

12
2Ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"SINTESIS DE α -DICETONAS Y SU REDUCCION ELECTROQUIMICA"



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
B L A S F L O R E S P E R E Z

EXAMENES INTEGRACIONALES
FAC. DE QUIMICA

1987



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.

INDICE

	PÁGINA
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
III. PARTE EXPERIMENTAL	
1. Síntesis de α -dicetonas	13
2. Reducción electroquímica	
a) 2,3-heptanodiona	18
b) Bencilo	20
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	21
V. CONCLUSIONES	30
VI. BIBLIOGRAFÍA	31

INTRODUCCION

Las reacciones en electroquímica orgánica son desde hace más de 100 años una importante opción sintética. Lo más notable de los métodos electroquímicos es la posibilidad de poder controlar la actividad del reactivo, el electrón, en un amplio intervalo de potencial. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el proceso de electrosíntesis orgánica es químicamente más complejo que algunos otros procesos y generalmente la reacción de electrodo no es una simple transferencia de electrón, sino que es una secuencia de transferencia de electrón y de procesos químicos acoplados. El proceso de transferencia de electrón produce al igual que en reacciones homogéneas, intermediarios orgánicos tales como carbaniones, radicales, carbocationes y ión radicales.

La reducción catódica de compuestos carbonílicos ha sido estudiada extensamente y se sabe que dependiendo principalmente del potencial y naturaleza del electrodo, concentración del sustrato, pH y temperatura los productos pueden ser alcoholes, pinacoles o hidrocarburos.

En la reducción electroquímica de los β -cetoésteres se produce un alcano con el esqueleto modificado, reacción conocida como "transposición de Tafel"^{1,2}. Wawzonek propuso a una α -dicetona como intermediario de esta reacción.

El propósito de este trabajo es el estudio de la reducción electroquímica de dos α -dicetonas, el bencilo y la 2,3-heptanodiona, con el objeto de comprobar si bajo las mismas condiciones de reducción de los β -cetoésteres las α -dicetonas se reducen para dar los alcanos correspondientes.

Para la realización del trabajo fue necesario sintetizar la

2,3-heptanodiona, probándose tres métodos sintéticos de α -dicetonas alifáticas. El bencilo se obtuvo comercialmente.

Los productos de la reducción electroquímica de la 2,3-heptanodiona en medio de etanol-ácido sulfúrico acuoso con cátodos de plomo fueron: A) valerianato de etilo, B) 3-heptanona, C) 2-heptanona, D) 3-heptanol, E) 2-heptanol, F) 3-hidroxi-2-heptanona y G) 2-hidroxi-3-heptanona.

A, B, C, D y E se identificaron por cromatografía de gases y fue necesario la preparación de los estándares de valerianato de etilo, 2-heptanol y 3-heptanol. La identificación de F y G se llevó a cabo por espectrometría de masas.

Bajo las mismas condiciones de reducción electroquímica se trabajó con el bencilo, siendo sus productos los siguientes; benzoina, ácido benzoico y desoxibenzoina. Estos compuestos se aislaron por cromatografía en columna y se identificaron por sus constantes físicas y métodos espectroscópicos.

ANTECEDENTES

I. Mecanismo general de reducción orgánica en el electrodo.

La reacción de reducción electroquímica de un compuesto orgánico puede representarse en forma simple como:



Donde Ox representa la forma oxidada, Red la forma reducida y $n\bar{e}$ el número de electrones transferidos.

La estequiometría de la ecuación 1 es muy sencilla, involucra proporciones numéricas simples de las formas oxidada y reducida, tal vez con la adición de algún ión hidronio, hidróxido o agua, para balancear la ecuación. Sin embargo el curso verdadero de la reacción es relativamente complejo dado que el proceso es heterogéneo, involucrando la transferencia del electrón entre las especies en solución o las especies adsorbidas y el electrodo, esta transferencia se lleva a cabo en la interfase que forman la solución y el electrodo, la cual se ha definido como la doble capa eléctrica.

Este proceso está generalmente acoplado con reacciones químicas, anteriores y posteriores al paso o pasos de transferencia del electrón.

Las tres formas en que generalmente se aborda el estudio de mecanismos de reacción orgánica en el electrodo, son los siguientes: el mecanismo de reacción química, el electroquímico y el energético.

A. Mecanismo de reacción química

El mecanismo típico de una reacción química generalmente se

expresa en términos de una serie de ecuaciones químicas, en donde una de las cuales puede especificarse como "rápida" o "lenta" a fin de encontrar el paso determinante de la reacción. La única característica distinta es la incorporación del electrón como uno de los reactivos, considerándose a la etapa de transferencia del electrón como el paso esencial o determinante, el potencial determinante.

Estos ensayos se basan generalmente en estudiar la facilidad de reducción con respecto a los factores estructurales del sustrato y/o intermediarios reactivos en relación a los productos obtenidos, mas que en hacer consideraciones de tipo cinético. Debido a la falta de tratamientos de tipo heterogéneo, estos ensayos explican o al menos describen una reacción heterogénea en términos originalmente definidos para reacciones en solución homogénea.

B. Mecanismo de reacción electroquímico

La estructura de la doble capa es de importancia en cinética electroquímica y como consecuencia en el potencial para un proceso irreversible, al menos por dos razones: a) influye en la diferencia de potencial efectiva, lo que favorece la reacción electroquímica, y b) ocasiona una concentración real de la especie electroactiva.

Por otra parte, si la especie orgánica no se encuentra adsorbida sobre el electrodo, en un tipo de quimoadsorción, al menos debe estar orientada en la interfase, ya que se ha observado que esto es necesario antes que ocurra la transferencia de electrón.

Para definir el mecanismo de reacción electroquímico se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

a) dónde está la molécula cuando se presenta la transferencia del electrón.

b) cómo se encuentra la molécula y

c) cómo ocurre la transferencia del electrón.

C. Mecanismo de reacción energético

Pueden distinguirse dos formas de estudiar un mecanismo de reacción energético: a) el cinético y termodinámico y b) el de mecánica cuántica. Estos estudios intentan interpretar y correlacionar los datos de potencial de media onda para compuestos orgánicos, y conforme a esos cálculos poder postular un probable mecanismo de reacción.

a) Cinético-termodinámico

La gráfica de Kimble-Eyring⁴ describe la reacción en el electrodo en función de energía potencial-coordenada de reacción, como se observa en la figura 1.

