo. Su espectro de resonancia magnética nuclear presenta solamente dos bandas de absorción, ambas un poco anchas, de formas iguales y de la misma intensidad. Las posiciones en las que se presentan estos picos son: una a 1.72 δ y la otra a 2.25 δ . Esta última posición es característica de los protones que se encuentran en posición alfa a un anillo aromático, eliminándose otras posibilidades dada la ausencia de grupos funcionales indicada por el espectro en el infrarrojo.

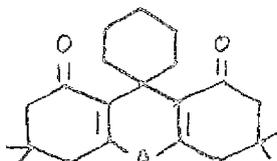
Los datos anteriores indican que el compuesto (II) debe ser altamente simétrico, con uno o varios anillos aromáticos, pero que no contenga átomos de hidrógeno u nidos a dichos anillos. Un compuesto cuya estructura llena

Los requerimientos anteriores, y cuyas constantes físicas corresponden a las del producto II obtenido en la reacción, es el dodecahidrotrifenileno, producto de la trimerización de la ciclohexanona:



Dodecahidrotrifenileno (II)

El otro compuesto (III) aislado por elución posterior de la columna cromatográfica, es también un sólido blanco cristalino con un punto de fusión de 128-30°C. Se pensó que este compuesto podría ser el producto de condensación esperado entre la dimedona y la ciclohexanona, es decir el octahidroxanteno sustituido correspondiente:



Los datos espectroscópicos parecían indicar que así podría ser, aunque se observaron algunas discrepancias con lo esperado. Así, el espectro en el infrarrojo presenta la absorción correspondiente al grupo carbonilo en 1675 cm^{-1} , valor bastante próximo al que presenta el compuesto I (1660 cm^{-1}). Sin embargo es notable la ausencia de la banda de doble ligadura en 1620 cm^{-1} ; en cambio a-

parece otra banda en 1565 cm^{-1} que corresponde más bien a compuestos de tipo aromático, aunque esta posibilidad se ve restringida por la ausencia de bandas de absorción a frecuencias superiores a los 3000 cm^{-1} , características de los átomos de hidrógeno que se hallan sobre anillos aromáticos. Se observa además la presencia de dos bandas a 1360 y 1380 cm^{-1} respectivamente, originadas por dos metilos geminales, es decir que se encuentran sobre el mismo átomo de carbono, bandas que se observan también en el espectro en el infrarrojo del compuesto I y que se deben a los metilos de la dimedona.

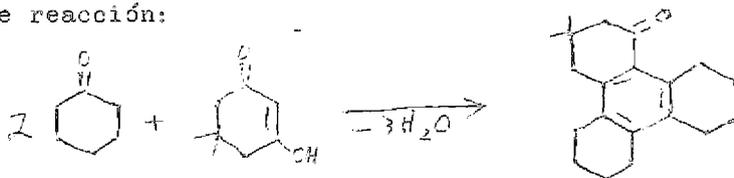
El espectro en el ultravioleta en etanol también difiere del obtenido para I. Consta de tres bandas de absorción a 220 , 270 y 313 nm respectivamente, de intensidad decreciente en el orden mencionado, de lo cual solo se puede deducir la probable presencia de una fracción aromática en la molécula del compuesto III, a la cual podría deberse la segunda de las absorciones observadas.

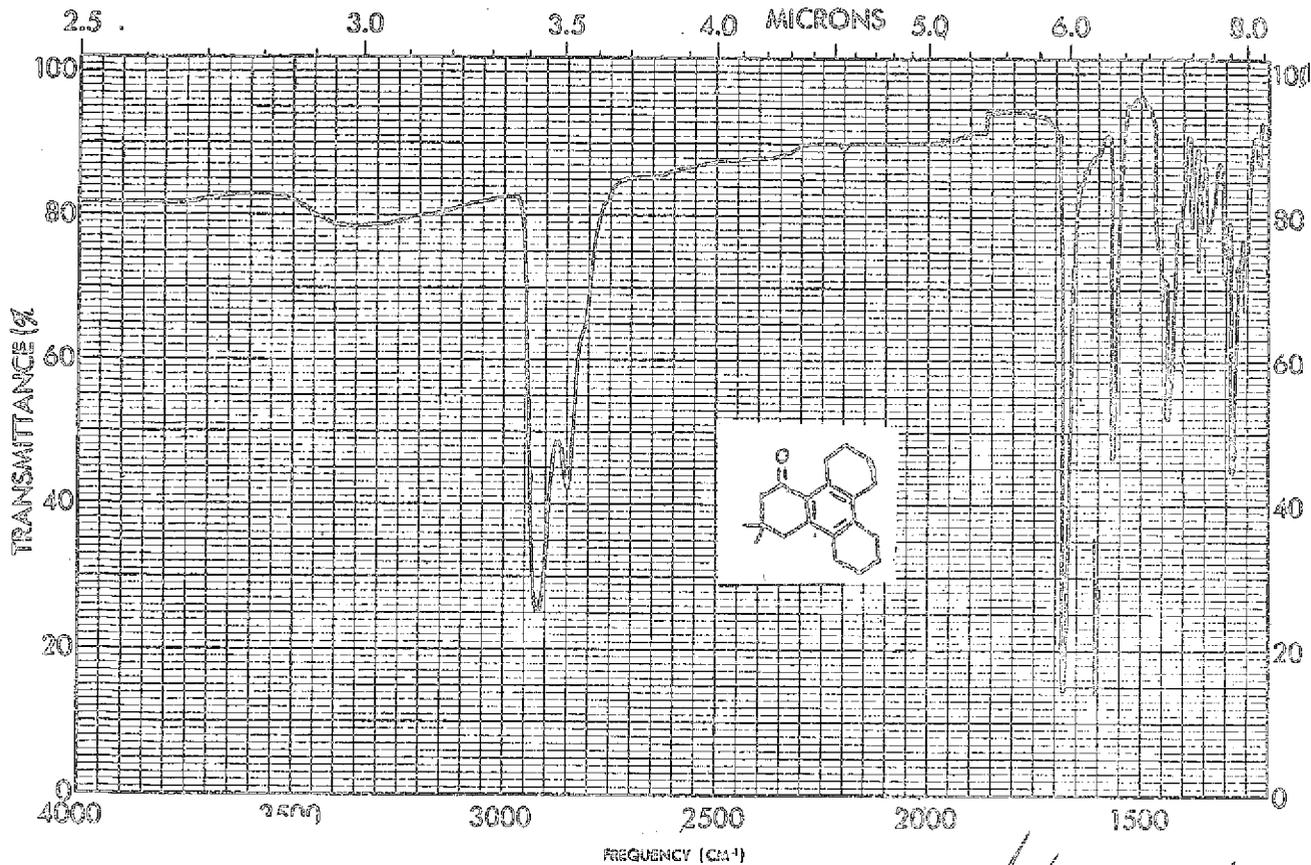
El espectro de resonancia magnética nuclear obtenido no corresponde exactamente al que, teóricamente, debería dar el octahidroxanteno que se esperaba obtener de esta reacción. Consta dicho espectro de cinco bandas de absorción: la primera de ellas es una señal sencilla a 0.9δ y su integración es de 21 mm . La siguiente se halla desplazada hasta aproximadamente 1.7δ y es una señal múltiple cuya integración da un valor de 28 mm . En seguida se tienen dos señales sencillas, del mismo tama-

