

24
70



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE ALDEHIDOS ALFA,
BETA NO SATURADOS

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

GUSTAVO HERNANDEZ GUZMAN



México, D. F.

1986



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

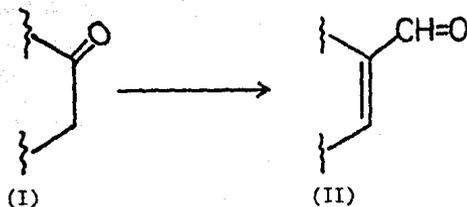
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

C O N T E N I D O

I.- INTRODUCCION.....	1
II.- DISCUSION.....	4
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	22
IV.- CONCLUSIONES.....	38
V.- BIBLIOGRAFIA.....	39

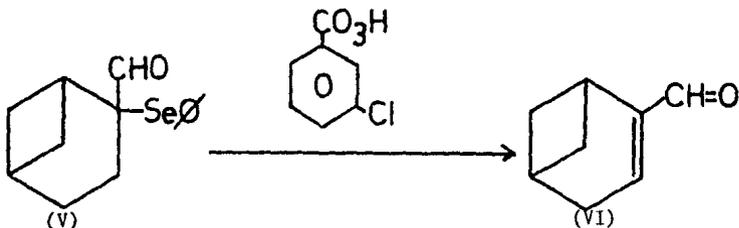
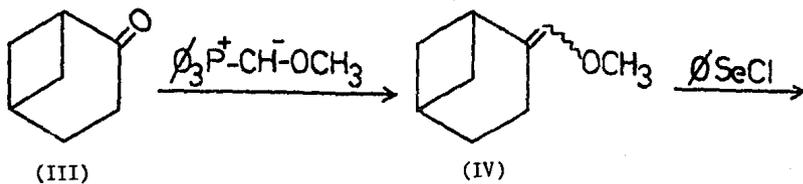
INTRODUCCION

La transfiguración de una cetona en el correspondiente aldehído α, β -insaturado, según se muestra en la siguiente figura:



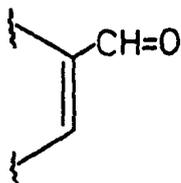
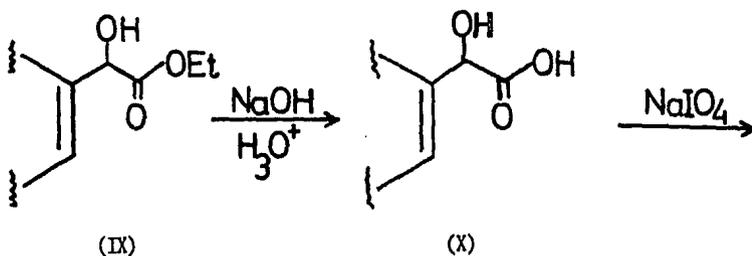
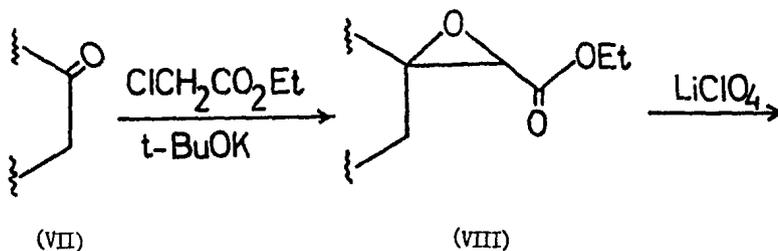
es una operación que ha sido muy utilizada recientemente en síntesis orgánica¹ (a).

Así, por ejemplo, Nicolau² la utiliza en su síntesis de Tromboxano A_2 carbocíclico, la cual se realiza de la siguiente manera:



El método anterior es representativo de los métodos publicados^{1(a)}, para llevar a cabo esta transformación, ya que todos ellos incluyen reactivos costosos y muchas veces poco accesibles.

En el presente trabajo se desarrolló un método para efectuar ésta misma operación, que utiliza reacciones sencillas para lograrlo y que emplea reactivos más accesibles y baratos, según se muestra a continuación:

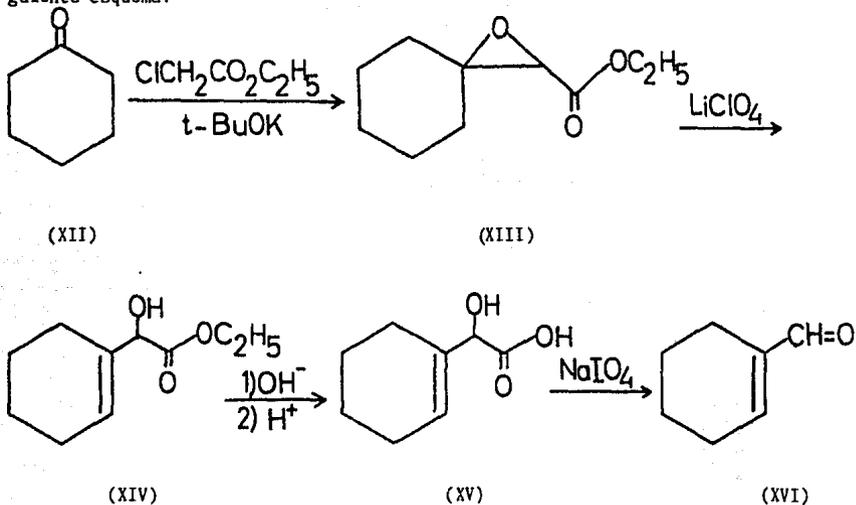


Este método se utilizó para obtener cuatro aldehidos α,β -insaturados a partir de las correspondientes cetonas, los aldehidos que se obtuvieron son los siguientes:

- a) 1 - Ciclohexen-carboxaldehido
- b) 1 - Ciclopentenil-carboxaldehido
- c) 2 - Isobutil-4-metil-2-pentenal
- d) 4 - Metil-1-ciclohexenil carboxaldehido

DISCUSION

Para la obtención de 1-ciclohexen-carboxaldehído (XVI), se planteó el siguiente esquema:



La preparación de β,β -ciclohexiliden-glicidato de etilo (XIII), se efectuó a partir de la ciclohexanona y el cloroacetato de etilo, mediante una condensación de Darzens, utilizando como base ter-butóxido de potasio³, resultando un líquido incoloro de punto de ebullición de 90°C a 1.5 mmHg y que presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR muestra en la región de 2970 a 2850 cm^{-1} tres bandas intensas correspondientes a las vibraciones de alargamiento de los diferentes tipos de uniones C-H; en 1740 cm^{-1} una banda muy intensa que se asignó a la vibración C=O del grupo éster; en 1720 cm^{-1} una banda intensa y delgada que aparece en este tipo de sustancias.

