## CICLODIMERIZACIÓN DE ESTILBENOS Y 1,2-DIARILETANOLES EMPLEANDO CATÁLISIS ÁCIDA

Torviso M.R.<sup>2</sup>, Lantaño B. <sup>1,2</sup>, Aguirre J.M.<sup>1</sup>, Mufato J.D.<sup>1</sup>, de la Faba D.J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Nacional e Luján. Luján. 6700.Argentina. e-mail: <u>jaquirre@unlu.edu.ar</u>. <sup>2</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Argentina

La ciclodimerización de estilbenos con diferente grado y tipo de sustitución, llevada a cabo empleando ácidos minerales y ácidos de Lewis, ha sido explorada en profundidad por diversos autores, 1,2 obteniéndose tanto estructuras indánicas como tetralínicas. La estereoquímica de estos ciclodímeros (CD) fue establecida por espectroscopia de RMN. Estos CD también se obtuvieron por deshidratación de 1,2-diariletanoles o a partir de *trans*-estilbenos utilizando heteropoliácidos tipo Keggin soportados sobre sílice (ATP/S y AMP/S). 4,5

El objetivo de este trabajo es comparar la eficacia de diferentes catalizadores ácidos en la reacción de ciclodimerización. Los catalizadores seleccionados fueron: el ácido tungstofosfórico y molibdofosfórico soportados sobre sílice (ATP/S y AMP/S), los cuales se comportan como un ácido de Brönsted aunque pueden presentar también acidez de Lewis y además el SnCl<sub>4</sub>. En este estudio se utilizaron 1,2-diariletanoles y *trans*-estilbenos que poseen al menos un grupo 3,4-dimetoxifenilo.

La reacción de varios 1,2-diariletanoles con los catalizadores ATP/S, AMP/S y SnCl<sub>4</sub> condujo a la formación de los CD indano y tetralina, aunque en diferentes proporciones. Por otro lado los *trans*-estilbenos y ATP/S dieron lugar también a la formación de CD. El reemplazo del catalizador soportado por SnCl<sub>4</sub>, favorece la CD aunque la misma no se completa en todos los casos estudiados. En la figura 1 y en las tablas 1 y 2 se muestran los resultados de la reacción de un alcohol y un alqueno con dos de los catalizadores empleados.

Tabla 1. 1-(3.4-dimetoxifenil)-2-fenil etan-1-ol

|                    | (-) )          |                     |
|--------------------|----------------|---------------------|
| Catalizador        | Conversión (%) | Proporción<br>T:γ:α |
| ATP/S <sup>a</sup> | 99             | 1:1:0               |
| SnCl₄ <sup>b</sup> | 99             | 1:1:1               |

- a- Reflujo de cloruro de metileno, 2 hs.
- b- Temperatura ambiente, 5 minutos.

Tabla 2. 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-fenileteno

| Catalizador                    | R(%) | Proporción<br>Τ:γ:α |
|--------------------------------|------|---------------------|
| ATP/S <sup>a</sup>             | 85   | 1:1:0               |
| SnCl <sub>4</sub> <sup>b</sup> | 83   | 1:1:1               |

- a- Reflujo de cloruro de metileno, 5 hs.
- b- Temperatura ambiente, 2 hs.

Figura 1.

Tetralina (trans-trans)

Indano 
$$\gamma$$
 (trans-trans)

Indano  $\alpha$  (cis-trans)

Cuando se emplearon alcoholes como sustrato, el catalizador que mostró mayor eficiencia fue el SnCl<sub>4</sub> obteniéndose rendimientos cuantitativos de CD en sólo 5 minutos de reacción a temperatura ambiente. Además se aísla el indano diastereoisomérico α. En cambio, al emplear *trans* estilbenos como sustrato, los catalizadores que mejores resultados dieron fueron AMP/S y ATP/S. Si ambos grupos arilos del estilbeno están sustituidos por grupos metoxilos y el catalizador es el SnCl<sub>4</sub>, aparece un precipitado en el seno de la reacción y esto parecería que incide en que la reacción no se complete aún en tiempo prolongado.

## Referencias

- <sup>[1]</sup>Hiscock, M.; Porter, G.B. J. Chem. Soc. Perkin II, **1972**, 79-83.
- <sup>[2]</sup>Ciminale, F., López. L.; Farinola G.M.. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7267-7270.

<sup>[3]</sup>J.M. Aguirre, E.N. Alesso, G.Y. Moltrasio Iglesias,. *J. Chem.* Soc. *Perkin Trans.* 1, 1999,1353-1358.

<sup>[4]</sup>Vazquez P.G, Pizzio L.R., Caceres C., Blanco M., Thomas H.J., Alesso E.N., Aguirre J.M., Lantaño B., Finklielsztein L.M., Moltrasio G.Y. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2000**,161, 223-232.

[5] Alesso E.N., R. Torviso, Finklielsztein, Lantaño B., L.M., Moltrasio G.Y., Aguirre J.M., Vazquez P.G, Pizzio L.R., Caceres C., Blanco M., Thomas H.J.. *Synth. Comm.* **2002**, 32 (24), 3803-3812.