ño, cuyas posiciones respectivas son 2.34 y 2.55 δ y por último otra señal múltiple cuya posición aproximada es - 2.5 δ . En conjunto estas últimas tres señales dan una integración de 41 mm; de la integración de las señales se ve que los protones correspondientes a cada una están en la relación 3:4:6 según el orden citado y abarcando la última cifra las tres señales finales.

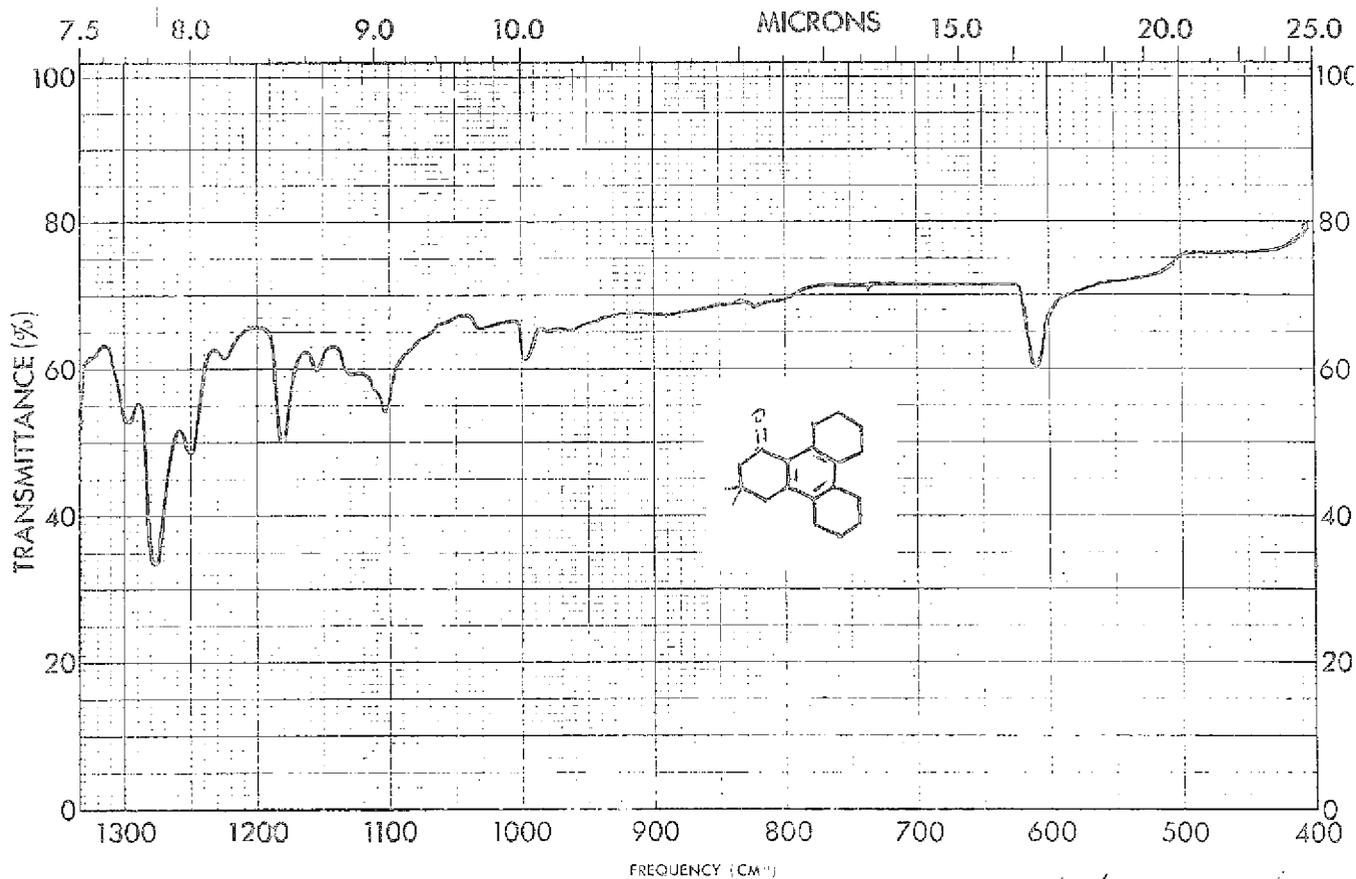
Finalmente, se vió por medio del espectro de masas que lo que se había obtenido no podía ser el compuesto - esperado, ya que el dato del peso molecular del producto, dado por dicho espectro, corresponde a un valor de 282 - unidades de masa, el cual, comparado con el valor calculado para la metona de la ciclohexanona, correspondiente a 342 unidades, obligó a descartar la posibilidad de que se tratara de este último compuesto.

