

35
2Ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y REDUCCION ELECTROQUIMICA DE
Y-BENZOIL BUTIRATO DE ETILO

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 :
MARGARITA ROMERO AVILA

1987



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

I N D I C E

	página
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	3
A) Reducción electroorgánica	5
III. DISCUSION DE RESULTADOS	15
IV. PARTE EXPERIMENTAL	
1. Sintesis orgánica	40
2. Reducción electroquímica:	
A) A corriente controlada	47
B) A potencial controlado	56
V. CONCLUSIONES	58
VI. BIBLIOGRAFIA	59

INTRODUCCION

El estudio de procesos electroquímicos de compuestos orgánicos parece haber sido iniciado a principios del siglo pasado, con ensayos sobre la electrólisis de ácidos carboxílicos (Reacción de Kolbe)¹.

Durante mucho tiempo no se han ponderado las valiosas propiedades del electrón, que, debidamente aprovechadas, lo convierten en un "reactivo" de múltiples y variadas aplicaciones. En estas últimas décadas han quedado de manifiesto las posibilidades de aplicación en química orgánica con el estudio de un amplio número de reacciones electroquímicas de este tipo de sustancias.

Muchas de estas reacciones presentan un alto grado de selectividad e incluso algunas son específicas de una determinada sustancia, además se desarrollan con gran sensibilidad, por lo que son aptas para el control de reacciones analíticas. De esta forma, se han establecido una serie de nuevos procedimientos de identificación de compuestos orgánicos. Por otra parte, la información obtenida acerca de los procesos estudiados permite idear nuevos métodos de electro-síntesis, que progresivamente se van incorporando al laboratorio y a la industria.

El propósito de este trabajo ha sido sintetizar químicamente e investigar el comportamiento electroquímico de un δ -cetoéster, el γ -benzoil butirato de etilo, bajo condiciones de reducción a corriente y potencial controlados usando

un cátodo de alto sobrepotencial de hidrógeno en un medio ácido acuoso.

Los productos principales obtenidos a partir de ambos procesos electroquímicos fueron; meso- δ,ϵ -difenil- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo, δ -fenilvalerato de etilo, dl- δ,ϵ -difenil- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo y δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo, observándose que los mejores rendimientos se obtuvieron bajo condiciones de corriente controlada.

En este trabajo se obtuvieron tres compuestos nuevos, que no han sido reportados previamente en la literatura.

ANTECEDENTES

El uso de la reducción catódica de ésteres han recibido poca atención a pesar de sus posibles aplicaciones sintéticas. Los ésteres comunes prácticamente no se reducen o lo hacen muy lentamente en medios fuertemente ácidos. El benzoato de metilo o de etilo se reduce produciendo una mezcla de alcohol bencílico y de éter bencil etílico o éter bencil metílico².

Las condiciones experimentales para llevar a cabo la reducción catódica de los ésteres generalmente son similares a las que se usan para los ácidos oxálico y ftálico los que se reducen a aldehídos y cetonas. En determinados casos se obtiene el correspondiente hidrocarburo.

Los ésteres aromáticos son reducidos, bajo condiciones fuertemente ácidas. En general, la reducción electroquímica de ésteres se lleva a cabo en un medio ácido acuoso usando un cátodo con alto sobrepotencial de hidrógeno, por ejemplo mercurio y plomo³.

En el caso de la reducción de los cetoésteres, los productos obtenidos dependerán a) de las condiciones experimentales empleadas y b) fundamentalmente de la proximidad entre los grupos carbonilo y éster para poder interactuar.

La reducción electroquímica de algunos β -cetoésteres con cátodos de plomo en medio ácido acuoso fue inicialmente investigado por Tafel^{5,6} encontrando que dichos compuestos experimentaban una transposición durante la reducción. Años más tarde Fischer^{7,9} estudió esta reacción sobre varios β -cetoésteres más, encontrando los mismos resultados que Tafel reportó, por ello llamó a esta reacción "Transposición de Tafel". Recientemente Wawzonek y colaboradores⁸ retomaron esta investigación sugiriendo un mecanismo que explicara la transposición.

Contrariamente a los β -cetoésteres, la reducción electroquímica de los δ -cetoésteres ha sido muy poco investigada y no se encuentra suficiente información en la literatura.

A. Reducción electroorgánica.

El paso de electricidad a través de dos electrodos sumergidos en un electrolito da como resultado la depositación de un metal y/o el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. Las condiciones para la reducción que existen en el cátodo tienen la suficiente capacidad para hacer posible que el hidrógeno electrolítico se adhiera a las moléculas orgánicas produciendo cambios en su estructura.

Se han descrito varias teorías para explicar la acción de la reducción del cátodo. La primera teoría razonable fue propuesta por Haber y más tarde apoyada por Creighton³, basándose en el estado en que los átomos de hidrógeno son liberados en el cátodo por la descarga de un protón con un electrón. Al formarse el hidrógeno atómico ésta reacciona con el compuesto orgánico.

En algunos casos el ión hidruro ha sido considerado como el agente reductor activo, otros investigadores³ creen que la reducción electrolítica es un fenómeno de dos reducciones simultáneas; la electrolítica y la química. Ciertamente la reducción electrolítica de un compuesto orgánico en solución básica con cátodo de mercurio se explica debida a la actividad química de la amalgama formada electroquímicamente, pero también puede considerarse como un fenómeno

electrolítico y catalítico simultáneo. La actividad de los cátodos de platino-platinizado y níquel-niquelizado probablemente se deba al efecto catalítico de la superficie catódica finamente dividida. Se ha presentado evidencia que la reducción puede tener lugar por transferencia directa de electrones desde el electrodo hacia la sustancia por reducir, esta hipótesis presupone la adición del protón altamente móvil a un centro negativo.

Algunos autores³ han establecido que en ciertos casos el cátodo puede participar más directamente en la reducción electroorgánica, ya que se ha encontrado la formación de compuestos organometálicos, particularmente cuando los compuestos carbonílicos se han reducido sobre cátodos de plomo o mercurio.

Parece que el mecanismo de electrorreducción depende en gran medida de muchos factores, puesto que en algunos otros casos el proceso involucra preferentemente la transferencia de protones en vez de una transferencia directa de átomos de hidrógeno.

Ventajas y desventajas de la reducción electroorgánica.

Dentro de las ventajas se pueden mencionar:

- No se presentan impurezas del agente reductor en la mezcla de reacción.

- Se puede lograr reducción parcial cambiando las condiciones experimentales.
- Es posible llevar a cabo reducción selectiva de ciertos grupos en moléculas polifuncionales.
- La reducción electroorgánica puede también llevarse a cabo en gran escala.

Las principales desventajas que se tienen para las reducciones electroorgánicas son las siguientes:

- Las reducciones generalmente son lentas.
- Los procesos requieren un control cuidadoso de las condiciones experimentales.

Factores que influyen en la reducción electroorgánica.

a) El potencial del cátodo.

Haber y más tarde otros investigadores³ han reconocido la importancia del control del potencial del cátodo como el factor primordial que determina el éxito o fracaso de una reducción electroorgánica.

b) Sobrepotencial del cátodo.

El sobrepotencial es una medida de la irreversibilidad de un electrodo de trabajo. Mientras más alto es el sobrepotencial de un cátodo, mayor es su poder reductor.

El concepto de sobrepotencial es importante debido a que en la reducción electroquímica de un sustrato, el potencial en donde el hidrógeno gaseoso se desprende del cátodo caracteriza a este potencial como el punto crítico arriba del cual el hidrógeno atómico reacciona con el sustrato tan pronto como se forma.

Los metales de bajo sobrepotencial funcionan como catalizadores para la reacción $H^+ + e^- \rightarrow H^0$ disminuyendo la energía de activación del proceso. Los metales de alto sobrepotencial tienen una energía de activación muy grande y los átomos de hidrógeno que se forman en el metal tienen una energía potencial mucho mayor que aquellos liberados en metales de bajo sobrepotencial de hidrógeno.

Se ha encontrado que los factores que disminuyen el sobrepotencial de hidrógeno en los metales son: un aumento en la densidad de corriente, en la temperatura o en la presión, así como una corriente alterna sobrepuesta a una corriente directa y cambios en la solución hacia pH alcalinos; por otro lado el sobrepotencial aumenta conforme el tiempo aumenta.

c) Materiales y condiciones del cátodo.

El material del cátodo y su condición están íntimamente relacionados con su potencial y sobrepotencial.