En el espectro de R.M.N. presenta a 4.22 ppm un cuarteto que integra para 2H, y que corresponde a los protones del metileno del grupo etilo; en 3.3 ppm un singlete que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono α del grupo éster; en 1.62 ppm un multiplete que integra para 10H, y que se asignó a los protones del anillo; en 1.29 ppm un triplete que integra para 3H y que se asignó a los protones del metilo.

Las señales anteriores correspondieron a la estructura propuesta.

La preparación de 2-(1-ciclohexenil)-2-hidróxi-acetato de etilo (XIV), se hizo a partir de β, β -ciclohexiliden-glicidato de etilo, mediante una reacción de transposición, utilizando como catalizador el perclorato de litio en benceno anhidro⁴, resultando un líquido incoloro con punto de ebullición de 90-91°C a 3 mmHg y presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR Presenta una banda ancha en 3460 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo -OH del alcohol; en 1735 cm^{-1} una banda muy intensa que corresponde a la vibración C=O del grupo éster.

En R.M.N. presenta una señal ancha en 5.85 ppm que integró para un hidrógeno y que se asignó al protón vinílico; en 4.55 ppm un singulete que integró para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono base del alcohol; en 4.3 ppm un cuarteto que integra para 2H, y que se asignó a los protones del grupo etilo; en 3.15 ppm un singulete que integra para un hidrógeno que desaparece con D₂O, que corresponde al protón del alcohol; en 2.05 ppm una señal ancha que se asignó a los protones de los metilenos alílicos anulares, esta señal integró para cuatro hidrógenos; en 1.7 ppm una señal compleja que se asignó a los protones homoalílicos anulares, la integración para esta señal fue también de 4H; en 1.3 ppm un triplete que integra para 3H, que se asignó a los protones del metilo. Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

La preparación del ácido 2-(1-ciclohexenil)-2-hidroxi-acético (XV), se hizo a partir de 2-(1-ciclohexenil)-2-hidroxi-acetato de etilo (XVI), mediante una saponificación con hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20), resultando un sólido blanco cristalino de punto de fusión 122-123°C, y presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3370 cm⁻¹ que se asignó a los dos grupos -OH, del alcohol y del ácido carboxílico; en 1710 cm⁻¹ una banda intensa y delgada que corresponde al grupo carbonilo del ácido carboxílico.

En R.M.N. presenta en 7.85 ppm una banda ancha que integró para dos hidrógenos y que se asignó a los protones de ambos grupos -OH, del ácido y del alcohol, ya que esa señal desapareció al determinar el espectro después de adicionar D₂O; en 5.85 ppm una señal ancha que integra para 1H y que corresponde al protón vinílico; en 4.45 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que se asignó al protón del carbono base del alcohol; en 2.1 ppm una señal ancha e intensa que integró para 4H y que corresponde a los cuatro protones alílicos del anillo y en 1.6 ppm una señal ancha e intensa que integró para 4H y que se asignó a los protones de los metilenos homoalílicos anulares.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

La preparación del 1-ciclohexen carboxaldehído (XVI), se llevó a cabo a partir de ácido 2-(1-ciclohexenil)2-hidroxi-acético (XV), mediante una oxidación con peryodato de sodio, resultando un líquido incoloro con punto de ebullición de 70°C a 12 mmHg que presenta las siguientes características espectroscópicas.

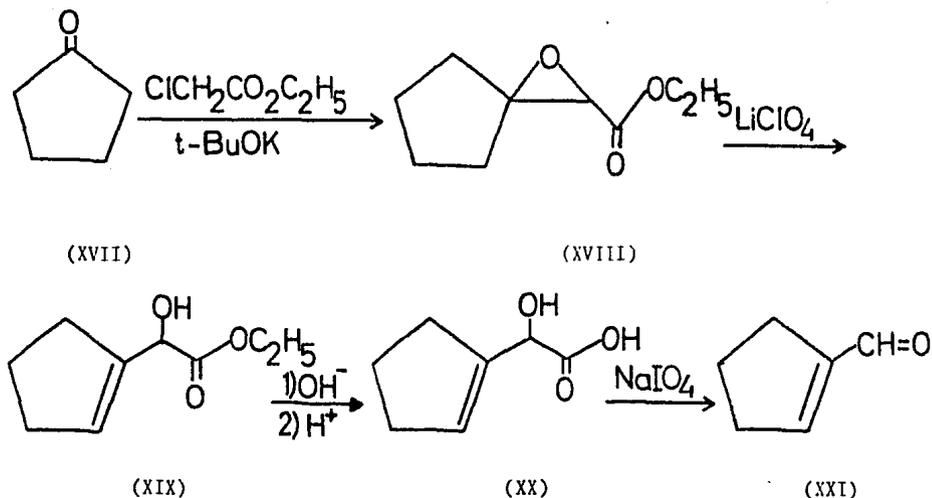
En el IR presenta una banda intensa a 2700 cm^{-1} debido al alargamiento C-H del grupo CHO; en 1680 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la vibración del grupo C=O; a 1630 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la doble ligadura conjugada C=C.

