



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Identificación de Aldehidos Aromáticos Mediante
Formación de Diariliden-Ciclanonas

324

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
QUIMICO
PRESENTA
FERNANDO MUÑOZ MONTIEL



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

AS TESI
DE _____
FECHA 1978
PROC _____
E _____

314

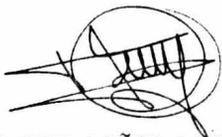


QUIMICO

FRESIDENTE: Dr. FRANCISCO SANCHEZ VIESCA.
JURADO ASIGNADO VOCAL: Dra. MARTHA ALEORES VELASCO.
ORIGINALMENTE SECRETARIO: Dra. CARMEN RIVERA DE REYES.
SEGUN EL TEMA 1er. SUPLENTE: Dra. YOLANDA CABALLERO DE BARRIOS.
2o. SUPLENTE: Quím. MARIA REINA GOMEZ G.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DE LA FACULTAD DE QUINICA, U.N.A.M.

SUSTENTANTE


FERNANDO MUÑOZ MONTIEL

ASESOR DEL TEMA


Dr. FRANCISCO SANCHEZ VIESCA

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION.
- II.- ANTECEDENTES.
- III.- DISCUSION TEORICA.
- IV.- ESPECTROSCOPIA.
- V.- ESPECTROGRAMAS.
- VI.- PARTE EXPERIMENTAL.
- VII.- CONCLUSIONES.
- VIII.- BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N .

A pesar de los diversos métodos existentes para la identificación de aldehidos aromáticos mediante la obtención de derivados cristalinos (1), es conveniente el desarrollo de nuevos métodos de identificación debido al problema de encontrar en la tabla de un grupo de derivados, dos o más con puntos de fusión iguales o similares, de tal manera que es necesario, en ocasiones, preparar otro derivado diferente.

Una dificultad más, entre otras, que se presenta al preparar algún derivado de un aldehido aromático para su identificación, es la cantidad requerida de éste, si se considera que muchas veces se dispone de una muestra pequeña.

El presente trabajo consiste en el desarrollo de un método para identificar aldehidos aromáticos, basado en la preparación, según se requiera, de una o dos diferentes diariliden-ciclanonas al hacer reaccionar, en medio ácido, ya sea ciclopentanona o ciclohexanona con el aldehido a identificar.

El método, que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o en caliente, es interesante por utilizar reactivos de común disponibilidad en un laboratorio, como son ciclopentanona, ciclohexanona y ácido clorhídrico concentrado, y por las pequeñas cantidades requeridas de éstos, además de la selectividad que presenta ya que sólo se obtienen derivados cristalinos con los aldehidos aromáticos.

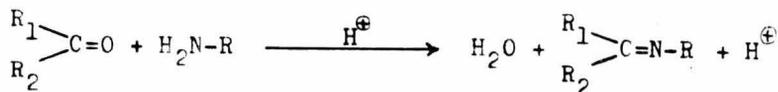
A N T E C E D E N T E S .

En la identificación sistemática de un compuesto orgánico, uno de los pasos determinantes puede ser la preparación de algún derivado cristalino del compuesto a identificar, para determinarle su punto de fusión y compararlo con los descritos en una tabla del mismo tipo de derivados.

Los derivados de aldehidos y cetonas, tanto alifáticos como aromáticos, que se preparan preferentemente a otros (2) son: oximas, fenilhidrazonas, semicarbazonas, p-nitrofenilhidrazonas, 2,4-dinitrofenilhidrazonas y dimetonas. En el caso de los aldehidos aromáticos, que son los que interesan en este trabajo, los derivados que pueden resultar más útiles son las oximas, fenilhidrazonas y semicarbazonas, debido a que se han efectuado con la mayoría de estos aldehidos (3).

De los diversos derivados que se citan en la referencia (2), los de más fácil preparación (debido a que se emplea tanto reactivos como equipo comunes en el laboratorio) son aquellos que resultan de la condensación, en medio ácido, de un aldehido con algún compuesto que contiene un grupo $-NH_2$ en su estructura, como la hidroxilamina, la semicarbacida, la fenilhidracina y la 2,4-dinitrofenilhidracina. Estas, al reaccionar con el grupo carbonilo del aldehido, producen derivados que se llaman oximas, semicarbazonas, fenilhidrazonas

y 2,4-dinitrofenilhidrazonas, respectivamente.

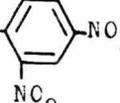


Cuando:

R: OH = oxima.

R: NH-CO-NH₂ = semicarbazona.

R: NH- = fenilhidrazona.

R: NH- = 2,4-dinitrofenilhidrazona.

La reacción de un aldehído aromático con un aldehído o con una cetona alifáticos, empleando un hidróxido o un alcóhido como catalizadores, se conoce como reacción de Claisen-Schmidt (4) y pertenece al grupo de condensaciones aldólicas. Una variante muy poco usada de esta reacción es efectuarla en medio ácido.

En 1934 Sandahl y Hansen (5) publicaron un trabajo en el cual describen la condensación de una mol de ciclopentanona con dos de un aldehído fenólico. Estos autores emplearon como aldehído, vainillina, 5-nitrovainillina, 5-bromovainillina, 3,4-dihidroxibenzaldehído y 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; de esta condensación resultan diariliden-ciclopentanonas. Realizan las condensaciones por dos métodos: en uno de ellos después de homogenizar en baño maría los compuestos a reac-

cionar, se agrega ácido clorhídrico concentrado y se deja reposar durante una noche; en el otro, se utiliza como disolvente ácido acético glacial, se calienta a baño maría y se hace pasar una corriente de ácido clorhídrico gaseoso y seco durante cuatro horas, al cabo de las cuales la mezcla toma color oscuro y un sólido cristalino oscuro se deposita algunas horas después. Las cantidades de reactivos aquí usadas, son relativamente grandes, ya que se trata de métodos preparativos.

Los mismos compuestos descritos por Sandahl y Hansen y otros del mismo tipo, han sido preparados por otros autores (6, 7, 8), pero empleando hidróxido de sodio o de potasio, o etóxido de sodio, como catalizador.

En 1966 se inició una serie de trabajos realizados por Sánchez-Viesca, en la cual se sintetizaron y analizaron espectroscópicamente nuevos derivados del asaraldehído (9). En el segundo trabajo de esa serie (10), se efectuó, entre otras reacciones, la condensación del asaraldehído con ciclo^opentano y con ciclohexanona para dar diasariliden-ciclanonas; para sintetizar éstas se disuelve a 120° el asaraldehído en cualquiera de las dos cetonas antes mencionadas, y una vez homogénea la mezcla, se agregan dos gotas de ácido clorhídrico concentrado, observándose un cambio a color oscuro. Se deja enfriar a temperatura ambiente para que la mezcla de reacción cristalice. Se digiere con metanol, se filtra y recristaliza: de acetato de etilo el derivado de ciclohexanona, y de una mezcla de cloroformo-acetato de etilo el de ciclopen-

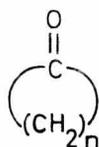
tanona.

El haber obtenido mediante un método sencillo derivados altamente cristalinos y poco solubles, indujo a emplear este tipo de condensaciones como método para identificar aldehidos aromáticos. El presente trabajo es la realización experimental de dicho proyecto.

D I S C U S I O N T E O R I C A .

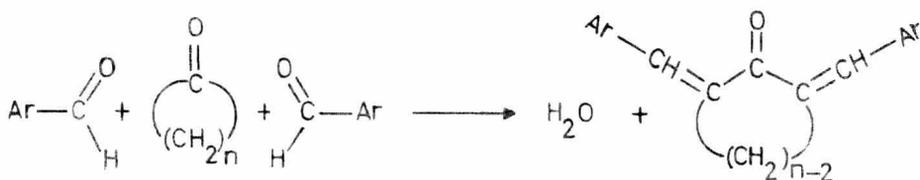
La reacción de Claisen-Schmidt es un tipo de condensación en la que se usa un aldehído aromático, o un aldehído alifático sin hidrógenos en el carbono alfa, y cualquier cetona o aldehído que contenga uno o dos grupos metileno en posición α al grupo carbonilo. La reacción, que generalmente se ha llevado a cabo en medio básico, puede realizarse también en medio ácido (5, 10, 11).

Si en la reacción anterior se utiliza una cetona cíclica con dos metilenos en α y α' , se tienen dos posiciones activas que pueden reaccionar con dos moléculas del aldehído aromático para dar la diariliden-ciclanona correspondiente, la cual casi siempre es cristalina. La cetona utilizada para obtener estos derivados puede ser del tipo:

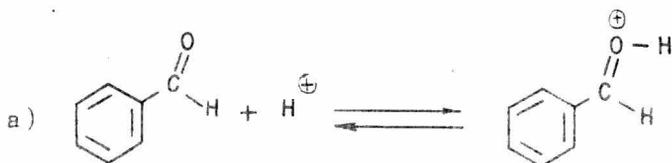


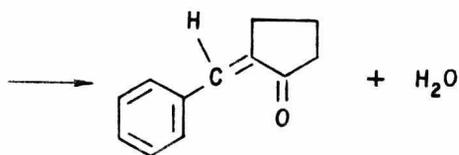
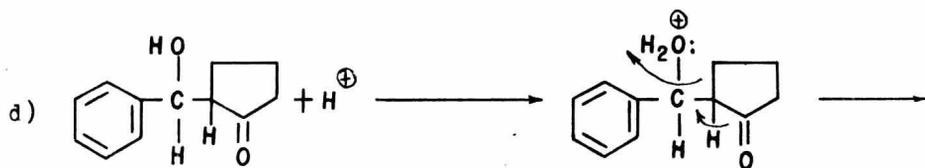
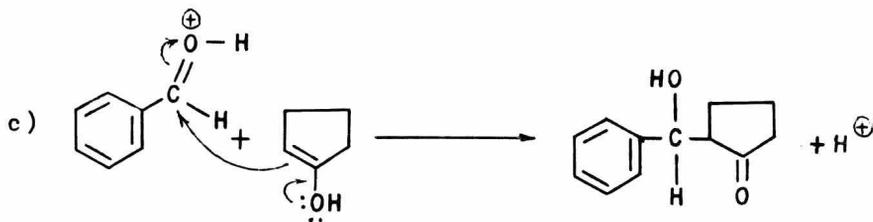
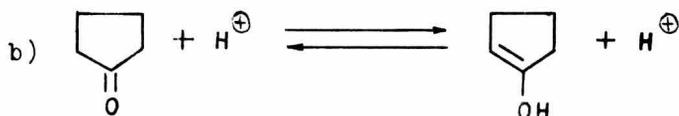
siendo $n = 4, 5, \dots, 9$. (11, 12).

La reacción se puede esquematizar de la siguiente manera:

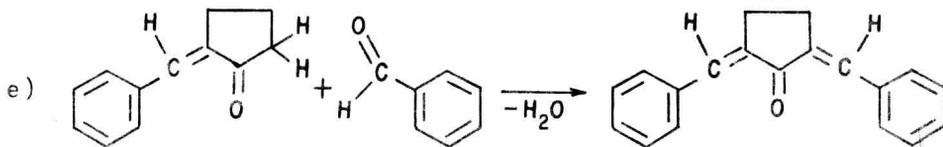


En el presente trabajo, las cetonas utilizadas fueron la ciclopentanona y la ciclohexanona, las cuales se condensaron con aldehidos aromáticos (a temperatura ambiente o en caliente) utilizando ácido clorhídrico concentrado como catalizador. Si se toma como ejemplo ilustrativo la condensación de la ciclopentanona con el benzaldehido, el mecanismo de reacción es el siguiente: ocurre la protonación del carbonilo aldehídico (paso a), así como la enolización de la ciclopentanona, indicada en (b). El benzaldehido protonado es atacado por el par electrónico que se origina en el carbón alfa de la ciclopentanona, al pasar ésta de la forma enólica a la cetónica (c). El equilibrio ceto-enólico es favorecido por el medio ácido (13) y aún más en este caso en que la estructura es rígida (14). El oxhidrilo generado se protona y se pierde en forma de agua, formándose la doble ligadura que conjuga al carbonilo cetónico con el anillo aromático (d). Los pasos anteriores también se llevan a cabo en la posición α' de la benciliden-ciclopentanona, para originarse de esta manera el derivado disustituido (e), más estable debido a la conjugación del carbonilo con cualquiera de los grupos bencilidénicos.



