

6
Key



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y ESPECTROSCOPIA DE MASAS
DE γ, γ DIMETIL ϵ - CAPROLACTONA Y DE
9 - OXA - ESPIRO - [5, 6] - UNDECAN - 10 - ONA



EXAMENES ESPECIALES
FAC. DE QUIMICA

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 :

MARIA DEL PILAR AVILA MARTINEZ



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.

I N D I C E

	PAGINA
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	6
III. PARTE EXPERIMENTAL	8
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	30
V. CONCLUSIONES	43
VI. BIBLIOGRAFIA	44

INTRODUCCION

Las espectroscopías, en general, han jugado un papel muy importante en el desarrollo de la química, así como también en otros campos. Tal es el caso de la espectrometría de masas, cuya aplicación es de gran importancia en: química orgánica, farmacología, bioquímica, medicina, toxicología, química de los alimentos, ciencia forense, petroquímica, geoquímica, contaminación ambiental, física nuclear, investigaciones en el espacio¹, etc.

Sus orígenes se remontan a 1886 cuando Goldstein² publica el descubrimiento de rayos luminosos que emergen en línea recta del orificio de un disco de metal, empleado como cátodo en un tubo de descarga, a lo que llamó rayos "Kanalstrahlen" (canal de rayos). Más tarde en 1895 Perrin sugiere que estos rayos están asociados a cargas positivas, lo cual fue confirmado por Wien³ en 1898, quien demostró que un haz de iones positivos puede ser desviado por campos eléctricos y magnéticos. En 1912 J.J. Thomson⁴ informa de la construcción de un aparato que utilizó en la separación del Neón 20 y 22, estableciéndose de esta manera el fundamento de la espectrometría de masas. Aston⁵ continua con los estudios de

J. J. Thomson y construye un espectrógrafo de masas de doble haz que empleaba a la vez un enfoque magnético -- del haz iónico, el cual contribuyó en gran medida al -- descubrimiento de los isótopos estables y a la determinación de sus masas, siendo considerado este hecho como la máxima aportación de la espectrometría de masas. A partir de la construcción de este aparato y debido a -- los avances tecnológicos se han desarrollado, hasta la fecha, espectrómetros con mayor precisión y aptos para el análisis de una gran diversidad de sustancias. Como es el caso del acoplamiento al cromatógrafo de gases⁶, resultando ser ambos métodos altamente complementarios; así el cromatógrafo es eficiente en la separación de -- los constituyentes de una mezcla, en tanto que el espectrómetro de masas puede identificar a cada uno de ellos. Además la sensibilidad se incrementa, llegando a analizar cantidades de muestra del orden de 10^{-9} g. Así pues, la espectrometría de masas es considerada como uno de -- los métodos de análisis más completo y versátil, dado -- que cualquier material puede ser analizado con un equipo adecuado.

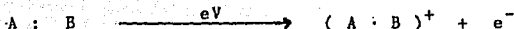
El fundamento de la espectrometría de masas es; la -- separación y el registro de las masas de especies ioni-

zadas producidas por una sustancia al ser sometida a -- condiciones de ionización. Se conocen diversos procedimientos para realizar la ionización de una sustancia, - las más importantes son: por radiaciones o partículas - ricas en energía, campos eléctricos intensos, descargas eléctricas, calor e intercambio iónico. El más utilizado en análisis orgánico es la ionización por impacto electrónico. Sin embargo, debido a la baja estabilidad - del ión molecular en cierto tipo de compuestos se utiliza el método de ionización química (intercambio iónico). Esta última consiste en la ionización de la sustancia - por iones de ciertos gases (metano, propano, isobutano, hidrógeno o amoníaco), en donde la energía de ionización es solo la necesaria para producir un pequeño número de iones e incrementar así la abundancia del ión molecular.

Además, la espectrometría de masas no solo nos permite determinar con gran precisión el peso molecular de - un compuesto orgánico, sino que también nos proporciona numerosas indicaciones sobre su esqueleto hidrocarbonado y su grado de fragmentación.

Una sustancia A : B en estado de vapor a muy baja presión se bombardea con electrones, con energía de algu--

nos eV suficiente para arrancar un electrón a la molécula.



Resultando el ión $(A \cdot B)^+$ que es acelerado por un campo eléctrico y desviado por un campo magnético. Después de localizarlo y de registrarlo, el ión se encuentra caracterizado por la relación de su masa/carga (m/z).

Es claro que el ión $(A \cdot B)^+$ una vez formado es inestable y se fragmenta en un ión positivo y un radical por ruptura de las uniones menos estables.



Al principio del desarrollo de la espectrometría de masas, la investigación se limitó a comparar sustancias semejantes lo que permitía atribuir un grupo de átomos dado a un fragmento observado. Fué solamente después de los trabajos de McLafferty y Biemann^{7,8} que se ha buscado sistemáticamente el mecanismo de fragmentación y se ha obtenido una visión de conjunto de la misma. En la actualidad se tiene información en la literatura⁹, de los mecanismos de fragmentación que sufren diferentes grupos de compuestos orgánicos como son: hidrocarburos,

aldehídos, cetonas, ácidos, aminas, ésteres, éteres, -- etc. En lo que concierne a los ésteres cíclicos se encontró poca información a este respecto, así solo se localizaron algunos estudios realizados sobre γ y δ lactonas.

Las lactonas 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona y la γ, γ -dimetil ϵ -caprolactona, tema de nuestro estudio, fueron sintetizadas anteriormente y caracterizadas¹⁴ -- por I.R., y R.M.P., faltando su espectro de masas, con el objeto de complementar su descripción se hizo necesario nuestro trabajo, es decir, prepararlas nuevamente y realizar su espectro de masas, ya que dichas sustancias no se encontraron descritas en la literatura.

Como hecho interesante se debe mencionar, la formación de un producto sólido en la síntesis de la espirolactona. Se tienen referencias, en la síntesis de este tipo de compuestos^{15,16,17}, de la formación de sólidos tratándose de dímeros, trímeros o polímeros. En base a estos estudios y a datos espectroscópicos proponemos la estructura para esta sustancia.

