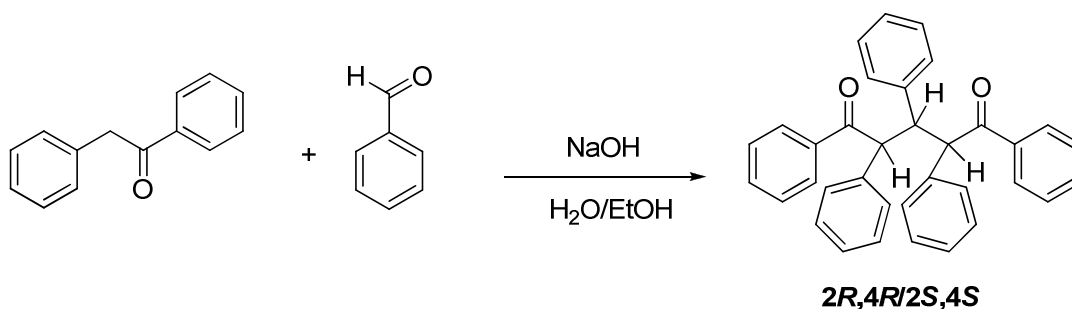


1,5-DICETONAS: SÍNTESIS Y ASIGNACIÓN ESTRUCTURAL DE DIINDANONAS

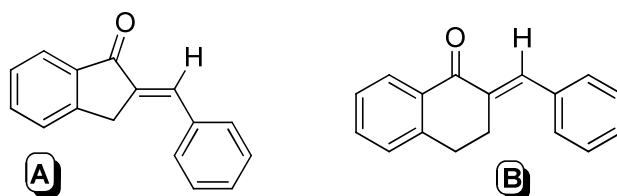
B. Lantaño,^{1,2} J.D. Mufato¹, J.M. Aguirre¹, E.V. Drago¹, D.J. de la Faba¹

¹Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Nacional de Luján. Ruta 5 y Avda. Constitución. Luján. (6700). ²Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. jaguirre@unlu.edu.ar

La reacción de Desoxibenzoína y Benzaldehído en medio básico ha sido descrita y el único producto formado es una 1,5-dicetona, cuya estructura y configuración fue recientemente informada por nosotros.¹ El curso de la reacción involucra una reacción en tandem, condensación-adición de Michael. Estas dicetonas pueden presentarse como cuatro estereoisómeros: dos formas meso y un par de enantiómeros, sin embargo, el producto formado, en este caso, es el racemato *2R,4R/2S,4S* de la 1,2,3,4,5-pentafenilpentan-1,5-diona.¹



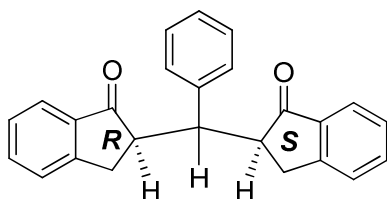
En vista a estudiar el curso de la reacción y la estereoquímica de los productos formados a partir de otras arilmetilencetonas se emplearon la 1-Indanona y la 1-Tetralona. Estas cetonas fueron tratadas en idénticas condiciones a las descritas¹ y en ambos casos, a diferencia del comportamiento de la Desoxibenzoína, se aislaron sólo los (*E*)-2-benciliden derivados **A** y **B**. En la mezcla de reacción no se observó la formación de 1,5-dicetonas.



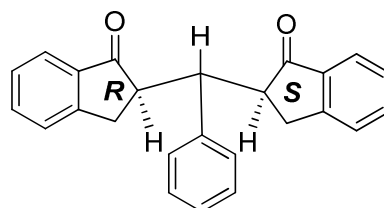
El posterior tratamiento de estos bencilidenderivados con la cetona respectiva, en las condiciones de adición de Michael, sólo el primero condujo a la formación de dos productos (**C**) y con alto rendimiento. Perjési *et al.*² han informado que la enona **B** a diferencia de la **A** no es planar, esto explicaría la falta de reactividad frente al correspondiente enolato.

La figura 1 muestra los cuatro posibles estereoisómeros de la 1,5-dicetona **C**.

Forma meso *R,s,S*



Forma meso *R,r,S*



Racémico

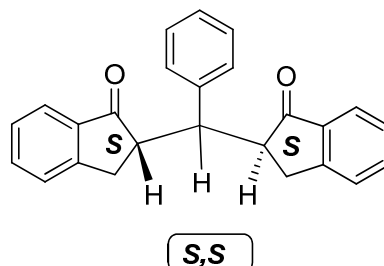
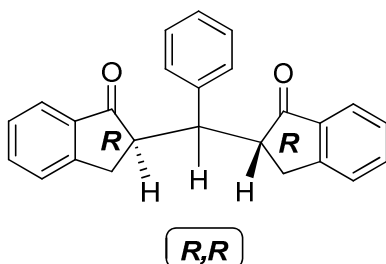
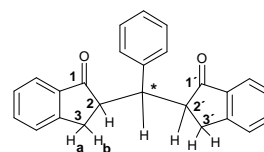


Figura 1. Estereoisómeros de la 1,5-dicetona **C**

Una trabajosa separación de las dicetonas permitió realizar el análisis estructural empleando RMN. Los valores de desplazamiento químico de protones y carbono se recogen en la Tabla 1 e indican que los productos obtenidos son: uno de los isómeros meso y el racémico.

Tabla 1. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN

Compuesto	H-2	H-3a	H-3b	H*	J_{gem}	J_{2-3a}	J_{2-3b}	$J_{2,*}$
Meso	3.18	2.84	3.28	3.73	16.8	3.6	7.3	7.3
Racémico	3.97	2.64	3.11	3.51	17.6	4.4	7.3	10.2
	3.79	3.14	3.33		16.8	5.1	8.0	3.7



Compuesto Meso δ_{C} : 207.4 (C=O), 48.8 (C-2), 46.4 (C*), 31.0 (C-3)

Compuesto Racémico δ_{C} : 207.1/207.6 (C=O), 50.3/47.9/47.7 (C-2/C*), 30.6/33.3 (C-3)

En esta comunicación se presentarán los resultados del análisis espectroscópico [1D y 2D RMN] empleados para la asignación estructural de las dos dicetonas diastereoisoméricas obtenidas.

Referencias

¹Mufato J. D., Vega D. R., Aguirre J. M., de la Faba D. J., Lantaño B. *Journal Molecular Structure*. 987, 119-125, (2011).

²Perjési P., Nusser, T., Tarczay D., Sohár P. *Journal Molecular Structure*. 479, 13-19, (1999).