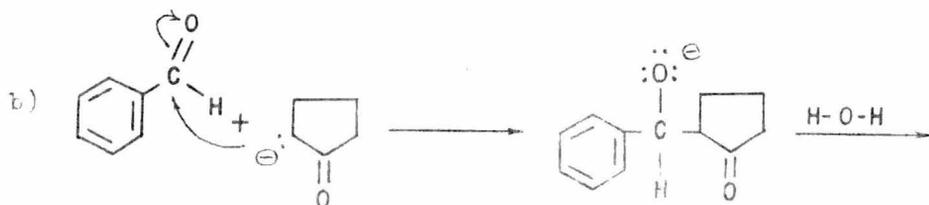
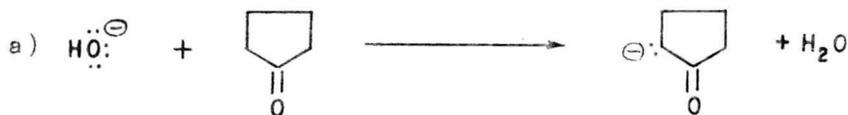


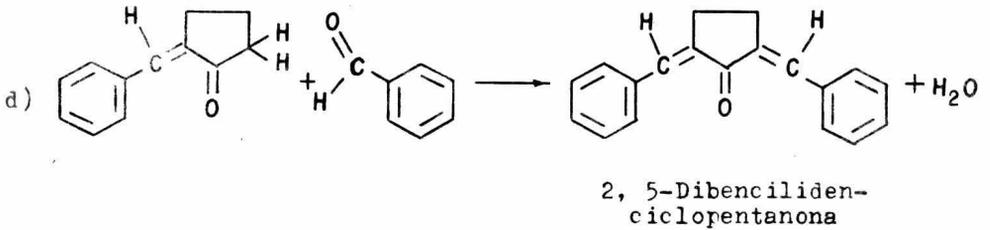
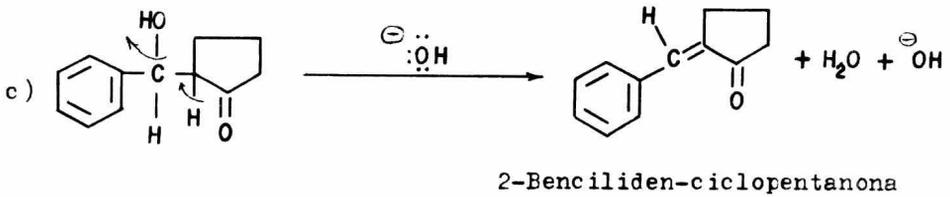
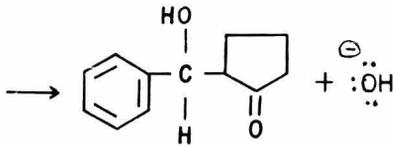
2-Benziliden-ciclopentanona



2,5-Dibenziliden-ciclopentanona

La condensación de Claisen-Schmidt, como se ha indicado antes, ha sido llevada a cabo generalmente en medio básico. En este caso, la base sustrae un protón del carbono α de la ciclopentanona, produciendo un carbanión, indicado en (a), el cual reacciona con el carbonilo aldehídico formándose un alcóxido (b); éste toma un protón de una molécula de agua, originándose así un oxhidrilo. A continuación la base sustrae el otro hidrógeno alfa y el carbanión generado desplaza al grupo oxhidrilo, llevándose a cabo la conjugación del grupo carbonilo con el anillo aromático, con lo cual el producto resultante (benciliden-ciclopentanona) adquiere estabilidad (c). Como los hidrógenos del carbono α' también son ácidos, éstos pueden ser sacados por la base para originar carbaniones que reaccionan con otra molécula de benzaldehído, dando así la dibenciliden-ciclopentanona, derivado más estable aún, debido a su mayor conjugación (d).





En los casos anteriores, la catálisis ácida es efectiva por hacer al grupo aldehído más reactivo y la catálisis básica, por aumentar la fuerza del nucleófilo.

La reactividad de una ciclanona sustituida en alfa es diferente a la de su homóloga no sustituida. Por ejemplo,

la condensación del asaraldehido con la 2-metil-ciclohexanona sólo se ha logrado realizarla en medio alcalino y no en medio ácido (15), a pesar de que en éste último se ha condensado el mismo aldehido con ciclopentanona, ciclohexanona y cicloheptanona, obteniéndose las diasariliden-cetonas correspondientes (10, 11). Teóricamente la posición α' de la ciclona alfa-substituida puede reaccionar con el aldehido en medio ácido, ya que no hay impedimento para la enolización; sin embargo, en la práctica, esto no sucede así.

En este trabajo se utilizaron aldehidos aromáticos con uno, dos o tres substituyentes, tales como p-clorobenzaldehido, m-nitrobenzaldehido, o-tolualdehido, p-dimetilaminobenzaldehido, asaraldehido y 3,4,5-trimetoxibenzaldehido, entre otros.

Se obtuvieron resultados positivos (obtención de un derivado cristalino) con 21 aldehidos. El producto de condensación de cualquiera de estos aldehidos con ciclopentanona o ciclohexanona es un sólido cristalino, con excepción de cuatro casos empleando la última cetona. Los derivados cristalizan generalmente en forma de agujas, algunas veces en hojuelas y en casos aislados forman cristales rectangulares o cristales no definidos. El color de la mayoría de estos productos es amarillo (amarillo canario, amarillo brillante o amarillo intenso), característico de compuestos muy conjugados. Los derivados de p-dimetilaminobenzaldehido, de p-nitrobenzaldehido y la diasariliden-ciclopentanona varían entre

el anaranjado y el rojo. Los puntos de fusión de las diarsariliden-ciclopentanonas se encuentran esparcidos, más o menos uniformemente, de 142° a 254° , al igual que los de las diarsariliden-ciclohexanonas, de 116° a 223° .

En una comunicación anterior (16), se describió la reacción de aldehidos aromáticos y éteres fenólicos, usando ácido sulfúrico o ácido fosfórico como catalizador. Se propuso el 1,2,4-trimetoxibenceno (éter fenólico) como excelente reactivo para identificar aldehidos aromáticos, debido tanto a la brevedad del tiempo de reacción, como a las cantidades pequeñas de los reactivos que intervienen y a lo sencillo de la técnica. Una dificultad para el empleo de este método es la disponibilidad del TMB-124 (término propuesto para el 1,2,4-trimetoxibenceno), que es raro en un laboratorio; el TMB-124 se sintetizó a partir de 1,2,4-triacetoxibenceno (16), que a su vez se obtuvo de p-benzoquinona (17).

El presente método para identificar aldehidos aromáticos tiene la ventaja de que los reactivos con los que se hacen reaccionar los aldehidos son comunes en un laboratorio y los puntos de fusión de los derivados están repartidos en un intervalo más amplio que en el caso de los derivados obtenidos con TMB-124. Además, existe la ventaja de que se pueden preparar, con la misma técnica, dos derivados diferentes para un sólo aldehido, reafirmando de esta manera la identificación del mismo. Por lo demás, este método también tiene las otras ventajas del anteriormente mencionado y por lo tanto,

se recomienda en la identificación de aldehidos aromáticos.

Los aldehidos aromáticos que no dieron derivados cristalin^{os} al hacerlos reaccionar con la ciclopentanona o con la ciclohexanona mediante catálisis ácida fueron el 2-acetoxi-1-naftaldehido y el 5-cloro-salicilaldehido; el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido (vainillina) aunque origina cristales, éstos son mezcla de reacción. Esto se debe a que las moléculas de vainillina se condensan entre sí, al reaccionar la posición orto al grupo fenólico con el grupo aldehídico de otra molécula de vainillina. En un trabajo anterior realizado en este laboratorio (16), al hacer reaccionar en medio ácido 1,2,4-trimetoxibenceno con salicilaldehido (aldehido fenólico) también se obtuvo mezcla de reacción, debido a que las moléculas de salicilaldehido pueden reaccionar entre sí, reaccionando la posición para al grupo fenólico con un formilo. Debido a lo anterior se excluyeron de ensayar, en ambos trabajos, los aldehidos fenólicos; éstos, por otra parte, en una identificación sistemática quedarían clasificados como fenoles al hacer la pruebas de solubilidad.

Se ensayaron también dos aldehidos alifáticos (propionaldehido e isobutiraldehido) y un aldehido heterocíclico (furfural). En caliente, el furfural reacciona violentamente en medio ácido con ciclopentanona y con ciclohexanona dando un semisólido de color oscuro brillante; el propionaldehido y el isobutiraldehido sólo dan aceites viscosos al reaccionar, en caliente o a temperatura ambiente, con las cetonas anteriores.

TABLA I.

Puntos de fusión de diariliden-ciclanonas, con los aldehidos ordenados según su punto de ebullición o de fusión.

Aldehido aromático	P.eb. del aldehido	Deriv. con ciclopentanona	Deriv. con ciclohexanona
Benzaldehido	179°	194.5-195°	116.5-117.5°
p-Tolualdehido	204°	246.5-247°	170.5-171.5°
o-Clorobenzaldehido	213°	158-159°	
m-Metoxibenzaldehido	230°	145-146°	
p-Metoxibenzaldehido	248°	217-218.5°	161-162.5°
	I.f. del aldehido		
Fiferonal	37°	257-258°	192-193°
o-Metoxibenzaldehido	38°	160.5-161.5°	
2,3,4-Trimetoxibenzaldehido	41°	157.5-158°	172.5-173°
3,5-Dimetoxibenzaldehido	44°	158.5-159.5°	132.5-133.5°
o-Nitrobenzaldehido	44°	179-180°	152.5-154°
3,4-Dimetoxibenzaldehido	45°	198-199°	148-149°
p-Clorobenzaldehido	47°	229-230°	147-148.5°
2,5-Dimetoxibenzaldehido	53°	183.5-184.5°	142.5-143°
2,3-Dimetoxibenzaldehido	54°	142-143°	
m-Nitrobenzaldehido	58°	225.5-227°	195-196°
2,4-Dimetoxibenzaldehido	69°	184-186°	174-175°
3,4,5-Trimetoxibenzaldehido	72°	208-209°	210-211°
p-Dimetilaminobenzaldehido	74°	305°-	223.5-224.5°
p-Nitrobenzaldehido	106°	254-257.5° *	207-208°
2,4,5-Trimetoxibenzaldehido	114°	240-242°	167-169°
3-Er-4-OH-5-MeO-benzaldehido	161°	270-274° **	222-223°

* recristalizados de dioxano-etanol; ** digerido con CHCl_3 -MeOH

TABLE II.

Puntos de fusión, dados en orden creciente,
de diariliden-ciclopentanones.

Aldehido	Derivado
2,3-Dimetoxibenzaldehido	142-143 ^o
m-Metoxibenzaldehido	145-146 ^o
2,3,4-Trimetoxibenzaldehido	157.5-158 ^o
o-Clorobenzaldehido	158-159 ^o
3,5-Dimetoxibenzaldehido	158.5-159.5 ^o
o-Metoxibenzaldehido	160.5-161.5 ^o
o-Nitrobenzaldehido	179-180 ^o
2,5-Dimetoxibenzaldehido	183.5-184.5 ^o
2,4-Dimetoxibenzaldehido	184-186 ^o
Benzaldehido	194.5-195 ^o
3,4-Dimetoxibenzaldehido	198-199 ^o
3,4,5-Trimetoxibenzaldehido	208-209 ^o
p-Metoxibenzaldehido	217-218.5 ^o
m-Nitrobenzaldehido	225.5-227 ^o
p-Clorobenzaldehido	229-230 ^o
2,4,5-Trimetoxibenzaldehido	240-242 ^o
p-Tolualdehido	246.5-247 ^o
p-Nitrobenzaldehido	254-257.5 ^o *
Piperonal	257-258 ^o *
3-Er-4-OH-5-MeO-benzaldehido	270-274 ^o **

* recristalizados de dioxano-etanol.

** digerido con CHCl_3 -MeOH.

TABLA III.

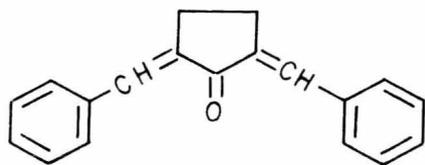
Puntos de fusión, dados en orden creciente,
de diariliden-ciclohexanonas.

Aldehído	Derivado
Benzaldehído	116.5-117.5 ^o
3,5-Dimetoxibenzaldehído	132.5-133.5 ^o
2,5-Dimetoxibenzaldehído	142.5-143 ^o
p-Clorobenzaldehído	147-148.5 ^o
3,4-Dimetoxibenzaldehído	148-149 ^o
o-Nitrobenzaldehído	152.5-154 ^o
p-Metoxibenzaldehído	161-162.5 ^o
2,4,5-Trimetoxibenzaldehído	167-169 ^o
p-Tolualdehído	170.5-171.5 ^o
2,3,4-Trimetoxibenzaldehído	172.5-173 ^o
2,4-Dimetoxibenzaldehído	174-175 ^o
Piperonal	192-193.5 ^o
m-Nitrobenzaldehído	195-196 ^o
p-Nitrobenzaldehído	207-208 ^o
3,4,5-Trimetoxibenzaldehído	210-211 ^o
3-Br-4-OH-5-MeO-benzaldehído	222-223 ^o
p-Dimetilaminobenzaldehído	223.5-224.5 ^o

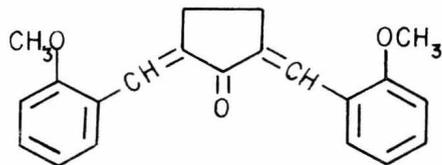
TABLA IV.

Los siguientes aldehidos no fueron ensayados en el presente trabajo. Sin embargo, para completar los datos anteriores, se dan a continuación los puntos de fusión de las diarilidenciclanonas indicadas, las cuales fueron obtenidas en medio alcalino y se encuentran descritas en la literatura.