ANTECEDENTES

Como se mencionó anteriormente, son pocos los estudios realizados sobre la espectrometría de masas de lactonas simples. En el caso de ϵ -caprolactonas sustituidas no se encontró ningún trabajo que explique su mecanismo de fragmentación, solo fue posible localizar estudios hechos sobre γ y δ lactonas^{10,11,12,13} sustituidas en varias posiciones con grupos alquilo.

De las fragmentaciones características que presentan estos compuestos, los autores concluyen lo siguiente:

Pérdida del grupo alquilo, cuando se encuentran en las posiciones 5,6 de las γ y δ -lactonas, respectivamente, originando un ión que llega a ser el pico base a medida que el número de carbonos se incrementa en el sustituyente. Esto es común en este tipo de moléculas, debido a que el par de electrones libres del heteroátomo estabiliza la carga positiva en el carbono adyacente.

También, al incrementarse el tamaño del grupo alquilo da lugar a una conformación que favorece la transferencia de un átomo de hidrógeno al oxígeno, originando así

la pérdida de una o dos moléculas de agua. En general se ha observado que la intensidad de este ión es pequeña.

La eliminación del oxígeno del anillo, el carbono adyacente y el grupo alquilo, da lugar a la formación de una molécula neutra tal como formaldehído, acetaldehído o acetona dependiendo del grupo o grupos alquilo. La pérdida de CO_2 sólo se presenta en lactonas pequeñas con menos de 7 u 8 átomos de carbono.

Otra característica común de estos compuestos es la presencia de diversos picos de intensidad moderada, originados por iones que presentan números de electrones pares, provenientes de transposiciones que sufren los átomos de hidrógeno.

En lo que respecta al ión molecular se encontró que -- por lo general es poco abundante.

PARTE EXPERIMENTAL

Purificación de reactivos.

Cloroformo:

Se purificó de acuerdo al siguiente procedimiento: - se mantuvo a reflujo con cloruro de calcio anhidro --- (40 g/l) y trampa de destilación para líquidos más densos que el agua, hasta que ya no se observó, en ésta, - un aumento en el volumen de agua. Posteriormente se de st il ó utilizando una columna de tres pasos, 62.0 cm de - longitud, recogiendo la fracción que destila 53° C, a 583 mmHg. Se le agregó 0.5-0.6% de etanol como estabi l i z a d o r. La pureza obtenida fue de 99.4%, comprobada por cromatografía de gases, utilizando una columna 20% carbowax X 1540 in CHROMOSORB B AWMCS 80/100 de un octavo de pulgada. Se le determinó la humedad por el método de Karl-Fisher¹⁵, encontrándose que fue de 0.06% de hume-- dad.

Etanol super seco¹⁹:

El método utilizado fue el siguiente: se colocó una mezcla de etanol al 99%, magnesio (5 g/l), y yodo --- (0.5 g/l), la mezcla se calentó hasta que el yodo desa-

pareció. Posteriormente se reflujo durante cuatro horas, al término de las cuales el alcohol se destiló sobre malla molecular (12 mesh, 3 Å), recogiendo la fracción que destila a 72°C, 583 mmHg.

Benceno seco¹⁹:

Se secó sobre sodio metálico, manteniéndose a reflujo con trampa de Dean Stark, durante cuatro horas. Posteriormente se destiló recolectándose la fracción que - destila a 71°C, 583 mmHg.

Acido m-cloroperbenzoico (Aldrich Chemical Corp):

Se determinó la pureza por yodometría²⁰, siendo del 73.5%, utilizándose sin purificación posterior.

Sulfito de sodio (Baker Analyzed):

Fue de grado reactivo analítico y se utilizó sin purificación posterior.

Ciclohexan carboxaldehído (Aldrich Chemical Company --- Inc.):

Grado reactivo analítico, se utilizó sin purificación posterior.

Piperidina (Aldrich Chemical Company Inc.):

Grado reactivo analítico. Se utilizó recién destilada (p.e 94°C, a 583 mmHg).

Metil vinil cetona (Merck-Schuchardt):

Grado reactivo analítico. Se utilizó recién destilada (p.e 74°C, a 583 mmHg).

Isobutiraldehído (Aldrich Chemical Company Inc.):

Grado reactivo analítico. Recién destilado (p.e 53°C, a 583 mmHg).

Pirrolidina (Aldrich Chemical Company Inc.):

Grado reactivo analítico, previamente destilada (p.e 70°C, a 583 mmHg).

La purificación de las lactonas se llevó a cabo por cromatografía en columna¹⁸, utilizando gel de sílice 60 (0.063-0.2 nm, 70-230 mesh, pH 7 en suspensión acuosa - al 10%) como fase estacionaria y hexano acetato de etilo 80-20 como fase móvil. La pureza se verificó por cromatografía en fase vapor, utilizando un cromatógrafo -- Perkin Elmer 3980.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato -

Fisher-Jones y no se corrigieron.

Los espectros de, I.R se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 559 B y Perkin Elmer 337, de doble rejilla el primero y de una el segundo, ambos de doble haz. Los espectros se hicieron en pastillas de bromuro de potasio o en película según el estado físico del compuesto.

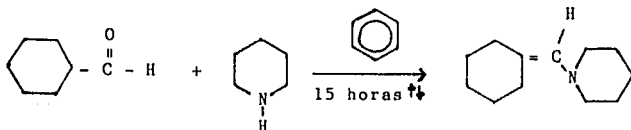
Los espectros de resonancia magnética, R.M.P., se determinaron en un espectrómetro Varian EM-390-90 MHz.

Los espectros de masas se realizaron en un cromató--grafo de gases, espectrómetro de masas HP 5988A a 200°C, tipo de columna capilar de metil-fenil-silicón (25m X - 0.31 D.I), 0.52 μ de película fase.

Síntesis de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona.