Además del sobrepotencial del cátodo, el material y las condiciones de éste tienen un efecto grande sobre las reducciones electroorgánicas. La pureza del cátodo es de primordial importancia, así como el estado físico del mismo, debido a que un electrodo rugoso tiene generalmente un sobrepotencial más bajo que uno liso, ya que el primero tiene una superficie de contacto mayor y la sustancia por reducir tiene más oportunidad de reaccionar con el hidrógeno atómico en el electrodo. Se ha comprobado que ciertos cátodos parecen tener un efecto catalítico definido sobre ciertas reacciones.

d) Densidad de corriente.

La densidad de corriente generalmente se define como el número de amperes de la corriente aplicada por decímetro cuadrado de superficie catódica. Se ha dado mucha importancia a la influencia de la densidad de corriente en reducciones electroorgánicas. Su importancia radica principalmente en que es una forma de controlar el potencial del cátodo. Se ha mostrado que la densidad de corriente tiene poca importancia en la reproducción de trabajos a menos que todos los demás parámetros sean reproducidos exactamente.

e) Disolvente, pH y concentración.

Debe usarse un disolvente que conduzca la corriente

eléctrica y que también disuelva al compuesto orgánico. Generalmente esto se consigue por la adición de acetona, alcohol o ácidos orgánicos de bajo peso molecular a una solución acuosa del electrolito. Sin embargo el disolvente orgánico aumenta la resistencia del electrolito y baja el sobrepotencial del cátodo, otra desventaja es que la sustancia por reducir o el producto mismo de la reducción puede reaccionar con el disolvente. El uso de agentes surfactantes, disminuyen la eficiencia de la corriente durante las reducciones electroorgánicas.

El curso de una reducción puede controlarse por variaciones en el pH, y la formación de los productos de condensación intermediarios puede ser acelerada en determinadas condiciones de pH.

La formación de productos bimoleculares en la reducción de compuestos carbonílicos en soluciones ácidas pueden citarse²⁵⁻²⁷ como ejemplos del efecto del pH en la reducción.

Generalmente se ha observado que la velocidad de la reducción es mayor en una concentración alta de sustrato que en una baja. Una alta concentración de sustancia reducible frecuentemente da una reducción más rápida, pero no se incrementa su rendimiento.

f) Temperatura.

La temperatura tiene influencia sobre tres factores: el

sobrepotencial del cátodo, la velocidad de la reducción y la velocidad de difusión del sustrato hacia el cátodo. Además de favorecer a ciertas reacciones colaterales a la reacción principal.

El incremento en la velocidad de la reducción por medio del calor probablemente se debe a un incremento en la velocidad de difusión del sustrato hacia el cátodo²⁶.

g) Catalizadores.

Los catalizadores pueden dividirse en tres tipos:

- Sales de metales (cobre, estaño, plomo y mercurio) depositadas sobre el cátodo, y por esto su acción catalítica.
- Sales de metales (titanio y vanadio) que son reducidas en el cátodo de un alto a un bajo estado de valencia y es en este último estado cuando reducen al material orgánico.
- Metales finamente divididos con cierta superficie catalítica, ya sea suspendida en el catolito o fijada a la superficie del cátodo.

h) Agitación y factores varios.

Se ha mencionado, que la velocidad de difusión de un sustrato hacia el cátodo limita la velocidad de la reducción. Si los electrones se suministran a los protones más rápido que la

velocidad a la que el hidrógeno atómico satura a la sustancia reducible puede alcanzarse un estado de elevada concentración del reactivo, conocido como polarización y el hidrógeno gaseoso empieza a desprenderse. Se ha observado²⁷ que la velocidad de la reacción depende de la difusión del sustrato hacia el electrodo. Al agitar una solución, puede alcanzarse un punto en donde la velocidad de reducción sea independiente de la velocidad de difusión.

En algunos casos^{28, 29} las reducciones se llevan a cabo bajo presión de hidrógeno o de dióxido de carbono. En muchos casos el rendimiento se ha mejorado al aumentar la presión, pero los resultados han sido variables.

i) Efectos de la estructura molecular en la reactividad del grupo carbonilo.

Los sustituyentes alifáticos sobre el grupo carbonilo incrementan el potencial de reducción del compuesto, por eso las cadenas alifáticas largas aumentan el corrimiento del potencial hacia valores más negativos, por el contrario, la introducción de sustituyentes electronegativos facilitan la reducción. Los halógenos y los anillos condensados disminuyen el potencial de reducción aún más.

La acción de los sustituyentes es más fuerte, mientras

más cerca estén del carbono del grupo carbonilo. Esto se entiende fácilmente si se recuerda que los sustituyentes α , dependiendo de su naturaleza, pueden incrementar o disminuir la polaridad del enlace carbonilo.

Mientras más fuerte sea el efecto inductivo de los sustituyentes en el grupo carbonilo para atraer electrones más baja será la carga negativa sobre el carbono del carbonilo y por lo tanto el compuesto se reducirá más fácilmente.

Es interesante notar que la magnitud del potencial de reducción, en cierto grado determina la facilidad del compuesto carbonílico para dar dímeros en la reacción. Mientras más bajo sea el potencial de reducción de la cetona, más alto será el rendimiento del dímero bajo las mismas condiciones experimentales. La reducción bimolecular en el cátodo es solamente posible en el caso de cetonas alifáticas de cadena corta; acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona y ciclopentanona. Las cetonas alifáticas de cadena larga no son capaces de formar productos de reducción bimolecular.

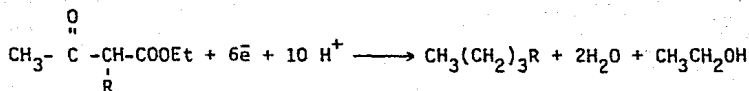
Como una regla, los aldehídos y cetonas aromáticas forman productos diméricos con mejores rendimientos que los compuestos alifáticos. Esto se explica usualmente como el resultado de la alta estabilidad del radical libre intermediario. El efecto

estérico puede ser responsable de algunas excepciones a esta regla, pero en la mayoría de los casos no es un factor significativo.

DISCUSION Y RESULTADOS

Reducción Electroquímica de γ -benzoil butirato de etilo

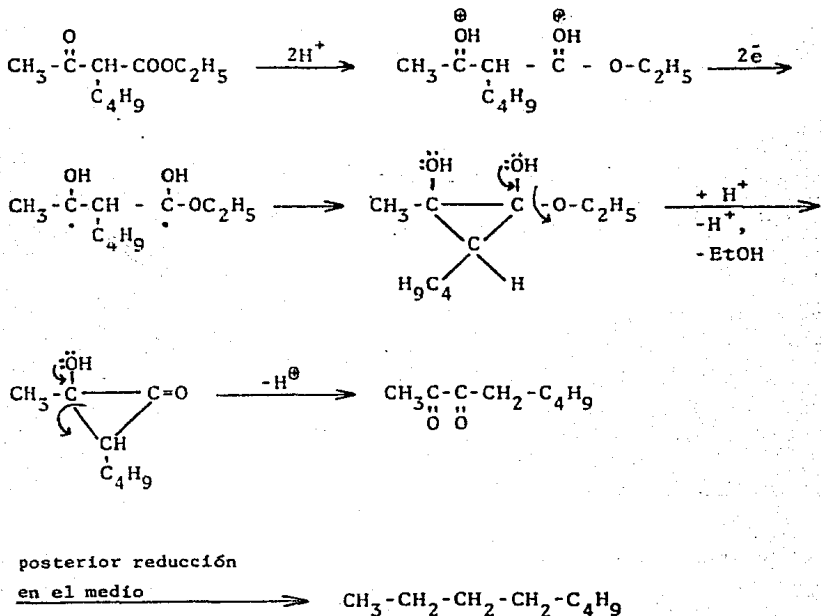
La reducción electroquímica de los cetoésteres ha promovido desde hace ya algún tiempo el interés de varios investigadores⁵⁻¹⁰. Tafel^{5,6} a principios del siglo estudió algunos β -cetoésteres tales como los α -alquil acetoacéticos, usando cátodos de plomo en medio acuoso ácido formado por una mezcla de ácido sulfúrico 30%-etanol (1:1). En todos los casos estudiados, él encontró que se obtenían compuestos con el esqueleto hidrocarbonado rearrreglado.