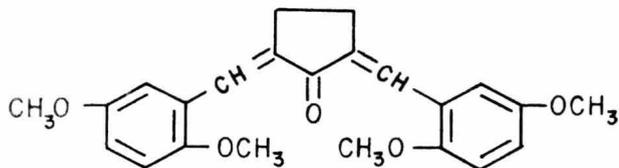
Aldehido	Derivado con ciclohexanona	Referencia
p-Isopropilbenzaldehido	142-143 ^o	(6)
m-Clorobenzaldehido	177 ^o	(22)
p-Acetamidobenzaldehido	367 ^o	(8)
	Derivado con ciclohexanona	
p-Dimetilaminobenzaldehido	165 ^o	(8)
p-Bromobenzaldehido	166-167 ^o	(24)
p-Yodobenzaldehido	190.5-191.5 ^o	(7)
p-Fluorobenzaldehido	224 ^o	(23)
p-Acetamidobenzaldehido	300 ^o	(8)



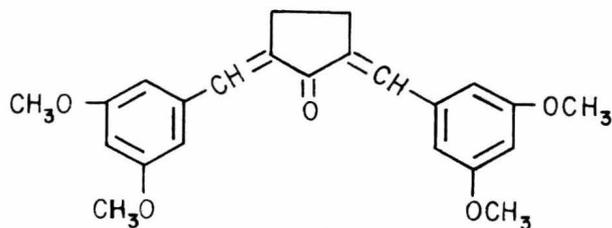
I



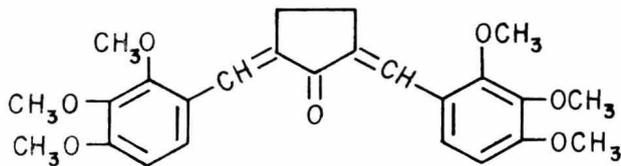
II



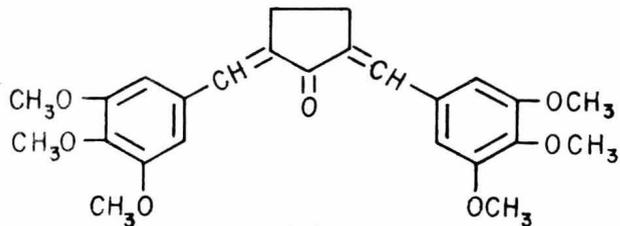
III



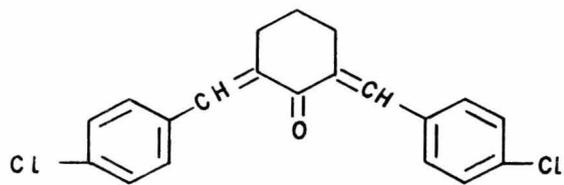
IV



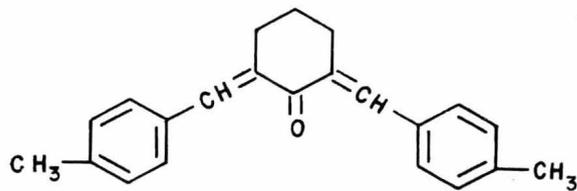
V



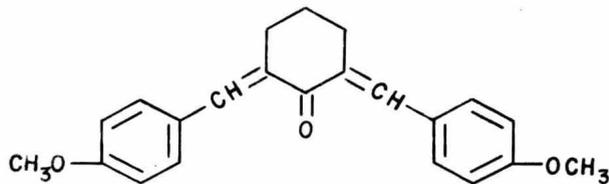
VI



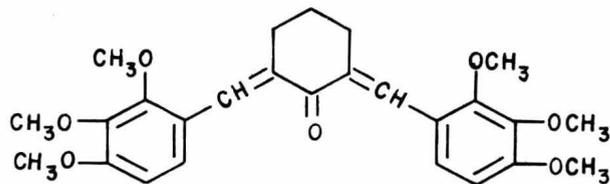
VII



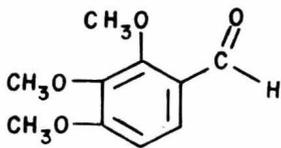
VIII



IX



X



XI

E S P E C T R O S C O P I A .

INFRARROJO.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 de doble haz, en pastilla de KBr. Los espectros de resonancia magnética nuclear se determinaron en un espectrofotómetro Varian A-60, en CDCl_3 , utilizando TMS como referencia interna.

La absorción debida a las vibraciones de alargamiento del grupo carbonilo en los aldehidos y cetonas es de las más fuertes. La absorción se desplaza a menor número de onda cuando el carbonilo está conjugado con un doble enlace, si se compara con el análogo saturado. La vibración de alargamiento carbono-hidrógeno correspondiente al C-H del grupo formilo aparece en 2730 cm^{-1} en muchos aldehidos aromáticos y en 2760 cm^{-1} en determinados aldehidos aromáticos sustituidos en orto (18). Ayuda adicional en la identificación del grupo funcional aldehido, es la presencia de dos bandas cerca de 2820 cm^{-1} y de 2720 cm^{-1} , y que se deben al alargamiento simétrico y asimétrico del enlace C-H con el enlace C=O (19). Frecuentemente, las bandas no se observan a números de onda más altos, porque pueden estar cubiertas por absorciones fuertes causadas por vibraciones de alargamiento C-H en otras partes de la molécula; las absorciones de alargamiento C-H aromático aparecen cerca de 3086 cm^{-1} . La absor

ción debida a la vibración de estiramiento de un carbonilo aldehídico aromático fluctúa por lo general de 1715 a 1695 cm^{-1} (20).

Los grupos carbonilo de cetonas cíclicas absorben generalmente en la región 1750-1665 (20); la posición es sensible, entre otros factores, al tamaño del anillo y al grado de insaturación conjugada existente. La absorción debida al carbonilo de una cetona α, β -no saturada se desplaza a número de onda más bajo al comparar con su análogo saturado. La ciclopentanona y la ciclohexanona absorben en 1751 y 1715 cm^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, sus derivados α, α' -dibencilidénicos tendrán que absorber entonces a número de onda más bajo.

Los resultados obtenidos en la espectroscopía infrarroja, indican que los compuestos obtenidos en este trabajo son efectivamente los esperados, α, α' -diariliden-ciclanonas, ya que las absorciones corresponden a cetonas conjugadas: las absorciones carbonílicas de los derivados de la ciclopentanona se encuentran entre 1698 y 1677 cm^{-1} (la mayoría cerca de 1690 cm^{-1}). Los derivados de la ciclohexanona absorben entre 1688 y 1653 cm^{-1} (principalmente alrededor de 1670 cm^{-1}). La absorción debida a hidrógenos vinílicos (vibración de deformación) se localiza entre 990 y 960 cm^{-1} ; la banda de mayor intensidad en los espectros aparece cerca de 1600 cm^{-1} y es debida a fenilo conjugado con un grupo no saturado (21). En los espectros de los compuestos obtenidos en este trabajo,

la absorción anterior siempre tiene adjunta una banda (a veces en forma de hombro) que puede encontrarse a la izquierda o la derecha, dependiendo ésto de si es derivado de ciclopentanona o de ciclohexanona, respectivamente.

Es característica de los derivados obtenidos la baja intensidad de la banda de absorción carbonílica, debido a la gran conjugación existente en estos compuestos.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

2, 5-Diariliden-ciclopentanonas.-

Debido a la simetría de estos compuestos, los dos grupos metileno presentes en el anillo de la ciclopentanona, no obstante a estar contiguos, dan origen a una sola línea. Esta se localiza alrededor de 3 ppm (de 2.95 a 3.10 en los compuestos estudiados).

Los grupos metoxilo dan lugar a picos de fuerte intensidad en aproximadamente 3.8 ppm. El derivado 2, 5-dimetoxi-bencilidénico (III) origina 2 señales muy cercanas (en 3.78 y 3.81); en cambio el isómero 3,5-dimetoxi, (IV), que es simétrico, da un solo pico en 3.80. En los espectros de los compuestos 2,3,4- y 2,4,5-trimetoxi-bencilidénicos se observan 2 señales correspondientes a metoxilos, con integración 2:1, respectivamente. El isómero 3,4,5-trimetoxi, que es simétrico, origina una sola línea en 3.89.

Los hidrógenos aromáticos dan lugar a las señales pro-

pias de la sustitución existente en cada anillo. La 2,5-dibenciliden-ciclopentanona, con dos grupos fenilo sin sustituir, I, y el análogo o-metoxi-sustituido, II, originan multipletes localizados de 7.1 a 7.7 ppm y de 6.6 a 7.6 ppm respectivamente. Los hidrógenos aromáticos del derivado bis-(2,5-dimetoxi-bencilidénico) originan un sistema AX_2 ; un triplete en 7.03 (H-6) y doblete en 6.82 (H-3 y H-4), ambas señales con una constante de acoplamiento de 2 Hz (interacción meta) (25). El isómero 3,5-dimetoxi da origen a un sistema similar; un doblete en 6.69 (H-2 y H-6) y un triplete en 6.47 (H-4). $J = 2$ Hz. El compuesto bis-(2,3,4-trimetoxi-bencilidénico), con 2 protones vecinos en cada anillo aromático, da origen en esta región a un sistema AX; dos dobletes, en 7.22 y 6.65, con $J = 9$ Hz, (interacción orto) (25). El isómero 3,4,5-trimetoxi, que es simétrico, origina un sistema A_2 , dando en la región de los protones aromáticos una señal en 6.79 ppm.

Finalmente, los 2 hidrógenos vinílicos existentes en todos estos compuestos, dan lugar en el espectro de RMP a una señal simple, cuya posición varía de 7.4 a 7.9 ppm en los compuestos estudiados (II-VI).

2,6-Diariliden-ciclohexanonas.-

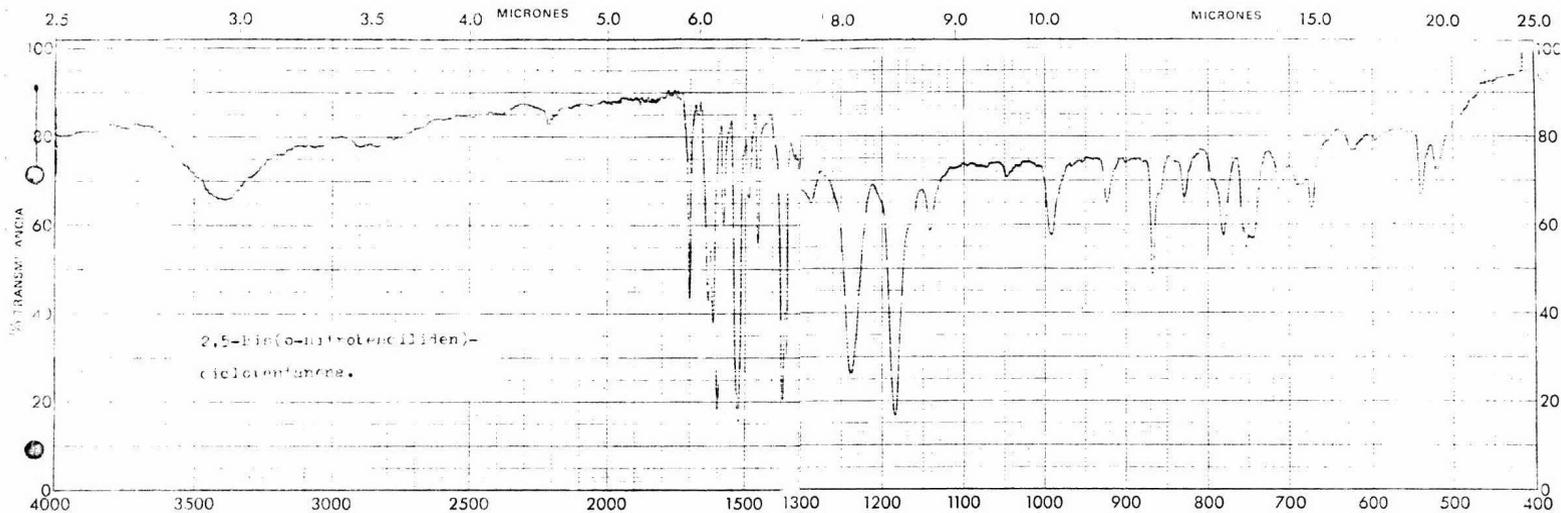
En estos compuestos, los 2 metilenos equivalentes originan un triplete localizado en 2.8-2.9 ppm. El metileno central produce un cuadruplete alrededor de 1.75 ppm.