En R.M.N. presenta un singulete a 9.5 ppm que integra para 1H y que se asignó al protón del grupo CHO; a 6.8 ppm un singulete que integra para

un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; en 2.2 ppm un multiplete que integra para 4H que se asignó a los cuatro protones alílicos del anillo y en 1.7 ppm un multiplete que integró para 4H que se asignó a los protones de los metilenos homoalílicos anulares.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

Para la obtención del 1-ciclopentenil-carboxaldehído (XXI), se planteó el siguiente esquema:



La preparación de β,β -ciclopentiliden-glicidato de etilo (XVIII), se efectuó a partir de la ciclopentanona y el cloroacetato de etilo mediante una condensación de Darzens, utilizando como base ter-butóxido de potasio, resultando un líquido incoloro de punto de ebullición de 91-95°C a 5 mmHg y presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta en la región de 2960 a 2870 cm^{-1} dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones de alargamiento de los diferentes tipos de uniones C-H; en 1750 cm^{-1} una banda muy intensa que se asignó a la vibración $\text{C}=\text{O}$ del grupo éster; en 1730 cm^{-1} una banda intensa y delgada característica de los compuestos que contienen epóxido; en 1190 y 1060 cm^{-1}

dos bandas intensas debido a las vibraciones de alargamiento de las uniones C-O del éster.

En el espectro de R.M.N. en 4.2 ppm un cuarteto que integra para 2H y que corresponde a los protones del metileno del grupo etilo; en 3.5 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono en α del grupo éster; en 1.8 ppm un multiplete que integra para 8H y que se asignó a los protones del anillo; en 1.29 ppm un triplete que integra para 3H y que se asignó a los protones del metilo. Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

La preparación de 2-(1-ciclopentenil)-2-hidroxi-acetato de etilo (XIX), se hizo a partir de β,β -ciclopentiliden-glicidato de etilo (XVIII), mediante una reacción de transposición, utilizando como catalizador el perclorato de litio en benceno anhidro, resultando un líquido incoloro con punto de ebullición de 85-92°C a 5 mmHg y presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3480 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo OH del alcohol; en 1735 cm^{-1} una banda muy intensa que se asignó a la vibración C=O del grupo éster.

En R.M.N. presenta señal en 5.78 ppm que integró para un hidrógeno y que se asignó al protón vinílico; en 4.72 ppm un singulete que integró para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono base del alcohol;

En 4.22 ppm un cuarteto que integra para 2H que se asignó a los protones del metileno del grupo etilo; en 3.27 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que desaparece con D₂O que corresponde al protón del alcohol; en 2.2 una señal ancha que se asignó a los protones de los metilenos alílicos anulares, esta señal integró para 4H; en 1.9 ppm un cuarteto que se asignó a los protones homoalílicos anulares, la integración de esta señal fue de 2H; en 1.29 ppm un triplete que integra para 3H que se asignaron a los protones del metilo.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

La preparación del ácido 2-(1-ciclopentenil)-2-hidroxi-acético(XX), se hizo a partir de 2-(1-ciclopentenil)-2-hidroxi-acetato de etilo (XIX), mediante una saponificación con hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20), obteniéndose un aceite el cual presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3410 cm⁻¹ que se asignó a los dos grupos -OH, del alcohol y del ácido carboxílico; en 1730 cm⁻¹ una banda intensa y delgada que corresponde al grupo carbonilo del ácido carboxílico.

En R.M.N. presenta en 11 ppm una señal ancha que integra para 2H que se asignó a los protones de ambos grupos -OH, del ácido y del alcohol, estos protones se intercambiaron con D₂O; en 5.8 ppm una señal que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; en 4.7 ppm un singulete

que integra para un hidrógeno y que se asignó al protón del carbono base del alcohol; en 2.35 ppm una señal ancha e intensa que integró para 4H y que corresponde a los cuatro protones alílicos del anillo y en 1.9 ppm un cuarteto que integró para 2H y que se asignó a los protones homoa-
lílicos del anillo.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

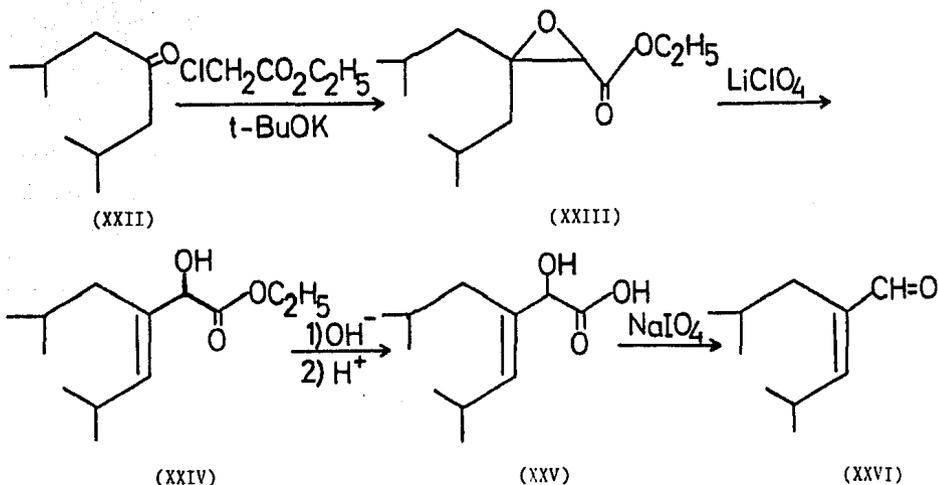
La preparación del 1-ciclopentenil-carboxaldehído (XXI), se llevó a cabo a partir del ácido 2-(1-ciclopentenil)-2-hidroxi-acético (XX), mediante una oxidación con peryodato de sodio, obteniéndose un aceite que presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda intensa de 2700 cm^{-1} debido al alargamiento C-H del grupo CHO; en 1680 cm^{-1} una banda intensa debido a la vibración del grupo carbonilo del aldehído $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-H}$, α, β no saturado.

