

L3  
lej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**SINTESIS Y ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE:  
 $\gamma,\gamma$ -DIETIL- $\epsilon$ -CAPROLACTONA Y DE 8-OXA--  
ESPIRO [4, 6] DECAN-9-ONA.**

LIBRO DE ACTAS  
EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD 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 ARACELI FRANCO GARCIA**



MEXICO, D. F.,

**EXAMENES PROFESIONALES 1988**  
**FAC. DE QUIMICA**



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

	Pag.
1. Introducción	1.
2. Discusión	4.
3. Parte Experimental	14.
4. Resultados	47.
5. Conclusiones	62.
6. Bibliografía	63.

## 1. INTRODUCCION.

Recientemente se ha observado un notable crecimiento de la aplicación de la espectroscopía de masas al estudio de la estructura molecular orgánica. Esta técnica, originalmente usada por los físicos y químicos como un método de análisis en la determinación cuantitativa de mezclas, ha revolucionado el aspecto cualitativo de la química orgánica.

Esta nueva técnica ha sido aprovechada por la bioquímica y campos relacionados con las ciencias naturales ya que requiere del manejo de pequeñas muestras como son las aisladas de sistemas vivientes, siendo una posibilidad de análisis usada constantemente.

El fundamento físico de este método es producir iones (positivos) de una sustancia en estado de vapor (a alto vacío --  $10^{-6}$  mm Hg) bombardeada por un haz de electrones (cuya energía es normalmente de 70-75 eV) los cuales se aceleran en un campo eléctrico de alto potencial y son desviados por un campo magnético llevándose a un colector, generando una señal de determinada intensidad que es proporcional al número de iones presentes; el registro de las masas y su abundancia relativa de los iones producidos es lo que constituye el "espectro de masas" <sup>1</sup>

Los espectrómetros de masas consisten esencialmente de lo siguiente <sup>2</sup> :

- 1) Un sistema de alto vacío.
- 2) Un sistema introductorio de muestra.
- 3) Una fuente iónica o una cámara ionizadora.
- 4) Un campo eléctrico de alto voltaje.
- 5) Un analizador de campo magnético.
- 6) Un sistema colector y registrador de iones.

El ion más pesado en un espectro se forma por la pérdida de un solo electrón de la molécula; esta especie se llama Ion - Molecular. Los fragmentos de este ion, se forman por la ruptura de ligaduras en él, necesariamente tienen masas menores y se usan en la reconstrucción de la estructura molecular. - La mayoría de los iones tienen una sola carga positiva pero algunas cargas se multiplican y en ciertos casos se forman iones cargados negativamente aportando información útil para la determinación de la estructura; los "iones metaestables" son importantes en la reconstrucción de ésta <sup>3</sup> .

Haciendo una revisión bibliográfica del interés práctico de compuestos análogos a las lactonas aquí estudiadas, hemos encontrado que algunas  $\gamma$ - y  $\delta$ -lactonas forman parte de la composición de la leche como saborizantes y colorantes <sup>4</sup> ; otros

derivados de ciertas lactonas (6-hidroxi-4-alkil hexanales) son importantes intermediarios en la síntesis de hormonas juveniles <sup>5</sup>; otros más ( $\epsilon$ -caprolactona) sirven de iniciadores en la polimerización de lactamas <sup>6</sup>.

Si bien la síntesis y cinética de la reacción de Baeyer-Villiger de la  $\gamma,\gamma$ -diethyl- $\epsilon$ -caprolactona y de las 8-oxa-espiro [4,6]decan-9-ona han sido tema de discusión en investigaciones recientes <sup>7,8</sup>, existe todavía la necesidad de profundizar en su caracterización por lo que el objetivo del presente trabajo es la síntesis y determinación del espectro de masas de estos compuestos orgánicos.

## 2. DISCUSION.

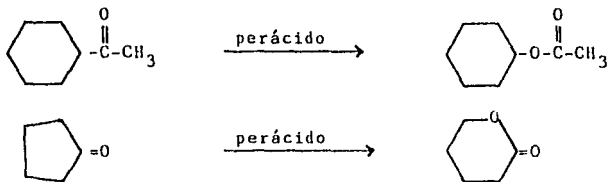
La síntesis de la  $\gamma,\delta$ -dietil- $\epsilon$ -caprolactona (Esq.I.4) -- consistió en tratar al 2-etil-butiraldehído con piperidina -- siguiendo la técnica descrita por Kane <sup>9</sup>, la cual consiste en la adición nucleofílica de una amina secundaria a un compuesto carbonílico (en este caso un aldehído) dando como resultado el enamín piperidin 2-etil-1-buteno (Esq.I.1) como un líquido transparente que destiló a 55°C a 2 mmHg, con las siguientes señales presentadas en R.M.P.  $\delta$  (ppm): a 5.26 -- s(1H) correspondiendo al proton vinílico; a 2.5 t(4H) correspondientes del C <sub>$\alpha$</sub>  al átomo de nitrógeno; entre 2.3-1.8 m(4H) hidrógenos alílicos; entre 1.7-1.2 m(6H) de los C <sub>$\beta$</sub>  y C <sub>$\gamma$</sub>  del heterociclo; 0.99 t(6H) de los C primarios.

Posteriormente ésta enamina (Esq.I.1) fué tratada con metil vinil cetona, en una reacción tipo Michael <sup>10</sup>, seguida por una hidrólisis "in situ" que nos condujo a la formación de -- la  $\gamma,\delta$ -dietil-2-ciclohexenona (Esq.I.2) como un líquido -- transparente destilando a 84-88 °C (6 mmHg), la cual presentó las siguientes señales en R.M.P.  $\delta$  (ppm): a 6.62 d(1H) del primer Carbón del grupo vinílico; 5.8 d(1H) del segundo Carbón del grupo vinílico; 2.3 t(2H) del C <sub>$\alpha$</sub>  al grupo carbonilo; 1.8 t(2H) del C <sub>$\beta$</sub>  al grupo carbonilo; entre 1.41-1.68 m(4H) -- de los C metilenos de los dos grupos alquilo; 0.98 t(6H) de

de los C metílicos.

Más tarde ésta enona fue sometida a una hidrogenación sobre Pd/C al 10% en etanol absoluto como disolvente, dando origen a la  $\gamma,\delta$ -dietil-ciclohexanona (Esq. I.3) que destiló a presión reducida y se purificó, por cromatografía en columna <sup>11</sup>, obteniéndose un líquido transparente destilándose nuevamente a presión reducida (5 mm Hg) a 74-75°C. Las señales presentadas en R.M.P. fueron las siguientes:  $\delta$  (ppm) a 2.3 t(4H) de los C $_{\alpha}$  al grupo carbonilo; entre 1.6-1.3 m(4H) de los C $_{\beta}$  al grupo carbonilo y 4(H) metilenos de los grupos alquilo; 0.83 t(6H) de los hidrógenos de los carbonos primarios.

Una vez obtenida la cetona cíclica se sometió a la reacción de Baeyer-Villiger <sup>12, 13</sup>. Esta reacción consiste en la oxidación, por medio de perácidos, de cetonas de cadenas abiertas y cetonas cíclicas, obteniéndose ésteres y lactonas respectivamente:





Como la oxidación normalmente usa condiciones suaves, da rendimientos razonables, y muestra un alto grado de selectividad.

Así, tratando a la  $\gamma,\gamma$ -dietil-ciclohexanona con ácido m-cloroperbenzoico y cloroformo como disolvente a 25°C se obtuvo la  $\gamma,\gamma$ -dietil- $\epsilon$ -caprolactona (Esq.I.4) como un sólido blanco -- con p.f. 40-42°C, las señales que presentó en I.R., son características de lactonas: a 1735  $\text{cm}^{-1}$  debida al grupo C=O y a 1120  $\text{cm}^{-1}$  debida a la tensión -C-O-.

El espectro de R.M.P. presentó las siguientes señales,  $\delta$ (ppm): Entre 4.1-3.98 m(2H) del  $\text{C}_\alpha$  al oxígeno considerado dentro -- del anillo; entre 2.5-2.3 m(2H) del  $\text{C}_\alpha$  al grupo carbonilo; -- entre 1.6-1.15 m(8H) de los cuatro  $\text{C}_\alpha$  al carbón cuaternario; 0.74 t(6H) de los Carbones primarios.

El análisis de ésta lactona por espectroscopía de masas fué realizado, proponiéndose una serie de fragmentaciones de acuerdo al patrón de comportamiento seguido por una olefina, ésta fragmentación sólo se sugiere mas no se asegura puesto que no se realizó ningún tipo de marcaje de las moléculas.

La síntesis de la 8-oxa-espiro[4,6]decan-9-ona (Esq.II.6) -- consistió en hacer reaccionar al ciclohexanol con ácido sul-

fúrico concentrado y calentando la mezcla para la obtención del ciclohexeno (Esq.II.1), el cual es un líquido con p.eb. de 62°C a 583 mm Hg, y presentó las siguientes señales en -- I.R.: a 3038  $\text{cm}^{-1}$  característica del enlace =C-H, en 2938  $\text{cm}^{-1}$  debida a metilos presentes, 1658  $\text{cm}^{-1}$  debida a la presencia de doble ligadura entre C-C, y 1440  $\text{cm}^{-1}$  banda complementaria de metilos.