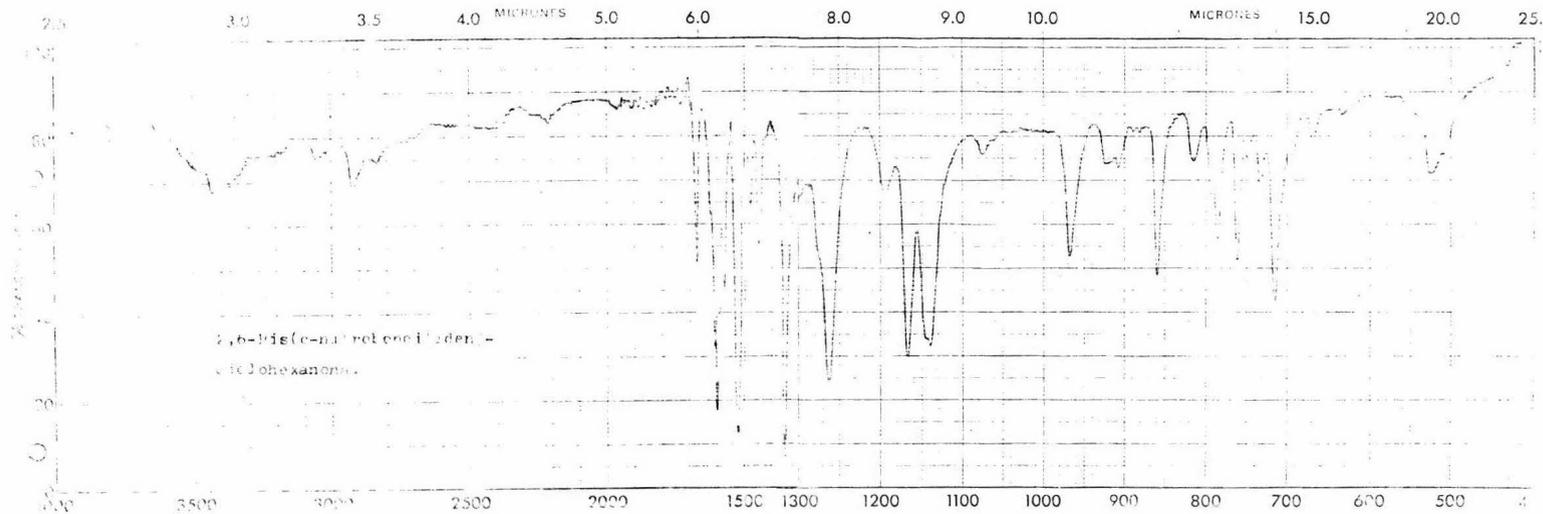
Es de hacer notar que en los espectros del derivado

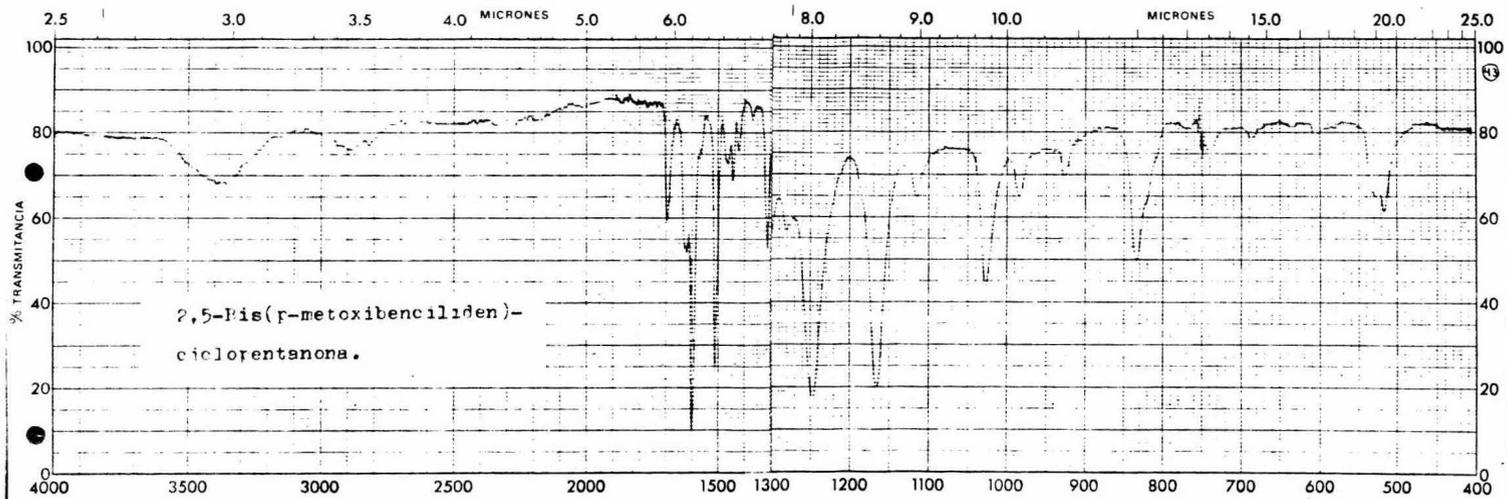
bis-(p-cloro-bencilidénico), VII, los 4 hidrógenos aromáticos de cada anillo no forman un sistema A_2B_2 , sino que resultan equivalentes, observándose un solo pico, de fuerte intensidad, en 7.32 ppm. Por el contrario, el compuesto con metilo en para, VIII, sí origina dos dobletes, centrados en 7.21 y 7.40, característicos de un sistema A_2B_2 . (En 2.38 aparece la señal simple, intensa, correspondiente a los dos grupos metilo).

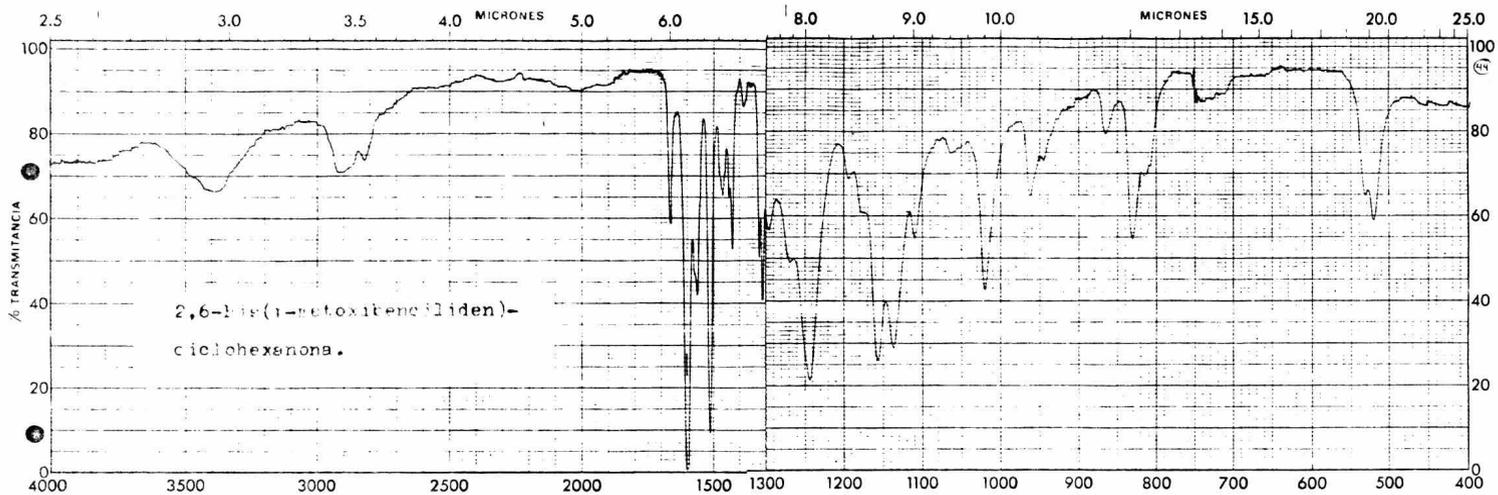
En el espectro de la bis-(p-metoxibencilidén)-ciclónona, IX, se observa mayor separación en los dobletes del sistema A_2B_2 (se encuentran en 6.70 y 7.44 ppm). El espectro del derivado bis-(2,3,4-trimetoxi-bencilidénico), X, es sui-géneris. Los 2 hidrógenos aromáticos existentes en cada anillo dan lugar a un sistema AB (dobletes con centro en 6.66 y 7.07), no siendo, por tanto, equivalentes. Sin embargo, se observa una sola señal (en 3.89) para los grupos metoxilo. Debido a esto, se determinó el espectro de resonancia del 2,3,4-trimetoxi-benzaldehído, del cual proviene el producto anterior. En éste se observan 3 señales intensas, correspondientes a los 3 metoxilos, así como los 2 dobletes propios de un sistema AB (hidrógenos aromáticos).

Para finalizar, en los espectros de los compuestos VII a X, la señal correspondiente a los hidrógenos vinílicos, aparece en 7.65, 7.79, 7.75 y 7.91, respectivamente.