En R.M.N. un singulete en 9.75 ppm que integra para un hidrógeno y que se asignó al protón del grupo aldehído ($\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-H}$); en 6.90 ppm una señal an
cha que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; en 2.35 ppm una señal ancha e intensa que integró para 4 hidrógenos y que corresponde a los 4 protones alílicos del anillo en 1.9 ppm un cuarteto que integró para 2H que se asignó a los protones homoalílicos del a
nillo.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

Para la obtención del 2-isobutil -4-metil-2-pentanal (XXVI), se planteó el siguiente esquema:

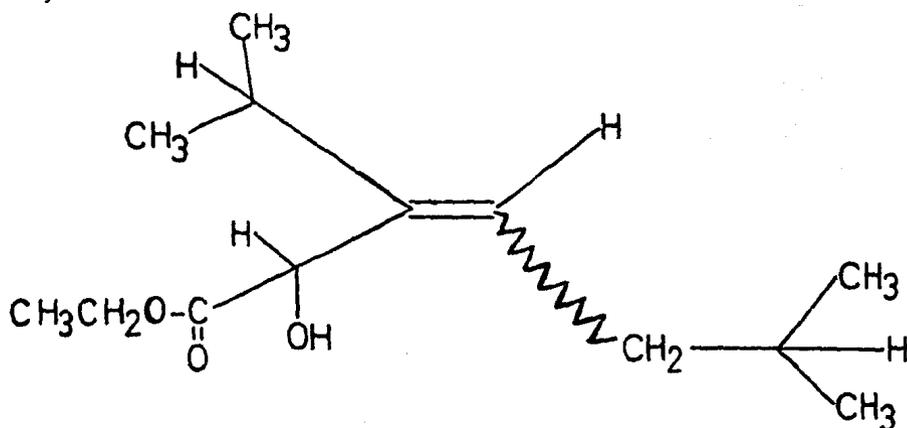


Al tratar de preparar el 2,3-epoxi-3-isobutil-5 metil-hexanoato de etilo (XXIII) a partir de di-isobutil-cetona con cloroacetato de etilo, mediante una condensación de Darzens, utilizando como base ter-butóxido de potasio, resultó un líquido incoloro de punto de ebullición de 80-100°C a 4 mmHg y presentando las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3500 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo -OH del alcohol; en 1730 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la vibración C=O del grupo éster.

En el espectro de R.M.N. presenta en 5.0 ppm un singulete ancho que integra para un hidrógeno y que se asignó al protón vinílico; centrada en 4.2 ppm una señal compleja que integra para 3 hidrógenos y que se asignaron a los protones del metileno del éster etílico y al protón base del alcohol; en 3.2 ppm una señal que integra para un hidrógeno y que se asignó al protón del alcohol ya que desaparece con agua deuterada; desde 0.7 ppm a 2.5 ppm una señal compleja que integra para 19H y que corresponden a los grupos isopropilo, isobutilo y metilo del éster etílico.

Las señales se muestran complejas debido a la posibilidad de diastereoisomerismo por la presencia de la doble ligadura, esto es, que hay isómeros cis y trans.



Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

Analizando las características espectroscópicas anteriores se observó que el producto que esperábamos no fué el 2,3-epoxi-3-isobutil-5-metilhexanoato de etilo (XXIII) sino el 3-isobutil-5-metil-2-hidroxi-3-hexenoato de etilo (XXIV). Por lo que se procedió a hacer de este el ácido 3-isobutil-5-metil-2-hidroxi-hexenoico (XXV), mediante una saponificación

con hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20), resultando un aceite amarillento que presenta las siguientes características.

En el IR presenta una banda ancha en 3500 cm^{-1} que se asignó a los dos grupos -OH, del alcohol y del ácido carboxílico; en 1730 cm^{-1} una banda intensa y delgada que correspondió al grupo carbonilo (C=O) del ácido carboxílico.

En el espectro de R.M.N. aparece en 7.0 ppm una señal ancha que integra para 2H y que se asignó a los protones del ácido carboxílico y del alcohol, ya que esta señal desaparece al correr el espectro después de adicionar D_2O ; en 5.0 ppm se sigue observando el singulete ancho que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; en 4.2 ppm una señal sencilla que integra para un hidrógeno que se asignó al protón base del alcohol; al hidrolizar la señal compleja sigue apareciendo entre 0.7 y 2.5 ppm aunque se simplifica un poco, esto es debido a la desaparición de los tripletes correspondientes a los metilenos de los ésteres etílicos, sin embargo, no es posible asignar con precisión las señales, lo que sí se observa es que ahora integra para 16H los cuales corresponden a los protones de los grupos isopropilo e isobutilo.

Las señales anteriores corresponden a la estructura propuesta.

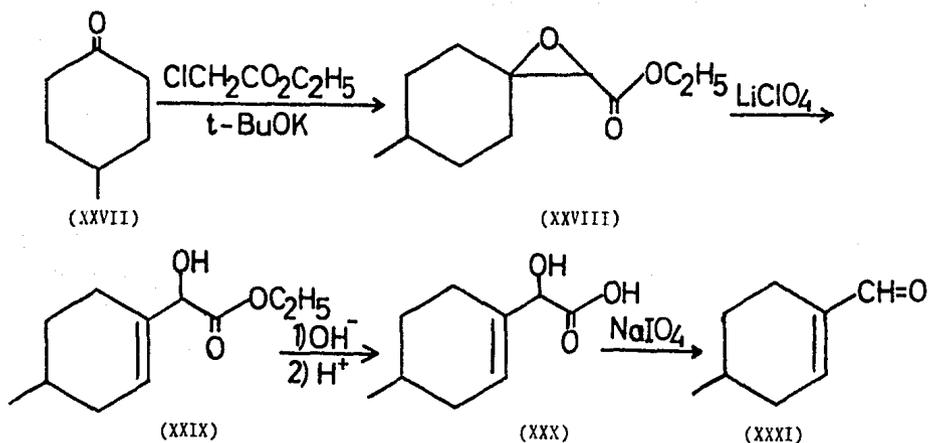
La preparación de 2-isobutil-4-metil-2-pentanal(XXVI), se llevó a cabo

a partir del ácido 3-isobutil-5-metil-2-hidroxi-3-hexenoico (XXV), mediante una oxidación con P^{V} yodato de sodio, resultando un aceite que presenta las siguientes características espectroscópicas.