Obtención de la enamina del ciclohexan carboxaldehído²¹:

A un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con embudo de adición, agitación magnética, tapón de vidrio y trampa de Dean-Stark con refrigerante, se introducen -- 72.75 ml de benceno seco, 13.58 g de ciclohexan carboxaldehído y 22.67 g de piperidina recién destilada (p.e 94°C, a 583 mmHg). La solución se reflujo por quince horas y el agua formada se colectó en la trampa de Dean-Stark. El benceno y el exceso de piperidina se eliminaron bajo presión reducida obteniéndose 18.73 g de la enamina del ciclohexan carboxaldehído p.e 81°C, a 5 mmHg con un rendimiento de 86.27%.



El espectro de I.R., presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm^{-1} 1665 (C=C), 1360 (=C-N).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

(CDCl_3), δ ppm. 5.35 (m, 1H; >C=C^{H}),

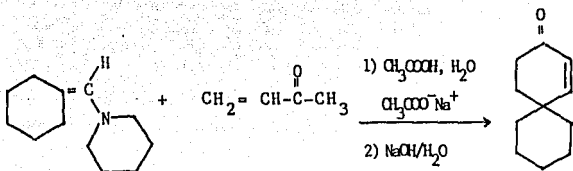
2.5 (t, 4H; $\text{-CH}_2\text{-N-}$), 2.2 (m, 4H; $\text{-CH}_2\text{-C=C-}$),

1.5 (m, 12H; 6($\text{-CH}_2\text{-}$) .

Obtención de la espiro- [5,5] - undecan-1-en-3-ona²¹:

Se colocaron en el matraz 465.15 ml de etanol super seco, 18.73 g de la enamina del ciclohexan carboxaldehído, 7.32 g de metil vinil cetona. La mezcla se calentó a reflujo por veinte horas, después de este tiempo se adicionaron 39.01 ml de agua, 31.25 ml de ac. acético y 15.62 g de acetato de sodio. Se continuó el reflujo por 15 horas más, al final de este período la mezcla de reacción se enfrió y se le agregó una solución de NaOH hasta pH 9 y se reflujo nuevamente por espacio de veinte horas, al término de las cuales se adicionó agua y se extrajo la parte orgánica con éter (3 X 500 ml). Se juntaron las fases orgánicas y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el éter y el líquido residual se destiló a presión reducida, obteniéndose 1.60 g de espiro- [5,5] - undecan-1-en-3-ona p.e 96°C, a --

583 mmHg con un rendimiento de 9.32%.



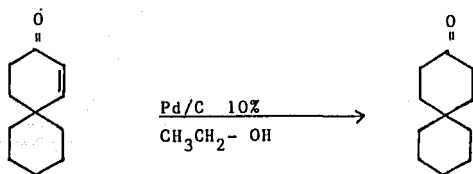
El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

(CDCl_3). δ ppm. 6.4 (d,d., 2H; $-\text{CH}=\text{CH}-$),
 2.4 (t, 2H; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 1.9 (t, 2H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$),
 1.4 (s, 10H; 5($-\text{CH}_2-$)).

Obtención de la espiro - [5,5] - undecan-3-ona²¹:

Se colocaron 1.60 g de espiro- [5,5] -undecan-1-en-3-ona, 22.61 ml de etanol super seco, 0.29 g de Pd/C al 10% en un hidrogenador a presión atmosférica (583 mmHg). La hidrogenación se mantuvo durante tres días al término de los cuales ya no se observó absorción de hidrógeno. Posteriormente la mezcla se filtró sobre celita, se evaporó el etanol y se destiló a presión reducida en el sistema Kugelrohr, 65°C, a 4 mmHg. Obteniéndose 0.60 g

de la espiro-[5,5] -undecan-3-ona, siendo el rendimiento de 40 %.



El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

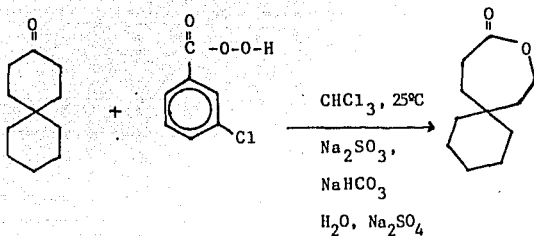
(CDCl_3), δ 4 ppm. 2.4; (t, 4H; $\begin{matrix} -\text{CH}_2 \\ \searrow \\ \text{C}=\text{O} \\ \nearrow \\ -\text{CH}_2 \end{matrix}$),

1.8 (t, 4H; $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \\ \text{C}=\text{O} \\ \nearrow \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$), 1.6 (s, 10H; 5(- CH_2 -)).

Obtención de la 9-oxa-espiro-[5,6] -undecan-10-ona²¹:

Se adicionaron 0.60 g de la espiro - [5,5] -undecan-3-ona, 80ml de CHCl_3 seco en un matraz erlenmeyer seco de 200 ml, el cual se colocó en un baño a temperatura constante 25°C, con agitación magnética. En otro matraz de 100 ml se adicionaron 1.3 g de ac. m-cloro perbenzoico y 50 ml más de cloroformo, colocándose en el mismo -

baño a temperatura constante 25°C. Después de quince minutos se adicionaron 50 ml mas de cloroformo a la solución clorofórmica del ac. m-cloro perbenzóico, colocándose nuevamente en el baño hasta estabilizar la temperatura (30 minutos aproximadamente); esta solución se a dicionó al matraz que contiene la cetona, dejando la -- reacción durante seis horas. Después de este tiempo, el contenido del matraz se trasvasó a un embudo de separación, se lavó con dos porciones de 75 ml cada una de una solución de sulfito de sodio al 10%. Posteriormente se lavó la fase orgánica con tres porciones de 25 ml ca ca una, de una solución de bicarbonato de sodio al 5% y dos porciones de 50 ml cada una de agua hasta llegar a pH 7. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio - anhidro y se evaporó el disolvente en una bomba para va cío. Se obtuvieron 0.3 g de producto crudo, siendo un - líquido transparente, se purificó por cromatografía en columna de acuerdo a Still y Kahn¹⁸, usando como fase - móvil Hexano-Acetato de etilo (80-20).