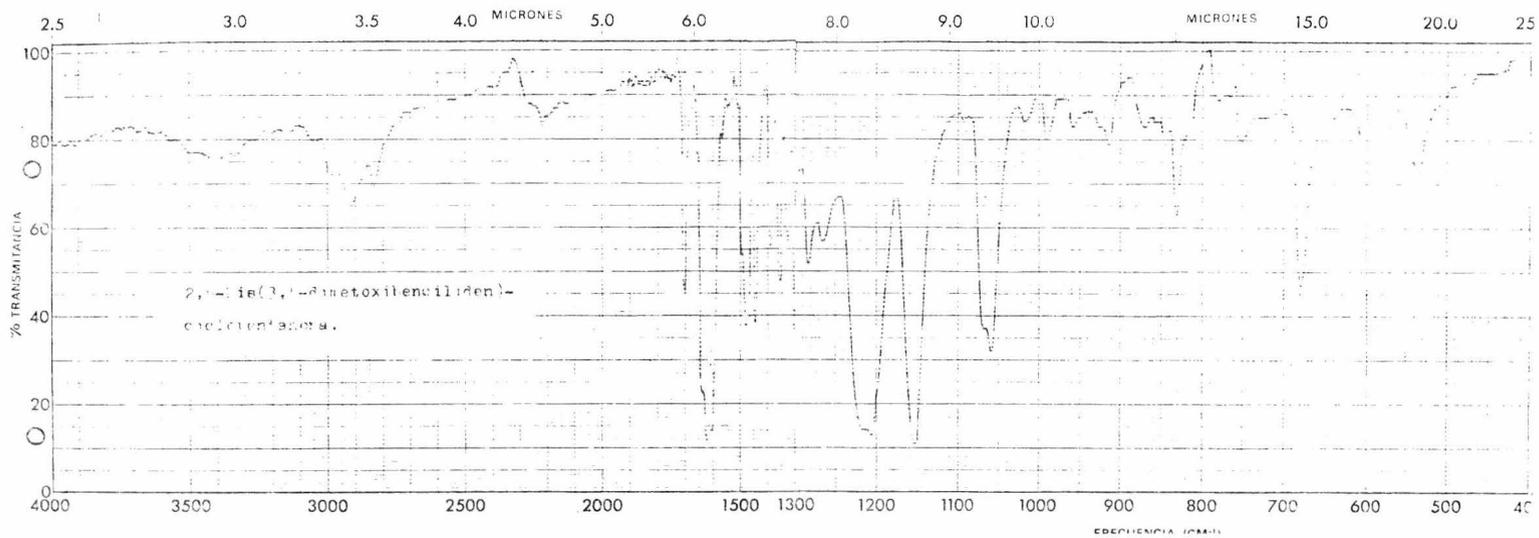


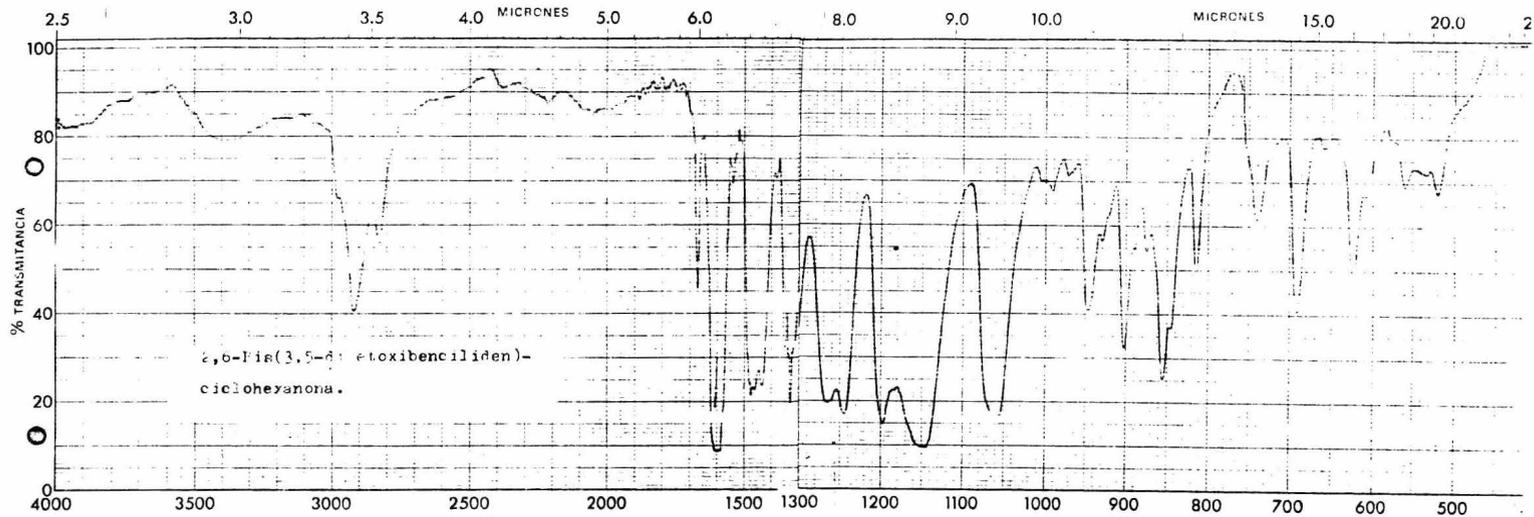




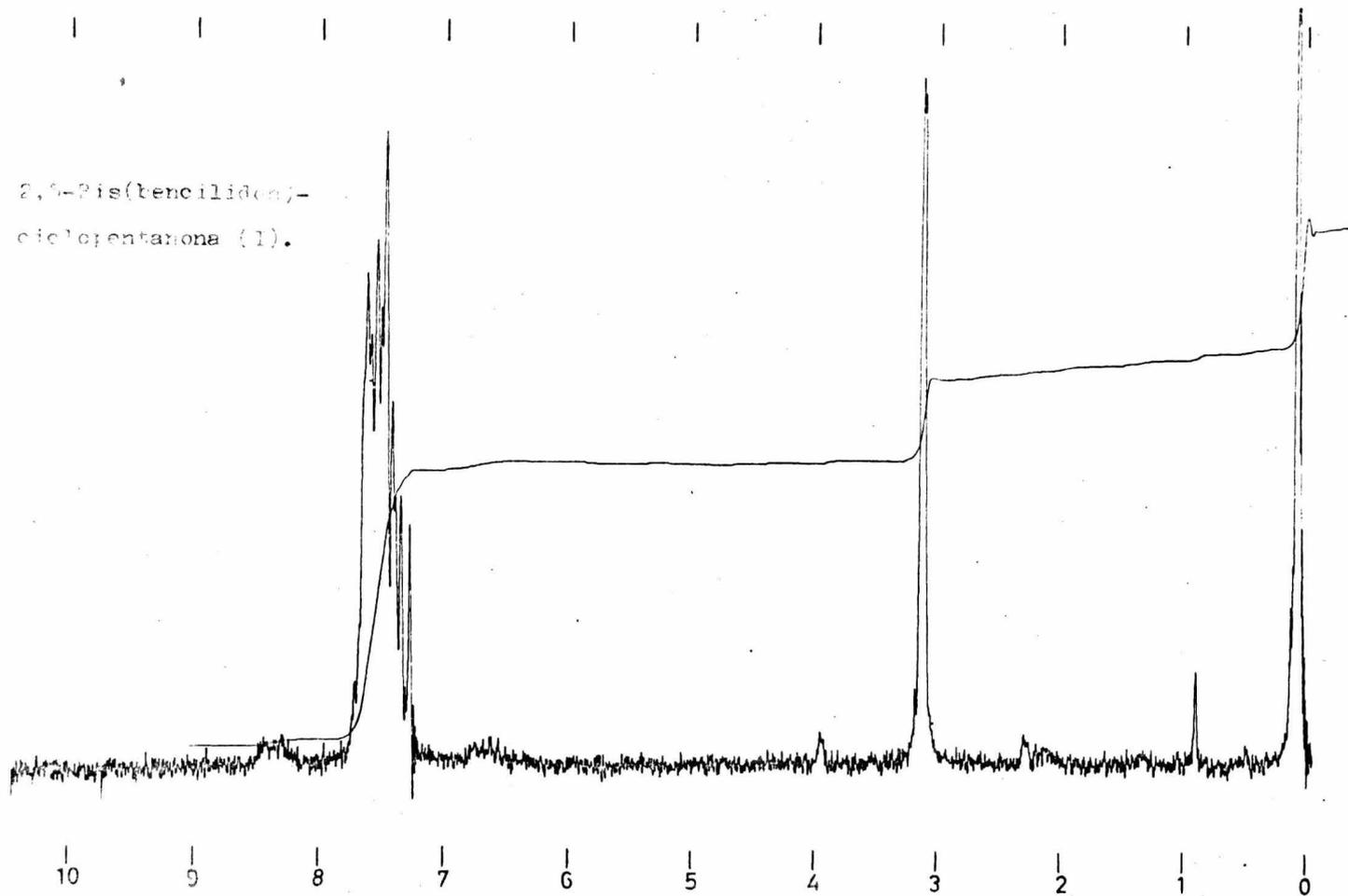


1
28
1

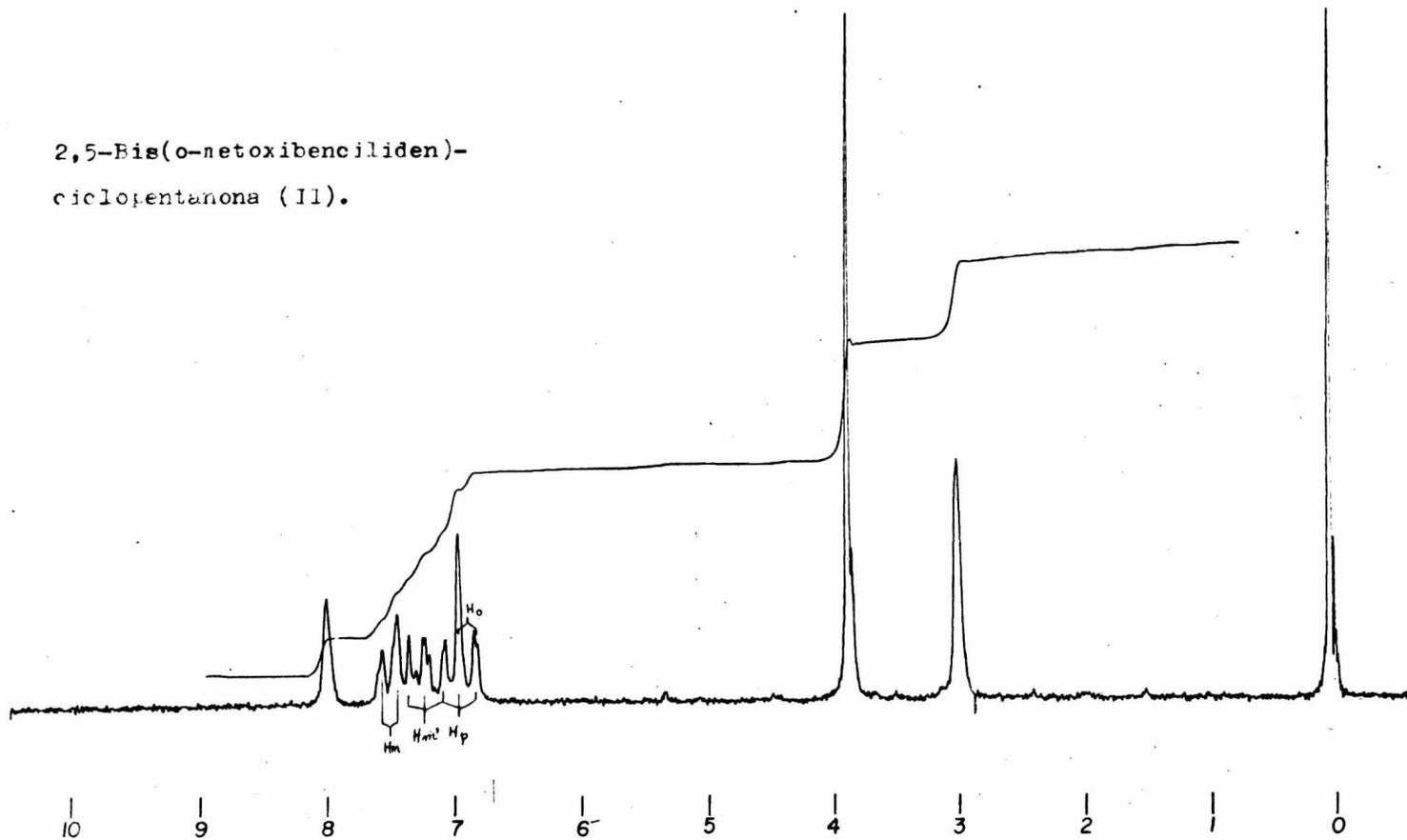




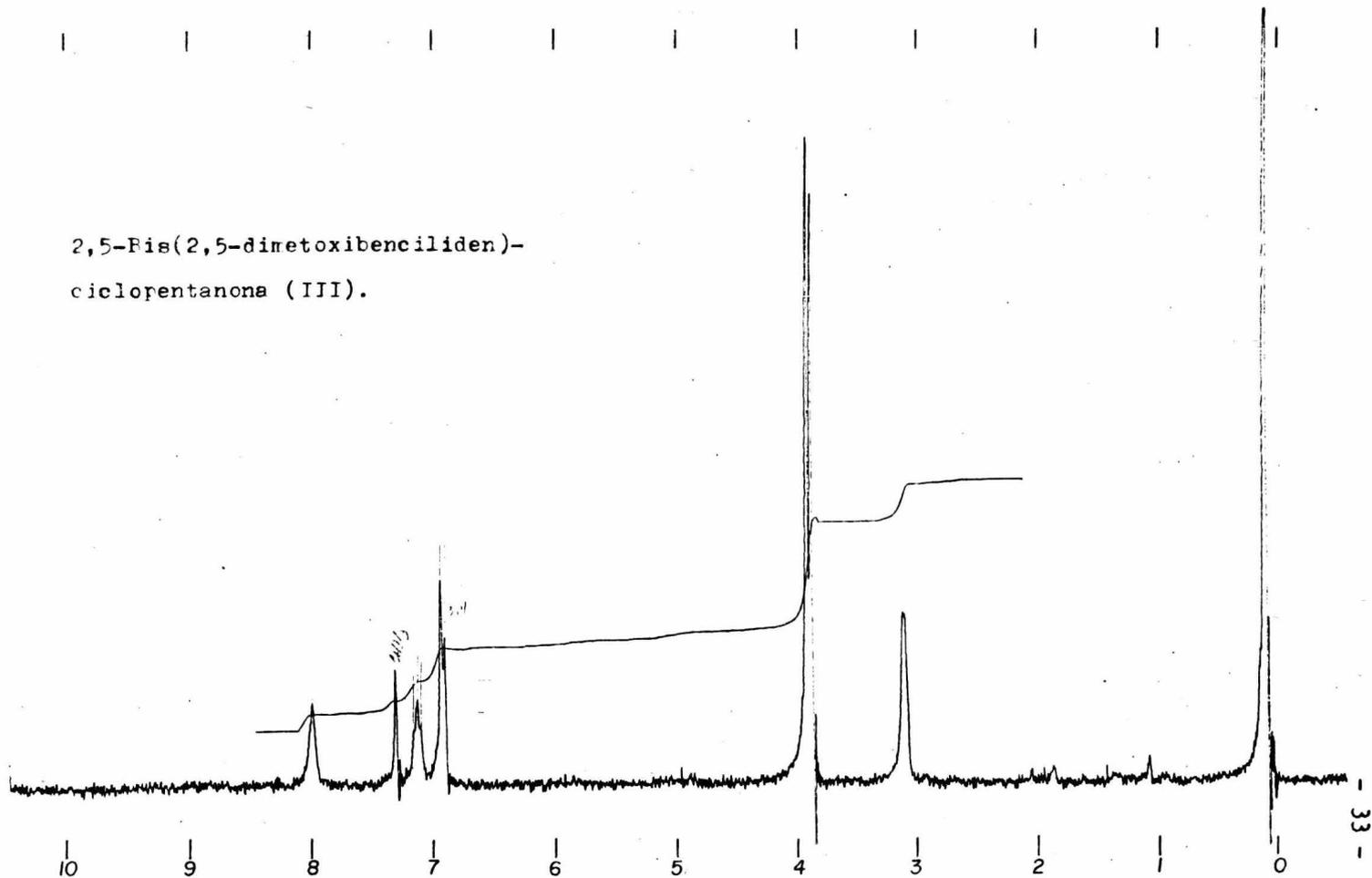
2,6-Bis(benciliden)-
cicloheptanona (1).