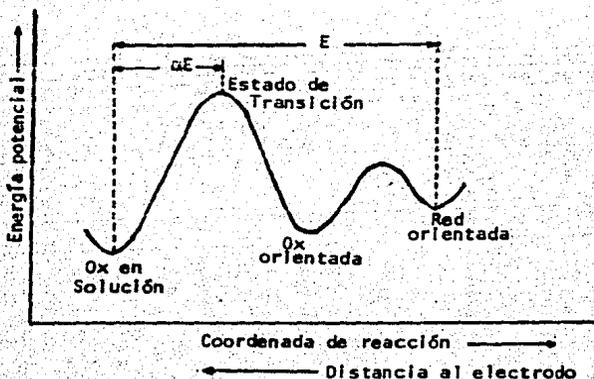


Fig. 1. Ruta general para una reacción en el electrodo. La coordenada de reacción es igual a la distancia al electrodo.

Ox en solución es la sustancia oxidada en solución, Ox orientada se refiere a la sustancia oxidada cuando se ha orientado con respecto al electrodo, lista para la transferencia de electrones, situación que ocurre en un segundo estado de transición de máxima energía. En seguida, la sustancia ya reducida llega a un nivel de menor energía, aún orientada con respecto al electrodo, Red orientada. En seguida, la sustancia ya reducida llega a un nivel de menor energía, aún orientada con respecto al electrodo, Red orientada.

Dos barreras se indican, tanto una como otra puede considerarse como la de mayor energía: a) a causa de la transferencia de la especie solvatada desde el seno de la solución a la "superficie del electrodo" y b) por la transferencia de un electrón del electrodo a la especie adsorbida u orientada; obviamente pueden existir más de dos barreras como se indica en la figura 2.

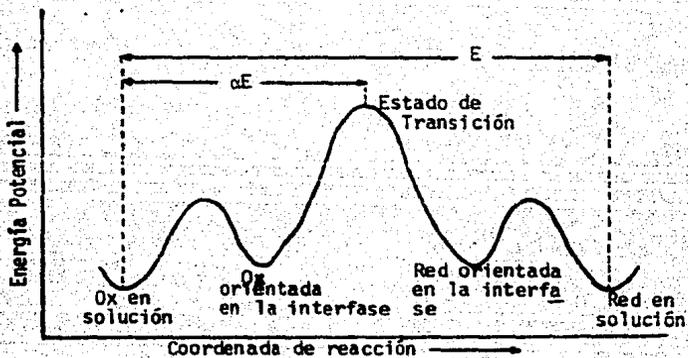


Fig. 2. Ruta general para una reacción orgánica en el electrodo. Esta es similar a la propuesta por Hush.⁵

En el equilibrio, el potencial, E , participa a través de todas las barreras energéticas con la fracción, αE , facilitando los procesos de reducción. Alfa es el coeficiente de transferencia para la reacción.

b) Mecánica Cuántica

El tratamiento que la mecánica cuántica da al mecanismo de reacción en el electrodo, se refiere a la energía de los orbitales atómico y molecular, a donde los electrones serán transferidos, y a la energía de las especies en transición, ésta se debe a la superposición de los orbitales de los reactivos, entre los que la transferencia del electrón se presenta. En reacciones electroquímicas, un reactivo es el electrodo, que funciona como fuente de electrones en la electrorreducción o aceptor de electrones en la electrooxidación.

En la reducción electroquímica de grupos funcionales orgánicos se pueden distinguir dos casos diferentes de acuerdo al tipo de enlace que se romperá, el de una unión simple o el de una unión múltiple.

En la reducción de ligaduras múltiples como en los hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados conjugados, el potencial determinante de la reacción involucra la reducción del enlace π vía adición del electrón al orbital molecular vacío de más baja energía.

En la reducción de enlaces simples, por ejemplo, carbono-halógeno, se rompe un enlace σ , el cual generalmente requiere un potencial muy negativo. De esta manera el paso determinante de la reacción requiere la superposición del orbital de la fuente de electrones, el electrodo, con un orbital π ó σ del compuesto por reducirse.

S. Harrison¹ estableció "en estudios polarográficos para el diacetilo y algunas otras dicetonas" el hecho de que solamente uno de los dos grupos carbonilo es reducible. De esta manera si únicamente un carbonilo estuviera involucrado en la polarización y reducción, el curso de la reducción de α -dicetonas sería esencialmente el mismo que para las monocetonas.

La primera dicetona estudiada en detalle fue el bencilo⁷⁻¹⁰, cuyo producto por electrólisis preparativa resultó ser la benzoina. Se asumió que la reducción procede a través del estilbendiól, el cual lentamente se transpone a benzoina en el electrodo de mercurio.

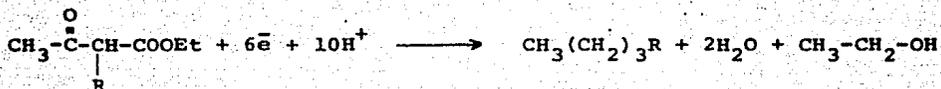
N.J. Leonard¹¹ y colaboradores, en estudios polarográficos, midieron el potencial de reducción en una serie de α -dicetonas para determinar la influencia del grado de sustitución alquílica sobre la facilidad de reducción en el electrodo de gota de mercurio, encontrando que los sustituyentes α -alquílicos muy voluminosos hacen más difícil la reducción del grupo dicarbonílico.

Shikata y Tachi¹² realizaron una investigación sobre el efecto de la electronegatividad de los sustituyentes sobre determinado grupo reducible, observando que la facilidad de reducción del grupo carbonilo aumenta por la introducción de un grupo electronegativo en la posición α .

K. Boujlel y J. Simonet¹³ estudiaron cinco α -dicetonas, reduciéndolas electroquímicamente en presencia de oxígeno y usando un cátodo de mercurio en un medio aprótico, observando que en estas condiciones hay rompimiento de la unión carbono-carbono de $\begin{matrix} -C-C- \\ | \quad | \\ O \quad O \end{matrix}$.