El espectro de I.R., dió las siguientes bandas de absorción:

(película) cm^{-1} 1735 (-C=O), 1195 (-C-O).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

(CDCl_3), δ ppm, 4.2 (m, 2H; - CH_2 -O-C=O),

2.5 (m, 2H; - CH_2 -C=O),

1.6 (m, 4H; $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$),

1.4 (s, 10H; $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$).

Dímero de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona²².

El líquido (9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona) obtenido, se mantuvo en atmósfera de nitrógeno y en refrigeración, al transcurso de dos días se observó la formación de cristales blancos de consistencia amorfa, el punto de fusión que presenta es de 54-55°C, el rf es similar al observado en el líquido, siendo de 0.3076, el yente utilizado Hexano-Acetato de etilo 80-20. La pureza determinada por cromatografía de gases fué de 99.74%.

Con el propósito de verificar la reproducción de este hecho, se realizó nuevamente la síntesis de la lactona, siguiendo las condiciones anteriores, obteniéndose una vez más el compuesto sólido, con las mismas propiedades físicas descritas en el párrafo anterior.

El espectro de I.R., presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla) cm^{-1} 1730 (-C=O), 1200 (-C-O)

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

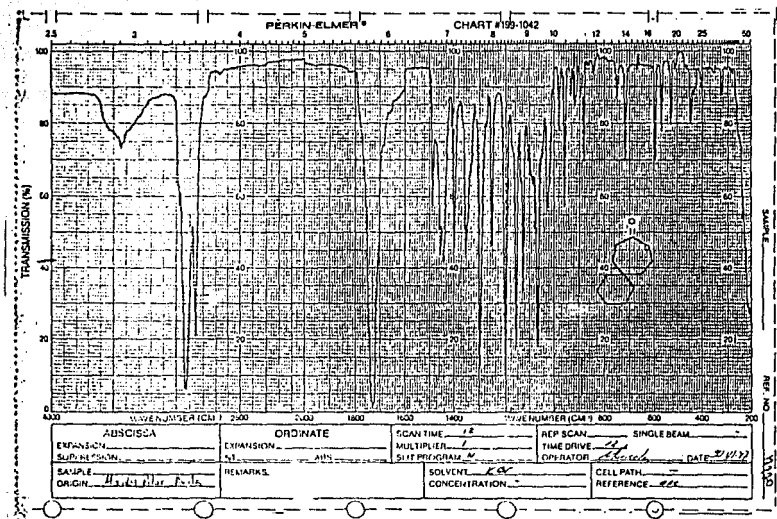
(CDCl_3), δ ppm, 4.2 (m, 4H; 2(CH₂-O-)),

2.6 (m, 4H; 2(CH₂-C=O)

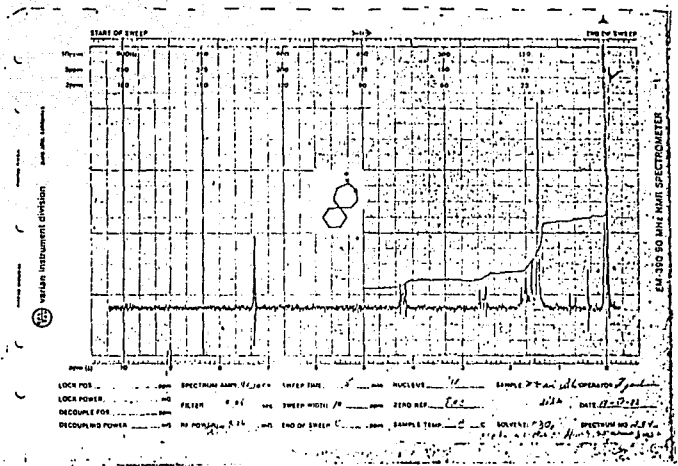
1.6(m, 8H; 2 ($\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ -\text{CH}_2 \end{array}$)),

1.45(s, 20H; 2 . ($\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$)).

Espectro de I.R. del Dímero de la 9-oxa-espiro- [5,6] -
undecan-10-ona .



Espectro de R.M.P. del Dímero de la 9-oxa-espiro- [5,6] -
undecan-10-ona .



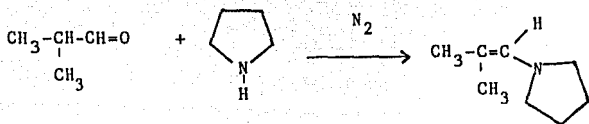
Síntesis de γ, γ dimetil- ϵ -caprolactona.

Obtención de la enamina del isobutiraldehído²²:

A un matraz de 100 ml de dos bocas equipado con un embudo de adición, agitación magnética, trampa de Dean-Stark con refrigerante se le paso una corriente de nitrógeno durante 10 minutos y se agregó 20 g de isobutiraldehído, se adicionó un exceso de isobutiraldehído -- 7.94 g, con el objeto de formar un azeótropo con agua y facilitar su eliminación.

Se agregó una cantidad adicional de isobutiraldehído a la trampa de Dean-Stark, igual al volumen de dicha trampa.

Se mantuvo en el matraz una atmósfera de nitrógeno -- durante la reacción. Se adicionó gota a gota y con agitación, durante cinco minutos, 10.72 g de pirrolidina. Al terminar la reacción, el embudo de adición se reemplazó por un tapón de vidrio y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo con agitación durante tres horas y me dia. Posteriormente se destiló a presión reducida p.e -- 90°C, a 114 mmHg, obteniéndose 24.05 g de la enamina -- del isobutiraldehído, con un rendimiento del 47.25%.



El espectro de I.R., dió las siguientes bandas de absorción:

(película) cm^{-1} , 1350 (C-N), 1675 (C=C).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

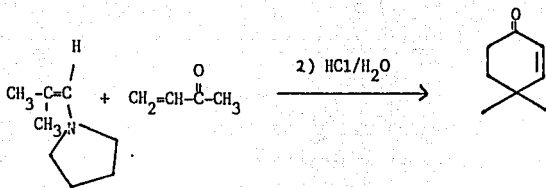
(CDCl_3), δ ppm, 5.5 (m, 1H; $\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N}$),

2.84 (m, 4H; $-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$),

1.7 (m, 6H; $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}$, 4H; $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \text{N}$).