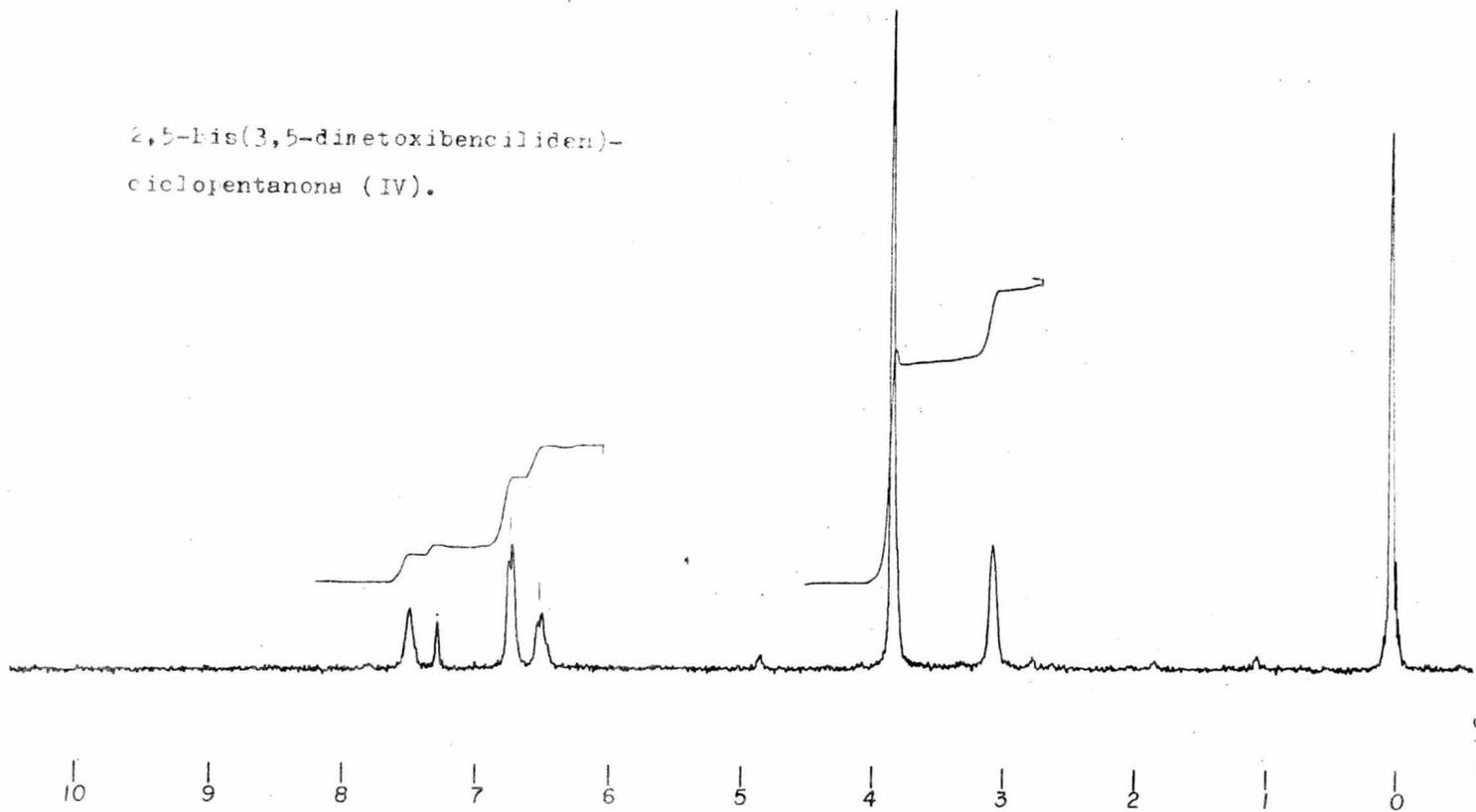
2,5-Bis(o-netoxibenciliden)-
ciclohexanona (II).



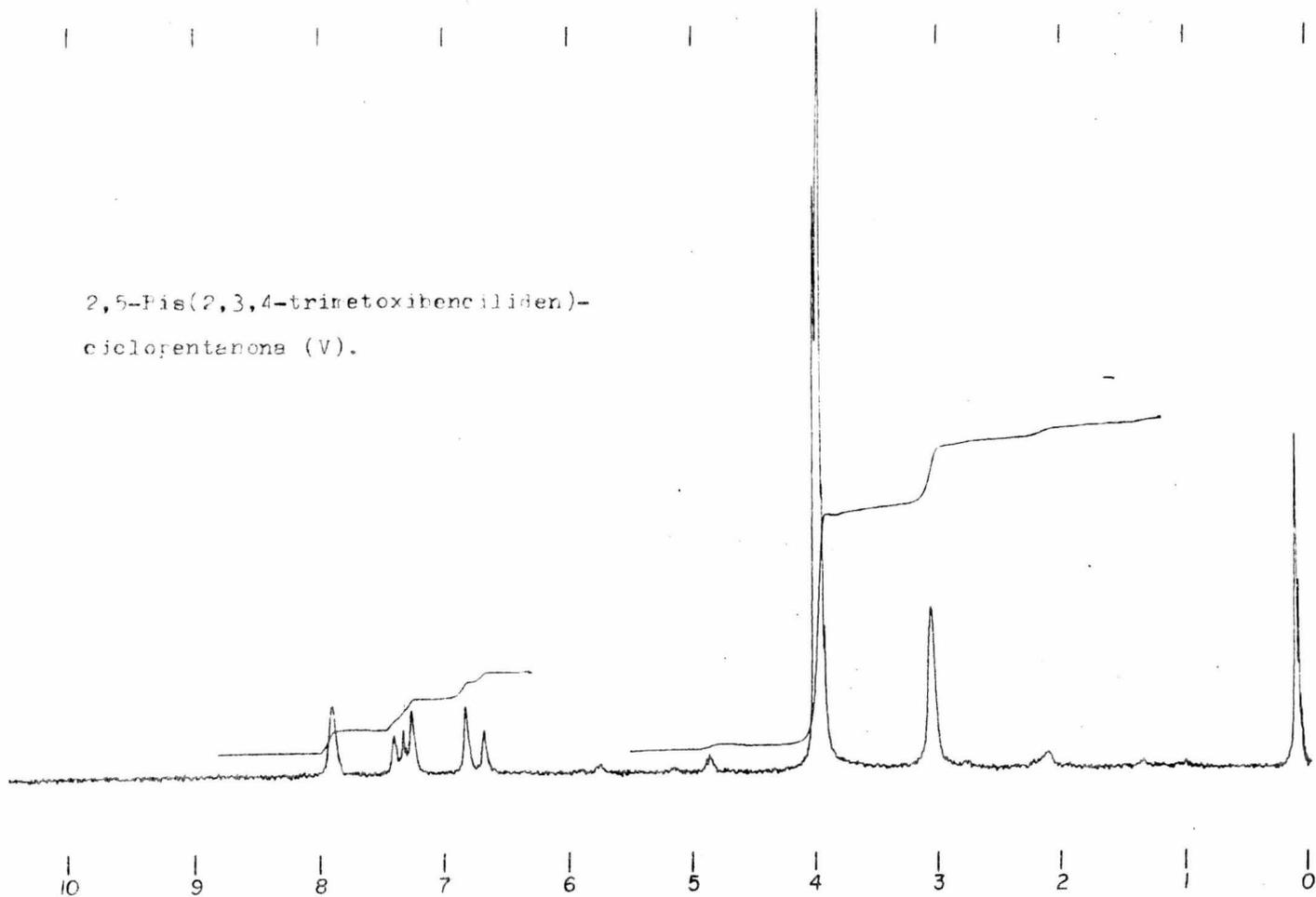
2,5-Bis(2,5-dimetoxibenciliden)-
ciclopentanona (III).



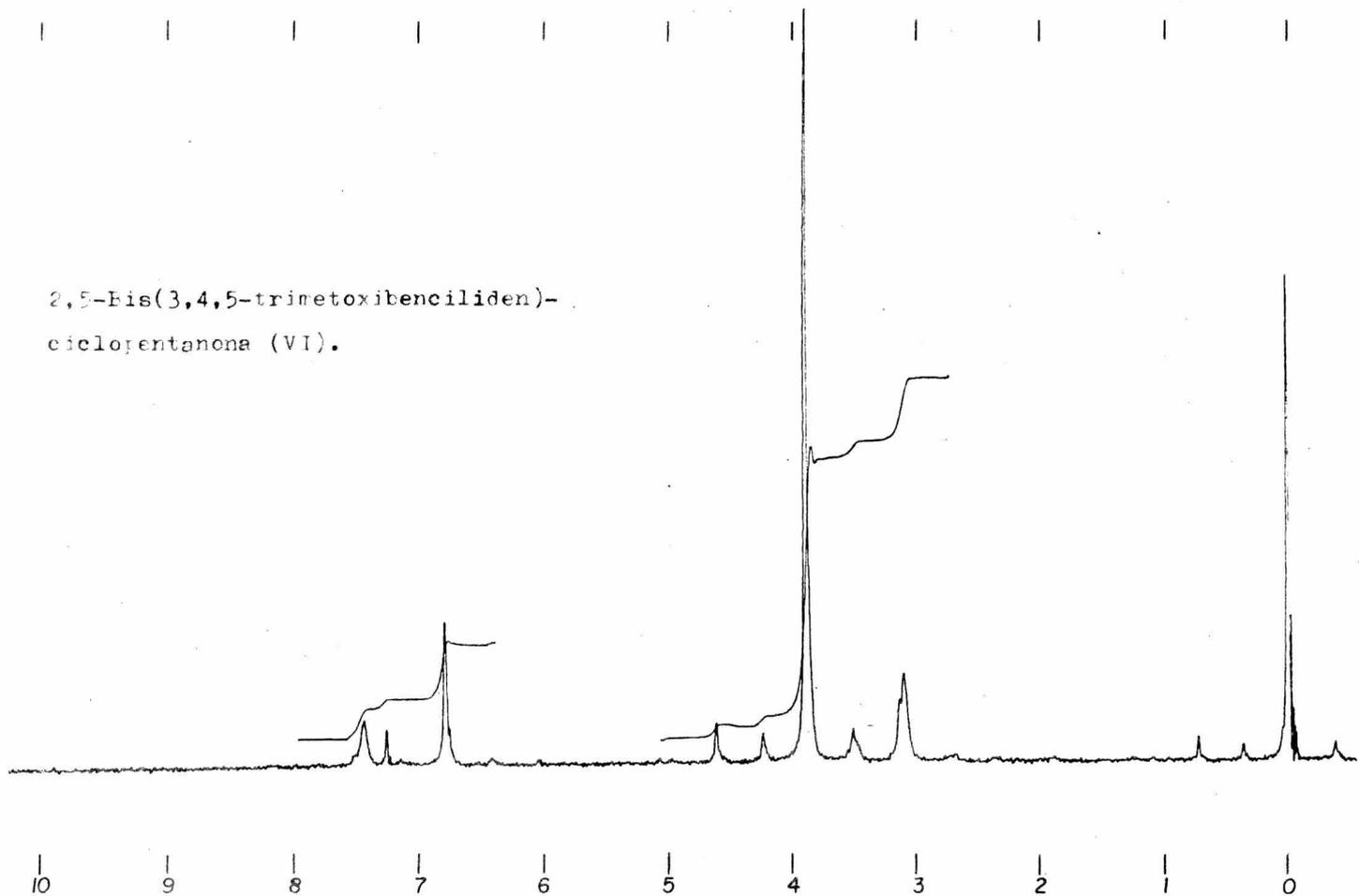
2,5-bis(3,5-dimetoxibenciliden)-
cicloentanon (IV).



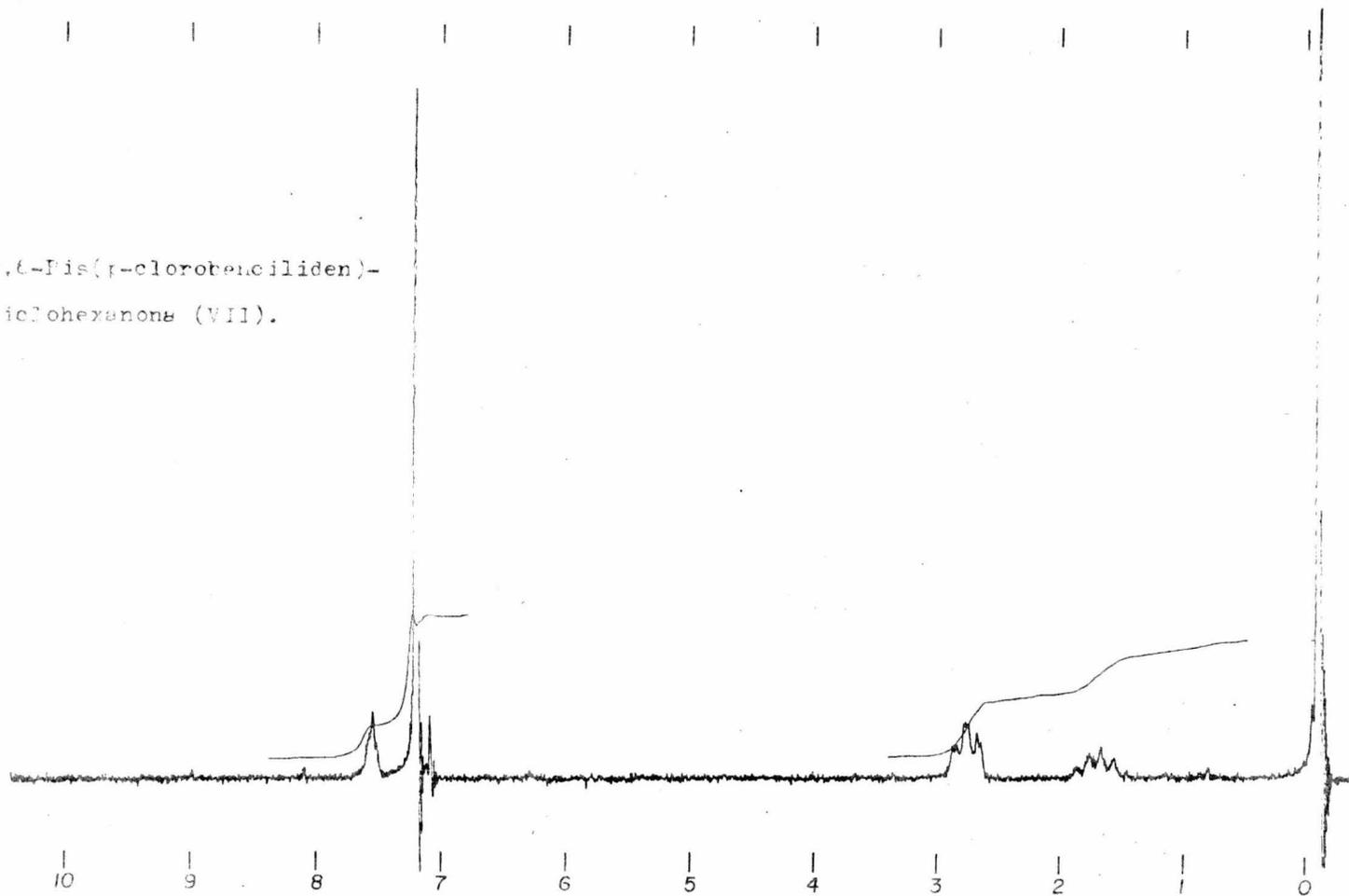
2,5-Bis(2,3,4-trimethoxybenzylidene)-
cyclopentanona (V).



