

## LA ESTRUCTURA DE LOS DERIVADOS DE LA DIMEDONA CON ALDEHIDO SALICILICO, ACROLEINA Y CROTONALDEHIDO

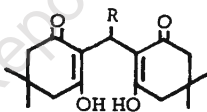
*Tirso Ríos.*

Contribución No. 239 del Instituto de Química.

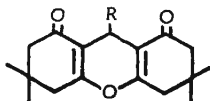
Recibido, noviembre 30, 1960.

La estructura de los derivados de la dimedona con aldehído salicílico y con acroleína o con aldehído crotonico no está establecida a la fecha, por lo que pareció interesante aclararla utilizando los espectros de resonancia magnética nuclear.

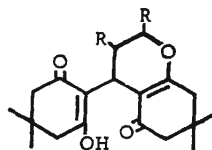
Normalmente los derivados de la dimedona con aldehídos dan compuestos con la fórmula general I, los cuales se pueden deshidratar fácilmente para dar 3,3,6,6-tetrametil-tetrahydroxanteno-1,8-diona sustituidos en la posición 9 (II). Sin embargo, en los casos especificados al principio, se obtiene directamente un derivado cíclico, que puede tener la fórmula II o la III (1).



I



II

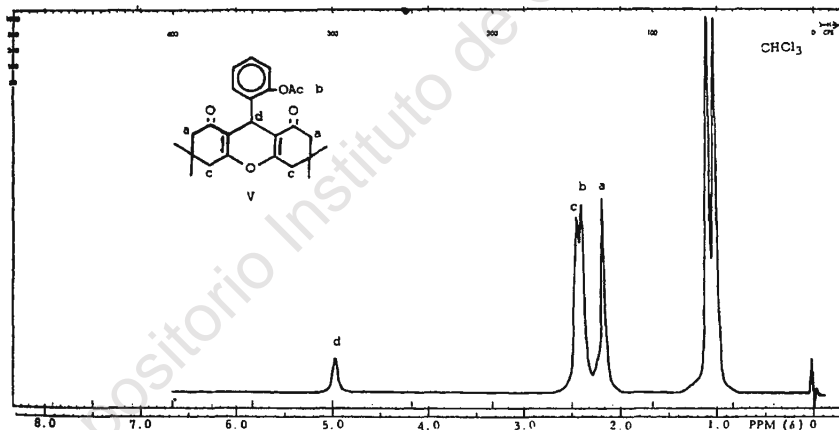
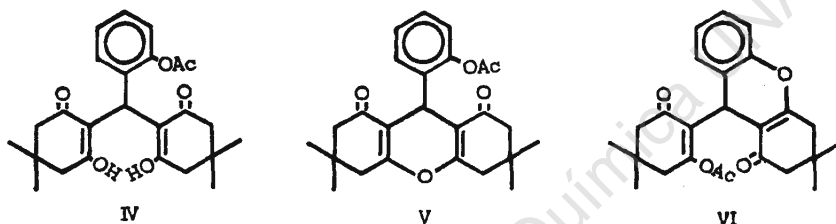


III

(1) E. C. Horning y M. G. Horning, *J. Org. Chem.*, 11, 95 (1946); E. S. Padilla, *C. A.*, 53, 7045g (1959).

Para determinar cual de las dos estructuras corresponde a los productos mencionados al principio, se prepararon los compuestos respectivos y se determinó su rmn.

En el caso del salicilaldehído, primero se acetiló y luego se formó el derivado, obteniéndose el producto correspondiente a I (IV) p. f. 190°, como puede verse de su rmn (Fig. 1). Se formó entonces el producto de deshidratación y se obtuvo el derivado del xanteno correspondiente a II (V) p. f. 139°; rmn, Fig. 2.



Después se formó el derivado entre aldehído salicílico y dimedona que se deshidrató con  $\text{Ac}_2\text{O}$ . El acetato correspondiente es distinto a V, por lo que debe corresponder a la fórmula general III (VI) p. f. 188-190°; rmn, Fig. 3. La rmn es diferente a la de los compuestos normales de deshidratación como puede verse por comparación con las Figs. 2, 4 y 5.