De las combinaciones que se podrían haber formado - entre los compuestos que se pusieron a reaccionar, una - de ellas coincide exactamente con el peso molecular obtenido y con los datos espectroscópicos de que se dispone. Este compuesto corresponde a la combinación de una molécula de dimedona con dos moléculas de ciclohexanona, en una reacción análoga a la que da origen a la formación - del dodecahidrotrifenileno en el seno de la misma mezcla de reacción:





SAMPLE		CURVE NO.	10452	SCAN SPEED	fast	OPERATOR	<i>[Signature]</i>
ORIGIN	SIEMENS Catalana	CONC.	—	SLIT	H	DATE	4/6/52
SOLVENT	CCl ₄	CELL PATH	—	REMARKS	<i>[Signature]</i>		
		REFERENCE	—				



SAMPLE _____	CURVE NO. <u>12453</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR <u>[Signature]</u>
ORIGIN <u>Merck & Co. Inc.</u>	CONC. _____	SPLIT <u>A</u>	DATE <u>11/1/58</u>
SOLVENT <u>CHCl₃</u>	CELL PATH _____	REMARKS <u>partially</u>	
	REFERENCE <u>out</u>		

III = 3,3-dimetil-1-ceto-dodecahidrotrifenileno.

Esta es la estructura propuesta para el producto III. -- Como ya se dijo, todos los datos espectroscópicos que se tienen están de acuerdo con esta fórmula, y la posibilidad de que ocurra esta reacción se ve confirmada por la identificación del dodecahidrotrifenileno como subproducto.

Las cantidades obtenidas de los compuestos II y III son bastante reducidas. El rendimiento del dodecahidro--trifenileno no se determinó con precisión, pero se obtiene alrededor del 5 %. El compuesto III se obtiene con un rendimiento algo más alto, aproximadamente un 10 %.

La trimerización de la ciclohexanona y de otras cetonas (acetona, acetofenona) por medio de ácido sulfúrico concentrado es una reacción conocida desde hace mucho tiempo (5). En la literatura no se encuentra descrito este tipo de reacción empleando mezclas de cetonas diferentes, por lo que la síntesis del compuesto III a través del procedimiento descrito constituye una aplicación nueva de esta reacción, aunque de poco valor práctico, porque además del bajo rendimiento el aislamiento y purificación del producto son bastante difíciles, mucho más -- que en el caso del dodecahidrotrifenileno.

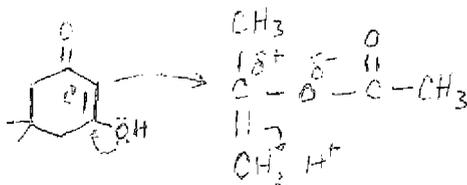
Obviamente los productos aislados en este experimento no son los únicos que en teoría se pudieron haber formado en la reacción, ya que puede pensarse en la posible

combinación de dos moléculas de dimedona y una de ciclohexanona, y aún en la trimerización de la dimedona.

Sin embargo no fué posible aislar otros productos - que pudiesen corresponder a los compuestos que se obtendrían de las combinaciones mencionadas. Esto no significa necesariamente que no se formaron, pero probablemente ello ocurrió en una proporción mucho menor, lo que no -- permitió su aislamiento.

En vista de los resultados obtenidos con la ciclohexanona, puede pensarse que la reacción de formación de metonas es mucho más sensible de lo que se pensaba a efectos de tipo estérico y/o eléctrico. Por lo menos en - el caso de la ciclohexanona, el efecto inductivo de la - cadena hidrocarbonada vecina al grupo carbonilo, podría ser el responsable de que la reacción no tome el mismo - camino que sigue en el caso del acetato de isopropenilo.

La hipótesis anterior surge cuando se considera el mecanismo probable de formación de la metona de una cetona, en las condiciones descritas. El paso determinante de dicha reacción podría consistir en un ataque nucleofí- lico del anión de la dimedona sobre el carbono que sos- tiene al grupo acetato del éster de enol. Este paso po- dría ocurrir de la siguiente manera:



o en alguna otra forma parecida. De cualquier manera que ésto ocurra, el ataque se vería influenciado por efectos de tipo eléctrico. Así, la cercanía de grupos inductores, por ejemplo cadenas de hidrocarburo, haría más difícil - dicho ataque. Por el contrario, la vecindad de grupos electronegativos tendría el efecto contrario, facilitando la reacción.

Estas consideraciones determinaron la elección de - una cetona halogenada en la posición alfa al grupo carbonilo para, en forma del acetato de enol correspondiente, hacerla reaccionar con la dimedona y así comprobar si -- las deducciones hechas con respecto al mecanismo de la - reacción corresponden o no a la realidad.

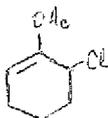
REACCION ENTRE LA DIMEDONA Y EL ACETATO DE ENOL DE LA 2-CLOROCICLOHEXANONA

La cetona elegida fué la 2-clorociclohexanona, la - cual se preparó por cloración de la ciclohexanona con -- clorourea, y se purificó por destilación a presión reducida.

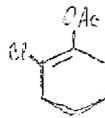
Al tratar de preparar el acetato de enol correspon-diente, se encontró que el intercambio con el acetato de isopropenilo, catalizado por el ácido p-toluensulfónico, no se lleva a cabo, ya que al destilar la mezcla de reacción se recupera casi toda la 2-clorociclohexanona original. Sólo se logró la enolización con buen rendimiento -

empleando una mezcla de acetato de isopropenilo y anhídrido acético. Al parecer la formación del acetato de enol de la cetona halogenada se dificulta por la presencia del átomo de cloro vecino al grupo carbonilo.

Al destilar fraccionadamente la mezcla de reacción a presión reducida, se recoge una fracción cuyo espectro en el infrarrojo corresponde al de un acetato de enol -- (banda de carbonilo de acetato de enol en 1770 cm^{-1} , doble ligadura en 1685 cm^{-1} y banda de éster acético en 1220 cm^{-1}). Sin embargo, la temperatura a la que se destiló esta fracción no es muy definida, lo cual hace pensar que se trata de una mezcla; dado que existen dos isómeros posibles producto de la enolización de la 2-clorociclohexanona, es lógico suponer que se obtuvo en este caso una mezcla de dichos isómeros, cuyas respectivas estructuras corresponden a las siguientes fórmulas:



IV A



IV B

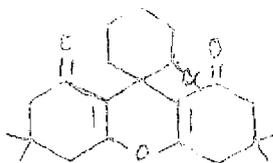
Para verificar lo anterior se obtuvo el espectro de resonancia magnética nuclear de la fracción mencionada, pudiéndose determinar que se encuentra formada por el compuesto IV A en una proporción correspondiente aproximadamente al 70 % y por el producto IV B completando el restante 30 %. Esto se determinó de acuerdo con la intensi-

dad de la señal correspondiente al protón vinílico de la estructura IV A, la cual corresponde aproximadamente al 70 % de la que tendría si la muestra estuviera formada solamente por este compuesto.