Posteriormente se trató al ciclohexeno con sulfato mercúrico y ácido sulfúrico en una reacción que consistió en una oxime mercuración-desmercuración de una olefina para la obtención de un alcohol primario, como intermediario, y llegar hasta -- el aldehído, involucrando una apertura y cierre posterior -- del anillo, dándonos como resultado la obtención del ciclo-- pentan carboxaldehído (Esq.II.2) como un líquido transparente de p.eb. 68-70°C a 83 mm Hg; presentando las siguientes -- señales en I.R.: 2960 y 2880  $\text{cm}^{-1}$  debidas a grupos metilos, 1770  $\text{cm}^{-1}$  característica del grupo carbonilo presente, y en 1460  $\text{cm}^{-1}$  banda complementaria debida a grupos metilos.

Este aldehído (Esq.II.2) obtenido se trató más tarde con piperidina, en una adición nucleofílica de ésta amina secundaria a un compuesto carbonílico, originandonos al enamín piperidin ciclopentan-1-meteno (Esq.II.3) con un p.eb. 70-74°C a 5 mm Hg. Presentó las siguientes bandas en I.R.: 1360  $\text{cm}^{-1}$  -

señal característica del grupo  $-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{N}<$  y a  $1665 \text{ cm}^{-1}$  característica del doble enlace C-C. En el espectro de R.M.P. presentó las siguientes señales  $\delta(\text{ppm})$ : 5.5 t(1H) correspondiente al hidrógeno vinílico; 2.7 d(4H) de los  $\text{C}_{\alpha}$  al átomo de nitrógeno; entre 2.3-2.08 m(4H) de los Carbonos alílicos; entre 1.8-1.32 m(10H) pertenecientes a los  $\text{C}_{\beta}$  y  $\text{C}_{\gamma}$  del anillo piperidinico y a los  $\text{C}_{\beta}$  del anillo del ciclopentano.

La enamina (Esq.II.3) se sometió posteriormente a una reacción tipo Michael, con metil vinil cetona en etanol absoluto obteniéndose la espiro[4,5]decan-1-en-3-ona (Esq.II.4) como un líquido con p.eb.  $60-68^{\circ}\text{C}$  a 5 mm Hg. Presentó las siguientes señales en I.R.:  $3020 \text{ cm}^{-1}$  señal característica del doble enlace C-C,  $1720 \text{ cm}^{-1}$  señal característica del grupo carbonilo C=O y  $1625 \text{ cm}^{-1}$  señal complementaria del doble enlace C-C. En R.M.P. presentó las siguientes señales  $\delta(\text{ppm})$ : 6.75 d(1H) de uno de los Carbonos vinílicos; 5.83 d(1H) del siguiente Carbón vinílico (doble ligadura); 2.43 t(2H) del  $\text{C}_{\alpha}$  al grupo carbonilo; entre 2.0-1.6 m(10H) el resto de protones que se encuentran en la molécula.

Posteriormente se sometió la espiro[4,5]decan-1-en-3-ona (Esq.II.4) a hidrogenación, a presión atmosférica, utilizando Pd/C al 5% como catalizador y etanol absoluto como disolvente. Se obtuvo como resultado la espiro[4,5]decan-3-ona -

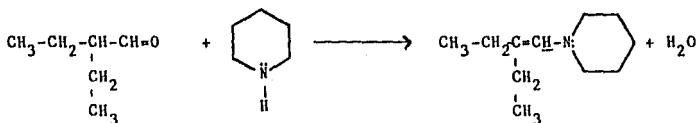
(Esq.II.5) como un líquido transparente con alta pureza -- (92.69%) determinada por cromatografía en fase de vapor. -- Las señales que presentó en I.R. fueron las siguientes: 2980  $\text{cm}^{-1}$  señal característica de grupos metilos presentes, 1740  $\text{cm}^{-1}$  señal característica para el grupo carbonilo presente, en este caso de una cetona. En R.M.P. presentó las siguientes señales en escala  $\delta$ (ppm): 2.3 t(4H) correspondientes a los hidrógenos del  $\text{C}_{\alpha}$  al grupo carbonilo y entre 1.83-1.4 -- m(12H) correspondientes al resto de la molécula.

Como último paso de la síntesis se realizó la oxidación de - Baeyer Villiger, sometiendo así a la espiro[4,5]decan-3-ona (Esq.II.5) con ácido m-cloroperbenzoico, con 73.5% de pureza, obteniéndose así la 8-oxa-espiro[4,6]decan-9-ona, (Esq.II.6) como un líquido transparente de olor dulce, se purificó por cromatografía en columna de acuerdo a Still y Kahn <sup>11</sup>.

Las señales presentadas en I.R. que caracterizaron a ésta -- lactona fueron: 2935 y 2960  $\text{cm}^{-1}$  debidas a grupos metilos, - 1735 para el enlace C=O y 1120  $\text{cm}^{-1}$  debida al enlace C-O-, - estas dos últimas bandas son características de las lactonas. En R.M.P. presentó las siguientes señales:  $\delta$  (ppm): entre -- 1.3-1.79 m(12H) ocho protones del  $\text{C}_{\alpha}$  y cuatro protones de -- los  $\text{C}_{\beta}$  al carbón cuaternario; entre 2.49-2.69 m(2H) del  $\text{C}_{\alpha}$  - al grupo carbonilo; entre 4.1-4.24 m(2H) correspondientes al  $\text{C}_{\alpha}$  al oxígeno del éster.

A continuación se describe paso a paso en un esquema, las rutas seguidas para la síntesis de cada una de las lactonas:

ESQUEMA 1

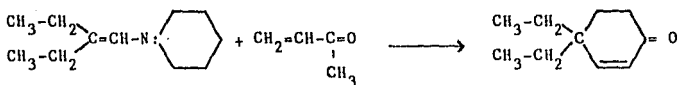


2-etilbutiralde-  
hído.

piperidina

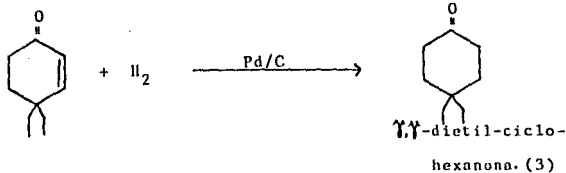
enamin piperidin

2-etil-1-buteno. (1)

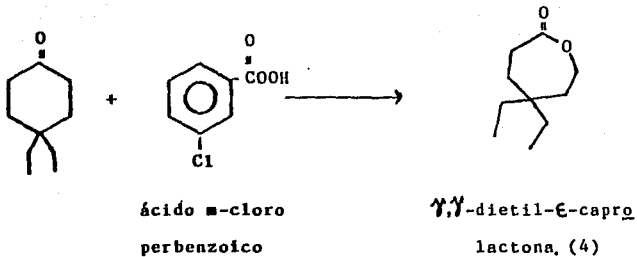
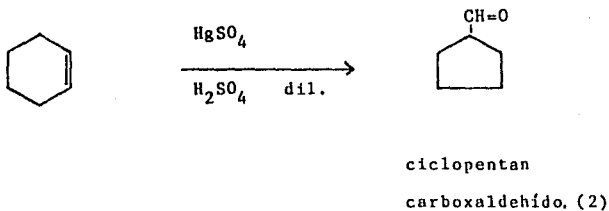
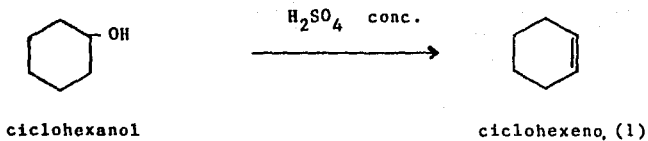


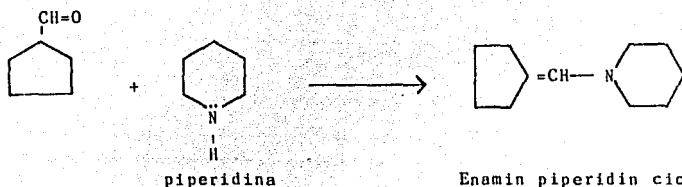
metil vinil  
cetona

$\gamma,\gamma$ -dietil-2-ciclo-  
hexenona. (2)

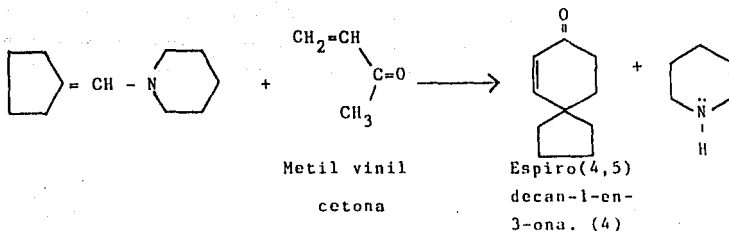


$\gamma,\gamma$ -dietil-ciclo-  
hexenona. (3)

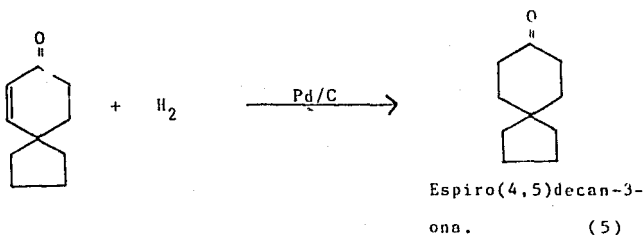
**ESQUEMA II**



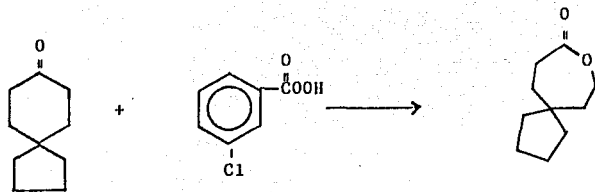
Enamin piperidin ciclo  
pentan-1-meteno. (3)



Espiro(4,5)  
decan-1-en-  
3-ona. (4)



Espiro(4,5)decan-3-  
ona. (5)



ácido m-cloro  
perbenzoico

8-oxa-espiro-(4,6)  
decan-9-ona. (6)



### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

Este capítulo será dividido en dos secciones, la primera la constituye la preparación de reactivos; y la segunda sección describe la síntesis de la  $\gamma,\gamma$ -diethyl- $\epsilon$ -caprolactona y de la 8-oxa-espiro(4,6)decan-9-ona.

