

LA ESTRUCTURA DE LA DIACETONAFENANTRENOQUINONA

Manuel A. Constenla y Adrián Chaverri,

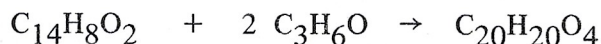
Laboratorio de Química Orgánica Avanzada, Universidad de Costa Rica.
San José de Costa Rica, COSTA RICA

Recibido, Marzo 4 de 1971.

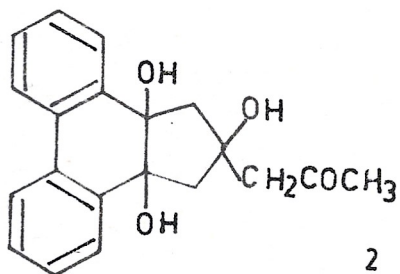
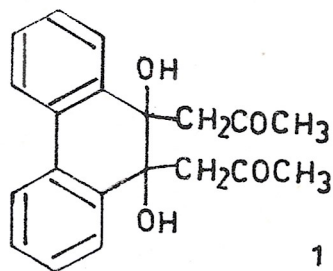
ABSTRACT.— The substance, diacetonephenanthrenequinone, long believed to have structure I or II, is found to have structure IV according to spectroscopic results and chemical behavior.

En la preparación de la diacetona-fenantrenoquinona, tanto el método empleado por Japp y Miller¹ como el empleado por Chaverri² llevan a la formación de un producto de igual propiedades, de fórmula bruta $C_{20}H_{20}O_4$.

Como esta condensación corresponde a una adición aldólica, si se considera el medio en que ocurre, y que el producto está acorde con la ecuación siguiente:



se justifica que los autores anteriormente citados le hayan atribuido la estructura 1, que le corresponde al compuesto resultante de una adición aldólica doble.



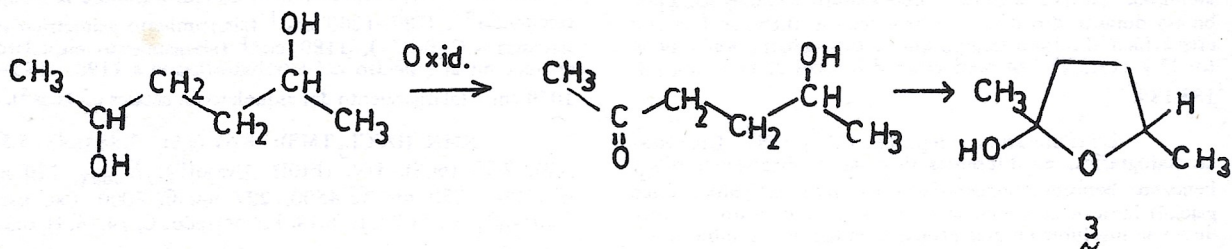
Sin embargo, un estudio de las propiedades químicas llevó a Vega³ a dudar de la fórmula estructural postulada por los dos autores anteriores^{1,2} y a proponer una nueva, 2, acorde con sus observaciones. Tan sólo el hecho de que el compuesto no da la prueba de haloformo, como fuera observado por Vega, hace suponer que no tenemos un compuesto de la estructura 2.

En efecto, el espectro infrarrojo de la diacetona-fenantrenoquinona no muestra banda de tipo carbonílico alguno, como debiera estar presente en los compuestos de estructura 1 y 2. El mismo espectro muestra las absorpciones debidas a grupos OH, enlaces C—H aromáticos, grupos CH_3 y CH_2 , además una serie de bandas, que se encuentran también en el espectro infrarrojo del tetrahydrofurano, como el alargamiento asimétrico en sistemas $-C-O-C-$. Muestra también las bandas correspondientes al alargamiento del esqueleto de cetales cíclicos.⁴

El análisis del espectro de resonancia magnética nuclear, (NMR), señala un singulete de seis protones correspondiente a dos grupos metílicos en carbonos terciarios como en sistemas⁵ $CH_3-C(OEt)_2$, así como un singulete de cuatro protones correspondiente a dos grupos $-CH_2-$. También se observa el singulete de dos protones correspondiente a los grupos OH, localizado en la región asignada a sistemas similares⁵.

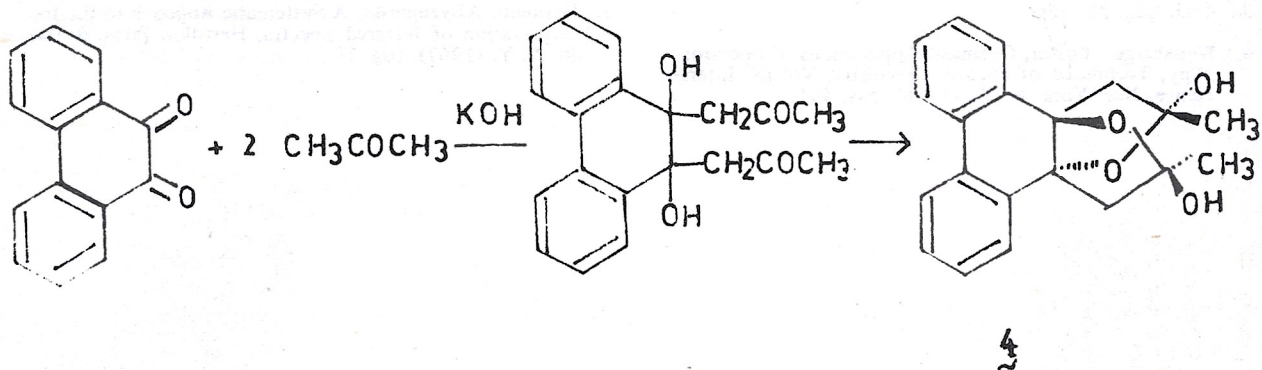
Estos resultados obligan a descartar las estructuras propuestas por los autores citados^{1, 2, 3}, mientras que hacen suponer que existen la formación de dos hemiacetales cíclicos de cinco átomos como ocurre en las cetonas. En efecto Youngman y colaboradores⁶