No se intentó la separación de estos productos, empleándose directamente la mezcla para la reacción con la dimedona, pues se supuso que no tendría importancia para dicho experimento, el efectuarlo con uno u otro de ambos isómeros. Así pues se procedió a hacer reaccionar la dimedona con esta mezcla de acetatos de enol en las mismas condiciones que en los casos anteriores.

En el primer experimento se dejó la reacción durante cuatro horas solamente, procediendo a analizar el producto mediante cromatografía en placa pequeña. Al revelar dicha placa con vapores de yodo se observaron varias manchas, siendo una de ellas de mayor intensidad que las demás. Se hizo entonces una cromatografía en una columna pequeña de sílice, obteniéndose un producto cristalino razonablemente libre de impurezas, lo suficiente como para recristalizarlo con facilidad para continuar su purificación y proceder a analizarlo.

El producto es un sólido cristalino blanco con un punto de fusión de $102-3^{\circ}\text{C}$. Se pensó que su estructura sería la de la metona correspondiente a la 2-clorociclohexanona:



De ser así, las consideraciones hechas respecto al mecanismo de la reacción se verían confirmadas tanto por la formación del producto como por la rapidez con que ocurre la reacción.

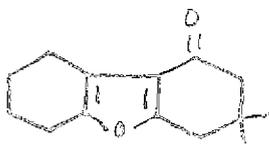
El espectro en el infrarrojo coincide con el esperado en lo que se refiere a la posición de la banda correspondiente a la absorción por el grupo carbonilo, la cual presenta una frecuencia de 1670 cm^{-1} . Sin embargo es notable la ausencia de la absorción debida a dobles ligaduras que debería encontrarse en 1620 cm^{-1} ; observándose en cambio la aparición de una banda en 1580 cm^{-1} semejante a la observada para el compuesto III obtenido de la ciclohexanona. Dicha banda sugiere como en el caso de este último compuesto, la existencia de un núcleo aromático en la molécula en cuestión. A pesar de ello, y a semejanza del producto III, no se observan bandas producidas por átomos de hidrógeno que se encuentran sobre núcleos aromáticos y que deberían aparecer a frecuencias superiores a 3000 cm^{-1} .

El espectro en el ultravioleta determinado en metanol ofrece también una notable semejanza con el obtenido para el producto III. Consta de dos bandas de absorción

que aparecen a longitudes de onda de 212 y 282 nm respectivamente, siendo la primera banda de mayor intensidad que la segunda. Ambas bandas aparecen con posiciones e intensidades muy parecidas a las que presentan las dos primeras bandas del espectro en el ultravioleta del compuesto III, lo que confirmaría la hipótesis de la existencia de una fracción aromática en la molécula obtenida.

El espectro de resonancia magnética nuclear no corresponde exactamente al que teóricamente debería obtenerse de la metona. Sin embargo, las discrepancias que presenta no son de gran magnitud y podrían atribuirse a impurezas. Esta circunstancia provocó que en un principio se pensara que si se había obtenido la metona esperada, pero cuando se obtuvo el espectro de masas se vio que no era así, pues el producto debería tener un peso molecular de 376 y el que se obtuvo fué de 218 unidades de masa.

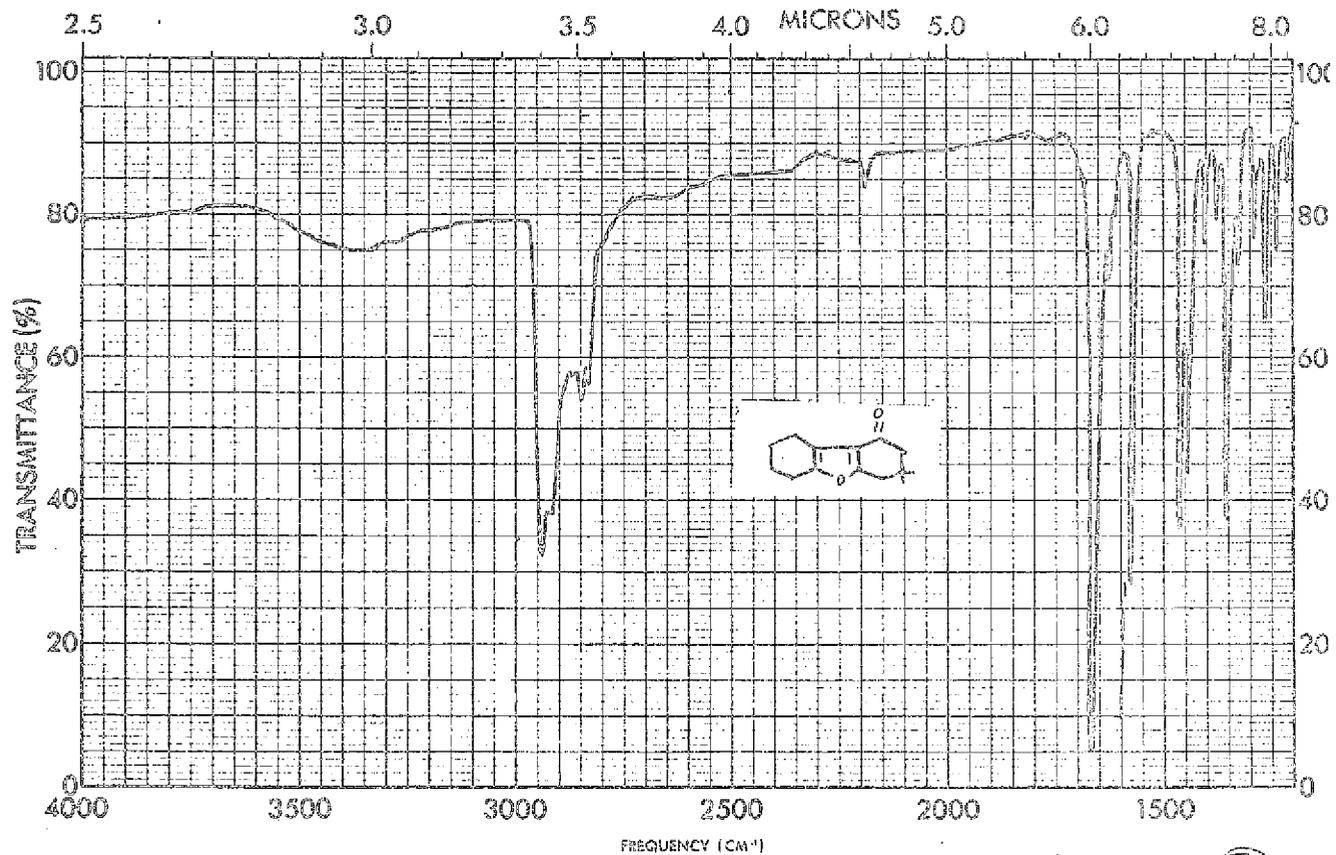
De entre todas las posibles combinaciones entre los reactivos presentes en la mezcla de reacción, se vio que el peso molecular de 218 correspondía al producto de la combinación de una molécula de dimedona con una de 2-clorociclohexanona, con eliminación de cloruro de hidrógeno y agua, por lo que se propuso para el producto obtenido la estructura siguiente, correspondiente a un octahidro-dibenzofurano sustituido:



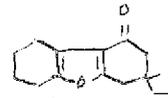
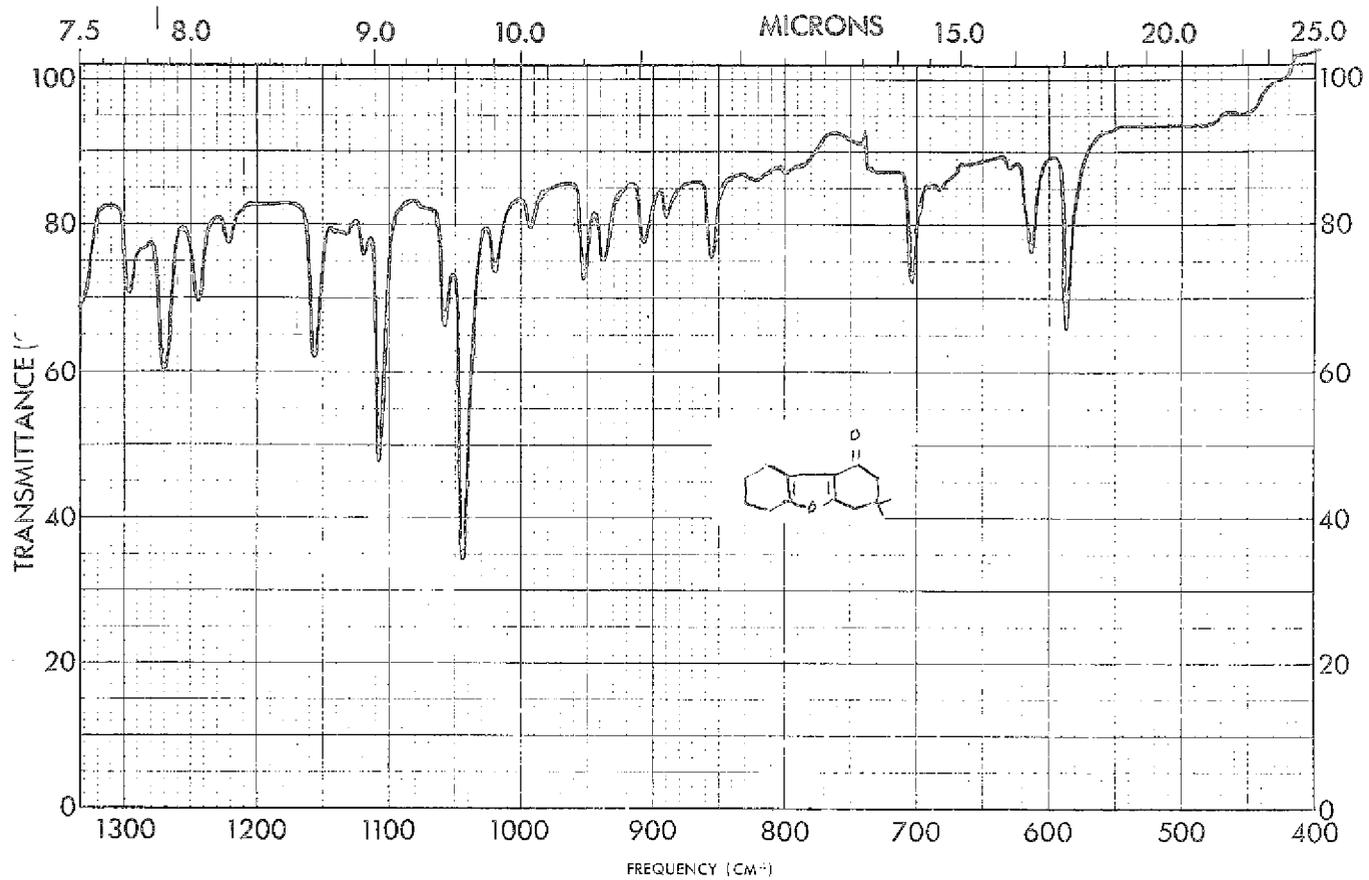
2,2-dimetil-4-ceto-1,2,3,4,5,6,7,8-
octahidrodibenzofurano (V).

Para confirmar esta estructura, se analizó el espectro de resonancia magnética nuclear, encontrándose que coincide exactamente con el espectro calculado para la estructura propuesta. Presenta cinco bandas de absorción, tres de las cuales son señales sencillas siendo las restantes dos señales múltiples. La primera de las señales sencillas se observa a 1.06δ y su integración corresponde a seis protones (los de los metilos en la posición 2). El siguiente pico de absorción se encuentra a 2.21δ , integra para dos protones y corresponde a los hidrógenos alfa al grupo carbonilo. La siguiente señal sencilla es semejante a la anterior, apareciendo a 2.56δ y es originada por los hidrógenos de la posición 1. Las dos señales múltiples dan la misma integración cada una, correspondiente a cuatro protones; la primera aparece a 1.69δ y es producida por los hidrógenos de las posiciones 6 y 7; los de las posiciones 5 y 8 dan origen a la última señal que aparece a 2.46δ .