Los espectros de masas se determinaron en un aparato modelo HewlettPackard 5890A con cromatografía de gases integral.

Los espectros de Infrarrojo (IR) se determinaron en los espectrómetros; Perkin Elmer 599B y Perkin Elmer 337 de doble rejilla el primero y de una el segundo, ambos de doble haz. Los espectros se hicieron en película o pastilla de KBr según fuera el estado físico de cada compuesto.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se determinaron en un espectrómetro Varian EM-390-90 MHz.

La pureza tanto de los reactivos como la de los productos en cada reacción se determinó por cromatografía en capa fina usando gel de sílice como fase estacionaria, comparándose las constantes físicas de los compuestos conocidos con las descritas en la literatura.

### 3.1 Preparación de reactivos.

**Cloroformo.**- Se purificó de acuerdo al procedimiento siguiente: se mantuvo a reflujo con  $\text{CaCl}_2$  anhidro (40g/l) y trampa de destilación para líquidos más densos que el agua hasta -- que ya no se observó aumento de volumen en la trampa. Después se destiló a través de una columna de tres pasos, de 62 cm de longitud, recogiendo la fracción que destiló a  $53^\circ\text{C}$  a 583 mm Hg y finalmente se le agregó 0.4-0.5% de etanol como estabilizador. La pureza obtenida del cloroformo fue de 99.4% mas 0.504% de etanol, comprobada por cromatografía en fase vapor utilizando una columna 20% Carbowax 1540 in Chromosorb-B AWMCS 80/100 de 1/8 de pulgada. El análisis para determinar humedad se realizó por el método de Karl-Fisher<sup>14</sup>, encontrándose que fue de 0.06%.

**Yoduro de Potasio.**- Fue de grado técnico y dió prueba negativa para yodo libre usándolo sin purificación posterior.

**Tiosulfato de Sodio.**- La solución que se usó con una concentración de 0.1048 N se preparó mediante la técnica descrita en la referencia 15.

**Sulfato de Sodio anhidro.**- Fue de grado analítico Aldrich -- Chemical Company Inc. y se usó sin purificación posterior.

Acido m-cloroperbenzoico.- El peróxido utilizado en las reacciones fué originalmente de pureza 73.5% Aldrich Chemical -- Company Inc. (determinada por el método de yodometría <sup>16.</sup>) y se usó sin purificación posterior.

Etanol Absoluto.- Se purificó de acuerdo a la técnica descrita a continuación <sup>17.</sup>: se colocaron en un matraz bola de 2l, 5g de magnesio limpio y seco y 1g de Iodo, seguidos por la adición de 1 l de alcohol absoluto, se calentó la mezcla a reflujo por 30 minutos. El alcohol se destiló directamente en ese mismo matraz, usando un sistema de destilación simple, recolectando en un botellón seco con una camada de Malla molecular 12 mesh, 3 Å. obtenéndose un alcohol etílico super-seco de 99.99% de pureza.

Benceno seco.- Se purificó de acuerdo a la técnica descrita a continuación <sup>17.</sup>: el Benceno grado técnico se trató con -- sodio metálico a reflujo durante 4 hrs. y entonces se destiló recolectándose la fracción a 71°C a 583 mm Hg.

Piperidina.- Fué de grado analítico 98% de pureza, Aldrich - Chemical Company Inc., se utilizó sin purificación posterior.

Metil vinil cetona.- Fué de grado analítico, Merck Schuchardt, pero se utilizó recién destilada recolectándose la fracción

a 74°C a 583 mm Hg.

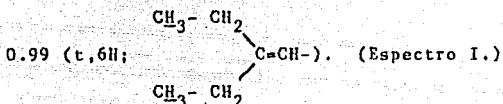
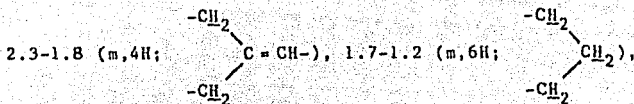
### 3.2 Síntesis.

#### 3.2.1 $\gamma,\gamma$ -dietil- $\epsilon$ -caprolactona.

Se sintetizó adaptando la técnica descrita - por Kanc <sup>9</sup>. A un matraz de tres bocas de 500 ml equipado - con embudo de adición, agitación magnética, tapón de vidrio y trampa de Dean Stark con refrigerante, se introdujeron -- 276.17 ml de benceno seco, posteriormente se agregaron 40.4g (0.04034 moles) de 2-etilbutiraldehído recién destilado y -- 75.62 g (0.881 moles) de piperidina recién destilada, la so- lución se agita y se calienta por quince horas y el agua for- mada en la reacción se colecta en la trampa de destilación. El benceno y el exceso de piperidina se evaporaron a presión reducida y el residuo líquido así obtenido se destiló a igual presión obteniéndose 40.3 g (0.2413 moles) de la enamin pipe- ridin 2-etil-1-buteno, p.eb. 55°C a 22 mm Hg, teniéndose -- 59.7% de rendimiento.

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

(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm, 5.24 (s, 1H;  $-\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=$ ); 2.5 (t, 4H;  $\begin{array}{c} \text{-CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{-CH}_2 \end{array}$ ),



En un matraz de tres bocas de 3 l equipado con agitación magnética, refrigerante y tubo para entrada de nitrógeno se introdujeron 0.012 l de etanol absoluto, 40.3 g (0.2413 moles) de la enamin piperidin 2-etil-1-buteno y 15.94g (0.2276 moles) de metil vinil cetona recién destilada, la mezcla se calentó a reflujo por quince horas después de las cuales se adicionaron 76 ml de agua, 61 ml de ácido acético y 30.4 g de acetato de sodio. El reflujo se continuó por quince horas más y al final de este período la mezcla de reacción se enfrió agregándole una solución de hidróxido de sodio al 10% hasta pH=9 y la mezcla se reflujo por veinte horas más. Se adicionó agua y se extrajo la solución con éter (3 x 500 ml)

se juntaron las fases orgánicas y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. El éter se separó por destilación y el líquido residual se destiló obteniéndose 10.67 g (0.0700 moles) de  $\alpha,\beta$ -diethyl-2-ciclohexenona con p.eb. 84-88°C a 6mm Hg con rendimiento de 29.3%.

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

(CCl<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm, 6.62 (d, 1H;  $\text{-CH=CH-}$ ), 5.8 (d, 1H;  $\text{-CH=CH-}$ ),

2.3 (t, 2H;  $\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ), 1.8 (t, 2H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ),

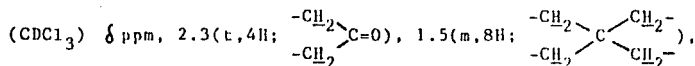
1.41-1.68 (m, 4H;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ),

0.98 (t, 6H;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ). (Espectro II.)

La hidrogenación se realizó en un hidrogenador a presión atmosférica (583 mm Hg), utilizando 10.67 g (0.701 moles) de  $\alpha,\alpha$ -dietil-2-ciclohexenona en 300 ml de etanol absoluto y 0.7 g de catalizador, Pd/C al 10%. La reacción se dejó hasta que ya no hubo absorción de hidrógeno.

La mezcla de reacción se filtró sobre celita y se evaporó el etanol obteniéndose 9.13 g (0.0592 moles) de  $\alpha,\alpha$ -dietil ciclohexanona. Se destiló a una presión de 5 mm Hg obteniéndose 7.7 g (0.05 moles) teniendo 71.23% de rendimiento, p.eb. 74-75°C. El producto destilado presentó dos manchas en cromatografía en capa fina, por lo que se le hizo cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica gel y como eluyente hexano-acetato de etilo (90-10) obteniéndose 5 g (0.0324 moles) del producto, el cual destiló a presión reducida 5 mm Hg, con una pureza de 99.5% determinada por cromatografía en fase vapor.

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



0.83 (t, 6H;  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{). (Espectro III.)$

En un matraz erlenmeyer seco de 250 ml, se colocaron 616 mg (4mmoles) de  $\gamma, \gamma$ -dietil-ciclohexanona (99.7% de pureza). Después se adicionaron 80 ml de cloroformo y se colocó en un baño a temperatura constante (25°C).

En un matraz aforado de 100 ml seco, se colocaron 1.29 g -- (8.2 mmoles) de ácido m-cloroperbenzoico, después se adicionó cloroformo hasta poco antes de la marca del aforo y se colocó en el mismo baño a temperatura constante. Después de 15 minutos se completó el aforo del matraz con cloroformo estabilizado a la misma temperatura, se agitó y se volvió a colocar en el baño a temperatura constante, posteriormente se adicionaron los 100 ml al matraz que contenía la  $\gamma, \gamma$ -dietil-ciclohexanona. A la misma temperatura del baño se completó el matraz erlenmeyer a un volumen de 200 ml aproximado con -- cloroformo estabilizado a 25 °C, se mantuvo en agitación magnética, colocándose nuevamente en el baño a temperatura constante (25°C). Después de seis horas de reacción, contadas a partir de la adición del ácido m-cloroperbenzoico, el contenido del matraz se trasvasó a un embudo de separación y se --



lavó la fase orgánica con dos porciones de 75 ml cada una de solución de sulfito de sodio al 10%, con objeto de eliminar el ácido m-cloroperbenzoico que no se consumió en la reacción, se puede confirmar que todo el ácido m-cloroperbenzoico se eliminó con estos lavados haciendo una prueba con yoduro de potasio en medio ácido.