En IR presenta una banda intensa a 2700 cm^{-1} debido al alargamiento C-H del grupo $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$; en 1675 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la vibración del grupo $\text{C}=\text{O}$ del aldehído α, β -insaturado.

En R.M.N. en 9.4 ppm un singlete que integra para un hidrógeno y que se asigna para el protón del aldehído; entre 6.8 y 7.0 ppm una señal ancha que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; la señal compleja entre 0.7 y 2.5 ppm se observa e integra para 16H los cuales corresponden a los protones de los grupos isopropilo e isobutilo. Estos datos están de acuerdo con la estructura propuesta.

Para la obtención del 4-metil-1-ciclohexenil-carboxaldehído (XXXI), se planteó el siguiente esquema:



La preparación de 8-carbetoxi-4-metil-7-oxa-espiro[2,5] octano (XXVIII), se efectuó a partir de la 4-metil-1-ciclohexanona y cloroacetato de etilo, mediante una condensación de Darzens, utilizando como base ter-butóxido de potasio, resultando un líquido incoloro de punto de ebullición de 75-85°C a 1 mmHg y que presenta las siguientes características espectros cópicas.

En el IR presenta en la región de 2960-2860 cm^{-1} dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones de alargamiento de los diferentes tipos de uniones C-H; en 1750 cm^{-1} una banda muy intensa que se asignó a la vibración C=O del grupo éster; en 1730 cm^{-1} una banda intensa y delgada característica de los compuestos que contienen epóxido; en 1190 y 1030 cm^{-1}

dos bandas intensas debido a las vibraciones de alargamiento de las uniones C-O del éster.

En el espectro de R.M.N. presenta en 4.18 ppm un cuarteto que integra para dos hidrógenos que se asignaron a los protones del metileno del grupo éster; en 3.27 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono en α del grupo éster; en 1.67 ppm un multiplete que integra para 9 hidrógenos y que se asignó a los protones del anillo; en 1.3 ppm un triplete que integra para tres hidrógenos y que se asignó a los protones del metilo del grupo etilo; en 0.98 ppm un doblete que integra para tres hidrógenos y que se asignó a los protones del 4-metilo.

Estos datos estan de acuerdo con la estructura propuesta.

La preparación de 2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoato de etilo (XXIX), se preparó a partir de 8-carbetoxi-4-metil-7-oxa-espiro[2,5] octano (XXVIII), mediante una reacción de transposición, utilizando como catalizador el perclorato de litio en benceno anhidro, resultando un líquido incoloro con punto de ebullición de 70-84°C a 1 mmHg y presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3500 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo -OH del alcohol; en 1725 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la vibración C=O del grupo éster.

En R.M.N. presenta una señal ancha en 5.73 ppm que integró para un hidrógeno y que se asignó al protón vinílico; en 4.43 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono base del alcohol; en 4.2 ppm un cuarteto que integra para dos hidrógenos y que se asignó a los protones del metileno del grupo éster; en 3.15 ppm un singulete que integra para un hidrógeno y que desaparece con D_2O , que corresponde a un protón del alcohol; de 2.4 a 2.15 ppm una señal compleja que integra para 7 hidrógenos y que se asignaron a los protones alílicos y homoalílicos anulares; en 1.21 ppm un triplete que integra para tres hidrógenos que se asignaron a los protones del metilo del grupo etilo; en 0.9 ppm un doblete que integra para 3 hidrógenos que se asignó a los protones del 4-metilo.

Estos datos estan de acuerdo con la estructura propuesta.

La preparación del ácido 2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoico (XXX), se preparó a partir de 2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoato de etilo (XXIX), mediante una saponificación con hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20), resultando un aceite que presenta las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda ancha en 3430 cm^{-1} que se asignó a los grupos -OH del alcohol y del ácido carboxílico, en 1730 cm^{-1} una banda intensa y delgada que corresponde al grupo carbonilo (C=O) del ácido carboxílico.

En R.M.N. presenta en 7.85 ppm una banda intensa ancha que integró para dos hidrógenos y que se asignó a los protones de ambos grupos -OH, del ácido y del alcohol, ya que esta señal desapareció al determinar el espectro después de adicionar D₂O; en 5.73 ppm una señal ancha que integró para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; en 4.43 ppm un singulete que integró para un hidrógeno y que corresponde al protón del carbono base del alcohol; de 2.4 a 1.5 ppm una señal compleja que integra para 7 hidrógenos que se asignaron a los protones alílicos y homoalílicos anulares; en 0.9 ppm un doblete que integró para tres hidrógenos que se asignó a los protones del 4-metilo.

La preparación de 4-metil-1-ciclohexenil-carboxaldehído (XXXI), se llevó a cabo a partir del ácido-2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoico (XXX), mediante una oxidación con peryodato de sodio, resultando un aceite que presentó las siguientes características espectroscópicas.

En el IR presenta una banda intensa a 2700 cm^{-1} debido al alargamiento C-H del grupo CHO; en 1680 cm^{-1} una banda intensa que corresponde a la vibración del grupo C=O del aldehído.

En R.M.N. presenta un singulete a 9.5 ppm que integró para un hidrógeno que se asignó al protón del grupo CHO; a 5.73 ppm una señal ancha que integró para un hidrógeno y que corresponde al protón vinílico; de 2.4 a 1.5 ppm una señal compleja que integra para 7 hidrógenos que se asignaron a los protones alílicos y homoalílicos anulares; en 0.9 ppm un doblete

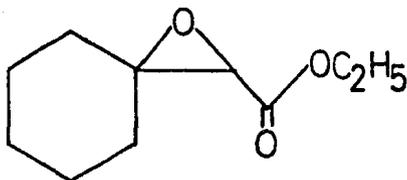
te que integra para tres hidrógenos que se asignó a los protones del 4-metilo.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de infrarrojo, se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 337, en película usando como referencia aire.