Todo lo anterior confirma la estructura propuesta para el producto obtenido. Así pues, se concluye que la reacción tomó en este caso un camino diferente a los que



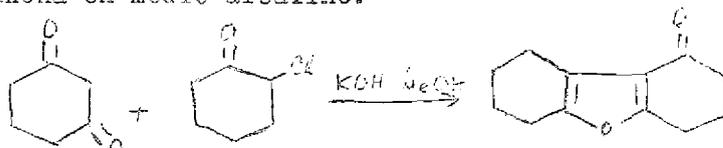
SAMI	NO. <i>2766</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR <i>[Signature]</i>
ORIGIN <i>Smith</i>	CONC. <i>—</i>	SLIT <i>2</i>	DATE <i>2-25-72</i>
SOLVENT <i>CH₂Cl₂</i>	CELL PATH <i>—</i>	REMARKS <i>Sample</i>	
	REFERENCE <i>std</i>		



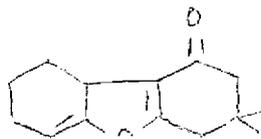
SAMPLE _____	CURVE NO. <u>7862</u>	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR <u>[Signature]</u>
ORIGIN <u>Aceto. sol</u>	CONC. _____	SLIT <u>1.0</u>	DATE <u>3/1/52</u>
SOLVENT <u>W₂</u>	CELL PATH _____	REMARKS <u>[Signature]</u>	
	REFERENCE <u>acc.</u>		

siguieron las reacciones de los experimentos anteriores.

El hecho de que la reacción conduzca a la formación del producto V es explicable si se toma en cuenta que -- los halógenos en general presentan en mayor o menor grado, la posibilidad de sufrir una eliminación, como ocurre en este caso con el átomo de cloro. Por otra parte, reacciones de este tipo han sido estudiadas desde hace tiempo. Así, Stetter y Lauterbach (6) describen la formación de un compuesto análogo al descrito aquí, obtenido al hacer reaccionar el dihidroresorcinol con 2-clorociclohexanona en medio alcalino:



En el experimento hecho con el acetato de enol cabe pensar que, previamente a la formación del dibenzofurano, ocurrió la hidrólisis de aquél, aunque el producto final pudo haberse formado sin que ello sucediera. Podría pensarse que el éster se hidrolizó (el ácido p-toluensulfónico contiene agua de hidratación), ya que como se dijo se empleó una mezcla de acetatos de enol, el más abundante de los cuales daría origen a un compuesto diferente -- al obtenido, cuya fórmula sería la siguiente:



pero también es factible que después de formarse este com puesto, sufriera una isomerización para dar el compuesto V, más estable por contener un anillo aromático de furano.

Una vez establecida la estructura del producto obtenido en esta reacción, fué posible calcular el rendimiento, el cual asciende al 50 %; como se ve es más bien elevado, lo cual, unido a la rapidéz con que se forma el -- producto, hace descartar la posibilidad de formación de otros compuestos. En conclusión, dada la facilidad con que se forma el compuesto V, no fué posible conocer si la cercanía de un grupo electronegativo puede o no facilitar la formación de la metona de una cetona.

Como último experimento se decidió hacer reaccionar la dimedona con el acetato de enol de una cetona aromática, para conocer el camino que en este caso tomaría la -- reacción.

REACCION DE LA DIMEDONA CON EL ACETATO DE ENOL DE LA ACETOFENONA

La acetofenona se enolizó con toda facilidad por in tercambio con el acetato de isopropenilo, catalizado con ácido p-toluensulfónico, purificándose el producto, como en los casos anteriores, por destilación fraccionada a -- presión reducida.

Se confirmó que el producto líquido obtenido es el

compuesto deseado por medio de su espectro en el infrarrojo, el cual presenta las bandas esperadas a 1760, 1680 y 1210 cm^{-1} , correspondientes respectivamente a la presencia de un grupo carbonilo, una doble ligadura y un grupo acetato; además, el punto de ebullición obtenido experimentalmente corresponde al descrito en la literatura.

Se procedió a efectuar la reacción de este acetato de enol con la dinedona, en presencia de un exceso de ácido p-toluensulfónico, siendo el tiempo de reacción de 24 horas. Al cabo de este tiempo se observa por medio de cromatografía en placa delgada que se obtiene una mezcla compleja, semejante a la que se obtuvo con los acetatos de enol de la 4-heptanona y de la ciclohexanona, por lo que se pensó que la reacción no había producido la metona de la acetofenona, sino productos de polimerización como los obtenidos de la ciclohexanona.

Para verificar esta hipótesis se procedió a tratar de aislar algunos compuestos de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna. De la fracción menos polar de la cromatografía se logró aislar fácilmente un producto cuyo punto de fusión corresponde al de 1,3,5-trifenilbenceno, compuesto obtenido por trimerización de la acetofenona. Se confirmó que se trata de dicho compuesto mediante su espectro en el infrarrojo, el cual es idéntico al que se halla en la literatura. Este producto se obtuvo con un rendimiento de 15 % aproximadamente.

Todo lo anterior indicaba que era de esperarse el aislamiento, en la misma mezcla de reacción, de algún producto de la trimerización mixta de la acetofenona y la dimetona, probablemente la combinación de dos moléculas de aquella y una de ésta última. De las fracciones cromatográficas siguientes fué posible aislar por un lado, acetofenona que no reaccionó, y por otro un producto sólido con un punto de fusión de 142-4°C, aunque se presentaron muchas dificultades para obtenerlo en un estado de suficiente pureza para obtener espectros adecuados para su identificación.

El espectro en el infrarrojo y en el ultravioleta permiten afirmar con bastante certeza que se trata del producto de una trimerización y no de una metona, aunque no es posible determinar, con los datos disponibles, cual de los tres productos posibles es el que se aisló. Del mencionado espectro en el infrarrojo se deduce que se trata de un compuesto carbonílico (1670 cm^{-1}) aromático ($3010, 3040, 1600$ y 1575 cm^{-1}). La banda correspondiente al carbonilo aparece en la misma posición que para el producto III obtenido de la ciclohexanona, siendo también notable la ausencia de la banda de doble ligadura en 1620 cm^{-1} , característica de las metonas.

El espectro en el ultravioleta en etanol hace descartar definitivamente la posibilidad de que se tratara de una metona y lleva a pensar que debe ser un compuesto

con alguna semejanza a la acetofenona; consta dicho espectro de tres bandas, la más intensa de las cuales aparece a una longitud de onda de 278 nm; a 242 nm aparece una banda de baja intensidad y a 203 nm otra de intensidad mayor que la de ésta última y menor que la de la primera. La acetofenona presenta en su espectro en el ultravioleta tres bandas en las mismas posiciones aproximadamente, aunque de intensidades diferentes.