Años más tarde, Fischer⁷⁻⁹ continuó trabajando sobre el mismo tema, encontrando que sus resultados coincidían con los reportados por Tafel, por esto, llamó a la reacción "Transposición de Tafel". Recientemente Wawzonek¹⁰ estudió el comportamiento del α -n-butyl-acetoacetato de etilo bajo las condiciones anteriores empleadas encontrando los siguientes compuestos: n-octano 2.31%, 2-heptanona 5.31%, 2-octanol 6.70%, 3-octanol

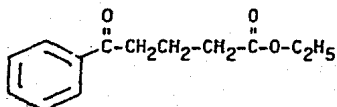
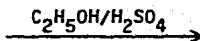
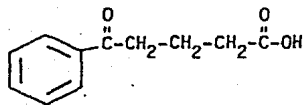
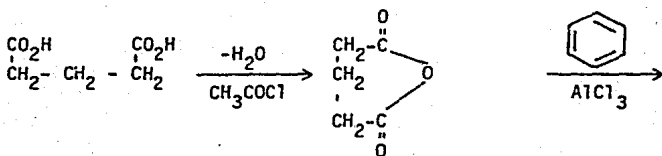
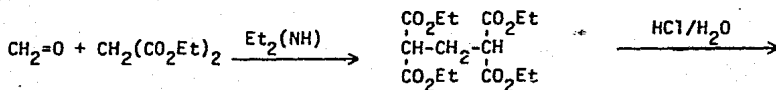
8.31%, 3-octanona 7.16%, 2-octanona 8.08%, caproato de etilo 3.46%, eritro- α -n-butil- β -hidroxibutirato de etilo 15.94%, treo- α -n-butil- β -hidroxibutirato de etilo 15.94% y el α -n-butil-acetoacetato de etilo 26.79%.

De acuerdo a esto él propuso el siguiente mecanismo en donde se considera a un diol cíclico de tres miembros como intermediario.¹⁰



Con el propósito de continuar con el estudio de los cetoésteres, el presente trabajo ha consistido en la síntesis orgánica y el estudio de la reducción electroquímica de un δ -cetoéster, el γ -benzoil butirato de etilo, con el objeto de comparar su comportamiento con el de los β -cetoésteres previamente reportados. De acuerdo al mecanismo anterior en el caso de los δ -cetoésteres el diol intermediario debería ser un anillo de cinco miembros cuya estabilidad en el medio permitiría aislarlo.

La síntesis química se llevó a cabo de acuerdo al siguiente esquema:

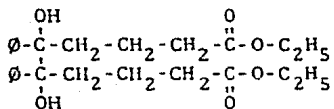


La reducción electroquímica del γ -benzoil butirato de etilo se llevó a cabo tanto a potencial como a corriente controlada. Los dos potenciales usados fueron -1.99 V y -2.5 V, en tanto que los experimentos a corriente controlada se trabajaron a una densidad de corriente de 0.355 A/cm^2 , siendo ésta la densidad de corriente y las condiciones experimentales usadas por Tafel.

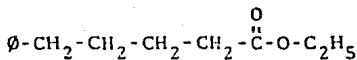
Los resultados de los cuatro casos estudiados mostraron que la transposición de Tafel no se efectuó, ya que la reducción se llevó a cabo preferentemente sobre el grupo carbonilo dejando inalterable al grupo éster. A diferencia de la reducción de los β -cetoésteres, en el γ -benzoil butirato de etilo no hubo interacción entre el grupo carbonilo y el grupo éster, posiblemente debido a que éstos grupos se encontraban separados por tres grupos metileno en vez de por uno sólo como es el caso de los β -cetoésteres. De esta manera no fue posible que los radicales libres formados pudieran llevar a cabo la ciclización y la consiguiente formación del ciclopentano de acuerdo a la transposición de Tafel. En su lugar, los productos encontrados provinieron exclusivamente de la reducción del grupo más reactivo electroquímicamente, el grupo carbonilo. La gran reactividad de este grupo en las reacciones homogéneas se compara bien con su gran reactividad electroquímica. En el caso

del δ -cetoéster el potencial de reducción del grupo carbonilo se vió disminuido por el efecto inductivo del grupo fenilo unido directamente a él y a la capacidad de dicho grupo para dispersar al electrón libre sobre el carbono del carbonilo, estabilizando así al anión radical y al radical libre intermedarios. Se encontró que el grupo carbonilo del éster es bastante más difícil de reducir bajo éstas condiciones. Debe mencionarse también que debido al efecto inductivo de los tres metilenos éstos aumentan el potencial de reducción tanto del grupo carbonilo como el del grupo éster.

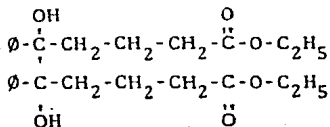
Los productos obtenidos fueron:



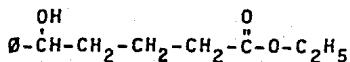
meso- δ, ϵ -difenil- δ, ϵ -dihidroxisebacato de dietilo



δ -fenilvalerato de etilo.

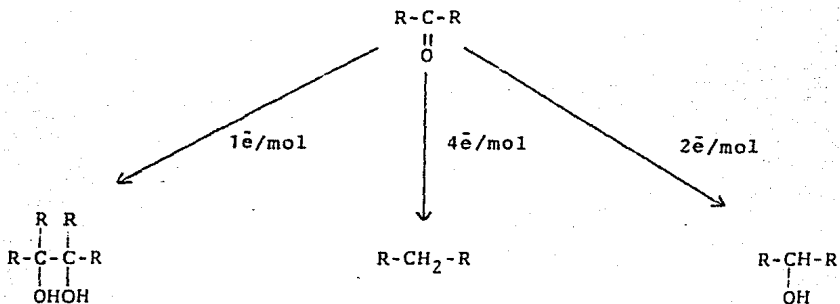


dl- δ, ϵ -difenil- δ, ϵ -dihidroxisebacato de dietilo



δ-fenil-δ-hidroxivalerato de etilo

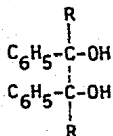
Estos productos están de acuerdo con los datos encontrados en la literatura en donde se informa la obtención de pina-
coles, alcoholes e hidrocarburos vía la reducción electroquí-
mica de cetonas^{30,31}. Esto puede sumariarse de acuerdo al
siguiente esquema:



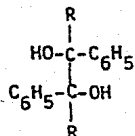
Reducción a pinacoles

Los productos de muchas reacciones electroquímicas existen en dos o más formas isoméricas. Un hecho característico de la electrorreducción de los compuestos carbonílicos, especialmente los carbonilos aromáticos, es la facilidad para obtener compuestos diméricos reducidos, dichos compuestos apare-

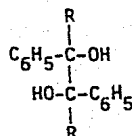
cen como una mezcla consistente en el par dl y el compuesto meso.



meso

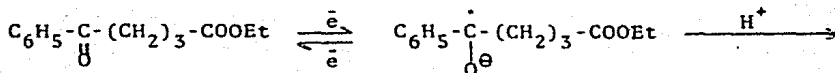


par dl

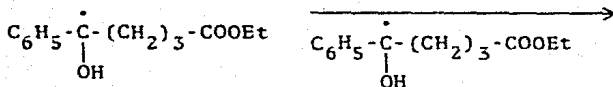


Estos compuestos pueden prepararse análogamente por agentes reductores químicos comunes, por reactivos catalíticos o por procesos fotoquímicos. Debido a que la capacidad reductora del cátodo puede variarse continuamente y controlarse a un valor dado, el método electroquímico resulta ventajoso.

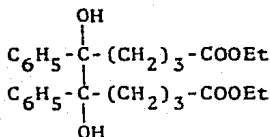
En el proceso de la dimerización catódica, la molécula orgánica toma un electrón directamente del electrodo, pasando así a un estado intermediario de ión radical (I). La carga negativa sobre el oxígeno se compensa al tomar un protón del medio, de esta manera, el radical libre resultante (II) puede unirse a otra entidad semejante para dar un producto simétrico (III), puede reaccionar con otra molécula diferente o puede llevar a cabo reacciones intramoleculares que conducen a productos cíclicos.



I



II



III

Si el monómero contiene uno o más grupos funcionales, como en el caso presente, se obtiene dímeros bifuncionales o polifuncionales. Por eso la dimerización catódica es un método importante para la síntesis de éstos compuestos. Debido a que solo se toma un electrón por monómero, el consumo de energía es comparativamente bajo. Esto es un hecho especialmente importante a nivel industrial.