Posteriormente se lavó la fase orgánica con tres porciones de 25 ml cada una, de solución al 5% de bicarbonato de sodio y porciones de agua, hasta llegar a  $\text{pH} = 7$ . La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente en un evaporador rotatorio.

Se obtuvieron 800 mg de producto crudo, los cuales se separaron por cromatografía en columna, de acuerdo a Still y Kahn<sup>11</sup>, utilizando como eluyen hexano-acetato de etilo (80-20), obteniéndose 52 mg de  $\gamma, \gamma$ -diethyl- $\epsilon$ -caprolactona que resultó ser un sólido blanco de p.f. 40-41°C, con un rendimiento de -- 40.6%.

En el espectro de I.R., se observaron las siguientes bandas:

(pastilla)  $\text{cm}^{-1}$  1735(C=O), 1120 (-C-O-). (Espectro IV.)

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

(CCl<sub>4</sub>) ppm, 4.02 (m, 2H; -CH<sub>2</sub>-O-), 2.44 (m, 2H; -CH<sub>2</sub>-C<sup>O</sup>-),

1.35 (m, 8H;  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{) , 0.74 (t, 6H; } \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \text{) .}$

(Espectro V.)

## 3.2.2 8-oxa-espiro [4,6]decan-9-ona.

En un matraz de una boca se colocaron 60 ml de ciclohexanol y se agregó gota a gota 1 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se conectó al matraz los aditamentos necesarios para tener un sistema de destilación fraccionada.

Se recibió el destilado en un matraz erlenmeyer enfriado en hielo. El matraz de destilación se calentó en un baño de nujol, de tal forma que la temperatura del destilado osciló entre 90-95°C. Se interrumpió la destilación cuando quedó un pequeño residuo (6 ml) y aparecieron vapores blancos de  $SO_2$ .

El destilado se saturó con NaCl; se decantó en el embudo de separación y se lavó con 15 ml de solución de  $NaHCO_3$  al 5%, eliminando así la fracción acuosa inferior, se vació la capa superior de ciclohexeno a un vaso de precipitado y se secó con sulfato de sodio anhidro. Se decantó el producto a un matraz seco de fondo redondo de 100 ml y se destiló recogiendo la fracción de p.eb. 62 °C a 583 mm Hg <sup>18</sup>.

El espectro de I.R. presentó las siguientes señales:

(película)  $cm^{-1}$  3038 (-C-H), 2938 (-CH<sub>2</sub>-), 1658 (C=C),  
1440 (-CH<sub>2</sub>). (Espectro VI.)

Se preparó siguiendo la técnica descrita por Grumitt, Liska y Greull <sup>19</sup>.

En un matraz de tres bocas de 1000 ml equipado con refrigerante, agitación mecánica, termómetro y una toma de nitrógeno, se colocó una solución de 9 ml de ácido Sulfúrico concentrado en 600 ml de agua. La solución se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno y se agregaron 141.6 g de sulfato mercúrico formándose una suspensión color amarillo de sulfato mercúrico. La mezcla se mantuvo con agitación y se calentó a 55 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se adicionaron 21 ml (0.2073 moles) de ciclohexeno recién destilado, en una sola porción. Se mantuvo la temperatura entre 55-65°C por una hora.

La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 100°C, se continuó la agitación con una leve corriente de nitrógeno y se destilaron alrededor de 72 ml de la mezcla de ciclopentan carboxaldehído y agua. El producto crudo se extrajo con tres porciones de 50 ml cada una de éter etílico. Se juntaron los extractos y secaron sobre sulfato de sodio anhidro. Se filtró la solución y se destiló el ciclopentan carboxaldehído a presión reducida obteniéndose 7.04 g (0.0718 moles) con p.cb. = 68-70°C a 83 mm Hg, con rendimiento de 33%.

El espectro de I.R. presentó las siguientes señales:

(película)  $\text{cm}^{-1}$  2960 y 2880 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1710 ( $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ ),

1460 ( $-\text{CH}_2-$ ). (Espectro VII)

Se sintetizó siguiendo la técnica descrita por Kane <sup>9</sup>.

En un matraz redondo de tres bocas de 500 ml equipado con embudo de adición, agitación magnética, tapón de vidrio y trampa de destilación con refrigerante, se introdujeron 43.5 ml de benceno seco. Posteriormente se agregaron 7.04 g (0.0718 moles) de ciclopentan carboxaldehído y 15.6 ml (0.0577 moles) de piperidina recién destilada. La solución se reflujo por quince horas separando así el agua colectada en la trampa. - El benceno y exceso de piperidina se evaporaron mediante el uso de una destilación a presión reducida, destilando posteriormente la enamín piperidin-ciclopentan-1-meteno, obteniéndose 5.02 g (0.0304 moles) con p.eb. 70-74°C a 3-5 mmHg, con rendimiento de 42.34%.

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

(película)  $\text{cm}^{-1}$  1360 ( $-\text{C}-\text{N}$ ), 1665 ( $\text{C}=\text{C}$ ). (Espectro VIII).

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

( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm, 5.5 (t, 1H;  $\text{C} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{N}$ ), 2.7 (d, 4H;  $-\text{N} : \begin{matrix} \text{CH}_2^- \\ \text{CH}_2^- \end{matrix}$ ),

2.3-2.08 (m, 4H;  $\begin{matrix} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} = \underset{\text{H}}{\text{C}} -$ ), 1.8-1.32 (m, 10H;

$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$ ). (Espectro IX).

En un matraz redondo de tres bocas de 250 ml equipado con agitación magnética, refrigerante y entrada de corriente de nitrógeno, se introdujeron 134.7 ml de etanol absoluto, 5.02 g (0.0304 moles) de la enamín piperidin ciclopentan-1-meteno y 2.1 g (0.03 moles) de metil vinil cetona recién destilada. La mezcla se calentó a reflujo por quince horas y al final de este período la mezcla de reacción se enfrió y se agregó una solución de hidróxido de sodio hasta pH=9. La mezcla de reacción se reflujo por veinte horas más, se enfrió y se adi

cionó agua; la solución se extrajo con tres porciones de 150 ml de éter etílico. Se juntaron las fases orgánicas y se se-  
caron sobre sulfato de sodio anhidro. Se evaporó a presión  
reducida separando el éter etílico y el líquido residual se  
destiló a presión reducida obteniéndose 3.75 g (0.025 moles)  
de espiro (4,5)decan-1-en-3-ona, p.eb. 60-88°C a 5 mm Hg, con  
rendimiento de 82.23%.

El espectro de I.R., presentó las siguientes señales:

(película)  $\text{cm}^{-1}$ , 3020 (H-C=C-), 1720(C=C), 1625(C=C).

(Espectro X.)

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

( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm, 6.75 (d; 1H;  $\begin{array}{l} \text{-CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{-CH=CH} \end{array}$ ),

5.83 (d, 1H;  $\begin{array}{l} \text{-CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{-CH=CH} \end{array}$ ), 2.43 (t, 2H;  $\begin{array}{l} \text{-CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{-CH=CH} \end{array}$ ),

2.0-1.6 (m, 10H;  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{=CH} \\ | \\ \text{C=O} \end{array}$ ). (Espectro XI.)

La hidrogenación se llevó a cabo en un hidrogenador a presión atmosférica (583 mm Hg), con 3.75 g (0.025 moles) de espiro(4,5)decan-1-en-3-ona en 500 ml de alcohol etílico absoluto, usando 1.77 g de Pd/C al 5% como catalizador. La mezcla de reacción se hidrogenó hasta que ya no hubo absorción de hidrógeno, aproximadamente 60 hrs., se filtró sobre celita y se evaporó el alcohol etílico, obteniéndose 1.0998 g (0.0072 moles) de espiro(4,5)decan-3-ona. El producto se purificó por medio de una destilación a presión reducida obteniéndose 0.8287 g (0.0054 moles) de espiro(4,5)decan-3-ona, con pureza de 92.69% determinada por cromatografía en fase vapor. El rendimiento fue de 28.8%.

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

(película)  $\text{cm}^{-1}$  2980  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ), 1740 ( $\text{C}=\text{O}$ ) (Espectro XII).

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

( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm, 2.3 (t, 4H;  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ -\text{CH}_2 \end{array}$ ),

1.83-1.4 (m, 12H;  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ ) (Espectro XIII).



Finalmente en un matraz erlenmeyer de 250 ml seco, se colocaron 456 mg (4 moles) de espiro(4,5)decan-3-ona (92.69% de pureza). Después se agregaron 60 ml de cloroformo y se colocó en un baño a temperatura constante (25°C).