Para determinar la estructura verdadera del compuesto sería necesario contar con más datos espectroscópicos. Sin embargo, por considerar que con los datos que se tienen, se sabe con certeza el camino que tomó la reacción, y para el objeto de este estudio no se requiere información más precisa sobre la estructura de los productos obtenidos en este experimento, se decidió suspender dicho estudio en este punto.

PARTE EXPERIMENTAL

A.- PREPARACION DE LOS ACETATOS DE ENCL.

I.- Acetato de Isopropenilo: Se usó el producto comercial Mastman R. A.

II.- Acetato de Enol de 4-Heptanona: En un matraz adecuado al cual se le han adaptado una columna para destilación fraccionada de 10 cm de altura y un refrigerante de agua para destilar la acetona que se forma en la reacción, se ponen 10 g de 4-heptanona, 30 ml de acetato de isopropenilo y 200 mg de ácido p-toluensulfónico; se calienta a ebullición suave de manera que destile solamente la acetona que se va formando. Después de 48 horas en estas condiciones, se enfría la mezcla, se diluye con un poco de benceno, se lava con una solución de bicarbonato de sodio al 5 %, se seca con sulfato de sodio anhidro, se destila a presión atmosférica el disolvente y el acetato de isopropenilo que no reaccionó; el residuo se destila a presión reducida. Se obtienen 7 g del acetato de enol con un punto de ebullición de 80°C a 160 mm de mercurio. El rendimiento corresponde al 51 %.

I. R.: 1770, 1695 y 1215 cm^{-1} .

III.- Acetato de Enol de la Ciclohexanona: Empleando el mismo aparato que en el caso anterior se hacen reaccionar durante 24 horas, 20 g de ciclohexanona, 40 g de ace

tato de isopropenilo y 200 mg de ácido p-toluensulfónico. Después de eliminar por destilación a presión atmosférica el exceso de acetato de isopropenilo, se destila el producto a presión reducida, obteniéndose 24.6 g del acetato de enol, con punto de ebullición de 74-6°C a 17 mm de mercurio. El rendimiento es de 86 %.

I. R.: 1760, 1790 y 1220 cm^{-1} .

IV.- Acetatos de Enol de 2-Clorociclohexanona: Usando el mismo sistema que en los casos anteriores, se hacen reaccionar 15 g de 2-clorociclohexanona con 30 g de acetato de isopropenilo y 20 ml de anhídrido acético en presencia de 30 mg de ácido p-toluensulfónico, durante 72 horas. La mezcla resultante se destila a presión reducida y se recoge la fracción que pasa a 82°C a una presión de 2 mm de mercurio, obteniéndose 15 g (75 % de rendimiento) de la mezcla de acetatos de enol.

I. R.: 1770, 1685 y 1220 cm^{-1} .

R. M. N.: 4.54 δ (0.7 H's) y 5.48 δ (0.7 H's).

Nota: Este producto consta aproximadamente de 70 % de 1-acetoxi-6-cloro-1-ciclohexeno, y 30 % de 1-acetoxi-2-cloro-1-ciclohexeno.

La 2-clorociclohexanona se puede preparar por el método siguiente (8): se prepara una solución de clorourea absorbiendo 35 g de cloro gaseoso en una suspensión agitada de 50 g de agua, 50 g de carbonato de calcio y 100 g de urea. Se filtra la mezcla y el filtrado se dilu

ye a 200 ml. Esta solución contiene 2.4 equivalentes de cloro por litro.

Se mezclan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, 21 g de ciclohexanona, 10 ml. de ácido acético glacial y 100 ml de la solución de clorourea. Se dejan reaccionar durante 5 horas a una temperatura de 30°C y con buena agitación. Se añaden 50 ml de benceno para extraer el producto, se lava la fase bencénica con agua destilada tres veces y se seca con sulfato de sodio anhidro. Se evapora el benceno y el residuo se destila a una presión de 7 mm de mercurio, recogiendo la fracción que destila alrededor de 81°C. Se obtienen 15 g (57 %) de 2-clorociclohexanona con un punto de fusión de 20°C.

I. R.: 1720 y 800 cm^{-1} .

V.- Acetato de Enol de la Acetofenona: Utilizando el mismo procedimiento que en los casos anteriores se ponen a reaccionar 15 g de acetofenona con 20 g de acetato de isopropenilo y 200 mg de ácido p-toluensulfónico. Al cabo de 20 horas se enfría la mezcla, se diluye con un poco de benceno, y se lava con solución de bicarbonato de sodio al 5 %. Se seca con sulfato de sodio anhidro y se destila el residuo a una presión de 3 mm de mercurio recogiendo la fracción que destila a 90°C. Se obtienen 13.5 g de acetato de enol, correspondientes a un rendimiento de 67 %.

I. R.: 1760, 1680 y 1210 cm^{-1} .

REACCION DE LA DIMEDONA CON LOS DIFERENTES
ACETATOS DE ENCI

I.- Preparación de 3,3,6,6,9,9-Hexametil-Octahidroxanten-1,8-diona:

En un matraz pequeño al que se le ha adaptado un refrigerante de agua y una trampa de cloruro de calcio anhidro para evitar la entrada de humedad, se colocan 1 g de dimedona, 1.4 ml de acetato de isopropenilo y 250 mg de ácido p-toluensulfónico monohidratado; se deja esta mezcla a reflujo suave durante 15 horas. Luego se enfría el matraz, disolviendo el producto con un poco de benceno y lavando con solución acuosa de bicarbonato de sodio al 5 %. La fase bencénica se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora el benceno y el residuo se suspende en 10 ml de hexano; a continuación se filtra dicha suspensión, obteniéndose aproximadamente 500 mg de producto (rendimiento: 46 %). Se disuelve en etanol caliente, se trata con una pequeña cantidad de carbón activado, se filtra, se evapora el disolvente y se recristaliza de benceno/hexano. Se puede purificar aún más el producto sublimándolo a presión atmosférica, con lo que se obtienen cristales blancos de la metona con punto de fusión de 262-4°C.