Obtención de la 4,4-dimetil-2-ciclohexenona¹²:

En un matraz de 200 ml de tres bocas con embudo de adicción, agitación magnética, refrigerante y tubo para nitrógeno, se agregaron 24.05 g de la enamina del isobu tiraldehído y después gota a gota con agitación y en---friamiento se adicionaron 9.07 g de metil vinilcetona. Después de diez minutos se retiró el baño de hielo y se agitó durante cuatro horas. Después de este tiempo se enfrío nuevamente y se agregó, gota a gota, 100.26 ml de ac. clorhídrico 8M. Posteriormente la mezcla se agi tó y se enfrió por diez minutos, se retiró el baño y se mantuvo la agitación a temperatura ambiente durante ca torce horas. Al finalizar el tiempo de reacción, la mez cla de color café se extrajo con éter etílico y la fase acuosa se neutralizó con bicarbonato de sodio sólido y se realizó una extracción con éter, se reunieron los eg tractos orgánicos, se lavaron con agua, se secaron so--bre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el éter. El producto obtenido se destiló a presión reducida p.e 65--66°C, a 10 mmHg, dando 3.69 g de la 4,4-dimetil-2-ciclo hexanona, con un rendimiento del 14.98%.



El espectro de I.R., presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm^{-1} 3040 (H-C=C), 1690 (-C=O), 1630 (C=C).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

(CDCl_3), ppm 6.3 (d,d, 2H; -CH=CH-),

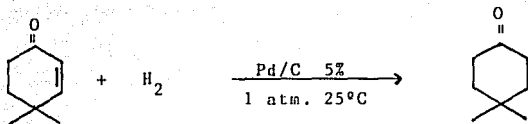
2.4 (t, 2H; - CH_2 - C = O),

1.8 (m, 2H; $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$),

1.2 (s, 6H; $\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$).

Obtención de la 4,4 dimetil ciclohexanona²¹:

Se colocaron 3.69 g de la 4,4 dimetil-2-ciclohexenona, 0.3319 g de Pd/C al 5% y 74 ml de etanol super seco en un hidrogenador a presión atmosférica, 583 mmHg. La hidrogenación se mantuvo hasta que ya no se observó absorción de hidrógeno. Posteriormente el catalizador se filtró sobre celita, se evaporó el etanol obteniéndose 2.65 g de producto, siendo el rendimiento de 71%. La pureza que presentó fue de 98% determinada por cromatografía en fase vapor. La impureza que presentaba, era la 4,4 dimetil ciclohexenona, la cual se eliminó de la siguiente manera: a 0.6 g de la 4,4 dimetil ciclohexanona se disolvió en 50 ml de etanol y en un baño de hielo, se agregó 10 ml de H₂O₂ y 10 ml de sosa 2N. La mezcla se mantuvo en reacción por 2 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se agregó agua, éter y HCl concentrado hasta pH neutro, se separaron las dos fases. La fase orgánica se seco sobre NaSO₄ anhidro y posteriormente se destiló el éter a presión atmosférica, obteniéndose la 4,4 dimetil ciclohexanona que se sublimó a 40 °C, 583 mmHg, obteniéndose 0.57 g con una pureza del 99% determinada por cromatografía en fase vapor.



El espectro de I.R., presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla), cm^{-1} 2950 (CH_3), 2925, 2850 (CH_2), 1720 (C=O).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

(CDCl_3), δ ppm 2.4 (t, 4H; $\begin{array}{l} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{C=O}$),

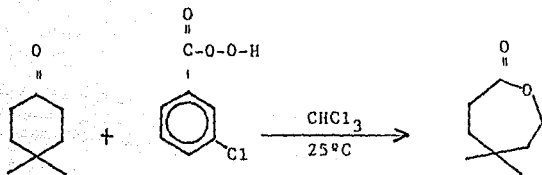
1.6 (t, 4H; $\begin{array}{l} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$).

1.1 (s, 6H; $\begin{array}{l} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$).

Obtención de la γ , γ -dimetil- ϵ -caprolactona²².

Se adicionaron 0.57 g de la 4,4 dimetil ciclohexano-
na y 80 ml de cloroformo seco a un matraz erlenmeyer se-
co de 200 ml, el cual se colocó en un baño a temperatu-
ra constante 25°C con agitación magnética. En otro ma-
traz de 100 ml se adicionaron 1.29 g de ac. m-cloro per-
benzoico y 50 ml de cloroformo seco, y se colocó en el
mismo baño a temperatura constante. Después de quince -
minutos se adicionaron 50 ml mas de cloroformo a la so-
lución clorofórmica del ac. m-cloro perbenzoico, colo-
cándose nuevamente en el baño hasta estabilizar la tem-
peratura (30 minutos aproximadamente); esta solución
se adicionó al matraz que contiene la cetona, dejando -
la reacción durante seis horas. Después de este tiempo
el contenido del matraz se trasvasó a un embudo de sepa-
ración, se lavó con dos porciones de 75 ml cada una, de
una solución de sulfito de sodio al 10%. Posteriormente
se lavó la fase orgánica con tres porciones de 25ml ca-
da una, de una solución de bicarbonato de sodio al 5% y
dos porciones de 50 ml cada una de agua hasta pH 7. La
fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, -
se evaporó el disolvente en una bomba de vacío. El pro-
ducto obtenido se purificó por cromatografía en columna

de acuerdo a Still y Kahn¹⁸, utilizándose como fase móvil Hexano-Acetato de etilo (80-20), dando 0.11 g de γ, γ dimetil- ϵ -caprolactona, siendo un sólido blanco con p.f 60-63 °C. El rendimiento obtenido fue de 19.36%



El espectro de I.R., presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla) cm^{-1} 1720 (C=O), 1125 (-C-O).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

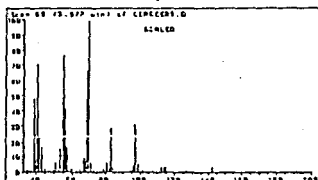
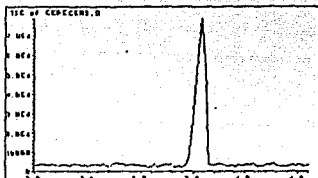
(CDCl_3), δ ppm 4.1 (m, 2H; - CH_2 -O),

2.5 (m, 2H; - CH_2 -C=O),

1.52 (m, 4H; $\begin{array}{l} \text{-CH}_2 \\ \text{-CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{-CH}_3 \\ \text{-CH}_3 \end{array} \text{) , 1 (s, 6H; } \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \text{) .}$

RESULTADOS Y DISCUSION.