encontraron en sus investigaciones sobre la autooxidación de 2,5 y 2,6 dioles, que los correspondientes cetoalcoholes intermedios reaccionaban inmediatamente en forma intramolecular para dar los hemiacetales 3.



En el caso de la diacetonafenantrenoquinona existen dos estructuras del tipo 2,5-ceto-alcohol, no es de extrañar que encontremos la estructura de dos hemiacetales cíclicos, 4.

Postulamos, por lo tanto, basados en las anteriores, la estructura 4, como correspondiente a la diacetonafenantrenoquinona.



Su formación involucra por lo menos dos pasos: un paso inicial que significa la formación de un aldol doble, que corresponde a la estructura hasta ahora aceptada, 1, y un paso posterior que conlleva la formación de dos anillos hemiacetálicos, 4

La diacetonafenantrenoquinona se descompone si se trata de recrystallizar de ácido acético, hecho que es compatible con la reactividad de los cetales y hemiacetales, que mues-

tran fácil descomposición en medios ácidos.

Las transformaciones que observó Vega^{3a} al recrystallizar la diacetonafenantrenoquinona en disolventes como metanol, etanol, n-propil-alcohol e isopropanol, obteniendo productos que se diferencian ampliamente del compuesto original, se pueden aclarar, basados en la fórmula estructural 4 de la diacetonafenantrenoquinona, como resultado de reacciones de transcetalización. Estos resultados, empero, se hayan en estudio.

PARTE EXPERIMENTAL

Diacetonafenantrenoquina², IV. A una mezcla de 50 gramos de fenantrenoquinona, finamente pulverizada, y 43 gramos de acetona purificada por destilación fraccionada, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno, 2 ml de una solución concentrada de hidróxido de potasio (d 1,27). Se cierra el frasco de reacción. En media hora toda la fenantrenoquinona se disolvió, produciendo una solución roja amarilla, que se mantiene en la oscuridad, envolviendo el frasco en papel de aluminio. La mezcla se deja precipitando a temperatura ambiente durante dos días. El producto se filtra, se lava con éter etílico al mismo tiempo que se tritura bien. Rendimiento: 15 g (19,2%). Se recrystalizó dos veces de benceno, p.f. 188-189°.

En la literatura se reportan 187° y 189°. Las placas cromatográficas en diferentes sistemas de disolventes (CS₂/benceno, benceno/acetona, acetona/ácido acético glacial) indican la presencia de un sólo compuesto. El producto se insoluble en éter etílico y en ligroina, soluble en ca-

liente en acetona y en benceno, poco soluble en disulfuro de carbono, cloroformo y dioxano. Soluble en ácido acético glacial y en dimetilsulfoxido.

IR (KBr): 3450 cm⁻¹ (OH), 3050 cm⁻¹ (C-H arom.), 2925 cm⁻¹ (CH₃), 2925 y 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1460 cm⁻¹ (flexión simétrica de grupos CH₂-O-), esta absorción aparece también en el espectro del tetrahidrofurano a la misma frecuencia⁷, 1280-1200 cm⁻¹ (alargamiento asimétrico en sistemas -C-O-C-), 1180 cm⁻¹ (alargamiento esqueleto) aparece en el espectro del tetrahidrofurano a 1190, 1143-1070 cm⁻¹ (alargamiento del esqueleto en cetales cíclicos⁴).

RMN. (DCCI₃, TMS): 8,65 (s,6), 7,88 (s,4), 5,53 (s,2), 2,70 (m,8). UV. (EtOH, Uvasol^R): λ_{max} 270 nm ∈ 11000, 230 nm ∈ 4500, 227 nm ∈ 8000. Cal. para C₂₀H₂₀O₄: C, 74.07; H, 6.19. Encontrado: C, 74.18, H, 6.25.

BIBLIOGRAFIA

1. F. R. Japp y N. H. J. Miller, J. Chem. Soc., 47, 13 (1885)
2. A Chaverri R., Die Einwirkung von aliphatischen Ketonen auf Phenanthrenchinon, Tesis Doctoral, Bonn (1941)
3. N. Vega Valle, Condensaciones Fenantrenoquinona-Acetona, Tesis de Grado, Universidad de Costa Rica (1963), pág. 34
- 3a. Ibid., pág. 21-28.
4. Weissberger, Editor, Chemical Applications of Spectroscopy, Technique of Organic Chemistry, Vol IX, Interscience, New York, N. Y., (1956), pág. 441.
5. Harald Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1965), pág. 116-118.
- 5a. Ibid., pág. 205
6. E. A. Youngman, F. F. Rust, G. M. Coppinger y H. E. De La Mare, J. Org. Chem., 28, 144-148 (1963).
7. Hermann A.Syzmanski, A Systematic Approach to the Interpretation of Infrared Spectra, Hertillon Press, Buffalo, N. Y. (1967), pág. 79.