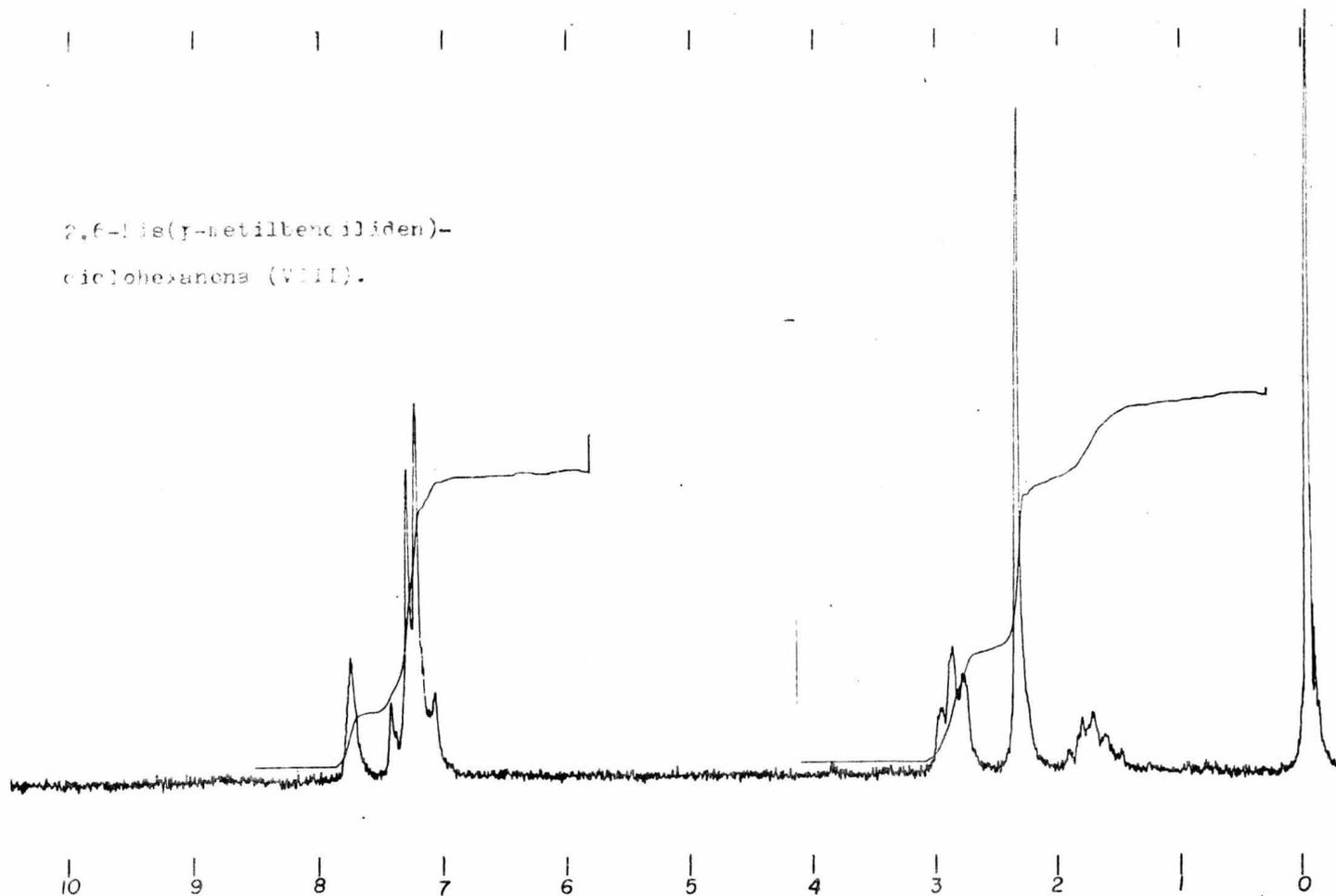
2,5-Bis(3,4,5-trimetoxybenziliden)-
ciclo|entanona (VI).



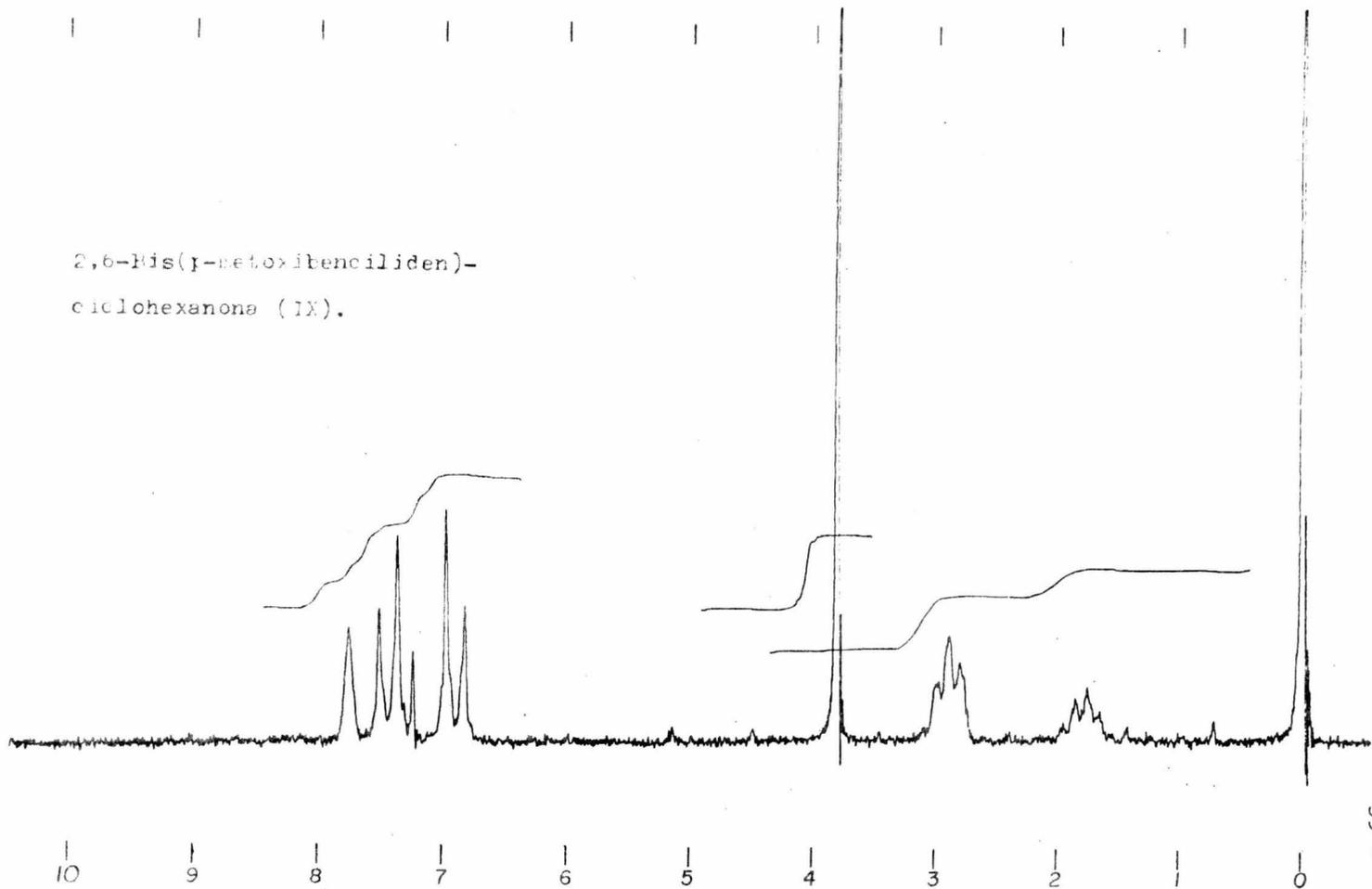
2,6-Bis(p-chlorobenziliden)-
cyclohexanone (VII).



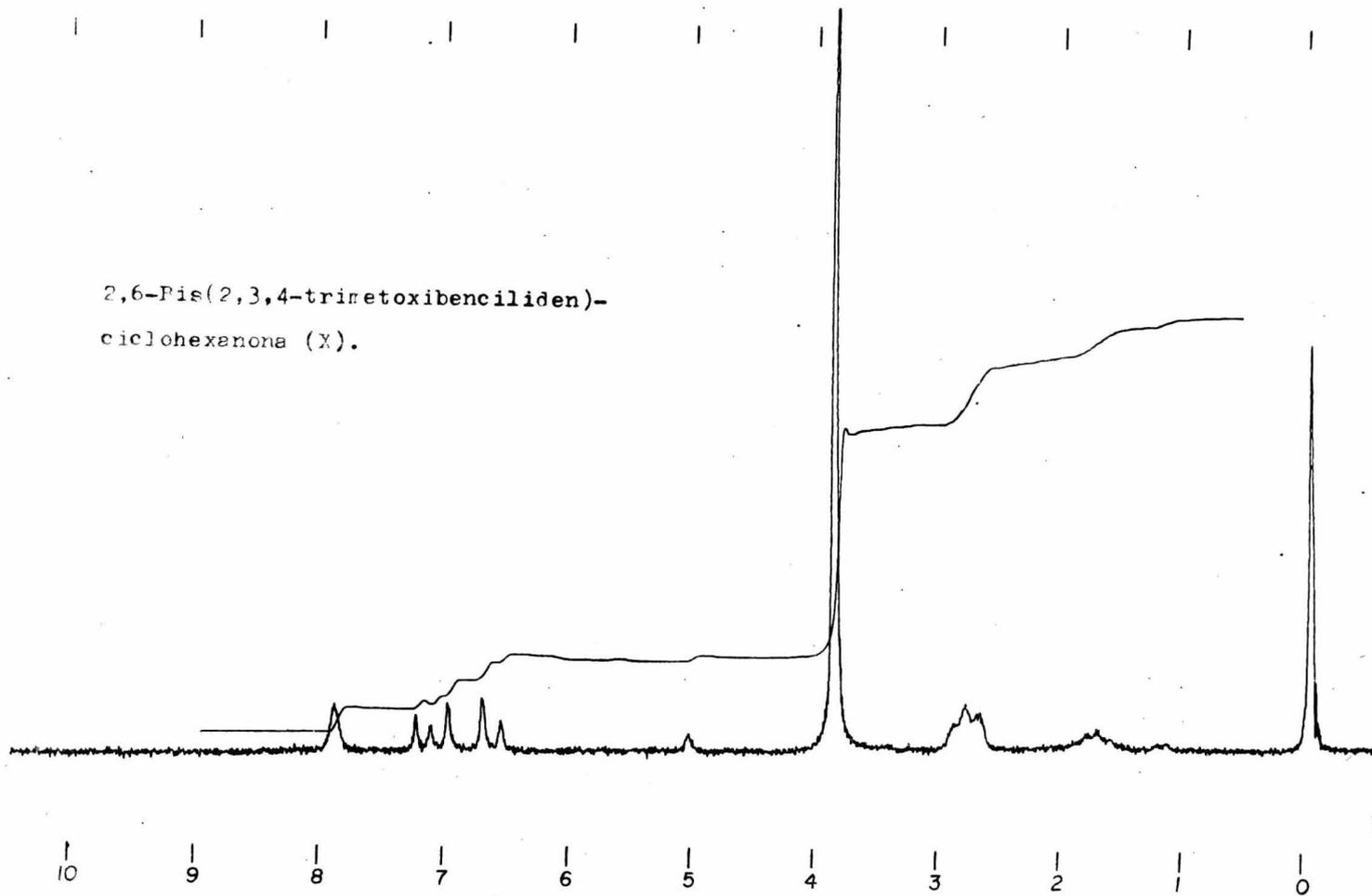
2,6-bis(γ -nethylbenzyliden)-
cyclohexanona (VIII).