I. R.: 1660, 1620, 1360 y 1380 cm^{-1} .

U. V.: 231 y 310 nm.

R. M. N.: 1.08, 1.65, 2.25 y 2.34 δ .

E. M.: $M^+ = 302$

Se sigue el mismo procedimiento para las pruebas sobre la influencia de la cantidad de catalizador, dilución, tiempo de reacción, etc., haciendo las variaciones correspondientes según se indicó en el capítulo anterior.

Para la reacción entre la dimedona y la acetona se ponen a reflujo suave 1 g. de dimedona, 1.5 ml. de acetona y 1 g. de ácido p-toluensulfónico, durante 5 días, al cabo de los cuales al enfriar la mezcla de reacción precipitan cristales del producto. Después de filtrar y re-cristalizar de benceno/hexano se obtienen 80 mg. de cristales blancos con punto de fusión $262-4^{\circ}\text{C}$

II.- Obtención de 1-ceto-3,3-dimetil-dodecahidrotrifenileno:

En el mismo aparato descrito para la reacción anterior, solo que empleando un baño de aceite a 120°C en vez de calentamiento directo, se mezclan 2 g. de dimedona, 3.2 g. del acetato de enol de la ciclohexanona y 2 g de ácido p-toluensulfónico. Se dejan reaccionar durante 24 hrs.; en seguida se enfría la mezcla, se disuelve en benceno, se lava y se seca como en el caso anterior, se evapora el disolvente y se cromatografía el residuo en una columna de alúmina neutra (120 g.). Cuando el disolvente que sale de la columna (benceno:hexano 1:1) comienza a adquirir un color amarillo, se recogen los siguientes 150 ml., de los cuales se obtiene al evaporar -

y recristalizar de etanol, una pequeña cantidad de dodecahidrotrifenileno (p. f.: 232-5°C; R. M. N.: 1.72 y -- 2.65 δ). La elución se continúa con benceno solo y los siguientes 250 ml son los que contienen el producto todavía no muy puro. Se evapora el disolvente y el residuo se disuelve en alcohol, se trata con una pequeña cantidad de carbón activado, se filtra y se recristaliza de etanol/agua. Se obtiene un rendimiento aproximadamente igual al 10 % de cristales con un punto de fusión de 128-30°C.

I. R.: 1675, 1565, 1360 y 1380 cm^{-1}

U. V.: 220, 270 y 313 nm

R. M. N.: 0.9, 1.7, 2.34, 2.55 y 2.5 δ

E. M.: M^+ = 282

III.- Obtención de 2,2-Dimetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-dibenzofuran-4-ona:

La reacción se hace en la misma forma, empleando 1g de dimedona, 1 g de ácido p-toluensulfónico y 2 g de la mezcla de acetatos de enol de la 2-clorociclohexanona. - El tiempo de reacción es de 4 horas, al cabo de las cuales la mezcla se enfría, se disuelve en benceno, se lava con solución de bicarbonato de sodio, secando la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, se evapora el disolvente y se pasa el residuo por una columna de sílice de 15 cm de altura por 1 cm de diámetro aproximadamente, eluyendo con benceno. Se recogen los primeros 200 ml que

salen de la columna, se evapora el disolvente y el residuo se recrystaliza de hexano obteniéndose 800 mg de producto algo impuro (rendimiento: 50 %). Este se disuelve en metanol, se trata con un poco de carbón activado en caliente, se evapora parte del metanol, cristalizando al enfriar el producto en forma de agujas amarillas con punto de fusión de 102-3^oC. Si se recrystaliza de nuevo se pueden obtener cristales blancos.

I. R.: 1670 y 1580 cm⁻¹

U. V.: 212 y 282 nm

R. M. N.: 1.06, 1.69, 2.21, 2.46 y 2.56 δ

E. M.: M⁺ = 218

IV.- Obtención de 1,3,5-trifenilbenceno:

Se ponen a reaccionar en la misma forma que en los experimentos anteriores 1 g de dimedona, 1 g de ácido p-toluensulfónico y 2 g del acetato de enol de la acetofenona, durante 24 horas. A continuación se enfría la mezcla, se disuelve en un poco de benceno y se lava con solución de bicarbonato de sodio al 5 %. Se seca la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro y se evapora el solvente. El residuo se redissuelve en la mínima cantidad de una mezcla de benceno y hexano 1:1 y se cromatografía en una columna de 120g de alúmina neutra, eluyendo con la misma mezcla de solventes. Se recogen los primeros 100 ml que salen de la columna, se evapora el disolvente, quedando un residuo sólido, el cual se recrystaliza de -

hexano, obteniéndose 200 mg de cristales de 1,3,5,-trifluorobenceno (rendimiento = 22 %) con un punto de fusión - de 176-7°C.

I. R.: 3060, 3040, 3020, 1605, 1580, 1500, 1160, 1032, 880, y 700 cm^{-1} .

CONCLUSIONES

1.- Se caracterizó definitivamente el compuesto obtenido de la reacción entre la dimedona y el acetato de isopropenilo, determinándose además las condiciones óptimas para su obtención.

2.- Se prepararon otros cuatro acetatos de enol de otras tantas cetonas, y se hicieron reaccionar con la dimedona, pudiéndose determinar en todos los casos, exceptuando uno de ellos, el camino que toma la reacción, mediante el aislamiento e identificación de productos de la misma.

3.- Se encontró que ninguno de los cuatro acetatos de enol produce con la dimedona, el mismo tipo de compuesto que se obtiene con el acetato de isopropenilo. La reacción siguió en cada caso cursos diferentes, por lo que se concluye que el método no tiene la utilidad esperada.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Quattlebaum, W, M. and Noffsinger, Ch. A. U. S.
Pat. 2,467,095. Apr. 12, 1949.
- 2.- Vörländer, D. Z. anal. Chem. 77, 241-68 (1929).
- 3.- Horning, E. C. and Horning, M. G. J. Org. Chem.,
11, 95 (1946).
- 4.- Vörländer, D. & Kalkow, F. Ann., 309, 356-70 -
(1899).
- 5.- Fieser, L. F. and Fieser, M.
Organic Chemistry
3rd. Edition
p. 534
Reinhold Publishing Corp.
New York, 1956.
- 6.- Stetter, H. & Lauterbach, R. Ann. 652, 40-5 (1962).
- 7.- The Sadtler Standard Spectra, 1970.
- 8.- Loftfield, L. J. Am. Chem. Soc. 73, 4707, (1951).