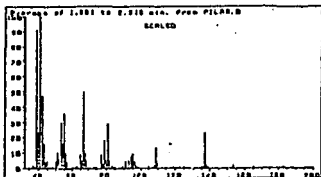
Espectro de masas de la γ, γ dimetil ϵ -caprolactona.



Scan 69 (3.577 min) of CERECEB.D
CBH1402

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.15	1	52.15	2	68.00	7	55.00	1
34.75	1	53.00	16	69.00	66	95.00	4
37.00	1	55.00	77	70.03	100	97.00	30
39.90	40	56.00	41	71.15	6	98.15	3
39.90	9	57.00	17	73.00	1	99.00	5
40.90	71	57.90	1	79.15	2	101.40	1
41.90	23	59.65	2	81.00	6	112.15	3
42.90	17	62.00	1	82.15	2	114.15	3
44.90	2	63.15	1	83.00	27	115.15	3
49.75	1	64.90	2	84.00	3	126.90	1
50.00	1	65.90	1	84.90	2	142.05	3
50.90	6	67.00	9				

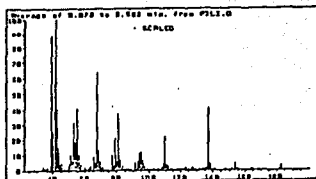
Espectro de masas de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-
10-ona.



Average of 1.781 to 3.216 min. from PILAR.D

ESPIRO-LACTONA							
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
35.00	1	55.00	36	77.00	9	107.00	1
36.00	1	56.00	18	78.00	3	108.00	2
37.00	2	57.00	4	79.00	18	109.00	13
38.00	1	58.00	1	80.00	5	110.00	3
39.00	91	59.00	1	81.00	29	111.00	1
40.00	23	61.00	1	82.00	6	119.00	1
41.00	100	62.00	1	83.00	2	121.00	1
42.00	47	63.00	2	84.00	1	123.00	1
43.00	15	64.00	1	85.00	1	125.00	1
44.00	4	65.00	9	89.00	1	127.00	1
46.00	5	66.00	5	91.00	4	135.00	1
48.00	1	67.00	50	92.00	1	136.00	1
47.00	1	68.00	10	93.00	5	137.00	23
49.00	1	69.00	5	94.00	7	138.00	2
50.00	4	70.00	1	95.00	9	139.00	1
51.00	18	71.00	1	96.00	4	153.00	2
52.00	7	73.00	1	97.00	2	165.00	1
53.00	38	74.00	1	98.00	1	183.00	1
54.00	16	75.00	1	105.00	1		

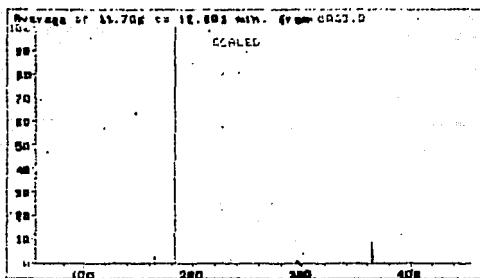
Espectro de masas del dímero de la 9-oxa-espiro- [5,
6] -undecan-10-ona.



Average of 8.078 to 8.988 min. from P11.0
ESPIRO LACTONA

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
34.00	2	63.00	3	93.00	6	122.00	1
35.00	1	64.00	1	94.00	11	123.00	2
36.00	1	65.00	0	95.00	12	124.00	1
37.00	2	66.00	5	96.00	7	125.00	1
38.00	1	67.00	63	97.00	3	126.00	1
39.00	80	68.00	13	98.00	1	127.00	2
40.00	25	69.00	5	99.00	1	128.00	1
41.00	100	70.00	2	100.00	1	129.00	1
42.00	40	71.00	2	101.00	3	131.00	1
43.00	15	*72.00	1	102.00	1	132.00	1
44.00	4	73.00	1	103.00	1	133.00	1
45.00	5	74.00	1	105.00	1	134.00	1
46.00	2	75.00	1	106.00	1	135.00	1
47.00	1	76.00	1	107.00	2	136.00	2
48.00	1	77.00	19	108.00	4	137.00	40
49.00	1	78.00	3	109.00	22	138.00	4
50.00	4	79.00	21	110.00	3	139.00	1
51.00	10	80.00	5	111.00	3	140.00	1
52.00	7	81.00	37	112.00	1	141.00	1
53.00	31	82.00	7	113.00	1	147.00	1
54.00	10	83.00	3	114.00	1	151.00	1
55.00	40	84.00	1	115.00	1	153.00	4
56.00	11	85.00	1	116.00	1	154.00	1
57.00	4	86.00	1	117.00	1	155.00	1
58.00	1	87.00	1	118.00	1	156.00	1
59.00	1	88.00	1	119.00	1	165.00	1
60.00	2	89.00	1	120.00	1	167.00	1
61.00	1	91.00	5	121.00	1	173.00	3
62.00	1	91.00	1				

Espectro de masas por ionización química, del dímero
de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona.