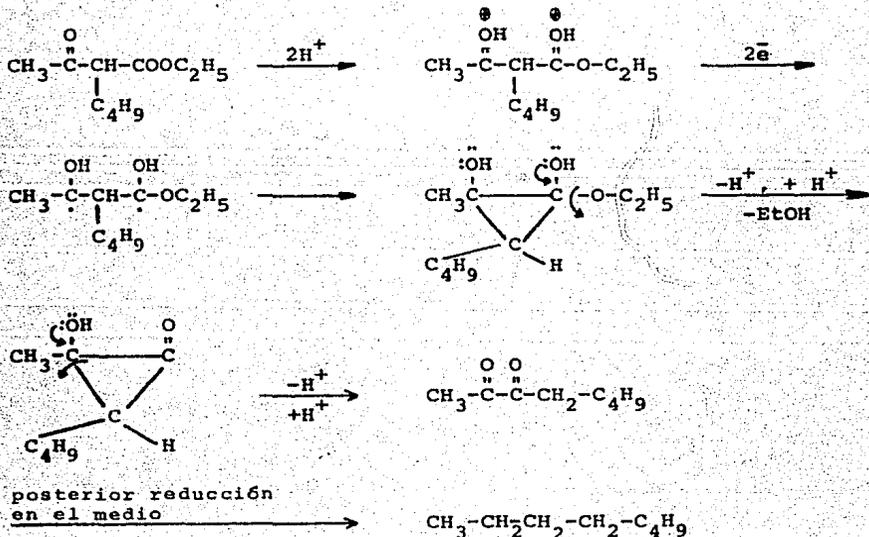
Tafel¹⁴ a principios de siglo redujo electroquímicamente algunos β -cetoésteres, usando cátodos de plomo en medio etanol-ácido sulfúrico acuoso, encontrando que se obtenían compuestos provenientes

tes de la transposición del esqueleto hidrocarbonado.



Posteriormente Fichter¹⁴⁻¹⁶ continuó estudiando este tipo de reacciones, encontrando los mismos resultados; llamando a esta reacción "Transposición de Tafel". Recientemente Wawzonek⁷ trabajó con el α -n-butyl-acetoacetato de etilo bajo las condiciones de Tafel, encontrando los siguientes compuestos: n-octano, 2-heptanona, 2-octanol, 3-octanol, 3-octanona, 2-octanona, caproato de etilo, eritro- α -n-butyl- β -hidroxibutirato de etilo, treo- α -n-butyl- β -hidroxibutirato de etilo y el α -n-butyl-acetoacetato de etilo.

Wawzonek propuso el siguiente mecanismo de reacción en donde considera a la 2,3-octanodiona como intermediario.



Debido a que se considera a una α -dicetona como posible interm_{ed}iar_{io} en la Transposición de Tafel, el propósito de esta investigación fue continuar el trabajo de Wawzonek. Sometiendo α -dicetonas a reducción electroquímica bajo las condiciones de la reacción mencionada y ver si éstas se reducían a los hidrocarburos respectivos. De esta manera sería posible corroborar si las α -dicetonas son realmente intermediarios en la reducción de los β -cetoésteres.

PARTE EXPERIMENTAL

Esta sección se divide en dos partes: la primera la constituye los métodos que se probaron para la síntesis de la α -dicetona alifática. La segunda parte comprende la reducción electroquímica de la 2,3-heptanodiona y del bencilo.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en los espectrofotómetro Perkin Elmer 5598 y Perkin Elmer 337.

Los espectros de resonancia magnética protónica se determinaron en un Espectrómetro Varian EM-390-90 MHz, usando como referencia TMS.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no se corrigieron.

La reducción electroquímica se llevó a cabo usando un potencióstato/galvanostato ECO modelo 550. Para el conteo de coulombios consumidos durante las reacciones se utilizó un integrador analógico ECO modelo 721 conectado al potencióstato/galvanostato.

El análisis de la mezcla de electrólisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo 3920, con detector de ionización de flama, en las siguientes condiciones experimentales: columna carbowax 20-M, gas acarreador nitrógeno. El aparato se programó para trabajar a una temperatura de 120°C durante tres minutos, esto se hizo para poder separar a los componentes más volátiles, posteriormente se aumentó la temperatura 32°C/min, hasta llegar a 180°C para volatilizar a los componentes de mayor punto de ebullición. La temperatura del inyector fue de 200°C.

Para determinar la estructura de la 3-hidroxi-2-heptanona y la 2-hidroxi-3-heptanona se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a

un espectrómetro de masas CG 59488 A. Columna capilar de metil-fenil-silicón de 25 m X 0.25 mm de diámetro interno, programado de 125 a 200°C por minuto, manteniéndose a 200°C por cinco minutos.

Primera Parte.

Síntesis de α -dicetonas.

Síntesis de la 2,3-octanodiona por oxidación del 2-octeno con KMnO_4 ¹⁷. En un matraz bola de 1 litro provisto de agitación magnética y termómetro, se agregaron 200 ml de anhídrido acético y 5 g de 2-octeno. El matraz se sumergió en un baño de hielo/sal/acetona, cuando la temperatura de la mezcla de reacción bajó a 5°C se agregaron 19 g de KMnO_4 en un lapso de 60 minutos cuidando que la temperatura se mantuviera entre 6-10°C. Se agitó la mezcla de reacción a esa temperatura durante tres horas más. Después de este tiempo se agregaron 200 ml de una mezcla de hexano-acetato de etilo (1:1) a 0°C, posteriormente se adicionó una solución de 12.5 g de NaHSO_3 en 200 ml de agua, usando agitación magnética. La mezcla se transfirió a un embudo de separación inmediatamente, la fase acuosa se desechó y la fase orgánica se lavó con cuatro porciones de 25 ml de NaOH al 5% y luego con cuatro porciones de 25 ml de agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, el disolvente se eliminó en el evaporador rotatorio, obteniéndose un líquido amarillo que pesó 0.52 g. Este se destiló a presión reducida 61°/42 mm de Hg, dando un producto líquido amarillo aún impuro cuyo peso fue de 0.02 g. Este producto no se identificó.

Síntesis de la 2,3-heptanodiona por oxidación de 3-heptanona con SeO_2 ¹⁸. En un matraz bola de dos bocas provisto de agitación magnética, termómetro y refrigerante, se añadieron 15 ml de dioxano, 2 g de dióxido de selenio y 5 ml de agua. La mezcla se calentó a 50-55°C y se agitó hasta que el sólido se hubo disuelto, en seguida, se añadieron 2.05 g de 3-heptanona en una sola porción. La mezcla resultante se dejó hirviendo a reflujo durante cuatro horas. La solución caliente se decantó para separar el selenio precipitado como un sólido rojo, el líquido amarillo resultante se destiló para eliminar agua y dioxano. Obteniéndose de la destilación un líquido

acuoso amarillo con p.eb. 80-82°C que se lavó con cuatro porciones de 25 ml de éter etílico. Los extractos etéreos se reunieron y se secaron con sulfato de sodio anhidro. Después el éter se evaporó en un evaporador rotatorio quedando 0.7 g de un líquido amarillo, el que se procedió a purificar por destilación a presión reducida 55°C a 42 mm de Hg. Los 0.12 g del producto obtenido resultaron aún impuros. Este compuesto no se identificó.