La formación del dímero simétrico es solo una de algunas posibles reacciones. En principio, la molécula podría ser hidrogenada posiblemente a través de algunos pasos, podría adicionarse a una molécula aceptora en vez de una segunda molécula de sustra-

to, podría formar oligómeros por adición de una tercera molécula, o de una cuarta molécula, o finalmente formar compuestos organometálicos con el metal del cátodo. Sin embargo, el hecho que la dimerización catódica ocurre en muchos casos con altos rendimientos, muestra que ésta es una reacción favorecida en electroquímica.

La reducción electroquímica así como la reducción con amalgama de sodio o con zinc en ácido acético glacial, producen generalmente hidrodímeros mientras que la hidrogenación catalítica proporciona éstos productos sólo en casos excepcionales. Esto puede estar relacionado con la fuerte adsorción de los productos intermediarios sobre la superficie del catalizador, lo que resulta ser desfavorable para el paso de dimerización. En el método electroquímico, por otra parte, los productos intermediarios generalmente interaccionan solo débilmente con los cátodos que tienen altos sobrepotenciales de hidrógeno, siendo las excepciones la formación de compuestos organoplomo, organomercurio y organozinc.

Las consideraciones mecanísticas generales de la hidrodimerización establecen que: a) el paso primario es la transferencia de un electrón al sustrato, con la consecuente formación del anión radical. Esta reacción es reversible y en la mayoría de los casos se lleva a cabo con densidades de corriente

de intercambio bastante altas, siendo ésta una situación común en compuestos aromáticos. En casos excepcionales, ésta primera transferencia de electrón puede ser precedida por una reacción química tal como la protonación en soluciones fuertemente ácidas, en un gran número de casos el anión radical resultante se protona dando lugar al radical libre, b) dos radicales libres, resultantes del paso anterior se acoplan y c) el consumo total es de dos electrones y dos protones por cada molécula del dímero formado.

En casos raros cuando la estabilidad del anión radical formado es grande ha sido posible detectarlo por espectroscopía ESR³². Sin embargo, en general, el anión radical reacciona donde ha sido formado, en la doble capa enfrente del electrodo. En éste caso, reacciona en un campo eléctrico fuerte, aproximadamente 10^7 V/cm; por eso las reacciones subsecuentes son en general diferentes de aquellas del mismo ión-radical formado en un proceso redox homogéneo. Usando densidades de corriente bajas se favorece la dimerización sobre otras reacciones³³.

En los dos experimentos a potencial controlado se formaron cantidades pequeñas del compuesto meso, en tanto que del dl sólo se encontraron trazas. El porcentaje del meso fue mejor cuando se trabajó a un potencial de -1.99 V que a -2.5 V con respecto

a ESC. En ambos casos se pasó un 100% de exceso del número de coulombios calculados para mejorar los rendimientos, pero no se consiguió esto.

La corriente teórica necesaria para llevar a cabo la reducción a corriente controlada, de una determinada cantidad de muestra, así como el tiempo necesario para efectuar ésta, se calcula por medio de las ecuaciones siguientes²⁴.

$$\frac{PM}{p} = \frac{nF}{m} \quad (\text{ec. 1})$$

$$n = \frac{m}{F}$$

Donde PM es el peso molecular del compuesto; p es el peso del compuesto usado como muestra en la electrólisis; F es el número de Faraday; m es el número de coulombios para llevar a cabo la reducción de w gramos y n es el número de electrones intercambiados durante el proceso de reducción.

La corriente eléctrica necesaria para efectuar la reducción del γ -benzoil butirato de etilo se calculó de la siguiente manera:

De la ecuación anterior en donde PM es el peso molecular del compuesto y es igual a 220; p es la cantidad de muestra usada 0.5 g; n es el número de electrones intercambiados en la

reacción que en este caso corresponden a 8 e por molécula del 6-cetoéster, F es el Faraday que tiene un valor de 96,500 coulombios mol⁻¹, m es el número de coulombios requeridos por la muestra y es igual a 1754.54 coulombios.

El tiempo total de reacción se dedujo conociendo la cantidad de carga que fluye por la celda durante un segundo, cantidad que se conoce por medio de la densidad de corriente aplicada, y que en este caso permaneció constante de 0.355 A/cm².

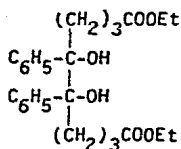
$$n = \frac{m}{I}$$

en donde I se da en amperes y es igual a la corriente total que pasa por el electrodo. Donde I = i . a, siendo i la densidad de corriente dada en amperes/unidad de área.

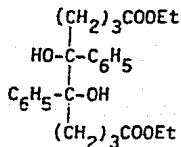
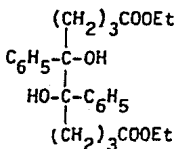
Cuando la reducción se efectuó a corriente controlada de 2.1 A, en uno de los experimentos se encontró que las cantidades de productos dimérico aumentaron, obteniéndose del compuesto meso 17.5% y del dl 15.7%.

En todos los experimentos se notó, desde el principio de la electrólisis, la aparición de un sólido blanco, insoluble en el medio, que precipitaba directamente del cátodo, posteriormente éste compuesto fué identificado como el compuesto meso. El par dl dimérico fue a su vez separado por cromatografía

instantanea de la mezcla de reacción.



meso- δ,ϵ -difenil- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo.



par dl- δ,ϵ -difenil- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo.

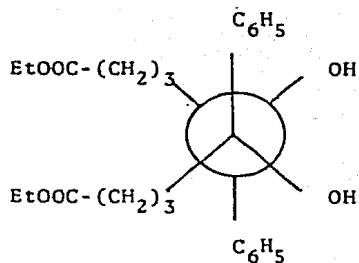
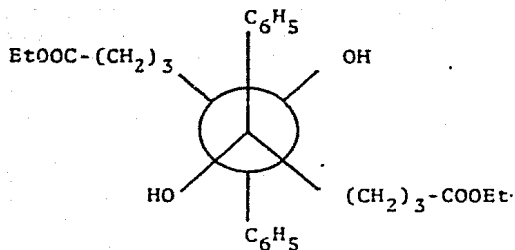
La caracterización de dichos compuestos se logró en base a sus espectros de rmp e ir.

La rotación específica de ambos compuestos fue igual a cero.

La asignación del compuesto "A" como el isómero meso se complementó con respecto a su punto de fusión, pues ha sido observado en un gran número de casos³ que el diastereoisómero meso es el que presenta el punto de fusión más alto.

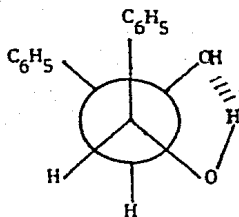
Ha sido reportado en la literatura³⁵ que la relación de pinacoles dl/meso es de 1.0 a 1.3, siendo éstos formados en condiciones de acoplamiento reductivo durante la electrólisis a potencial controlado en soluciones acuosas ácidas, usando etanol al 80% como disolvente.

Se ha mencionado previamente que la formación de los productos diméricos por reducción electroquímica procede vía la dimerización de los radicales neutros formados por la reducción y posterior protonación del sustrato. De acuerdo a los argumentos de Stocker³⁵⁻³⁸ con respecto a la relación de los isómeros en relación a los efectos estéricos y de puente de hidrógeno, una explicación lógica al hecho encontrado en este trabajo acerca de la formación predominante del diastereoisómero meso sobre la formación del par dl sería la siguiente: si el acoplamiento de los radicales fuese al azar la relación de los isómeros formados sería igual a uno. En la medida que los factores estéricos gobiernan la reacción, la forma meso predominará a través de la formación preferencial de la estructura I sobre la II durante la dimerización. En I todos los grupos están anti.

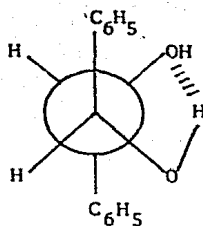


Por otro lado, la formación de la forma dl, a través de la estructura II es menos probable debido a que los grupos $-(CH_2)_3-COOEt$ están en una conformación gauche donde el impedimento estérico es notable.

En el benzaldehído y otras cetonas aromáticas³⁵ la ligera preferencia por el par dl es probablemente debido a la formación de una fuerte unión de hidrógeno interradsical de los grupos $-OH$ durante el acoplamiento, conduciendo a la estructura IV, la que es notablemente favorecida debido a que los grupos voluminosos están aproximadamente anti entre sí. En la estructura III los grupos fenilos quedarían muy cercanos.