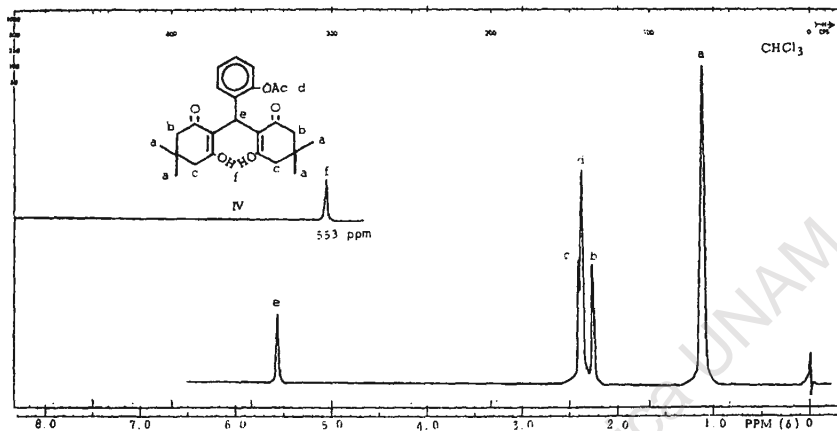


Fig. 2

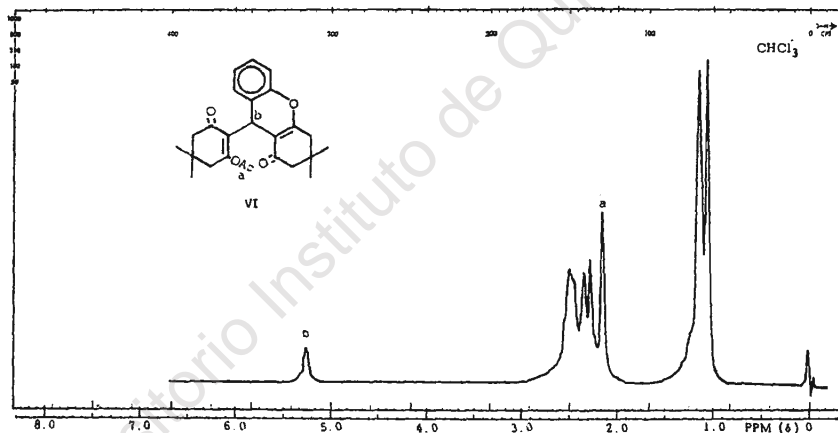


Fig. 3

Los espectros de rmn de los derivados de la dimedona con la acroleína (Fig. 6) o con el crotonaldehído (Fig. 7) son diferentes a los de los xantenos normales (Figs. 2, 4 y 5) por lo que deben tener la fórmula III. Es interesante hacer notar que el furaldehído reacciona en forma normal (Fig. 8) que corresponde la fórmula I, debido al carácter aromático del núcleo. Al deshidratarlo se obtiene el xanteno normal, correspondiente a la fórmula II (Fig. 9).