Síntesis de la 2,3-heptanodiona.

La síntesis la componen dos partes: 1) la obtención de la 2,3-heptanodiona-3-oxima y 2) su hidrólisis. La oxima se obtuvo por la reacción de la 2-heptanona con nitrito de n-butilo, este reactivo fue preparado momentos antes de la reacción.

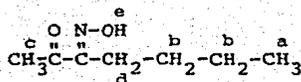
Preparación de nitrito de n-butilo¹⁹. En un matraz bola de 500 ml equipado con agitación mecánica, embudo de adición el cual se introdujo hasta el fondo del matraz, y termómetro se colocaron 14 g de NaNO_2 grado técnico y 75 ml de agua. El matraz se sumergió en un baño de hielo/sal, la solución se agitó hasta que la temperatura bajó a 0°C. Una mezcla de 12 ml de agua, 7 ml de H_2SO_4 concentrado y 23 ml de n-butanol comercial enfriados a 0°C se introdujeron lentamente por medio del embudo de adición por debajo de la superficie de la solución de nitrito de sodio. La solución del alcohol en medio ácido se añadió lentamente hasta que prácticamente no hubo desprendimiento de gas (vapores color café). La temperatura se mantuvo a 0°C por una hora más, dejándose reposar a la mezcla resultante en el baño de hielo/sal hasta que se observó separación de las dos capas. Se decantaron las capas líquidas del Na_2SO_4 pasando las a un embudo. La fase acuosa se separó y la fase orgánica de nitrito de n-butilo se lavó con cuatro porciones de 25 ml de una solución que contenía 2 g de NaHCO_3 y 25 g de NaCl en 100 ml de agua. Después de haber secado sobre Na_2SO_4 anhidro, el producto crudo pesó 10.6 g (40.8% de rendimiento).

Preparación de la 2,3-heptanodiona-3-oxima^{2º}. A un matraz bola de tres bocas de 50 ml equipado con termómetro, refrigerante, embudo de adición y agitación magnética se le añadieron 13.4 ml de 2-heptanona y 1 ml de HCl concentrado. Esta mezcla se calentó a 40°C en un baño de agua, adquiriendo el líquido una ligera coloración café rojiza, posteriormente el baño se cambió por uno de hielo/agua. Cuando la mezcla se enfrió se añadieron 10.5 ml de nitrito de n-butilo crudo lentamente, cuidando que la temperatura de reacción permaneciera entre 40-50°C, lo cual es muy importante; la mezcla se mantuvo siempre con agitación vigorosa. Después de que se añadió todo el nitrito de n-butilo, la mezcla de reacción se dejó una hora y media más en el baño de hielo con agitación, dejándose reposar a temperatura ambiente toda la noche. Se extrajo con NaOH al 10%, usando cuatro porciones de 50 ml cada una, los extractos alcalinos se lavaron con cuatro porciones de éter etílico de 50 ml. El extracto alcalino se añadió a una mezcla de 60 ml de HCl concentrado y 30 g de hielo, precipitando la oxima, la que una vez filtrada y seca pesó 4.48 g; p.f., 49-52°C (53-54°C teórico); rendimiento 33%.

El espectro de IR, presentó las siguientes bandas de absorción.

(película) cm^{-1}
 3200 (O-H); 1670 (C=N), 990 (N-O)

El espectro de RMP, presentó las siguientes señales.



(CDCl_3)

δ
 a 0.9 (t, 3H, CH_3)
 b 1.4 (m, 4H, 2CH_2)

c	2.4	(s,	3H,	CH ₃)
d	2.5	(t,	2H,	CH ₂)
e	8.9	(s,	1H,	=N-O-H)

Preparación de la 2,3-heptanodiona²¹. En un matraz de dos bocas de 500 ml equipado para hacer una destilación por arrastre de vapor se depositaron 10 g de 2,3-heptanodiona-3-oxima y 100 g de H₂SO₄ al 10%. Esta mezcla se destiló con arrastre de vapor hasta que las gotas del destilado fueron claras. Durante la destilación se calentó el matraz de tal manera que el volumen de la mezcla de reacción se mantuvo constante, la destilación requirió alrededor de 5 horas. El destilado se extrajo con éter etílico, la capa acuosa se saturó con NaCl y se volvió a extraer con éter etílico. Los extractos etéreos se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, destilándose después para eliminar el éter y aislar la dicetona; obteniéndose 2.9 g de 2-3-heptanodiona, 32.2% de rendimiento; peb. 43-44°C/13 mm de Hg.

En la 2,3-heptanodiona así obtenida, está presente la forma enólica, que pudo detectarse por cromatografía en capa fina de sílice Kieselgel 60 F₂₅₄ usando como eluyente hexano-acetato de etilo 80:20 y como revelador luz ultravioleta. En espectroscopía de infrarrojo se observó el sobretono característico de estas sustancias²².

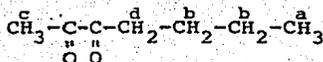
El espectro de IR, presentó las siguientes bandas de absorción.

(película) cm⁻¹

3450 (sobretono), 1730 (-C-C-)



El espectro de RMP, presentó las siguientes señales.



(CDCl_3)

δ

- a. 0.9 (t, 3H, CH_3)
- b. 1.4 (m, 4H, 2CH_2)
- c. 2.3 (s, 3H, CH_3)
- d. 2.7 (t, 2H, CH_2)

Síntesis de valerianato de etilo²³. En una matraz bola de 100 ml equipado con agitación magnética, una trampa para agua y un refrigerante, se colocaron 14 g de ácido valeriánico, 43 ml de etanol seco y 0.8 ml de H_2SO_4 concentrado. Esta mezcla se mantuvo hirviendo a reflujo por 4 horas. Posteriormente se neutralizó con una solución de Na_2CO_3 al 10%. El éster se aisló por destilación, colectándose la fracción que destiló a 89°C . Se obtuvieron 7.3 g de producto con 99% de pureza.