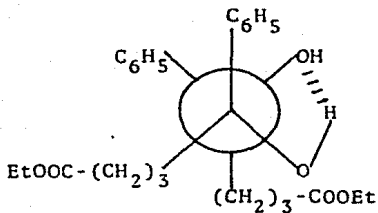


III Conduce a la meso-hidrobenzoina.

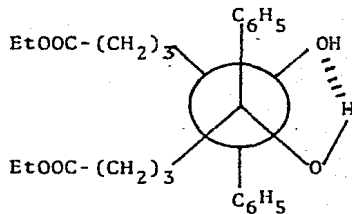


IV Conduce al par dl-hidrobenzoina.

En el caso del γ -benzoil butirato de etilo, la unión intraradical no puede ser determinada por el efecto de puente de hidrógeno, debido a que conduciría a estructuras muy desfavorables tales como V y VI en donde existe un efecto estérico considerable entre los grupos $-(\text{CH}_2)_3-\text{COOEt}$.



V Conduce al meso



VI Conduce al par dl

Los compuestos meso y dl- δ,ϵ -difenil- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo no han sido reportados previamente en la literatura.

Es posible favorecer la cantidad de productos diméricos sobre los demás productos, con un aumento en la concentración del δ -cetoéster y también una disminución en la densidad de corriente.

Reducción a hidrocarburos.

El primer producto obtenido de la cromatografía en capa fina fue un producto poco polar, el δ -fenilvalerato de etilo, en donde el grupo ceto se redujo a metileno. Varios investigadores han demostrado que el grupo ceto puede reducirse a metileno usando cátodos con altos sobrepotenciales en un medio fuertemente ácido. Se conoce poco acerca del mecanismo de esta reacción, ya que la experimentación se ha dirigido principalmente a determinar las mejores condiciones para la electrólisis a corriente controlada. Sin embargo, se sabe que el alcohol obtenido por la reducción del grupo carbonilo no es un intermediario, ya que éste se ha recuperado cuando se ha sometido a las condiciones de la reacción³¹. Se supone que el cátodo puede estar íntimamente involucrado en la reducción puesto

que los rendimientos del hidrocarburo dependen en gran medida de la naturaleza de ésta. Se ha observado también que un aumento en el potencial del cátodo, en la acidez del medio o en la temperatura favorecen la reducción al hidrocarburo.

La reducción electroquímica del grupo carbonilo a metileno se compara favorablemente con procedimientos tales como la reacción de Clemmensen y la de Wolff-Kishner, en cuanto a rendimiento y simplicidad, debido a que la electrólisis a corriente controlada da buenos rendimientos. Esto se observó en la reducción del γ -benzoil butirato de etilo en donde el porcentaje de compuesto saturado fue diez veces mayor a corriente controlada de 2,1 A que cuando se trabajó a un potencial de -2.5 V.

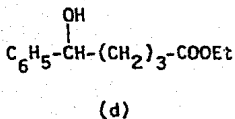
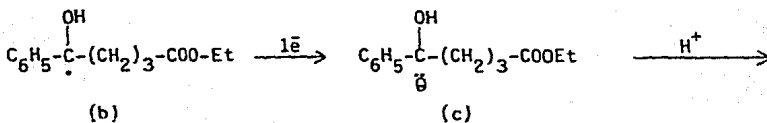
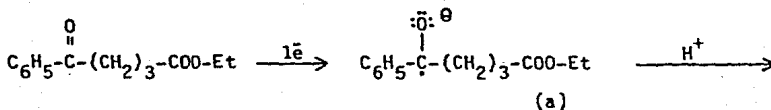
La obtención del hidrocarburo a partir del compuesto carbonílico es de los productos obtenidos, el que consume el mayor número de coulombios.

El hidrocarburo obtenido, el δ -fenilvalerato de etilo no ha sido a la fecha reportado previamente en la literatura.



Reducción a alcoholes.

La reducción del grupo carbonilo del γ -benzoil butirato de etilo para dar el alcohol procede por el siguiente mecanismo:



El primer paso es la adición de un electrón al carbono del grupo carbonilo dando así el anión radical (a). Una vez que (a) se ha protonado, el anión radical (b) resultante toma un segundo electrón para dar el carbanión (c), que fácilmente se protona para producir el alcohol (d). La formación de éste necesita dos electrones por molécula, es decir, se necesita una mayor corriente que la necesitada para producir los

correspondientes dímeros.

Esta es la primera vez que se obtiene el alcohol (d) δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo por vía electroquímica, sin embargo, recientemente se obtuvo vía síntesis orgánica³⁹.

La reducción de cetonas aromáticas en soluciones ligeramente básicas usando cátodo de plomo dan el alcohol secundario en altos rendimientos. En un medio fuertemente ácido como el usado en este trabajo, generalmente se produce una mezcla de los pinaoles y el alcohol.

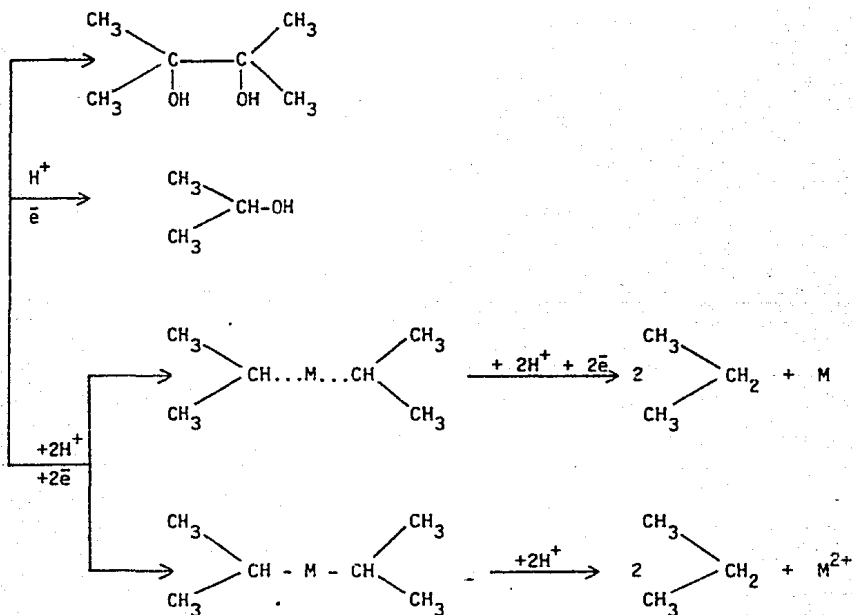
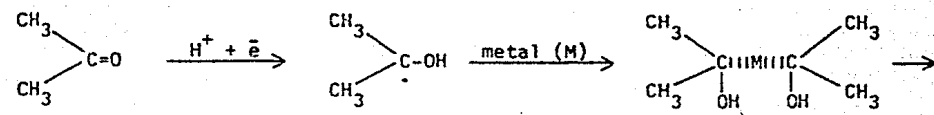
La síntesis de alcoholes vía reducción electroquímica es de interés limitado en vista de la gran variedad de reactivos químicos que pueden efectuar esta reacción. Sin embargo, hay reacciones en donde las ventajas de alto rendimiento, y estereoselectividad debida a la electrólisis a potencial controlado hacen atractiva la ruta electroquímica, como es el caso en moléculas polifuncionales.

En la literatura se ha reportado que la estereoquímica de la reducción electroquímica de las cetonas a alcoholes es generalmente la misma que la observada en la reducción con sodio en alcohol.

Se ha observado también que en una cetona cíclica se obtiene casi siempre el alcohol ecuatorial.

En la reducción electroquímica del γ -benzoil butirato de etilo es posible que se hubieran formado los enantiómeros R y S del alcohol δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo, sin embargo, en éste trabajo no se investigó la relación de estos isómeros.

Sekine y colaboradores^{1,2} propusieron otro posible mecanismo para explicar la formación de los productos obtenidos durante la electrólisis de acetona. Ellos encontraron que las cantidades de alcohol, dímero e hidrocarburos dependían en gran medida del cátodo usado y propusieron la formación de un compuesto organometálico por reacción del anión radical con el metal del cátodo, siendo a partir de éste compuesto que los productos se originan de acuerdo al siguiente mecanismo:

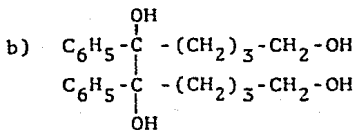
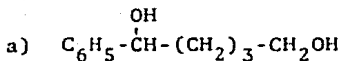


Cuando el cátodo fue mercurio o plomo, el compuesto organometálico pudo aislarse en una forma relativamente pura.