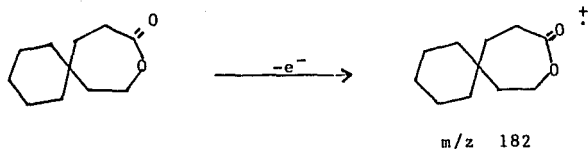
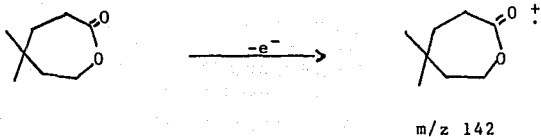


Average of 11.794 to 12.361 min. from OR63.0

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
155.00	3	184.00	12	365.00	9	366.00	2
183.00	100	185.00	1				

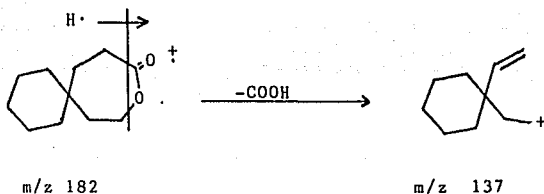
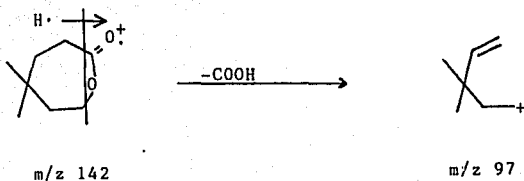
1. Ión molecular.

La abundancia relativa del ión molecular en la γ, γ dimetil ϵ -caprolactona y en la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona, es muy baja lo que indica la poca estabilidad del ión molecular en este tipo de compuestos.



2. Pérdida de 45 unidades de masa.

En ambas sustancias se observa la pérdida de 45 unidades de masa a partir del ión molecular;



esta pérdida involucra la transposición de un protón, - pero, no se puede, con los estudios llevados acabo en - esta tesis precisar de que posición provenga dicho protón. Para ello se sugiere estudios de deuteración selectiva.

Comparando ambos fragmentos con sus respectivos iones moleculares, se observa una mayor estabilidad del - ión (M-45)⁺ para la espiro lactona. Probablemente se de ba al tamaño del sustituyente, que le confiere cierta -

estabilidad.

3. Fragmentos correspondientes a la zona de valores m/z bajos.

Se observa una serie de señales muy similares a los que producen los alquenos alifáticos ramificados, siendo los siguientes:

γ, γ dimetil ϵ -caprolactona		9-oxa espiro- [5,6] -undecan-10-ona.	
m/z	% abundancia	m/z	% abundancia
39	(48)	39	(91)
41	(71)	41	(100)
55	(77)	53	(30)
70	(100)	55	(36)
83	(27)	67	(50)
97	(30)	81	(29)
		95	(9)
		109	(13)

Se puede apreciar que estas señales obedecen a un patrón de degradación por pérdida consecutiva de metileno, correspondientes a los siguientes fragmentos.

γ , γ dimetil- ϵ -caprolactona.

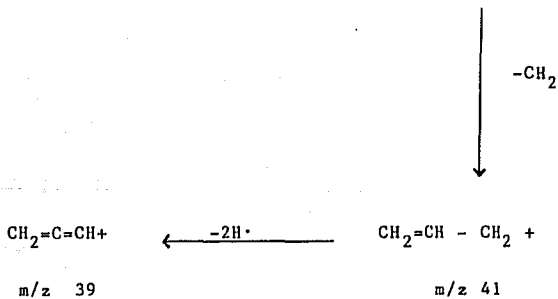
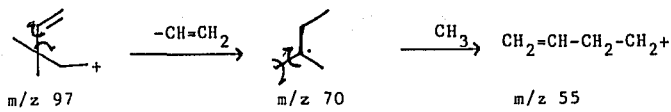
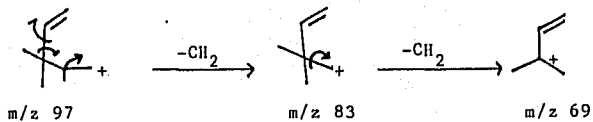
39	41	55/56	70	83	97
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}^+$	+ 2H.	+ CH_2 + H.	+ CH_3	+CH	- CH_2

9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10.

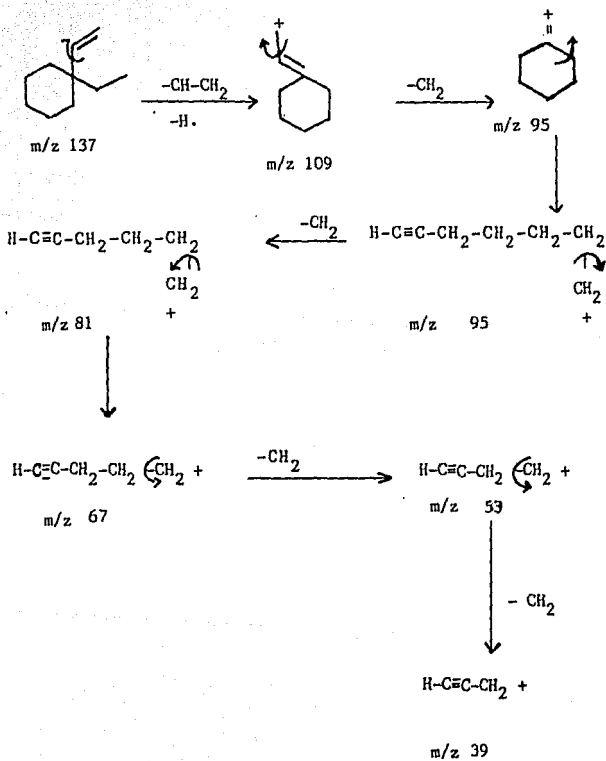
39	41	53/55	67	81	95	109
$\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}^+$	+2H.	+ CH_2	+ CH_2	+ CH_2	+ CH_2	+ CH_2

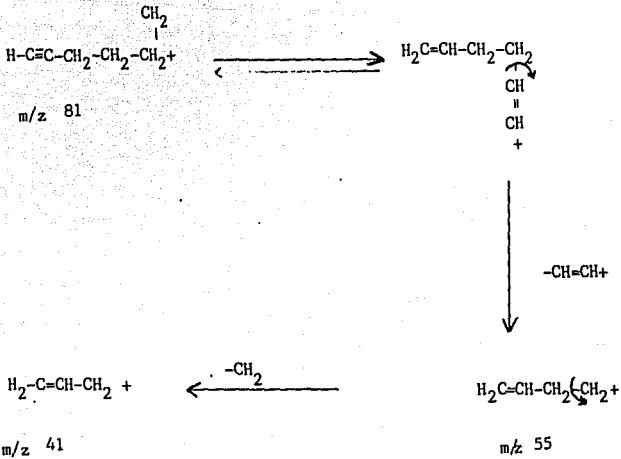
La pérdida de estos fragmentos se llevan acabo a partir de los siguientes mecanismos, originándose de los iones m/z 97 y 137 para la γ , γ dimetil ϵ -caprolactona y la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona respectivamente.