Síntesis del 2-heptanol²⁴. En un matraz bola de dos bocas de 100 ml, equipado con refrigerante y agitación, se colocaron 10 g de 2-heptanona disueltos en 20 ml de metanol, agregándose posteriormente poco a poco 3.3 g de NaBH_4 . Cuando se terminó la adición la mezcla de reacción se mantuvo hirviendo a reflujo por dos horas y media más. El metanol se eliminó por destilación, se adicionó agua y la solución se extrajo con éter etílico. La fase etérea se lavó con cuatro porciones de 25 ml de agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El éter etílico se eliminó en un evaporador rotatorio y el 2-heptanol se purificó por destilación a 20 mm de Hg, colectándose la fracción que destiló a 63°C . Este producto tuvo 99% de pureza, determinado por cromatografía de gases.

Síntesis del 3-heptanol. Se hizo a partir de la 3-heptanona, utilizando las mismas cantidades y metodología, únicamente se varió el tiempo de calentamiento a reflujo, el que en este caso fue de tres horas y media. El producto con una pureza del 98% destiló a $64-65^\circ\text{C}/20$ mm de Hg.

Segunda Parte.

Reducción Electroquímica.

Reducción electroquímica de la 2,3-heptanodiona. Celda electrolítica. Esta consistió en un vaso de precipitados de 250 ml (A), considerándosele el compartimiento catódico, en cuyo interior se colocó un vaso de porcelana porosa (B) de 3.2 cm de diámetro interno y 7 cm de altura, que hizo las veces de compartimiento anódico. Dentro del vaso de precipitados se introdujeron también el cátodo (C), la sustancia por reducir disuelta en una mezcla de etanol/ H_2SO_4 al 30% (D), un agitador magnético (E), una salida para trampa de gases (F) y un termómetro (G). El vaso se selló con un tapón de hule (H), con las perforaciones convenientes, figura 3. Dentro de la celda porosa se introdujeron el ánodo y el electrolito. Los electrodos usados fueron láminas de plomo de 10.4 cm^2 de área. El vaso de porcelana porosa previno que las soluciones del ánodo y del cátodo se mezclaran, pero permitió el paso de los iones.

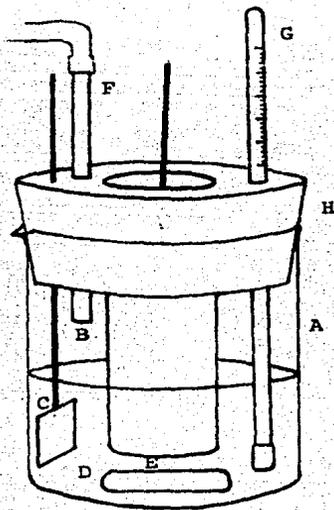
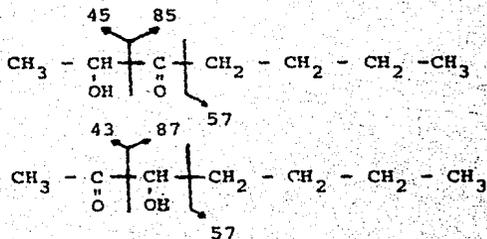


Figura 3

2.50 g de la α -dicetona disueltos en 32 ml de H_2SO_4 al 30% y diluidos a 126 ml con etanol, se colocaron en el compartimiento catódico agitándose magnéticamente. El compartimiento anódico se llenó con la misma mezcla de H_2SO_4 /etanol. El vaso de precipitados se sumergió en un baño de hielo/agua. La electrólisis se llevó a cabo usando una corriente de 3 A hasta que se consumieron 15067 coulombios, la temperatura se mantuvo a 35-40°C. El desarrollo de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina utilizando placas de sílice Kieselgel 60 F₂₅₄ usando como eluyente hexano-acetato de etilo 80:20. Durante el proceso se añadió más mezcla de H_2SO_4 /etanol en el compartimiento anódico debido a que durante la reacción esta solución se agotaba. El ánodo se lavó y pulió a menudo debido a que se formaba sobre su superficie una capa de óxido plúmbico que impedía el paso de la corriente. Una vez que la reacción terminó, el medio de reacción se neutralizó con una solución saturada de carbonato de sodio y se extrajo con cuatro porciones de 25 ml de éter etílico, los extractos etéreos se juntaron y secaron con sulfato de sodio anhidro, el éter se eliminó en un evaporador rotatorio obteniéndose 1.85 g de un líquido amarillo, el cual mediante cromatografía de gases dió los siguientes compuestos: valerianato de etilo 2%, 3-heptanona 2.97%, 2-heptanona 7.12%, materia prima 13.07%, 3-heptanol 0.28%, 2-heptanol 0.76%, 45.79% de 2-hidroxi-3-heptanona y 3-hidroxi-2-heptanona, estas sustancias se determinaron por espectrometría de masas, en base a los siguientes fragmentos observados:

m/z	%
43	100
45	48
57	35
69	44
85	15
87	13



Además de los productos ya mencionados, se obtuvo una mezcla compleja que no pudo ser separada. Esta constituye aproximadamente un 29% de los productos obtenidos.

Reducción electroquímica del bencilo. Se utilizó aquí la celda anteriormente descrita. Como electrodo de trabajo y contra-electrodo se usaron láminas de plomo con un área de 8 cm^2 .

Siguiéndose la misma metodología que para la reducción de la 2,3-heptanodiona, sólo que aquí se trabajó con 5 g de bencilo en cuatro corridas de 1.25 g cada una debido a la baja solubilidad del bencilo en el medio de reacción. Para esto se disolvieron 1.25 g de bencilo en una mezcla de 12.7 ml de H_2SO_4 al 30% y se diluyeron en 50 ml de etanol. La reacción se detuvo cuando por cromatografía en capa fina de sílice Kieselgel 60 F₂₅₄ y usando como eluyente hexano-acetato de etilo 80:20 se observó que el bencilo se había agotado. La cantidad de coulombios consumidos fueron 4595. Una vez que la reducción hubo terminado, la mezcla de reacción se neutralizó con carbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo, secándose sobre sulfato de sodio anhidro, el disolvente se eliminó por medio de un evaporador rotatorio, obteniéndose un producto amarillento. La separación de los productos se hizo por cromatografía en columna, utilizándose 300 g de sílice y como eluyente hexano-acetato de etilo 80:20. Las fracciones 1-31, 32-50, 51-70 se reunieron, obteniéndose tres productos: el compuesto A, fracciones 1 a 31 es un sólido cristalino verde amarillento con pf. de 60°C. El compuesto B, fracciones 32 a 50 es un polvo blanco con pf. de 129-131°C. El compuesto C, fracciones 51 a 70 es un sólido blanco cristalino con pf. de 107-109°C.