Pletcher⁴¹ sugirió un mecanismo semejante que involucra un compuesto organoplato en la reducción de acetofenona.

Durante la electrólisis del γ -benzoil butirato de etilo se notó la presencia de un compuesto aceitoso que de acuerdo a Sekine probablemente es el compuesto organoplomo, el cual no se identificó.

Se notó también la presencia de compuestos muy polares que no pudieron separarse. Es posible que el δ -cetoéster en presencia de un medio fuertemente ácido se hidrolizara y el grupo carboxilo se hubiera reducido electroquímicamente hasta el alcohol, probablemente dando los siguientes compuestos:



Los espectros de rmp e ir, no fueron muy claros y por esto no pudieron corroborarse completamente dichas estructuras.

PARTE EXPERIMENTAL

Esta sección se dividirá en dos partes: la primera la constituye la síntesis del γ -benzoil butirato de etilo y la segunda será la reducción electroquímica del mismo.

La pureza de los compuestos se controló por cromatografía en fase de vapor, utilizando un aparato Perkin 3980 y por cromatografía en capa fina usando gel de sílice (Kieselgel 60 F₂₅₄) como fase estacionaria, utilizando como revelador yodo o lámpara de luz ultravioleta. Las constantes físicas de los compuestos conocidos se compararon con las que se encuentran reportadas en la literatura.

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

Los espectros de infrarrojo (ir) se determinaron en los espectrofotómetro Perkin Elmer 5598 y Perkin Elmer 337. Los espectros se hicieron en pastilla de bromuro de potasio o en película según fuera el estado físico y propiedades de cada compuesto.

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

En la reducción electroquímica se utilizó un galvanostato/potenciostato ECO 550 y un Integrador Analógico ECO 721. Láminas de plomo de 2.5 cm x 2.5 cm hicieron las veces de electrodo de trabajo y contraelectrodo, como referencia se usó un electrodo de calomel con cloruro de potasio saturado.

Primera Parte.

Síntesis del propan-1,1,3,3-tetracarboxilato de etilo¹¹.

En un matraz redondo de 500 ml, se colocaron 160 g (151 cc, 10 moles) de malonato de dietilo y se adicionaron 40 g (37 cc, 5.3 moles) de formalina al 40%, se enfrió en un baño de hielo a 5°C y se agregaron 2.5 g (3.5 cc) de dietilamina. Se dejó la mezcla a temperatura ambiente por 15 horas, después el matraz se colocó en un baño de agua caliente a reflujo por seis horas. La fase acuosa se separó y el residuo se destiló a presión reducida (pe 173°C/4 mm), obteniéndose 475.59 g de propan-1,1,3,3-tetracarboxilato de etilo con un rendimiento de 57.3%.

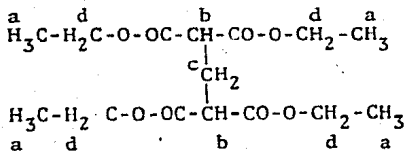
El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm⁻¹

2960, 2870 (CH₃), 2925, 2850 (CH₂), 1725, 1300-1050

(-CO-O-)

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl₃)

δ

a 1.25 (t, 12H, 4CH₃)

b 2.43 (t, 2H, 2CH)

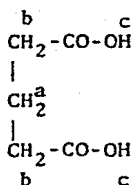
c 3.33 (t, 2H, CH₂)d 4.16 (c, 8H, 4CH₂)

Síntesis del ácido glutárico¹². En un matraz redondo de 1 l se agregaron 125 g (0.37 moles) de propan-1,1,3,3-tetracarboxilato de etilo, 125 ml de ácido clorhídrico y 125 ml de agua, se calentó la mezcla de reacción a reflujo hasta que ésta fué homogénea (6-8 horas). El agua se eliminó mediante una destilación sencilla. El matraz de reacción se enfrió en un baño de hielo hasta que solidificó, el producto sólido se disolvió en éter etílico (100 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente, se secó en la estufa a 30°C, y se recristalizó de benceno, se separaron agujas incoloras de pf. 86-90°C obteniéndose 20.04 g de ácido glutárico con un rendimiento de 41%.

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción; que concordaron con los informes recabados¹⁹.

(pastilla), cm⁻¹3300-2900 (-CO-OH), 2925, 2850 (CH₂), 1760 (C=O) 920 (O-H).

El espectro de rmp^{20} , presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

- δ
- a 1.80 (q, 2H, CH_2)
 - b 2.26 (t, 4H, 2CH_2)
 - c 8.76 (s, 2H, 2-CO-OH)

Síntesis del anhídrido glutárico¹³. En un matraz redondo de 100 ml equipado con agitación magnética y embudo de adición, se agregaron 20.08 g (0.152 moles) de ácido glutárico, se adicionaron gota a gota 36 g (40 cc, 0.50 moles) de cloruro de acetilo. Cuando la adición terminó, el embudo se reemplazó por un refrigerante y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo con agitación durante tres horas. Posteriormente se destiló a presión reducida (pe 136-138°C/8 mm)* obteniéndose 13.82 g de anhídrido glutárico con pf 50-53°C con 80% de rendimiento.

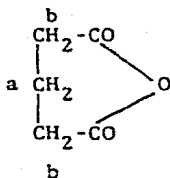
*Durante la destilación se aplicó calor seco al refrigerante para evitar que el anhídrido cristalizara allí cerrando el sistema.

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción; que concordaron con los datos de la literatura²¹.

(pastilla) cm^{-1}

2925, 2850 (CH_2), 1820, 1760 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$), 1300 - 1050 ($-\text{CO}-\text{O}-$).

El espectro de rmp²², presentó las siguientes señales:



($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$)

δ

a 2.10 (q, 2H, CH_2)

b 2.76 (t, 4H, 2CH_2)

Síntesis del ácido γ -benzoil butírico¹⁴⁻¹⁷. En un matraz de 500 ml de capacidad de dos bocas y fondo redondo provisto con agitación mecánica y un condensador a reflujo, se agregaron 5.68 g (0.0498 moles) de anhídrido glutárico y 0.0317 g (35 cc, 0.406 moles) de benceno libre de tiofeno, se colocaron

en un baño de hielo entre 5-10°C y se adicionaron en un periodo de 90 min., 13 g (0.097 moles) de cloruro de aluminio anhidro en polvo previamente sublimado; terminada la adición la mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente por 12 horas. Posteriormente se calentó en un baño de agua (70-80°C) y se hirvió a reflujo por 30-60 min. El matraz fue sumergido en agua fría y lentamente se agregaron 25 ml de agua con un embudo de adición colocado en el extremo superior del condensador. El exceso de benceno se eliminó por destilación por arrastre de vapor. Después de que la mezcla se enfrió, el líquido se decantó del precipitado sólido y se aciduló con ácido clorhídrico concentrado (aproximadamente 2 ml) el γ -benzoil butírico se separó y se filtró. La suspensión residual se calentó por cinco horas con 100 ml de carbonato de sodio al 10%, la solución se filtró, se lavó con agua caliente y el filtrado se acidificó con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. El precipitado (ácido γ -benzoil butírico) se filtró y se lavó con agua caliente obteniéndose 3.43 g (38.25% rendimiento) pf 123-125°C.

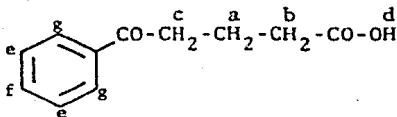
El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla) cm^{-1}

3500-3000 (-CO-OH), 3030 (C-H aromático), 2925, 2850

(CH₂), 1710 (C=O), 1680 (-CO-O-), 920 (CO-OH) 740, 700 (aromático monosustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl₃)

	δ	
a	2.10	(q, 2H, CH ₂)
b	2.46	(t, 2H, CH ₂)
c	3.06	(t, 2H, CH ₂)
d	8.03	(s, 1H, -CO-OH)
e	7.33	2H H meta
f	7.50	1H H para
g	7.96	2H H orto

Síntesis de γ -benzoil butirato de etilo¹⁸. En un matraz de 50 ml de fondo redondo provisto de un condensador a reflujo se agregaron 1.25 g (0.694 moles) de γ -benzoil butírico, 38 ml de alcohol etílico y 0.66 ml de ácido sulfúrico concentrado, la mezcla se hirvió a reflujo por tres horas. Terminado el reflujo la mezcla de reacción se neutralizó con bicarbonato

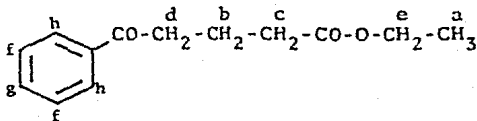
de sodio al 10%, el exceso de alcohol etílico se eliminó por destilación a presión reducida (20°C/4 mm). Posteriormente se extrajo el éter etílico, se lavó y se secó con sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el éter etílico y después se purificó por destilación a presión reducida 134-135°C/4 mm, obteniéndose 0.8847 g de γ -benzoil butirato de etilo (61.24% de rendimiento).