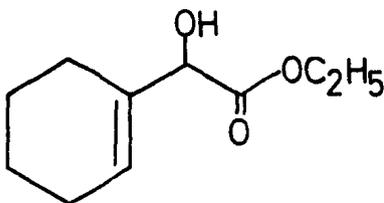
Los espectros de resonancia magnética nuclear, se determinaron en espectrómetros Varian EM-360 y EM-390. El desplazamiento químico está expresado en partes por millón (ppm) utilizando el parámetro δ .

β - β ciclohexiliden - glicidato de etilo (XIII)



En un matraz de tres bocas de 250 ml, provisto de un agitador mecánico y un embudo de adición, al cual se le desplazó el aire usando una corriente de nitrógeno, se colocaron 15g (0.155 moles) de cloroacetato de etilo también recién destilado. En el embudo de adición se colocó una solución de terbutóxido de potasio, preparado a partir de 5g de potasio en 125 ml de alcohol ter-butílico seco, el cual se añadió gota a gota en un período de 1.5 horas con agitación constante, la temperatura en el matraz de reacción se conservó entre 10-15°C, enfriando con un baño de hielo. Acabada la adición se continuó agitando durante un período adicional de 2 horas, al término de las cuales se evaporó el exceso de ter-butanol usando el rotavapor. El residuo se disolvió en éter, se lavó con agua, después con una solución saturada de NaCl, se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el éter con ayuda del rotavapor y el residuo se destiló a presión reducida colectándose 25.22g (0.134 moles), 89% de rendimiento de un líquido incoloro de punto de ebullición 90°C a 1.5 mmHg de presión.

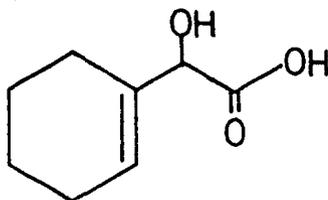
2-(1-ciclohexenil)-2-hidroxi-acetato de etilo (XIV)



En un matraz de 250 ml, provisto de un refrigerante de agua en posición de reflujo, se colocaron 15g (0.081 moles) de éster glicídico (XIII) y 2.4g (0.0195 moles) de perclorato de litio en 35 ml de benceno anhidro. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 1 hora, se enfrió, se filtró y se evaporó el benceno con rotavapor. El residuo se disolvió en éter, se lavó con agua, después con una solución saturada de cloruro de sodio, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó el éter usando rotavapor y el residuo aceitoso se destiló a presión reducida colectándose 14.25g (0.078 moles), 95% de rendimiento del

α -hidróxi-éster, cuyo punto de ebullición fué de 90-91°C a 3 mmHg de presión.

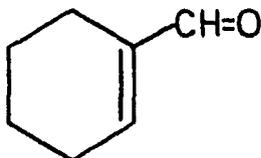
Acido 2-(1-ciclohexenil)-2-hidroxi-acético(XV)



En un matraz de 250 ml adaptado con un refrigerante en posición de reflujo, se colocaron 5.0g (0.027 moles) del α -hidroxi-éster (XIV) y 30 ml de una solución de hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (1:1).

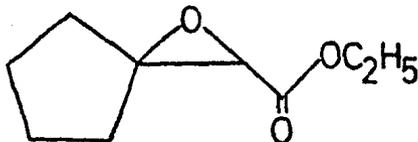
La mezcla de reacción se hirvió durante 30 min. a reflujo, al término de los cuales la mezcla de reacción se vertió en un matraz con hielo y HCl al 5%. Se extrajo con éter el α -hidróxi-ácido (XV), la fase éterea se lavó con agua, después con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el éter con rotavapor, quedando en el matraz un sólido amarillo que se recristalizó de éter de petróleo-acetato de etilo, obteniéndose 3.2g (0.0197 moles), 75.3% de rendimiento de un sólido cristalino blanco con punto de fusión de 122-123°C.

1-Ciclohexen carboxaldehído (XVI)



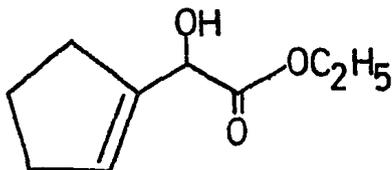
En un matraz de 100 ml se coloca 1g (0.0064 moles) de ácido 2-(1-ciclohexenil)-2-hidroxi-acético (XV) disuelto en 25 ml de acetona y 4.11g (0.0192 moles) de peryodato de sodio disueltos en 25 ml de agua, la mezcla homogénea se hierve a reflujo durante 2 horas, al cabo de las cuales precipita un sólido. Se enfría y se filtra el sólido formado, se concentra en el rotavapor y la fase orgánica se extrae tres veces con acetato de etilo usando porciones de 25 ml cada una. Las 3 fracciones se juntan, se lavan con solución de NaCl, y se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Se evapora el disolvente y el residuo se destila a presión reducida obteniéndose 0.63g (0.0057 moles) de 1-ciclohexencarboxaldehído (90%) como un líquido incoloro que destila a 70°C a una presión de 13 mmHg.

β - β -ciclopentiliden-glicidato de etilo (XVIII)



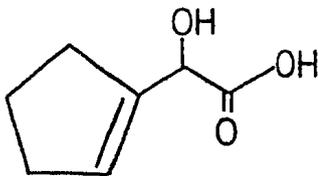
En un matraz de 3 bocas de 250 ml, provisto de agitador mecánico y embudo de adición, al cual se le desplazó el aire usando una corriente de nitrógeno, se colocan 10.00g (0.1189 moles) de ciclopentanona, y 15.00g (0.1189 moles) de cloroacetato de etilo ambos recién destilados. En el embudo de adición se coloca una solución de ter-butóxido de potasio, que se preparó con 4.3g de potasio y 107 ml de alcohol ter-butílico anhidrido, la cual se añadió lentamente en un período de 100 min. Manteniendo la agitación mecánica y la atmósfera de nitrógeno, la temperatura se mantuvo entre 7 y 12°C, por medio de un baño de hielo. Terminada la adición se continuó agitando durante 1 hora a 10°C. Después se evaporó el exceso de ter-butanol usando rotavapor, el residuo se disolvió en éter, lavándose con agua y después con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó la solución eterea sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el exceso con rotavapor. El residuo se destiló a presión reducida de 5 mmHg con un punto de ebullición de 91-95°C, obteniéndose 17.3g (0.1017 moles) de producto (85.5%).