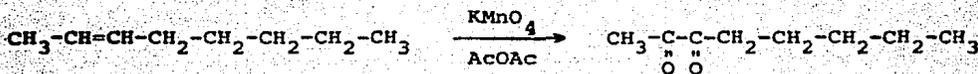
En base a sus constantes físicas y espectroscopía IR y RMP, los productos A, B y C se identificaron como desoxibenzoína, benzoína y ácido benzoico respectivamente. Se obtuvieron 35% de rendimiento de A, 60% de B y 5% de C.

DISCUSION Y RESULTADOS

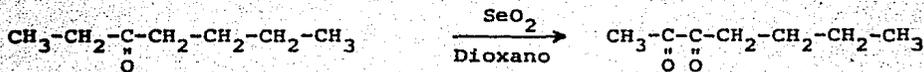
La elección de los tres métodos de síntesis para obtener α -dicetonas se basó en las materias primas que se tenían disponibles. En los dos primeros métodos también se tomó en cuenta la facilidad que se tendría en la reacción de un sólo paso.

Los siguientes esquemas muestran los tres métodos de obtención que se probaron para la síntesis de α -dicetonas alifáticas.

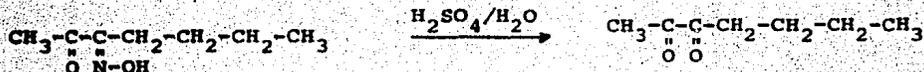
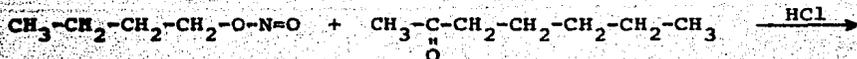
- 1) Oxidación del 2-octeno con KMnO_4 en anhídrido acético.



- 2) Oxidación de la 3-heptanona con SeO_2 en dioxano.



- 3) Hidrólisis de la 2,3-heptanodiona-3-oxima.



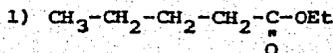
La dificultad en los dos primeros métodos se presentó al tratar de aislar la α -dicetona, ya que se obtuvieron varios subproductos que no pudieron ser eliminados aún después de someter la mezcla de productos a destilación. Debido también a sus r.f tan cercanos, tampoco se pudo purificar por cromatografía en columna.

La oxidación con KMnO_4 de alquenos de bajo peso molecular, no parece ser un buen método para obtener α -dicetonas, ya que éstas una vez obtenidas, probablemente se descomponen debido a la alta temperatura que se alcanza al hidrolizarse el anhídrido acético.

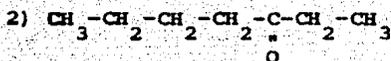
El tercer método es el que presentó menos problemas para aislar la α -dicetona, y por lo tanto fue el que se utilizó, llevando a cabo nuestro estudio con la 2,3-heptanodiona.

Una vez obtenida la 2,3-heptanodiona, ésta y el bencilo se redujeron electroquímicamente. Los productos obtenidos fueron:

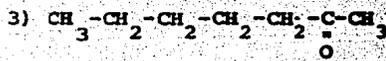
De la 2,3-heptanodiona.



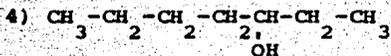
valerianato de etilo



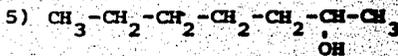
3-heptanona



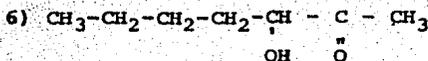
2-heptanona



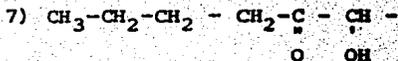
3-heptanol



2-heptanol



3-hidroxi-2-heptanona

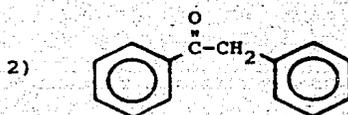


2-hidroxi-3-heptanona

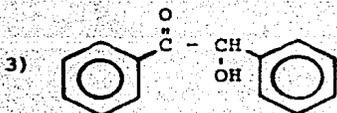
Del bencilo



ácido benzoico



desoxibenzoina



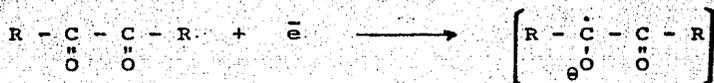
benzoina

Es importante notar que bajo las condiciones de reacción usadas no se encontraron n-heptano ni 1,2-difenil-etano provenientes de la 2,3-heptanodiona y del bencilo respectivamente.

Los productos obtenidos han sido monocetonas, alcoholes, α -hidroxicetonas y en el caso del bencilo, el ácido.

El grupo α -dicarbonílico es sumamente reactivo y para su reducción se han propuesto varios caminos.

Se ha propuesto como intermediario la formación de un anión radical cetilo^{25, 26}.



Leonard, N.J.¹¹ y sus colaboradores han sugerido en el caso de las α -dicetonas, que la formación del intermediario ocurre muy cerca de la superficie del electrodo, adoptando el sistema dicarbonilico una configuración trans.

El primer paso para la formación del anión radical cetilo ocurre cuando la α -dicetona se polariza dentro del campo del electrodo. Elving, P.J.^{27,28} propuso lo mismo para las monocetonas.

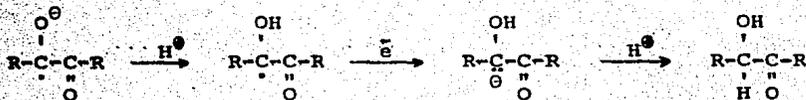
Otros autores^{29, 30} consideran la formación de un compuesto organometálico como intermediario, siendo éste formado por reacción del anión radical cetilo y el electrodo. Esto se ha encontrado en medios ácidos cuando se usaron electrodos de plomo, mercurio o cadmio.

Ya han sido descritos compuestos organomercúricos provenientes de esta clase de reducciones²⁹.

Obtención de α -hidroxicetonas

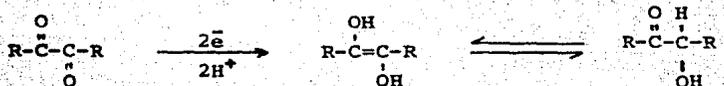
La reducción efectuada en este trabajo del bencilo y la 2,3-heptanodiona producen la α -hidroxicetona correspondiente en cantidad mayoritaria. Hay dos mecanismos posibles para explicar su obtención.

En uno de ellos se propone que en medio ácido el anión radical cetilo se protona, seguido de la adición de un segundo electrón y otro protón para dar la α -hidroxicetona.