En un matraz aforado de 100 ml seco, se pusieron 1.32 g (7.7 mmoles) de ácido m-cloroperbenzoico, después se adicionó cloroformo hasta poco antes de la marca del aforo y se colocó en el mismo baño a temperatura constante. Después de 15 minutos se completó el aforo del matraz con cloroformo estabilizado a la misma temperatura, se agitó y se volvió a colocar en el baño a temperatura constante. Una vez que se estabilizó la temperatura, se tomaron 75 ml adicionándose al matraz erlenmeyer que contenía la espiro(4,5)decan-3-ona. A la misma temperatura del baño se completó a un volumen de 150 ml con cloroformo estabilizado a 25°C, se mantuvo el matraz con agitación magnética colocándose nuevamente en el baño a temperatura constante (25°C). Después de 8 horas de reacción contadas a partir de la adición del ácido m-cloroperbenzoico, el contenido del matraz se trasvasó a un embudo de separación y se lavó la fase orgánica con dos porciones de 75 ml cada una, de solución de sulfito de sodio al 10%, con objeto de eliminar el ácido m-cloroperbenzoico que no se consumió en la reacción, se puede confirmar que todo el ácido m-cloroperbenzoico se eliminó con estos lavados, haciendo

una prueba con yoduro de potasio en medio ácido.

Posteriormente, se lavó la fase orgánica con dos porciones - de 30 ml cada una de solución de bicarbonato de sodio al 5%, y porciones de agua, hasta llegar a pH=7. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida (5 mm Hg). Se obtuvieron 300 mg de producto crudo, los cuales se purificaron por cromatografía en columna de acuerdo a Still y Kahn <sup>11</sup>, utilizando como fase móvil Hexano-Acetato de etilo (80-20), obteniéndose 0.220 g de 8-oxa-espiro(4,6)decan-9-ona, resultando ser un líquido - transparente (44.3% de rendimiento) con 92.69% de pureza.

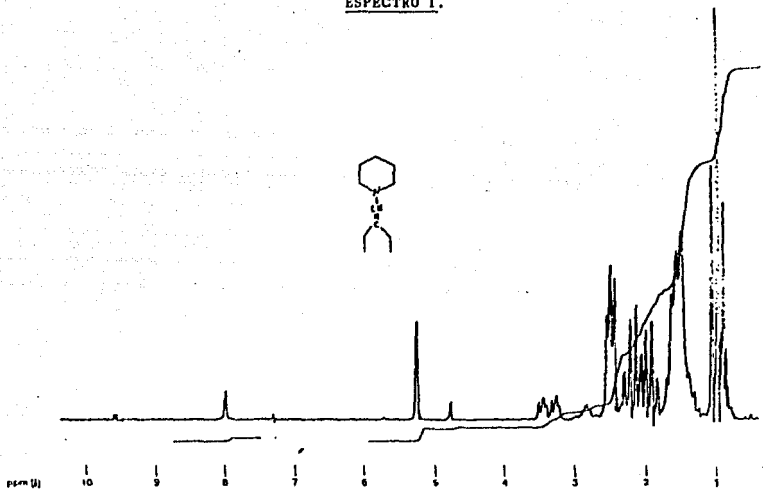
El espectro I.R., presentó las siguientes bandas:

(película)  $\text{cm}^{-1}$  2935 y 2960 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1735 (C=O), 1120 ( $-\text{C}-\text{O}-$ ).  
(Espectro XIV).

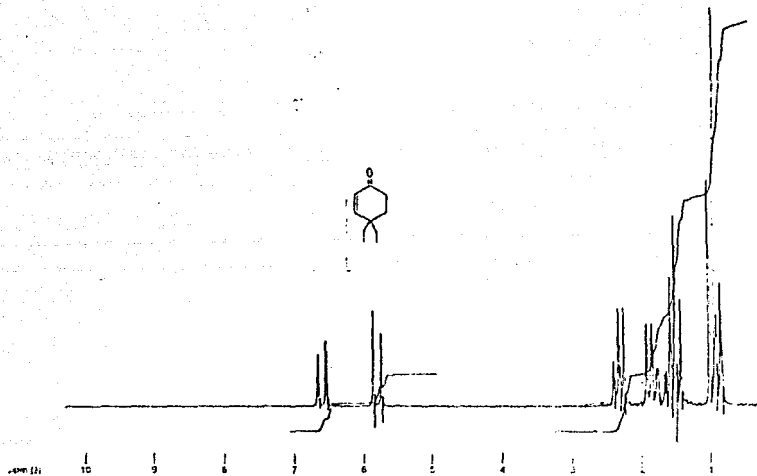
El espectro de R.M.P., presentó las siguientes señales:

( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm, 1.5 (m, 12H;  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  ),

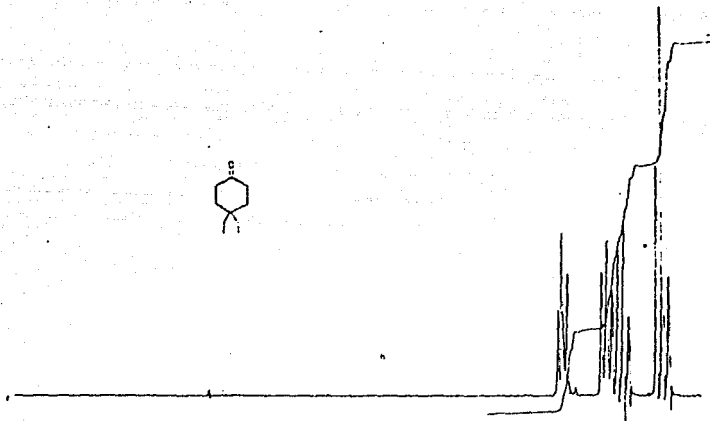
2.6 (m, 2H;  $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ), 4.2 (m, 2H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) (Espectro XV).

ESPECTRO I.

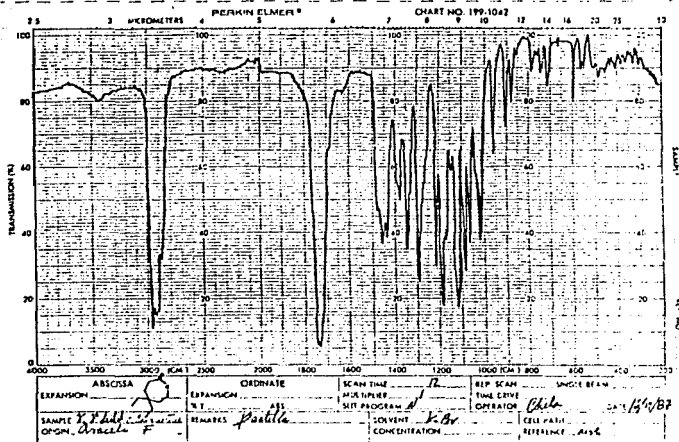
SPECTRUM AMPL.	4.5 X 10 <sup>6</sup>	SWEPTIME	5 min	NUCLEUS	<sup>1</sup> H	SAMPLE.	C16
FILTER	0-D5	MC	SWEEP WIDTH	10 ppm	ZERO REF	TMS	DA1
RF POWER	0.05 MG	END OF SWEEP	0 ppm	SAMPLE TEMP.	A °C	SOLVENT	C2G

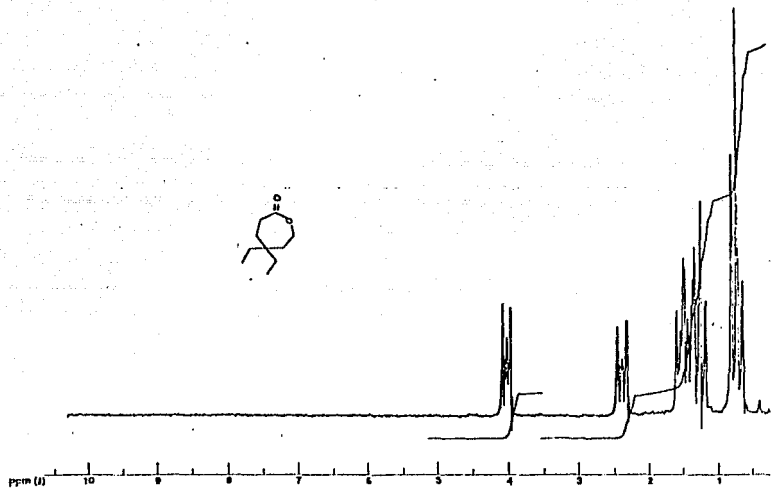
ESPECTRO II.

SPECTRUM AMPL.	3.5 $\mu$ m	SWEEP TIME	5	MOD.	NOISEUS	10	SAMPLE	ONE
FILTER	0.05 sec	SWEEP WIDTH	10	SEM.	ZERO ALF.	1448		DATE
RF POWER	0.05 mg	END OF SWEEP	0	SPN.	SAMPLE TEMP	0	10	SOLVENT

ESPECTRO III.

PPM (τ)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
SPECTRUM	AUG 13 1958		SWEEP TIME		5	min	NUCLEUS	16		
INSTR.	4	15	SEC	SWEEP WIDTH	15	ppm	ZERO REF	7		
RECORDED	4	15	min	END OF SWEEP	6	ppm	SAMPLE TEMP	0	SOLVENT CDCl <sub>3</sub>	

ESPECTRO IV.

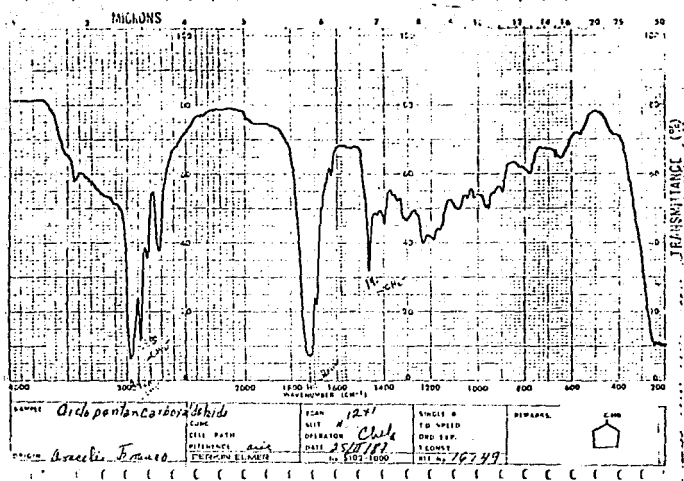
ESPECTRO V.