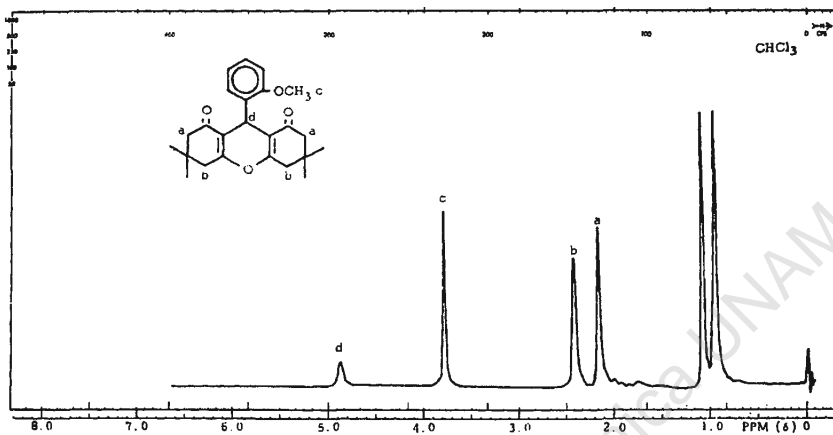


Fig. 4

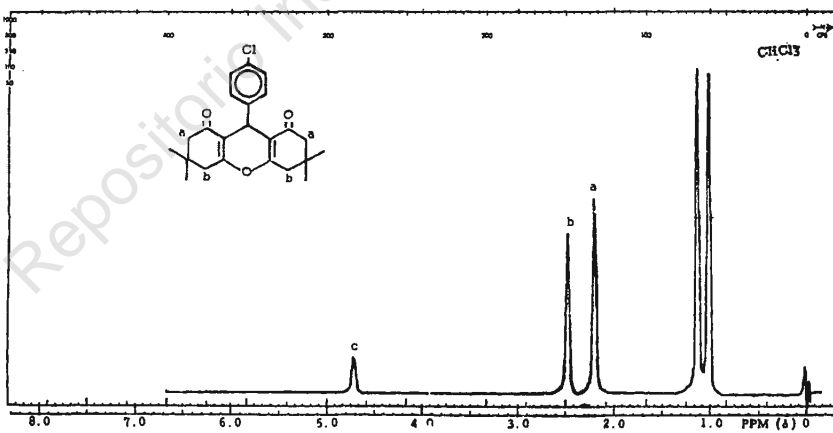


Fig. 5

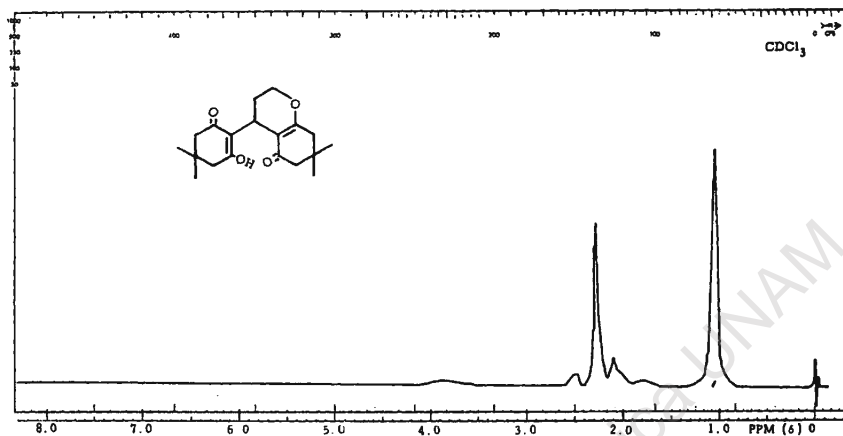


Fig. 6

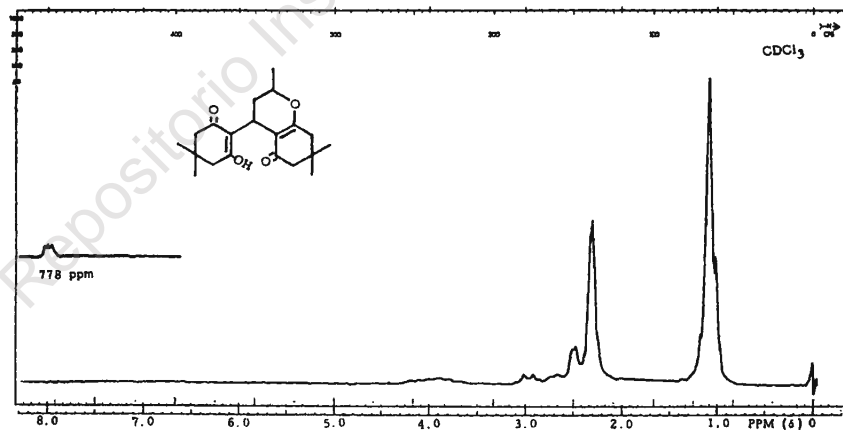


Fig. 7

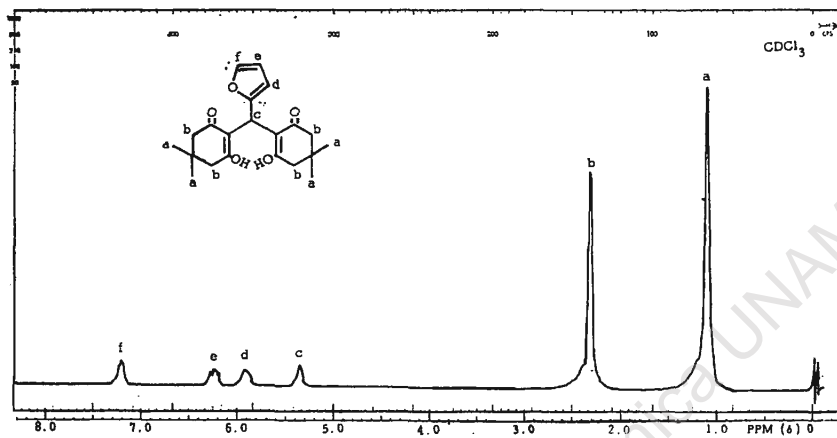


Fig. 8

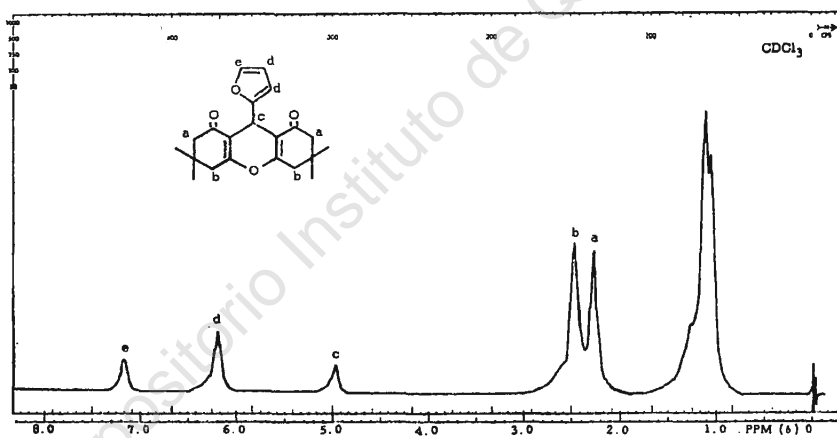


Fig. 9

## ABSTRACT

The condensation of most aldehydes with dimedone has been previously shown (1) to form trimolecular products (two moles of dimedone to one of RCHO) as structure I, or, (by dehydration) struc-

ture II. With certain  $\alpha\beta$ -unsaturated aldehydes, such as salicylaldehyde, acrolein and crotonaldehyde, it has been established, largely on the basis of NMR evidence, that the alternative structure III is produced.

Repositorio Instituto de Química UNAM