Pasternak, R.⁷ y más tarde otros investigadores^{8, 10, 11} propusie-
ron para el bencilo un segundo mecanismo que sugiere un intermediario
inestable, el estilbendiol, el que finalmente se tautomeriza para dar
la α -hidroxicetona, conocida como benzoina.

Para las α -dicetonas alifáticas, por ejemplo en la reducción del
metil glioxal¹² y la canforquinona¹³ para obtener la hidroxiacetona
e hidroxicanfor respectivamente, se ha propuesto que estos productos
pueden provenir de un endiol.



R= fenil, estilbendiol.

R= alquil, endiol.

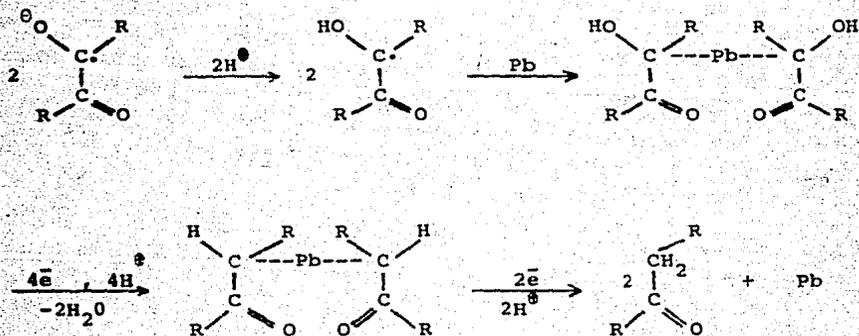
La síntesis de α -hidroxicetonas, así como de otros productos vfa
reducción electroquímica tienen poco interés, debido a que estas sus-
tancias pueden obtenerse mediante el uso de agentes químicos reducto-
res^{14, 15}.

La obtención de la benzoina ha sido reportada recientemente por
medio de agentes microbianos reductores¹⁶.

Obtención de monocetonas a partir de α -dicetonas

Generalmente la reducción electroquímica del grupo carbonilo al
metileno es una reacción con bajos rendimientos^{10, 11}. Se ha encon-
trado que el alcohol no es un intermediario en la reducción, puesto
que se ha podido observar, en experimentos por separado, que bajo las
mismas condiciones de reacción el alcohol no se reduce al hidrocarburo¹¹. Por otra parte, dependiendo del tipo de cátodo usado, la can-

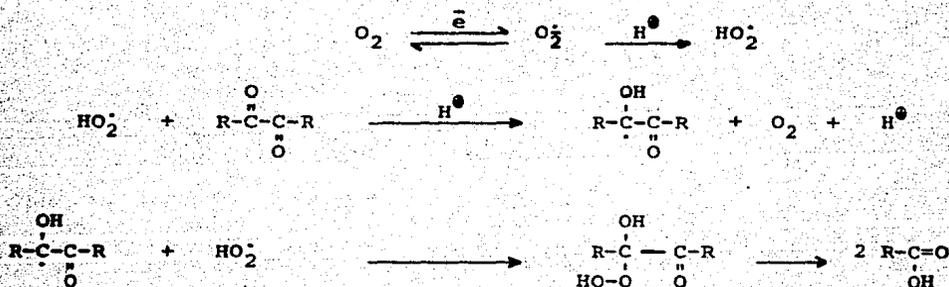
tividad de producto varía considerablemente. Así cuando se han usado cátodos de cadmio¹⁰ o de zinc amalgamado¹¹ la obtención de hidrocarburo es la reacción favorecida. Se ha propuesto un mecanismo tentativo en donde se involucra al electrodo para la obtención de 2-heptanona, 3-heptanona y desoxibenzoina y es el siguiente:



En medio ácido el anión radical cetilo se protona. Este al interaccionar con el electrodo forma el organometálico, el cual se deshidrata y reduce para finalmente dar el metileno.

Obtención de ácidos carboxílicos

La obtención del valerianato de etilo y del ácido benzoico suponen el rompimiento del enlace dicarbonílico. Se ha propuesto que dicho rompimiento se debe a la presencia del ión superóxido^{13, 14, 15} el cual en medio ácido se protona, siendo ésta la especie reactiva.



Una vez que se ha formado el ácido carboxílico, éste se esterifica en el medio etanol/ H_2SO_4 , obteniéndose el valerianato de etilo. En el caso del bencilo el ácido benzoico obtenido no se esterificó.

Esta es la primera vez que se obtiene el ácido benzoico en medio prático, Boujlel y Simonet lo obtuvieron en medio aprótico y en presencia de oxígeno.

Obtención de monoalcoholes

La obtención del monoalcohol a partir de la α -dicetona, puede provenir de la α -hidroxicetona, con posterior reducción del grupo ceto a metileno. O bien, por la reducción a partir de la monocetona al alcohol. Estos mecanismos se describieron anteriormente.

La obtención del monoalcohol a partir de la α -dicetona es de los productos obtenidos, el que consume el mayor número de coulombios.

Es muy interesante el hecho de que se haya recuperado materia prima de la 2,3-heptanodiona y no del bencilo, esto se debe a que un radical libre sobre un carbono alfa a un anillo aromático es más es-

table que un radical libre sobre un carbono alfa a un alquilo.

Cabe hacer la observación que se obtendría una menor cantidad de productos de la reducción electroquímica de la α -dicetona alifática si ésta hubiera sido simétrica. Como se observa en el caso de los productos de la reducción del bencilo y del diacetilo⁶.

Al no ser simétrica la 2,3-heptanodiona dió pares de productos: dos monocetonas, dos monoalcoholes y dos α -hidroxicetonas. Obteníendose mayor proporción en los productos que tienen reducido el grupo ceto en la posición 2: 3-heptanona/2-heptanona, 2.97%/7.12% y 3-heptanol/2-heptanol, 0.28%/0.76%. Esta facilidad en la reducción se debe a efectos estéricos, si consideramos que la reducción sucede en la superficie del electrodo o muy cerca a él.

A fin de visualizar el efecto del impedimento estérico del sistema dicarbonílico en la figura 4 se indica la manera en que probablemente la molécula se comporta en el electrodo.

La molécula de la α -dicetona no polarizada se observa en la superficie del electrodo (A). El sistema dicarbonílico se polariza sobre la superficie del electrodo (B). En seguida se efectúa la adición de un electrón en un extremo del sistema dicarbonílico, concertado por la captura de un protón en el otro extremo (C). Posteriormente el radical (D) formado por la adición del electrón se estabiliza por resonancia (E).