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película) cm^{-1}

3030 (C-H aromático), 2950 (CH_3), 2925, 2850 (CH_2) 1740 (-CO-O-), 1700 (C=O), 750, 700 (aromático monosustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

- δ
- a 1.20 (t, 2H, CH_3)
 - b 2.15 (q, 2H, CH_2)
 - c 2.40 (t, 2H, CH_2)

d	3,03	(t, 2H, CH ₂)
e	4.16	(c, 2H, CH ₂)
f	7.36	H meta 2H
g	7.5	H para 1H
h	7.93	H orto 2H

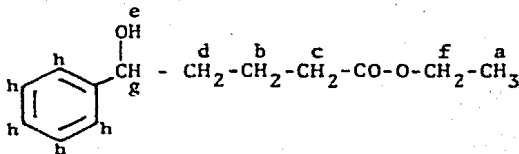
Síntesis de δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo²³. En un matraz redondo de dos bocas de 50 ml equipado con refrigerante y agitación magnética, se colocaron 308.9 mg (1.41 mmoles) del γ -benzoil butirato de etilo disueltos en 5.54 g (7 cc) de metanol, y se agregó poco a poco 50.1 mg (1.325 mmoles) de borohidruro de sodio. Cuando la adición terminó la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por dos horas y media. El metanol se eliminó por destilación. Se adicionaron agua y la solución se extrajo con éter etílico, posteriormente se lavó la fase orgánica y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El éter etílico se evaporó obteniéndose 320 mg de producto crudo, éste se purificó por cromatografía en columna, utilizando como fase móvil hexano:acetato de etilo (80:20), obteniéndose 265 mg de δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo con un rendimiento de 94.63%

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm^{-1}

3450 (O-H), 3030 (C-H aromático), 2950, 2870 (CH_3), 2925, 2850 (CH_2), 1735, 1300-1050 (-CO-O-), 770, 720 (aromático monosustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

δ

- a 1.15 (t, 3H, CH_3)
- b 1.70 (q, 2H, CH_2)
- c 2.12 (t, 2H, CH_2)
- d 2.31 (c, 2H, CH_2)
- e 2.65 (s, 1H, OH)
- f 4.06 (c, 2H, CH_2)
- g 4.60 (t, 1H, CH)
- h 7.23 (s, 5H, aromático)

Segunda parte. Reducción Electroquímica

a) Corriente controlada.

En el compartimiento catódico se colocaron una placa de plomo de 6.25 cm^2 sumergida en una solución de 1 g de γ -benzoil butirato de etilo y 60 ml del electrolito (60 g de ácido sulfúrico al 30% en peso en 200 ml de etanol), en el compartimiento anódico se colocaron aproximadamente 35 ml del electrolito (a la misma altura de la celda catódica), allí se introdujo el ánodo de plomo; Se cerró el circuito iniciándose la reacción. Durante la reacción electroquímica la temperatura se elevó por encima de los 100°C , observándose inmediatamente la presencia de un precipitado blanco. Después de 59 min se detuvo la reacción, ya que llegó al término de la carga calculada (3,509.09 coulombios)²⁴. Se observó por cromatografía en capa fina que todavía había materia prima por lo cual se pasó 10% más de la cantidad total de corriente y se tomó placa, se continuó así aumentando la cantidad de corriente gradualmente hasta haberle pasado otros 3,509.09 coulombios. En el transcurso de la reacción el pH inicial pasó de 0 a 2, al término de este 100% de exceso de corriente se detuvo la reducción y se efectuó la separación de los productos.

El precipitado obtenido que se llamó "A" se separó por

filtración, lavándose con agua destilada fría. El producto "A" se secó obteniéndose 0.0681 g con pf 166-170°C con un rendimiento de 3.38%, posteriormente se recrystalizó de acetona-hexano obteniéndose 0.03016 g con pf 170-171°C. El producto presentó un rf de 0.38 (hexano-acetato de etilo 70:30) y $|\alpha| = 0$.

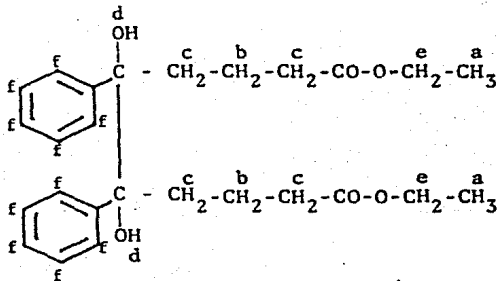
El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla), cm^{-1}

3450 (dímero de alcohol), 3030 (C-H aromático), 2925, 2850 (CH_2), 1700, 1300-1050 (-CO-O-), 1150 (alcohol terciario), 750, 700 (aromático monosustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:

(CDCl_3 + DMSO)



6

a	1.16	(t, 6H, 2CH ₃)
b	1.7-1.4	(q, 4H, 2CH ₂)
c	2.2-2.4	(t, 8H, 4CH ₂)
d	2.93	(s, 2H, 2OH)
e	4.06	(c, 4H, 2CH ₂)
f	7.20	(s, 10H, aromático)

Después que la fase acuosa se trató con una solución de bicarbonato de sodio al 10% hasta pH=7 se destiló a presión reducida (4 mm a temperatura ambiente) hasta eliminar el etanol. El residuo de la destilación se extrajo tres veces con 20 ml de acetato de etilo; evaporando el acetato de etilo se obtuvieron 600 mg de una mezcla de productos.

Se hizo la separación por cromatografía instantánea⁴⁰ (Kieselgel 606 F₂₅₄) utilizando como fase móvil hexano:acetato de etilo 80:20, se separaron cinco productos los cuales denominados B, C, D, E y F, de acuerdo al orden en que fueron eluidos (la naturaleza de la columna y de la fase móvil permitió predecir que los compuestos presentes en la mezcla se eluirían en orden creciente de polaridad).

El producto "B", se obtuvieron 0.0321 g, con un rf 0.843

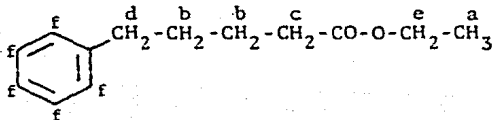
(hexano:acetato de etilo 80:20), con un rendimiento 3.71% (del gramo inicial).

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm^{-1}

3030 (C-H aromático), 2950 (CH_2), 2925, 2850 (CH_2) 1740, 1300-1050 (-CO-O-), 750, 700 (aromático monosustituido), 720 ($-\text{CH}_2$).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

	δ
a	1.2 (t, 3H, CH_3)
b	1.4 (q, 4H, 2CH_2)
c	2.3 (t, 2H, CH_2)
d	2.6 (t, 2H, CH_2)
e	4.03 (c, 2H, CH_2)
f	7.2 (s, 5H, aromático)

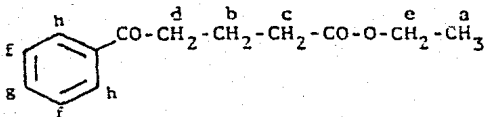
Del producto "C" se obtuvieron 0.1589 g con un rf 0.5
(hexano:acetato de etilo 80:20).

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm^{-1}

3050 (C-H aromático), 2950 (CH_3), 2925, 2850 (CH_2) 1740,
1300-1050 (-CO-O-), 1700 (C=O), 750, 700 (aromático mono-
sustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

δ

- a 1.20 (t, 2H, CH_3)
- b 2.15 (q, 2H, CH_2)
- c 2.40 (t, 2H, CH_2)
- d 3.03 (t, 2H, CH_2)
- e 4.16 (c, 2H, CH_2)
- f 7.36 H meta 2H
- g 7.5 H para 1H
- h 7.93 H orto 2H

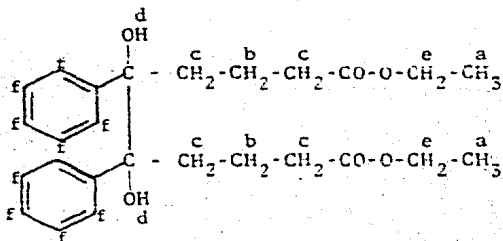
Del producto "D" se obtuvieron trazas de pf 67-68°C.