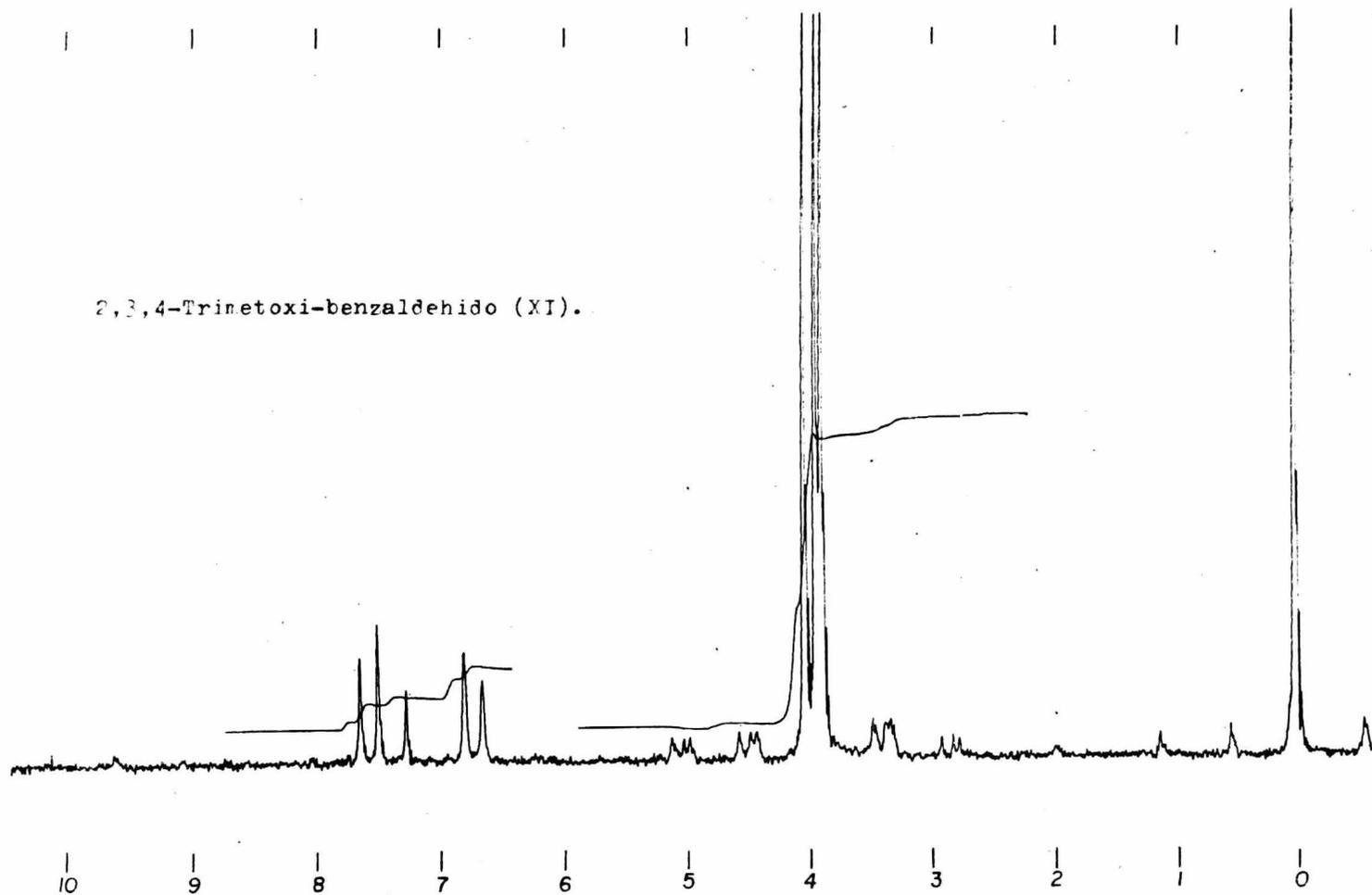
2,6-Bis(p-methoxybenzyliden)-
cyclohexanone (IX).



2,6-Bis(2,3,4-trimethoxybenzylidene)-
cyclohexanona (X).



2,3,4-Trimetoxi-benzaldehido (XI).



P A R T E E X P E R I M E N T A L .

Preparación de las Diariliden-Ciclanonas.- De las dos técnicas que se describen a continuación, la que se realiza a temperatura ambiente es la que da mayor rendimiento de producto (100 mg como promedio). Sin embargo, para una identificación rápida, se recomienda utilizar la técnica en caliente que da la cantidad suficiente de producto para recristalizar (un promedio de 70 mg).

a) Técnica a Temperatura Ambiente.- En un tubo de ensayo se colocan 150 mg (0.150 ml si es líquido) del aldehído aromático 0.075 ml de ciclopentanona (ó 0.150 ml de ciclohexanona). Si el aldehído es sólido, el tubo se calienta ligeramente a la flama de una lámpara de alcohol hasta disolución del aldehído y se enfría a temperatura ambiente. Se agregan dos gotas de ácido clorhídrico concentrado y se agita eficazmente la mezcla con una varilla de vidrio. Algunos minutos más tarde (a veces inmediatamente después de iniciada la agitación) aparece una coloración que va siendo más intensa a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla; en algunos casos al agregar el ácido y agitar, la mezcla de reacción se calienta espontáneamente. Se tapa el tubo de ensayo y se deja reposar una noche a temperatura ambiente, al cabo

de la cual la mezcla cristaliza (a veces algunas horas antes) y siempre tiene un color oscuro. Se agrega metanol, se remueve bien el sólido y se filtra, obteniéndose el producto de condensación con un color que varía entre verde y amarillo. Se recrystaliza de cloroformo-metanol.

b) Técnica en Caliente.- Una mezcla de 150 mg (0.150 ml si es líquido) del aldehído aromático y 0.075 ml de ciclopentanona (ó 0.150 ml de ciclohexanona), se calienta a la flama de una lámpara de alcohol en un tubo de ensayo tapado. Cuando la mezcla principie a hervir o a refluir por las paredes del tubo, se destapa el tubo y se agregan dos gotas de ácido clorhídrico concentrado. Se agita bien con una varilla de vidrio. Se digiere con metanol y se filtra; al igual que en la técnica a temperatura ambiente, el producto de condensación tiene un color que va del amarillo al verde y se recrystaliza de $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$.

Se observa al determinar el punto de fusión a productos digeridos que tienen un color verde, que éstos, antes de fundir, toman color amarillo. mismo que se observa en los productos ya recrystalizados.

Algunos compuestos, recrystalizados, resultaron amarillo-verdosos; una segunda recrystalización dió cristales amarillos.

Los productos una vez recrystalizados, casi siempre son de color amarillo canario y generalmente tienen forma de agu

jas o de hojuelas.

Se efectuaron reacciones (siguiendo las dos técnicas anteriores) utilizando acetofenona (cetona alquil-aromática), benzofenona (diaril-cetona), acetona (cetona alifática) y ciclohexanona (cetona alicíclica), en vez de aldehidos aromáticos, y en ningún caso se obtuvieron sólidos cristalinos; sólo se obtuvo cambio de densidad y de color de la mezcla de reacción.

Observaciones Particulares.

o-Clorobenzaldehido.- Con ciclohexanona se obtuvo un aceite de color naranja que no solidificó.

m-Metoxibenzaldehido.- Con ciclohexanona se obtuvo un sólido chicloso de color naranja que no cristalizó a pesar de reposar dos días.

3,4-Metilendioxi-benzaldehido (Piperonal).- El producto de condensación de ciclopentanona sólo se logró recristalizar de dioxano-etanol.

o-Metoxibenzaldehido.- Sólo se obtuvo derivado cristalino con ciclopentanona; el derivado de la técnica en caliente fundió a $162-163.5^{\circ}$, y el de la técnica a temperatura ambiente a $178-180^{\circ}$; se determinó el punto de fusión de la mezcla y no hubo depresión del p.f. más alto. Se recristali-

zaron ambas muestras por separado y en los dos casos se obtuvo igual punto de fusión: 160.5° - 161.5° .

3,5-Dimetoxibenzaldehido.- En las reacciones a temperatura ambiente, el sólido se obtuvo en pocas horas. Con ciclohexanona (en caliente) se obtuvo el derivado sólido cuando se digirió y se rasparon las paredes del tubo; de la recristalización se obtuvieron cristales rectangulares amarillos.

2,3-Dimetoxibenzaldehido.- Al llevar a cabo la reacción con ciclohexanona, por cualquiera de las dos técnicas, sólo se obtuvieron aceites viscosos que al enfriarlos, tallarlos contra las paredes del tubo o calentarlos, no logran cristalizar.

2,4-Dimetoxibenzaldehido.- Cuando se efectuó la reacción con ciclopentanona en caliente, al agitar, apareció rápidamente el producto de condensación, de color oscuro (crudo).

p-Dimetilaminobenzaldehido.- Al efectuar la reacción en caliente con ciclopentanona, el sólido se obtuvo cuando la mezcla se digirió después de alcanzar la temperatura ambiente y se rasparon las paredes del tubo energicamente. El color de el derivado digerido fue anaranjado intenso. Cuando se calentó hasta 299° se tornó oscuro (carboniza pero no funde). El producto recristalizado se obtuvo en pequeñas

agujas de color rojo anaranjado que también descomponen.

El derivado con ciclohexanona, obtenido por cualquiera de los dos métodos, es un sólido algodonoso de color anaranjado. Después de recrystalizar se obtuvieron agujas pequeñas, de color anaranjado intenso.

p-Nitrobenzaldehido.- El derivado con ciclopentano na es muy poco soluble en los disolventes usuales; se recris talizó de dioxano hirviendo, substituyendo la parte evaporada con etanol. Se obtuvieron agujas y prismas aciculares; la muestra analítica es de color rojo ladrillo. El derivado con ciclohexanona, recrystalizado, forma agujas de color naranja. Es notoria la rapidez con que se obtiene el producto de reac ción en las técnicas a temperatura ambiente.

2,4,5- Trimetoxibenzaldehido (Asaraldehido).- El derivado con ciclopentanona se obtuvo, crudo, de color verde aceituna, en parte rojizo. Al ser calentado para determinar su punto de fusión toma color anaranjado intenso y se descom pone alrededor de 235° . Se recrystalizó disolviéndolo en una mezcla de cloroformo-acetato de etilo, concentrando el volumen y substituyendo con acetato de etilo. La muestra analíti ca se obtuvo en forma de agujas anaranjadas; al obtener el derivado con ciclohexanona en caliente, la temperatura se eleva (ebullición) al agregar el HCl.

3-Bromo-4-hidroxi-5-metoxi-benzaldehido.- En la reacción con ciclopentanona, en caliente, al agregar el HCl

concentrado se obtuvo el sólido aún sin agitación. El producto, bastante insoluble en los disolventes usuales, se digirió con metanol y fundió a 260-264°, con descomposición; al triturarlo y digerirlo con cloroformo-metanol, fundió a 270-274°.

Con ciclohexanona, a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido quebradizo de color rojo oscuro que se disolvió al agregar metanol. El derivado se pudo aislar efectuando la reacción en caliente.

CONCLUSIONES.

1.- Se propone un nuevo método de identificación de aldehidos aromáticos, consistente en la preparación de diariliden-ciclanonas. Estas se obtienen al hacer reaccionar el aldehido problema con una ciclanona (ciclohexanona o ciclohexanona), en medio ácido.

2.- Las diariliden-ciclanonas obtenidas son sólidos altamente cristalinos y sus puntos de fusión están repartidos en un amplio rango de temperatura.

3.- Se preparó un total de 38 derivados, cuyos puntos de fusión se encuentran descritos en forma tabular.

4.- La estructura química de los compuestos se comprobó mediante espectroscopía infrarroja y resonancia magnética protónica.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- A. I. Vogel, *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3a. Ed., p. 721. Longmans. Londres, 1956.
- 2.- R. L. Shriner, R. C. Fuson y D. Y. Curtin, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 4a. Ed., p. 216. John Wiley. Nueva York. 1956.
- 3.- Ref. 1, p. 723.
- 4.- F. F. Fieser y M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p. 467. Reinhold. Nueva York, 1961.
- 5.- E. Samdahl y B. Hansen, J. de Pharm. et de Chim., 19, 573 (1934).
- 6.- A. Maccioni y E. Maronquiu, Ann. Chim., 49, 1283 (1959); Chem. Abstr., 54, 10935d (1960).
- 7.- A. C. Huitric y W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 78, 614 (1956).
- 8.- N. P. Buu, N. D. Xuong y N. V. Bac, Compt. Rend., 258 (4), 1343 (1964).
- 9.- F. Sánchez-Viesca, Ciencia, Méx., 25, 25 (1966).
- 10.- F. Sánchez-Viesca y R. M. Mainero, Ciencia, Méx., 25,

- 61 (1966).
- 11.- F. Sánchez-Viesca, Ciencia, Méx., 26, 113 (1968).
- 12.- F. G. Patrivk y B. A. Read, Can. J. Chem., 46 (23),
3685 (1968).
- 13.- R. Breslow, Organic Reaction Mechanisms, 2a. Ed., p.
174. W. A. Benjamin. Nueva York, 1969.
- 14.- Ibid, p. 177.
- 15.- F. Sánchez-Viesca, Ciencia, Méx., 27, 75 (1970).
- 16.- F. Sánchez-Viesca y M. R. Gómez, Rev. Latinoamer. Quim.,
5, 215 (1974).
- 17.- E. B. Vliet, Org. Synth., Coll. I, 317 (1941).
- 18.- S. Pinchas, Anal. Chem., 27, 2 (1955).
- 19.- A. Pozefsky y N. D. Coggeshall, Anal. Chem., 23, 1611
(1951).
- 20.- J. R. Dyer, Applications of Absorption Spectroscopy of
Organic Compounds, p. 34. Prentice-Hall. Englewood
Cliffs, N. J., 1965.
- 21.- K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, p. 26.
Holden-Day. San Francisco, 1964.
- 22.- N. P. Buu-Hoi y N. D. Xuong, Bull. Soc. Chim. France,

1958, 758.

23.- N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong y R. Rips, J. Org. Chem.,
22, 193 (1957).

24.- A. C. Huitric y W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 78,
1147 (1956).

25.- P. Joseph-Nathan y E. Díaz, Introducción a la Reso-
nancia Magnética Nuclear, p. 72. Limusa-Wiley. Méxi-
co, 1970.