El grupo alquílico R es el más cercano al electrodo y mientras menos voluminoso sea, más se facilitará su orientación sobre el electrodo, éste es el caso cuando R es metilo, no siendo así cuando es propilo.

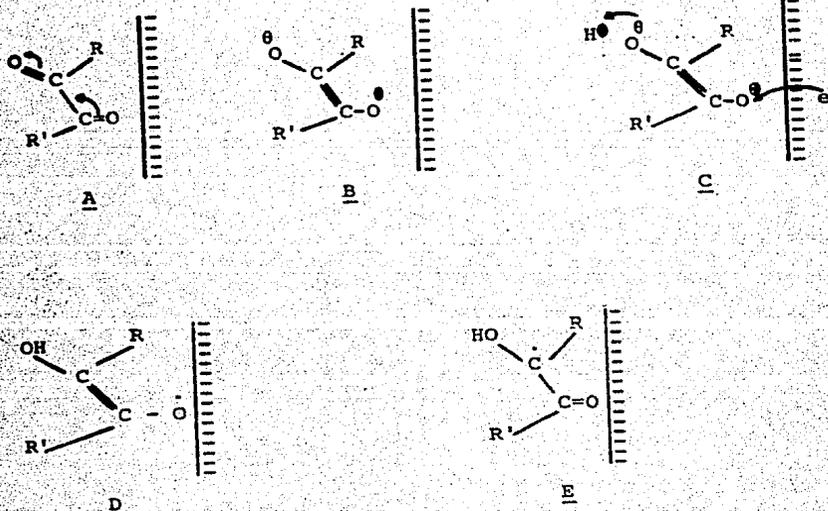


Figura 4.

CONCLUSIONES

1. De los tres métodos probados para la síntesis química de la α -dicetona alifática el que dió mejor rendimiento fue la hidrólisis de la oxima correspondiente, este método no se encontró descrito en la literatura.
2. Bajo las condiciones de reducción usadas, no se obtuvo el hidrocarburo correspondiente a las dos α -dicetonas estudiadas.
3. Se obtuvieron los siguientes compuestos por reducción electroquímica.

De la 2,3-heptanodiona:

- A) valerianato de etilo
- B) 3-heptanona
- C) 2-heptanona
- D) 3-heptanol
- E) 2-heptanol
- F) 3-hidroxí-2-heptanona
- G) 2-hidroxí-3-heptanona

Del bencilo:

- A) ácido benzoico
- B) benzoina
- C) desoxibenzoina

4. Se sintetizó ácido benzoico a partir del bencilo por electrólisis en medio acuoso. Reacción que no ha sido aún informada en la literatura.
5. En las reacciones de reducción electroquímica estudiadas la α -dicetona aromática resultó bastante más reactiva que la alifática.

BIBLIOGRAFIA

1. Tafel, J., Chem. Ber., 40, 3313 (1907).
2. Ibid, 42, 2566 (1907).
3. Wawzonek, S., J. Elect. Soc., 123, 500 (1976).
4. Prigogine, Advances in Chemical Physics. Vol III, p.21 (1961).
5. Hush, N.S., Z. Elektrochem., 61, 734 (1957).
6. Harrison, S., Collection Czech. Chem. Commun., 15, 818 (1950).
7. Pasternak, R., Helv. Chim. Acta, 31, 753 (1948).
8. Philp, R.H. Jr., Flurry, R.L. and Day, R.A. Jr., J. Elect. Soc., 111, 328 (1964).
9. Stapelfeldt, H.E. and Perone, S.P., Anal. Chem., 40, 815 (1968).
10. Ibid, 41, 623 (1969).
11. Leonard, N.J., et al, J. Am. Chem. Soc., 75, 3300 (1953).
12. Shikata, M. and Tachi, I., Collection Czech. Chem. Commun., 13, 315 (1930).
13. Boujlel, K. and Simonet, J., Tetrahedron Letters, (12), 1063 (1979).
14. Fichter, Helv. Chim. Acta, 17, 669 (1934).
15. Ibid, 20, 846 (1939).
16. Fichter, J. Electrochem. Soc., 75, 309 (1939).
17. Sharpless, K.B., et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 3303 (1971).
18. Gilman, Henry and Blath, Org. Syn., Coll. Vol. 2, 509 (1946).
19. Ibid, 108 (1946).
20. Adams, R. and Kamm, O., J. Am. Chem. Soc., 40, 1285 (1918).
21. Gilman, Henry and Blath, Org. Syn., Coll. Vol. 3, 20 (1955).
22. Fouchet, C. J., The Aldrich Library of Infrared Spectra. Edition III. p.239 (1938).
23. Vogel. A., Practical Org. Chem., 3a. Edition, p. 881
24. Gilman, Henry and Blath, Org. Syn., Coll. Vol. 2, 196 (1946).
25. Norman, L., Tech. Electroorganic Syn. Vol. V, part. II, p. 93 (1975).
26. Buchta, R.C. and Evans, D.H., Anal. Chem., 40, 2181 (1968).

27. Elving, P.J., J. Am. Chem. Soc., 80, 1021 (1958).
28. Elving, P.J., Can. J. Chem., 55, 3393 (1977).
29. Sekine, T., Yamura, A. and Sugino, K., J. Elect. Soc., 112, 439 (1965).
30. Pletcher, D. and Razaq., M., Electrochimica Acta., 26, 819 (1981).
31. Vincenz-Chodkowska, A. and Grabowski, Z.R., Electrochimica Acta., 9, 789 (1964).
32. Bard, A.J., Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. XII, p.1 (1973).
33. Anhalt, A. and Berg, H., Z. Electrochem., 63, 694 (1954).
34. Lumley, W.C., Trans. Electrochem. Soc., 69, 298 (1939).
35. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 75, 353 (1939).
36. Brockman, Electroorganic Chemistry. p 185 (1936).
37. Buisson, D., El Baba, S. and Azerad, R., Tetrahedron Letters, 27 (34), 4453 (1986).
38. Hemptinne, X. and Schuck, K., Trans. Faraday Soc., 65, 591 (1969).
39. Throp, L. and Tokes, L., J. Am. Chem. Soc., 87, 470 (1967).
40. Tafel, J. and Schepps, W., Z. Elektrochem., 17, 972 (1911).
41. Muller, E., Z. Elektrochem., 33, 253 (1927).
42. Rosental and Primer, A. A., Tetrahedron Letters., (32), 2805 (1976).
43. Ibid, (52), 4631 (1977).