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(pastilla) cm^{-1}

3500-3400 (dímero de alcohol), 3030 (C-H aromático), 2925, 2850 (CH_2), 1710, 1500-1050 ($-\text{CO}-\text{O}-$), 1150 (alcohol terciario), 750, 700 (aromático monosustituido).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl_3)

δ

a 1.15 (τ , 6H, 2CH_3)

b 1.3 - 1.75 (q, 4H, 2CH_2)

- c 2.1-2.25 (t, 8H, 4CH₂)
 d 2.6 (s, 2H, 2OH)
 e 4.03 (c, 4H, 2CH₂)
 f 7.2 (s, 10H, aromático)

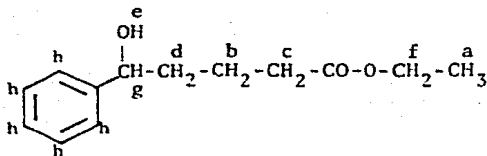
Del producto "E" se obtuvieron 0.0318 g con un rf 0.25 (hexano:acetato de etilo 80:20).

El espectro de ir, presentó las siguientes bandas de absorción:

(película), cm⁻¹

3500 (alcohol), 3030 (C-H aromático), 2950 (CH₃), 2925, 2850 (CH₂), 1715, 1300-1050 (-CO-O-), 750, 700 (aromático monosustituído).

El espectro de rmp, presentó las siguientes señales:



(CDCl₃)

δ

a 1.15 (t, 3H, CH₃)

- b 1.70 (q, 2H, CH₂)
- c 2.12 (t, 2H, CH₂)
- d 2.31 (c, 2H, CH₂)
- e 2.65 (s, 1H, OH)
- f 4.06 (c, 2H, CH₂)
- g 4.60 (t, 1H, CH)
- h 7.23 (s, 5H, aromático).

Del producto "F" se obtuvieron 0.1580 g el cual resultó ser mezcla de productos que no fue posible separarlos.

Este experimento se realizó una vez más siguiendo la misma metodología, variándose la cantidad de materia a reducir, que en este caso fueron 5 g y la cantidad de corriente suministrada fue de 17,545.45 coulombios. Obteniéndose los mismos productos "A", 0.875 g 17.5 %, "B" 0.25 g 5%, "C" 1.55 g 31%, "D" 0.790 g 15.72%, "E" trazas y "F" 1.5 g.

b) Potencial controlado.

Dentro del compartimiento catódico se colocaron 0.9797 g γ -benzoil butirato de etilo, se adicionaron 59 ml del electrolito (60 g de ácido sulfúrico al 30% en peso en 200 ml de etanol), allí se introdujo al cátodo de plomo y el electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado (ECS)); en el compartimiento anódico se colocaron aproximadamente 35 ml del

electrolito (a la misma altura de la celda catódica) y se introdujo el ánodo de plomo; se cerró el circuito iniciándose la reacción, el potencial de electrólisis se fijó a -2.5 V vs ECS. Durante la reacción electroquímica la temperatura se mantuvo en un rango de 24-30°C, el pH de la reacción se encontró entre 1-2. El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Se le pasaron 6,878 coulombios²⁴ durante aproximadamente 15 horas.

En la solución electrolizada se observó un precipitado blanco, el cual se separó por filtración, se lavó con agua destilada fría y se secó, correspondiendo al producto "A", obteniéndose 0.0168 g. Siguiendo la misma técnica de separación se obtuvieron los mismos productos "B" 0.0034 g 0.37%, "C" 0.7776 g 77.26%, "D" trazas, "E" 0.1077 g 10.88%, "F" 0.0158 g.

Este experimento se realizó una vez más siguiendo la misma metodología, variándose la cantidad de materia a reducir, que en este caso fueron 0.5 g, el potencial se fijó a -1.99 V vs ECS y la cantidad suministrada fue de 4,100 coulombios, obteniéndose los mismos productos: "A" 0.0125 g 2.45%, "B" trazas, "C" 0.2631 g 53.02%, "D" trazas, "E" 0.0475 g 9.27% y "F" trazas.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron por vía electroquímica los siguientes productos:
 - A) meso- δ,ϵ -difeníl- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo.
 - B) δ -fenilvalerato de etilo.
 - C) dl- δ,ϵ -difeníl- δ,ϵ -dihidroxisebacato de dietilo.
 - D) δ -fenil- δ -hidroxivalerato de etilo.
2. Bajo las condiciones de reacción usadas, los productos de reducción del δ -cetoéster fueron principalmente debido a la reducción del grupo carbonilo, obteniéndose los pina-coles, el alcohol e hidrocarburo. El grupo éster fue bastante menos reactivo.
3. Los δ -cetoésteres son reducidos a potenciales relativamente bajos en soluciones fuertemente ácidas.
4. Los mejores rendimientos se obtuvieron en la electrólisis a corriente controlada.

BIBLIOGRAFIA

1. Kolbe, Ann. 69, 257 (1849).
2. Bard, Allen J. Encyclopedia or Electrochemistry of the Elements Organic Section Vol. XII-2 Carboxylic acids, esters, and anhydrides pag 291, 319 (1983).
3. Popp, Frank, D. and Schultz Harry. Chem. Rev. 62, 19-40 (1962).
4. Baizer Organic Electrochemistry (1973).
5. Tafel. Chem. Ber. 40, 3313 (1907)
6. Tafel. Chem. Ber. 42, 2566 (1909).
7. Fichter. Helv. Chim. Acta. 17, 669 (1934).
8. Ibid. 20, 846 (1937).
9. Fichter. J. Electrochem. Soc. 75, 309 (1939).
10. Wawzonek, Stanley. J. Electrochem. Soc. 123 (4), 500-3 (1976).
11. Gilman, Henry and Blath, Therese. Org. Syntheses Coll. Vol.1, 289 (1932).
12. Ibid, Vol. 1, 300 (1932).

13. Gilman, Henry and Blatt, Therese. Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 560 (1943).
14. Ali, Ahmed. Desai, R.D. Hunter, R.F., and Muhammad M. Journal Chemical Society, 1013 (1937).
15. A.G. Anderson., Montana, A.F. et al. J. Org. Chem. 38, 1445 (1973).
16. Blatt, A.H. Organic Syntheses Coll. Vol. 1, 81-83 (1943).
17. A.G. Anderson J. and S.Y. Wang. J. Org. Chem. 19, 277 (1954).
18. Blatt, Therese. Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 196 (1946).
19. Catálogo Aldrich IR G340-7 (1983).
20. Sadther RMN 4409-M (1968).
21. Catálogo Aldrich G380-6 (1983) IR
22. Ibid RMN G380-6 (1983).
23. Vogel, Arthur. Practical Organic Chemistry pag. 881 3a. Edition.
24. Swann, S. Jr. Thechnique of Org. Chemistry. II, 247 (1956).
25. Ber, 38 4012 (1905).
26. Law, H.D. J. Chem. Soc., 89 (1906).

27. Law, H. D. J. Chem. Soc., 99, 113 (1911).
28. Chem. Abstracts 47, 11046 (1943).
29. Ono, S. and Yanauchi T. Bull. Chem. Soc. Japan 25, 404 (1952)
30. Fritz Beck. Angew. Chem. Internat. Edit. Vol. II (9) 760 (1972).
31. Lewis Throop; Lazalo Tokes. J. Am. Chem. Soc. 89, 4789 (1967).
- 32.. B. Kastening. Chem. Ing. Tech. 42, 190 (1970).
33. Tomilov, A.D. Electrochemistry of Organic Compounds. Cap. IV Halsted Press John Wiley and Sons 1972.
34. Stocker, Jack H. and R. M Jenevein. J. Org. Chem. 34 (10), 2807 (1969).
35. Evans. D. Anal. Chem. 41 (2), 279 (1969).
36. Stocher J. H. and Kern D.H. J. Org. Chem. 31, 3755 (1966).
37. Ibid. 33, 291 (1968).
38. Ibid. 33, 412 (1968).
39. J. Am. Soc. 105 (5), 1429-30 (1985).
40. J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).

41. Sekine, T.A. J. Electrochem. Soc. 112, (4), 439 (1965).
42. Pletcher, D., and Razaq, M. Electrochimica Acta, 26
(7), 819 (1981).