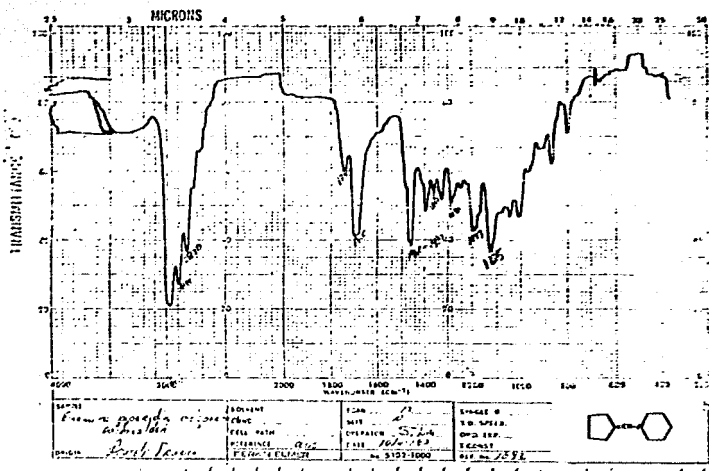
CK POS.	ppm	SPECTRUM AMPL	6.74100	SWEEP TIME	5	min	NUCLEUS	H	SAMPLE	1,2-dimethyl-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydropyridine	DATE
CK POWER	mG	FILTER	0.01	sec	SWEEP WIDTH	10	ppm	ZERO REF.	FAS		
COUPLE POS.	ppm	RF POWER	1.25	mG	END OF SWEEP	0	ppm	SAMPLE TEMP.	A	SOLVENT: CDCl <sub>3</sub>	

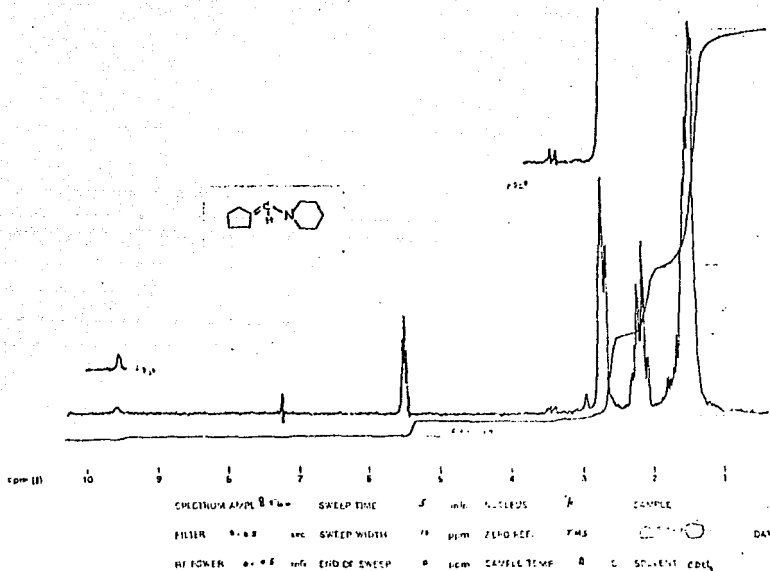
ESPECTRO VI.



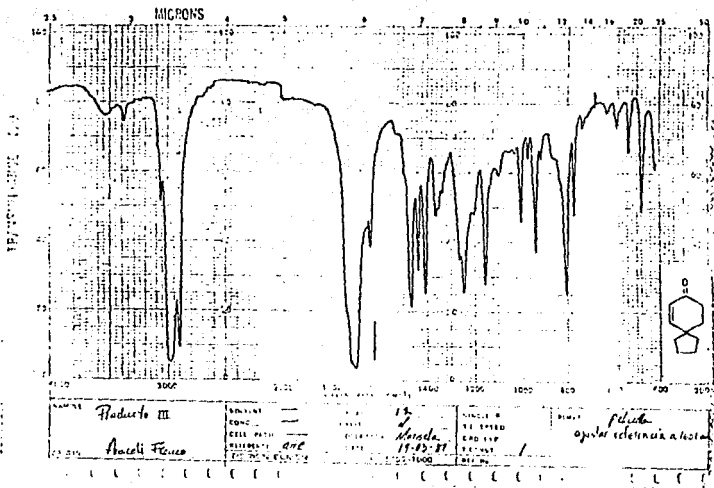
## ESPECTRO V II.

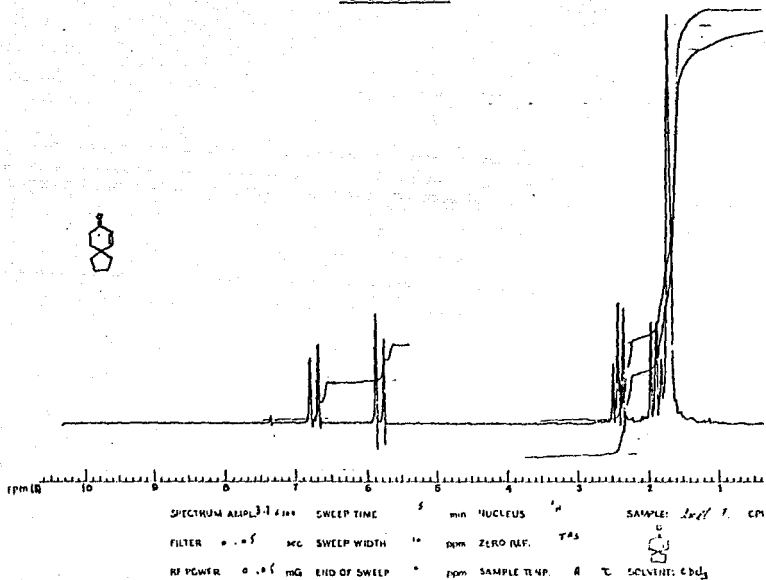


ESPECTRO VIII.

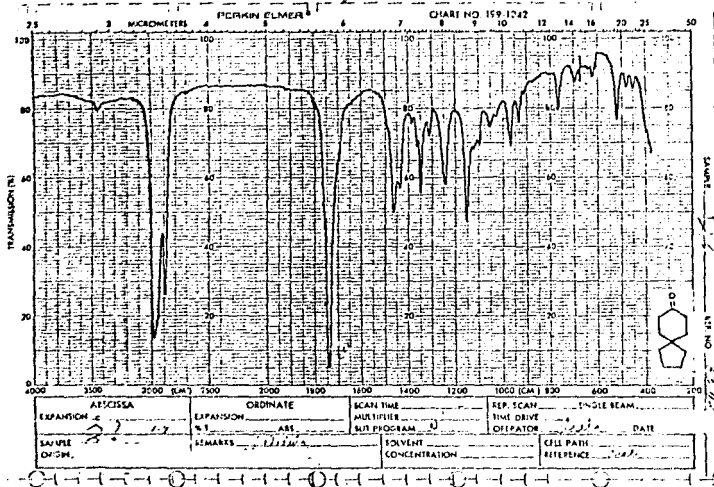
ESPECTRO IX.

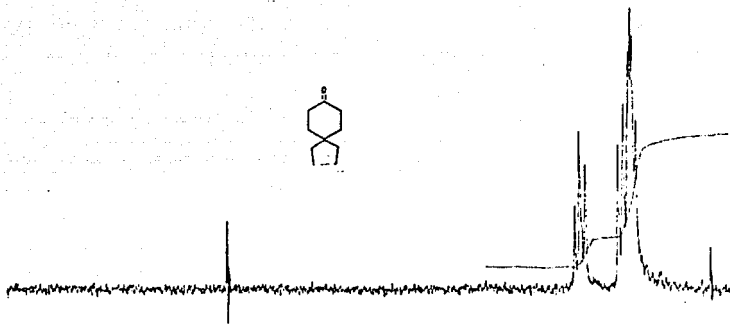
## ESPECTRO X.



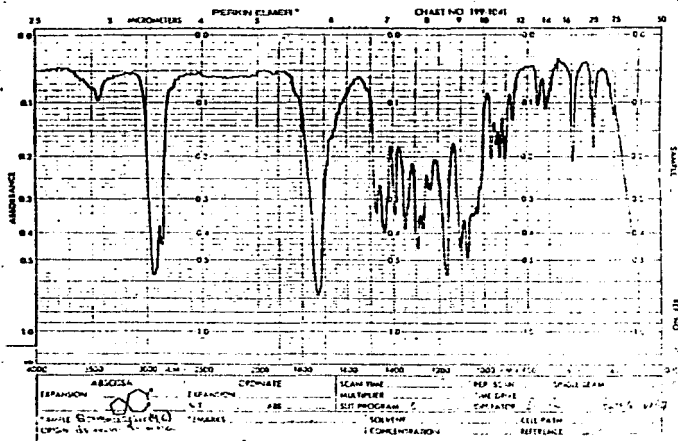
ESPECTRO XI.