2-(1-ciclopentenil)-2-hidroxi-acetato de etilo (XIX)



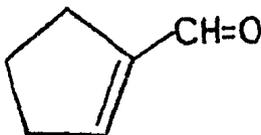
En un matraz de 250 ml provisto de un refrigerante en posición de reflujo se colocan 17.3g (0.1017 moles) del éster glicídico (XVIII), y 2.78g (0.025 moles) de perclorato de litio en 45 ml de benceno anhidro. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 80 minutos. Después se evapora el benceno con rotavapor y el residuo se disuelve en éter, esta solución se lava primero con agua y después con una solución saturada de cloruro de sodio, la solución éterea se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se evapora el exceso de éter con rotavapor y se destila el residuo a presión reducida de 5 mmHg siendo el punto de ebullición 85-92°C, obteniéndose 14.6g (0.0858 moles) de producto (84.4%).

Acido 2-(1-ciclopentenil)-2-hidróxi-acético(XX)



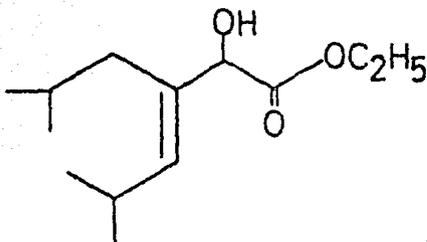
En un matraz de 250 ml con refrigerante en posición de reflujo se colocan 14.6g (0.0858 moles) del α -hidróxi-éster (XIX) 96 ml de una solución de hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20), la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 40 minutos para después vertirse en un matraz con hielo y ácido clorhídrico (quedando el pH ácido), se extrae con éter el α -hidróxi-ácido (XX), la fase eterea resultante se lava con solución saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se evapora el exceso de éter con rotavapor obteniéndose 7g (0.0493 moles) de un aceite (57.4%).

1-ciclopentenil-carboxaldehído (XXI)



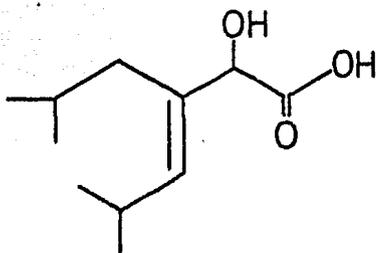
En un matraz de 100 ml provisto de un refrigerante en posición de reflujo se colocaron 2g (0.014 moles) del α -hidróxi-ácido (XX) disueltos aproximadamente en 15 ml de acetona y 6.02g (0.028 moles) de peryodato de sodio disueltos en 30g de agua, la mezcla se agita durante 24 horas sin calentamiento, se filtra el sólido formado, se concentra con rotavapor y la fase orgánica se extrae con acetato de etilo, se lava con solución saturada de cloruro de sodio y se seca sobre sulfato de sodio anhidro, obteniéndose 1.2g (0.0125 moles) de 1-ciclopentenil carboxaldehído (88.8%).

3-isobutil-5-metil-2-hidróxi-3-hexenoato de etilo (XXIV)



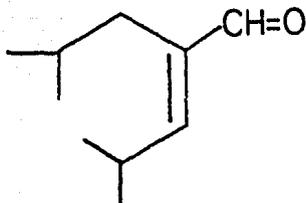
En un matraz de 250 ml, provisto de agitador mecánico y embudo de adición, al cual se le desplazó el aire usando una corriente de nitrógeno, se colocaron 10g (0.0703 moles) de disobutil cetona y 8.63g (0.0703 moles) de cloroacetato de etilo ambos recién destilados. En el embudo de adición se colocó una solución de ter-butóxido de potasio preparada con 2.7g de potasio en 60 ml de alcohol ter-butílico anhidro, la cual se añade lentamente durante 100 minutos, a temperatura de 10°C con agitación constante, acabada la adición se dejó agitando durante 24 horas. Se evaporó el exceso de ter-butanol con rotavapor. El residuo se disolvió en éter, se lavó con agua y después con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó con sulfato de sodio anhidro, se eliminó el exceso de éter con rotavapor y el residuo se destiló a presión reducida de 4mmHg dando un punto de ebullición de 80-100°C. Obteniéndose 14.5g (0.0636 moles) de producto (90.3%).

Acido 3-isobutil-5-metil-2-hidróxi-3-hexenoico (XXV).



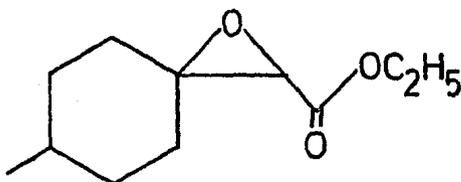
En un matraz de 100 ml provisto de un refrigerante en posición de reflujo se colocaron 3.5g (0.0153 moles) del α -hidróxi-éster (XXIV) y 17 ml de hidróxido de potasio al 10% en etanol-agua (80:20) la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 40 minutos, al terminar el calentamiento, la solución se vierte en un matraz con hielo y ácido clorhídrico (quedando el pH ácido) se extrae con acetato de etilo el α -hidróxi-ácido, la fase orgánica se lava posteriormente con una solución saturada de cloruro de sodio y se seca sobre sulfato de sodio anhidro, el exceso de disolvente se evapora con rotavapor, quedando un aceite amarillento con peso de 1.5g (0.0075 moles), (49%).

2-isobutil-4-metil-2-pentenal (XXVI)



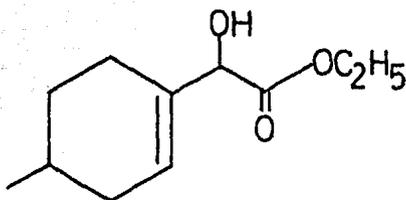
En un matraz de 50 ml provisto de un refrigerante en posición de reflujo se colocan 1.5g (0.0075 moles) del α -hidróxi-ácido (XXV) disueltos aproximadamente en 20 ml de acetona y 3.2g (0.0149 moles) de peryodato de sodio disueltos en 25 ml de agua, la mezcla se agita durante 24 horas sin calentamiento, se filtra el sólido formado, se concentra en el rota vapor y la fase orgánica se extrae con acetato de etilo, se lava con solución saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de sodio anhidro, quedando un aceite amarillo claro que pesó 0.82g (0.00532 moles) (70.99%).