γ, γ dimetil- ξ caprolactona.



9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona.

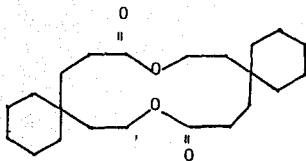




Dímero de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona.

Anteriormente se mencionó que en la síntesis de --- ciertas lactonas, éstas solidifican lentamente a sólidos amorfos blancos, identificándose como dímeros, trímeros o polímeros. Tal es el caso de la ϵ -caprolactona y de otras lactonas, que actualmente se utilizan como plastificantes o como intermediarios en la formación de resinas. En nuestro trabajo encontramos que la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona solidifica de igual manera. Con el objeto de asignarle estructura a este sólido se relizaron los siguientes estudios espectroscópicos.

En I.R., R.M.P., y en masas, las señales obtenidas son las mismas que las obtenidas para el líquido. Con el objeto de asegurar el PM de este sólido, se realizó el espectro de masas por ionización química, dando un ión molecular de 364 siendo el doble al PM que presenta el monómero, comprobando así que se trata de un dímero. En base a la información bibliográfica y a los datos de I.R. y R.M.P. se propone la siguiente estructura:



El espectro de I.R., dió las siguientes bandas de absorción:

(pastilla) cm^{-1} 1730 ($-\text{C}=\text{O}$), 1200 ($-\text{C}-\text{O}$).

El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

ppm (δ) 4.2 (m, 4H; 2($\text{CH}_2-\text{O}-$)),

2.6 (m, 4H; 2($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$)),

1.6 (m, 8H; 2 ($\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{CH}_2 \end{array}$)),

1.45 (s, 20H; 2 ($\begin{array}{c} \diagup \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$)).

CONCLUSIONES.

1. Se sintetizaron las lactonas 9-oxa-espiro- [5,6] -- undecan-10-ona y la γ , γ dimetil- ϵ caprolactona.
2. Se determinaron los espectros de masas de las lactonas citadas y se interpretaron los iones formados, proponiendo un mecanismo de fragmentación en el que originalmente se pierde COOH y después, el resto de la molécula se fragmenta siguiendo un patrón similar al de los alquenos ramificados.
3. En la síntesis de la 9-oxa-espiro- [5,6] -undecan-10-ona, se observó que el producto esperado, que resultó ser un líquido, fácilmente se transforma en un sólido, dando el dímero de la lactona. La estructura del dímero se propone en base a su espectroscopía, siendo el espectro de masas, obtenido por ionización química, el apoyo más determinante para proponer la estructura de este sólido, ya que los espectros de infrarrojo y resonancia magnética protónica resultan muy similares a las de la lactona monomérica, como era de esperarse.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Frigerio, A., Essential Aspect of Mass Spectrometry., Spectrum Publications, INC., New York (1974).
- 2.- Goldstein, E., Berl, Ber 39, 691 (1886).
- 3.- Wien, W., Verh. Phys Ges., 17 (1898).
- 4.- Thomson, J.J., Rays of Positive Electricity and -- Their Application to Chemical Analysis., Longmans, Green, London (1913).
- 5.- Aston, F.W., Mass Spectra and Isotope, 2nd., Arnold, London (1942).
- 6.- Biemann, K., Mass Spectrometry Organic Chemical Applications McGraw Hill, Book Company, INC., New York (1962).
- 7.- Biemann, K., Mass Spectrometry, 1962, 102
- 8.- Biemann, K., Analytical Chemistry, 1962, 79, 102
- 9.- Seibl, J., Espectrometría de Masas, Alhambra, España (1973).
- 10.- Friedman, L., Long, F.A., J. Am. Chem. Soc. 75, -- 2832 (1953).
- 11.- Mc Fadden, W.H., Day, E.A and Diamond, M.J., Analytical Chemistry. 37, 89-92 (1965).
- 12.- Honkanen, E., Moisio, T and Karvonen, P., Acta Chemica Scandinava. 19, 370-74 (1965).

- 13.- Millard, B.J., Organic Mass Spectrometry, 1, 279-84 (1968).
- 14.- Sánchez, Sánchez, Ma. Patricia Evelina. Síntesis y Cinética de Oxidación de Baeyer y Villiger con ac. M-Cloro Perbenzoico de ciclohexanonas 4-Alquil Sustituídas. México 1982. Tesis UNAM Fac. Química.
- 15.- Van Natta, F.J., Hill, J.W. and Carothers, W.H., Journ. Am. Chem. Soc. 56, 455-57 (1934).
- 16.- Stoll and Rouve., Helv. Chem. Acta. 18, 1087 (1935).
- 17.- Fries, S.L., J. Am. Chem. Soc. 71, 2571 (1949).
- 18.- Still, W.C., Kahn, M, and Mitra, A., Journ. Org. Chem., 43 2923 (1978).
- 19.- Vogel, A., Textbook of Practical Organic Chemistry Including Cualitative Organic Analysis 4 edition, (167-169,172), Longman London (1978)
- 20.- Flashka, H.A., Química Analítica Cuantitativa. Compañía Editorial Continental, S.A. México, D.F. -- (1973)
- 21.- Kane, V.V., Synthetic Communications 6 (3), 237-242 (1976)
- 22.- Harding, K.E., Ligon, R.C., Tseng, C.Y., and Wu, - T. C., J. Org. Chem., 38, 3478, (1973).