## ESPECTRO XII.



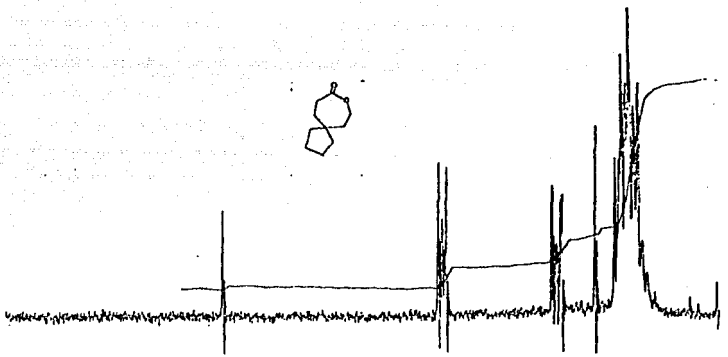
ESPECTRO XIII.

ppm (1)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
CK POS.												
CK POWER												
COUPLE POS.												
COUPLING POWER												
DEF.	SPECTRUM AMPL.	4x10 <sup>3</sup>		SWEEP TIME	5	min	NUCLEUS	<sup>1</sup> H		SAMPLE	Res. salt	OPER
	MG	FILTER	0.05	sec	SWEEP WIDTH	4	ppm	ZERO REF.	TMS			DATA
	PPM	RF POWER	0.05	MG	END OF SWEEP	0	ppm	TEMP. TEMP.	°C	SOLVENT:	Cl <sub>2</sub>	SPEI

ESPECTRO XIV.



ESPECTRO XV.



ppm (f)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
CK POS.	ppm	SPECTRUM AMPL	μV <sup>2</sup>	SWEEP TIME	s	min	NUCLEUS		SAMPLE: <i>Baule F</i>	OPE
CK POWER	mG	FILTER	0.8	sec	SWEEP WIDTH	°	ppm	ZERO REF.	TMS	DAI
COUPLE POS.	kHz	RF POWER	0.2	mG	END OF SWEEP	°	ppm	SAMPLE TEMP.	°	SPE
COUPLE IN POWER	Hz								SOLVENT: <i>cdcl<sub>3</sub></i>	

#### 4. RESULTADOS.

En este capítulo se hablará de resultados obtenidos en la síntesis y principalmente en la interpretación de los espectros de masas de las dos lactonas.

En las síntesis de las lactonas los rendimientos no están optimizados y se podrían mejorar. Sin embargo las purezas de las mismas fueron altas por lo que no se dificultó su caracterización.

##### 4.1 Interpretación del espectro de masas.

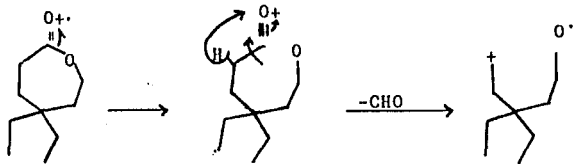
###### 4.1.1 $\delta,\gamma$ -diethyl- $\epsilon$ -caprolactona. (Espectro XVI)

La interpretación se puede desglosar en dos etapas: la primera la constituye la explicación de la formación de las señales a valores de  $m/z$  altos y la segunda se referirá a la formación de las señales a valores de  $m/z$  bajos.

###### Valores de $m/z$ Altos.

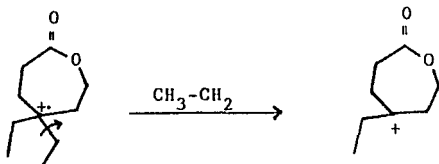
- El espectro de esta lactona tiene como característica la ausencia del Ion molecular y la presencia de un Ion a  $m/z =$

141 de mediana intensidad, ya que este ion,  $m/z$  141, no cumple con los requisitos para ser ion molecular, deberá entonces provenir de una fragmentación. La fragmentación puede corresponder a una pérdida de 29 UMA a partir del ion molecular, que dada su estabilidad sólo puede provenir de la pérdida de CHO.



$m/z = 141$

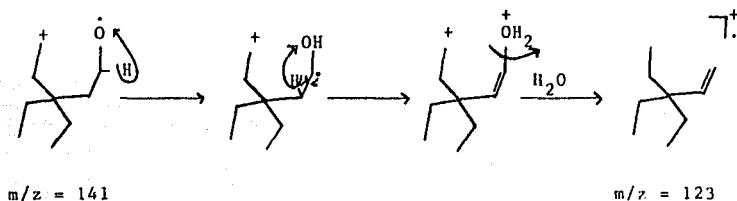
Otra posibilidad para explicar M-29 la constituye la posible pérdida de  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , lo que involucraría una ionización en el  $\text{C}_4$ . Dado que existen dos etilos en dicha posición ésta pérdida se ve doblemente favorecida.



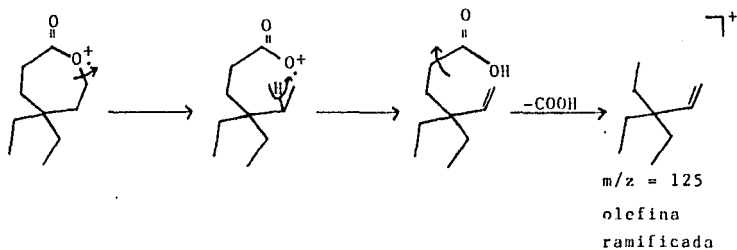
$m/z = 141$

Aunque esta pérdida es poco probable ya que no se encuentran fragmentos oxigenados importantes en el resto del espectro.

- La presencia de un ion a  $m/z=123$ , se origina de la pérdida de 18 UMA a partir del ion  $m/z=141$ ; el posible mecanismo es el siguiente:

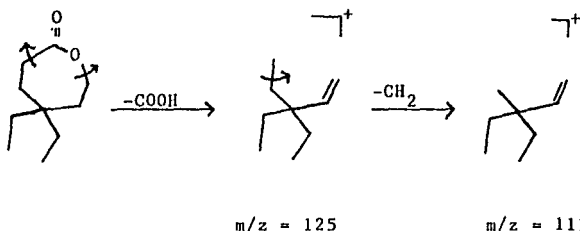


- Se observa una señal correspondiente a la pérdida de  $\text{COOH}$  a partir del ion molecular dándonos un ion a  $m/z=125$ , esto involucra la apertura del anillo de la caprolactona con la transposición de un hidrógeno hacia la lactona. El mecanismo que se propone es el siguiente:

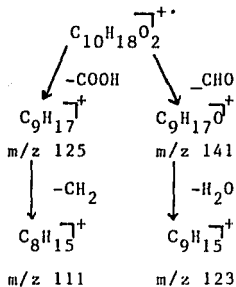


Lo que nos dá como ion resultante una olefina ramificada.

- La pérdida de 59 UMA a partir del ion molecular, obteniendo un ion a  $m/z=111$ , se puede suponer debido a las pérdidas respectivas de  $\text{COOH}$  y  $\text{CH}_2$ . El mecanismo propuesto es el siguiente:



De lo anterior se puede proponer el siguiente patrón de fragmentación con respecto a las señales a valores de  $m/z$  altos en el espectro, justificándolas así:

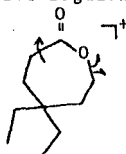


Valores de m/z Bajos.

- Estas señales del espectro concuerdan con el patrón de fragmentación que sigue una olefina <sup>20</sup>, originada a partir del ion molecular, como m/z=125.

m/z (UMA)	Fragmento
41/39	CH=CH-CH <sub>3</sub> CH=C=CH <sub>2</sub>
55/53	.... + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
69/67	.... + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
83/81	.... + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
97/95	.... + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>

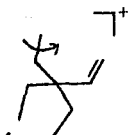
Siendo planteado el mecanismo siguiente:



m/z 168

↓  
-COOH

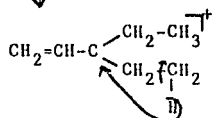




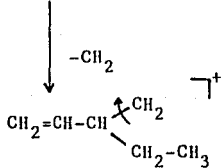
m/z 125



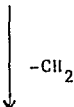
m/z 111

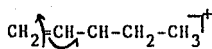


m/z 97

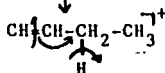


m/z 83

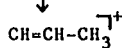




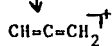
m/z 69



m/z 55



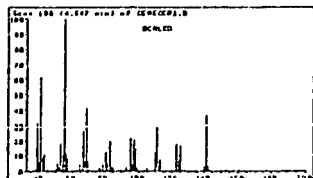
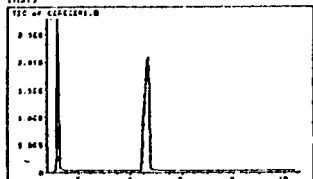
m/z 41



m/z 39



## ESPECTRO XVI.

MESSAGE  
(MSI)Y: Scan 7 11.218 min of CERE  
X: Scan 105 (4.647 min) of CEScan 105 (4.647 min) of CERE.CER.D  
LACTONA DIETIL

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.95	1	55.95	11	81.95	5	112.00	12
39.95	31	56.95	8	82.95	28	111.00	25
39.95	6	62.95	1	83.95	3	112.00	7
40.95	61	64.95	4	84.95	2	113.00	7
41.95	9	65.95	2	92.95	2	123.00	17
42.95	11	66.95	27	94.95	1	124.00	7
44.95	1	67.95	6	94.95	22	125.00	10
48.95	1	68.95	40	95.95	4	126.00	1
50.95	5	69.95	6	97.95	21	140.00	3
51.95	3	70.95	1	98.95	14	141.00	34
52.95	18	76.95	2	99.95	2	142.00	3
53.95	10	78.95	4	105.00	2	143.00	1
54.95	100	80.95	12	105.00	1		

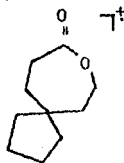
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## 4.1.2 8-oxa-espiro-(4,6)decan-9-ona. (Espectro XVII)

Al igual que la anterior lactona, la interpretación se desglosará en dos etapas: La primera la constituye la explicación a valores de  $m/z$  altos y la segunda se referirá a la formación de las señales a valores de  $m/z$  bajos.