8-carbetoxi-4-metil-7oxa-espiro [2,5] octano (XXVIII)



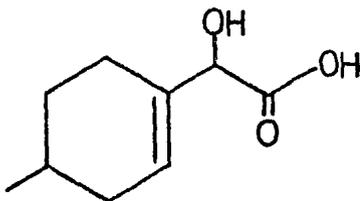
En un matraz de 3 bocas de 250 ml, provisto de un agitador mecánico y un embudo de adición, al cual se le desplazó el aire usando una corriente de nitrógeno, se colocaron 10g (0.0893 moles) de 4-metil-1-ciclohexanona y 11.00g (0.0893 moles) de cloroacetato de etilo ambos recién destilados. En el embudo de adición se coloca una solución de ter-butóxido de potasio, preparada a partir de 3.5g de potasio en 90 ml de alcohol terbutílico anhidro, la cual se añade lentamente en un período de 90 min. con agitación constante y temperatura entre 10-15°C, enfriando con baño de hielo. Acabada la adición se sigue agitando durante 2 horas conservando la temperatura. Se evapora el exceso de ter-butanol con rotavapor, el residuo se disuelve en acetato de etilo, se lava primero con agua y después con una solución saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se evapora el exceso de acetato de etilo con rotavapor y el residuo se destila a presión reducida de 1 mmHg y punto de ebullición de 75-78°C, obteniéndose 14.08g (0.0711 moles) de producto (80%),

2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoato de etilo (XXIX)



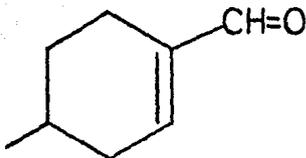
En un matraz de 100 ml, provisto de un refrigerante en posición de reflujo, se colocan 6g (0.0303 moles) del éster glicídico (XXVIII) y 0.9g (0.00845 moles) de perclorato de litio en 20 ml de benceno anhidro, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 90 min. El exceso de disolvente se evapora con rotavapor y el residuo se disuelve en acetato de etilo, se lava primero con agua y después con una solución saturada de cloruro de sodio, la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro y después se evapora el exceso de acetato de etilo con rotavapor. El residuo se destila a presión reducida de 1 mmHg y punto de ebullición de 70-84°C. Obteniéndose 4.3g (0.0217 moles) de producto (71.6%).

Acido 2-(4-metil-1-ciclohexenil)-2-hidroxi-etanoico (XXX)



En un matraz de 100 ml con refrigerante en posición de reflujo se colocan 3.76g (0.01898 moles) del α -hidroxi-éster (XXIX) y 22 ml de una solución al 10% de hidróxido de potasio en etanol-agua (80:20), la mezcla de reacción se calienta durante 1 hora a reflujo, al terminar el calentamiento se vierte la solución en un matraz con hielo y ácido clorhídrico (quedando el pH ácido) se extrae con acetato de etilo el α -hidroxi-ácido (XXX), se lava con una solución saturada de cloruro de sodio y después se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se evapora el exceso de acetato de etilo con rotavapor, obteniéndose 3g (0.0176 moles) de un aceite amarillento (93%).

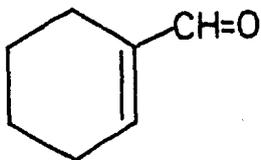
4-metil-1-ciclohexenil carboxaldehído (XXXI)



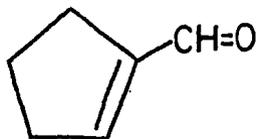
En un matraz de 50 ml, provisto de un refrigerante en posición de reflujo se colocan 3g (0.0176 moles) de α -hidróxi-ácido (XXX), disueltos aproximadamente en 13 ml de acetona y 7.5g (0.0349 moles) de peryodato de sodio disueltos en 25 ml de agua, la mezcla se agita durante 24 horas sin calentamiento, se filtra el sólido formado, se concentra en el rotavapor y la fase orgánica se extrae con acetato de etilo, se lava con solución saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de sodio anhidro, quedando un aceite de peso de 1g (0.008 moles), (46%).

CONCLUSIONES

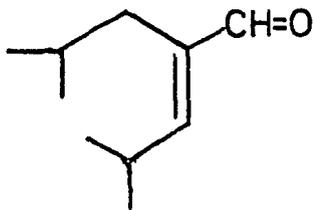
En este trabajo se prepararon los siguientes aldehídos α - β -no saturados:



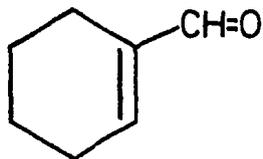
(XVI)



(XXI)



(XXVI)



(XXXI)

por lo consiguiente se puede decir, que la técnica seguida para la obtención de estos aldehídos es aceptable dada la reproducibilidad de la misma, además de ser sencilla.

BIBLIOGRAFIA

1. a) Martin, S.F., *Synthesis* 633 (1979). Esta referencia es una revisión bibliográfica de los métodos reportados para efectuar esta transformación publicados hasta el año de 1979.
b) F. Taber D., Bruce P. Gunn *J. Org. Chem* 44, No.3 (1979)
c) R. Williams D., Kiyoshi Nishitani - *Tetrahedron letters*, 21, 4417 (1980)
2. Nicolau, K.C., Magolda, R.L. Claremon, D.A., *J. Am Chem. Soc.* 102, 1404 (1980)
3. Johnson, W.S. Belew, J.S. Chinn, L.J. and Hunt, R.A.J. *Am. Chem. Soc.* 75, 4995, (1953); *Org.Syn. Coll. Vol. IV.* 459, (1955)
4. Burr, C. Hartman and Bruce Rickborn, *J. Org. Chem* 37, 7, 943 (1972)