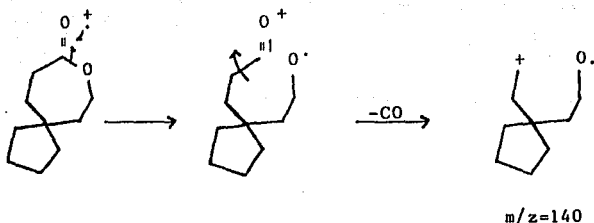
Valores de  $m/z$  Altos.

- Como se puede observar en artículos <sup>21</sup> sobre espectroscopía de masas de  $\gamma$ -lactonas, el ion molecular no se presenta o es de muy baja abundancia; con esta lactona ocurre que el ion molecular es de muy baja abundancia.

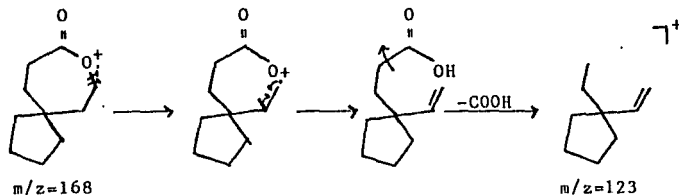


$m/z$  168

- La presencia de un ion M-28 ( $m/z=140$ ) puede deberse a la posible pérdida de CO.

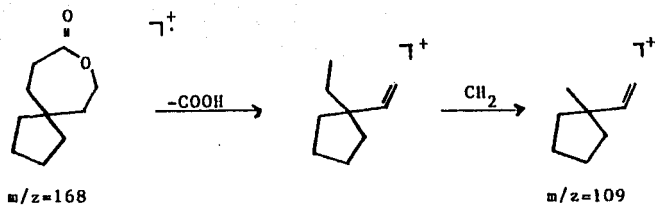


- La presencia de un ion a  $m/z=123$  obedece a la pérdida de  $\text{COOH}$  a partir del ion molecular; y al igual que en la anterior lactona, deberá existir una apertura del anillo de la caprolactona con la transposición de un hidrógeno hacia la lactona. El mecanismo que se propone es el siguiente:

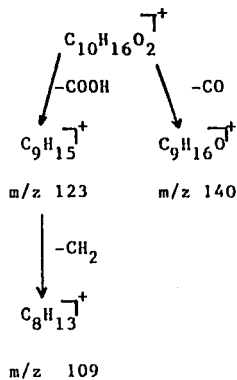


lo que da como ion resultante una olefina.

- La presencia de un ion  $m/z=109$  es debido a la posible pérdida consecutiva del  $\text{COOH}$  y un  $\text{CH}_2$  a partir del ion molecular, el posible mecanismo es el siguiente:



De lo anterior se puede proponer el siguiente patrón de fragmentación con respecto a las señales a valores de  $m/z$  altos:

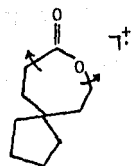


Valores de m/z Bajos.

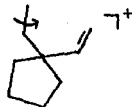
- Estas señales en el espectro concuerdan, al igual que en la anterior lactona, con el patrón de fragmentación que sigue una olefina <sup>20</sup>, proveniente del ion m/z 123.

m/z (UMA)	Fragmento
41/40/39	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^{\gamma+}$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^{\gamma+}$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}^{\gamma+}$
42 pico base	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}^{\gamma+}$
55/53	$\dots+\text{CH}_2^{\gamma+}$
67	$\dots+\text{CH}_2^{\gamma+}$
81	$\dots+\text{CH}_2^{\gamma+}$
95	$\dots+\text{CH}_2^{\gamma+}$

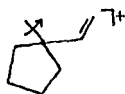
Siendo el posible mecanismo el siguiente:



$m/z=168$



$m/z=123$

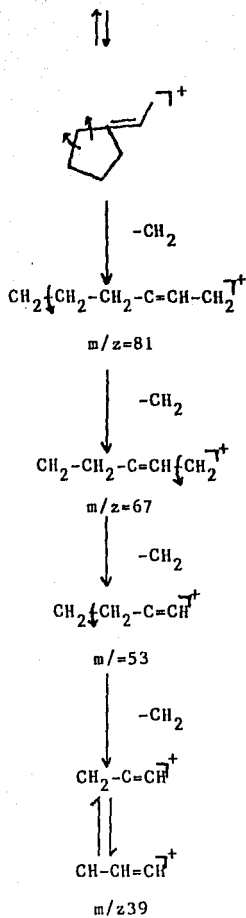


$m/z=109$

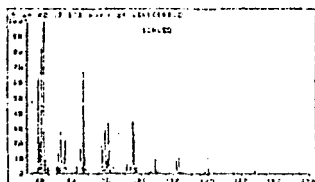
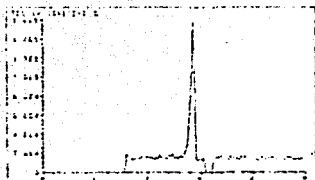


$m/z=95$





## ESPECTRO-XVII



Star 42 11.872 min of CEFALAND D  
SPIRO-LINUM ANALISI

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
36.39	1	55.55	4	79.35	9	106.05	1
38.55	1	56.49	2	82.55	33	106.55	1
37.55	3	60.39	1	81.95	7	107.95	1
38.95	62	61.95	1	82.95	6	108.95	9
39.95	29	62.95	5	82.95	1	129.95	2
48.95	62	83.95	1	84.95	1	110.95	2
47.95	120	84.95	15	88.95	7	111.95	1
42.95	9	85.95	8	91.95	1	122.95	8
47.95	4	86.95	65	92.95	4	123.95	12
44.95	4	87.95	11	93.95	7	124.95	1
49.95	4	88.95	3	94.95	34	125.95	1
50.95	12	89.95	1	96.95	27	126.95	2
51.95	7	90.95	1	98.95	4	128.95	2
52.95	26	95.95	19	97.95	1	129.95	3
52.95	12	97.95	3	104.95	1	142.95	1
54.95	22	98.95	28	105.95	1	157.95	2



## 5. CONCLUSIONES.

El análisis efectuado sobre la Espectroscopía de masas - de las lactonas, tema de nuestro estudio, sugiere un comportamiento semejante a los encontrados en la literatura para - compuestos similares.

Se sugiere la utilización de técnicas avanzadas para la interpretación de espectros de masas (marcado isotópico, alta resolución, etc.) que pudieran asegurar los mecanismos - de fragmentación propuestos en este trabajo.

Siendo estas lactonas compuestos que aun no se encuentran descritos en la literatura y que tiene interés práctico, se sugiere buscar y probar rutas alternas de síntesis.

6. BIBLIOGRAFIA.

1. Stephen, R.S. Introductory Mass Spectrometry. Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1974.
2. Frigerio, A. Essential Aspects of Mass Spectrometry. - Spectrum Publications, Inc. New York, 1974.
3. John Roboz. Introduction to Mass Spectrometry. Edit. -- John Wiley and Sons, Inc. New York, 1968.
4. Honkanen, E., Moisio, T. and Karvonen, P. Acta Chemica Scandinavica 19 N<sup>o</sup> 2. p.p. 370-74. (1965).
5. Kienzle F. Synthetic communications 6 (7), 465-68 (1976).
6. Shohei, T., et al. Japan 7 034, 156, 02 Nov. 1970. Appl. 08 Jul. 1966, 3pp.
7. Sanchez, S.M.P.E. Síntesis y Cinética de Oxidación de - Baeyer Villiger. México, 1982.
8. Cedillo, O.M.E. Caracterización de las Lactonas productos de la oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanonas 4-alquil sustituidas. México, 1984.
9. Kane, V. V., Synthetic Communications. 6, (3), 237-242 -- (1976).
10. Pine, H.S. et al. Química Orgánica. 2a. edición. Mc -- Graw-Hill. México, 1982. pp. 562-63.
11. Still, W.C., Kahn, M. and Mitra, A., J. Org. Chem., 43, 2923 (1978).
12. Hassall, C.H. Organic Reactions. 9, 73-106 (1957).
13. Ahmad, M.S., Siddigi, A.H. and Shafiullah. Indian Journal of Chemistry. Vol. 8., pp. 786-89 (1970).
14. Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexicanos. -- 4a. edición. pp. 94-95 (1974).
15. Flascha, A., Barnard, Jr. A.J. y Sturrock, P.E. Química Analítica Cuantitativa. Vol. II. pp. 202. México, 1973.

16. Orozco, F.D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Porrúa, S.A. 16a. edición. México, 1985.
17. Vogel, A. Textbook of Practical Organic. Including Qualitative Organic Analysis. third edition pp. 167 y 172. Longman. London, 1972.
18. Vogel, A. Textbook of Practical Organic Chemistry. third edition. Longman. pp. 243 London, 1972.
19. Grumitt, O., Liska, J. and Greull, G. Organic Syntheses Collective. Vol. V. pp. 320-23. Editorial Wiley (1972).
20. Beynon, J.H. Mass Spectrometry. Elsevier Publishing Company. pp. 338-40.
21. Honkanen, E., Moisis, T. and Karvonen, P. Acta Chemica Scandinavica, 19, pp. 370-74 (1965).