

29
205



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**“REACCIONES DE CICLOADICION CON
ETERES DE TRIMETILSILILENOL”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Víctor Oswaldo Nava Salgado

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1988



**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.

CONTENIDO

- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES
- III.- DISCUSION Y RESULTADOS
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL
- V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES
- VI.- ESPECTROS
- VII.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

En un estudio relacionado con la síntesis de los componentes de la feromona de la mosca mexicana de la fruta se deseaba obtener la cis decalona con un doble enlace en posición 6-7 y un metilo en posición 10 .

Una ruta posible para obtener este compuesto es una reacción de Diels-Alder con 3-metil-2-ciclohexenona .

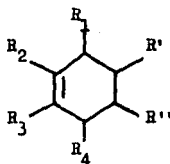
Se sabe que la 3-metil-2-ciclohexenona no reacciona con butadieno ni con ciclopentadieno, sin embargo los trabajos de Danishefsky han demostrado que los éteres de silil-enol son dienos altamente nucleofílicos , muchas veces reaccionan a pesar de grandes impedimentos estéricos que pudieran encontrarse en los reactivos .

En este trabajo se decidió estudiar la reacción de éteres de silil-enol con 3-metil-2-ciclohexenona. Se llevó a cabo la reacción en diferentes condiciones y no se logró obtener el producto de la reacción de Diels-Alder. Por considerar los productos de interés se estudió además la reacción de los mismos éteres de silil-enol con metil-vinil-cetona, cetona que se polimeriza fácilmente en las condiciones de reacción . Estas reacciones no han sido descritas con detalle anteriormente .

Se obtuvo 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno como producto de reacción entre el 2-trimetilsililoxi-butadieno con metilvinil-cetona y 1,2-bis(trimetilsililoxi)-4-acetil-ciclohexeno como producto entre 2,3-bis(trimetilsililoxi)-butadieno y metilvinil-cetona , además de sus respectivos productos de hidrólisis .

ANTECEDENTES

La reacción de Diels-Alder que consiste en la cicloadición de un dieno y un dienófilo para generar un anillo de seis miembros que presenta una insaturación, es una reacción interesante y de mucha utilidad en síntesis orgánica: y es una vía muy efectiva para sintetizar una gran cantidad de compuestos como lo muestra el esquema siguiente



En general la reacción tiene lugar con sólo mezclar los reactivos en un disolvente adecuado y calentar a diferentes temperaturas dependiendo de los sustituyentes del dieno y dienófilo.

Los dienos capaces de participar en la reacción de cicloadición pueden presentar diferentes características estructurales clasificándose de la siguiente forma (3):

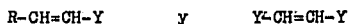
- 1.- Dienos Acíclicos: butadieno, alquilbutadienos, arilbutadienos
- 2.- Compuestos Alicíclicos
 - 2.1 Dienos completamente alicíclicos: ciclopentadieno, ciclohexadieno, cicloheptadieno.
 - 2.2 Compuestos alicíclicos-acíclicos: 1-vinil-ciclohexeno, 1-vinil-3,4-dihidronaftalenos, 1-etinil-5-metoxi-3,4-dihidronaftaleno.
 - 2.3 Compuestos bicíclicos: biciclohexenilo.

3.- Compuestos Aromáticos

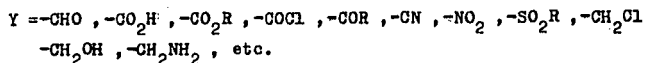
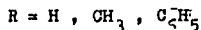
- 3.1 Compuestos completamente aromáticos : antraceno, 9-bromo-antraceno
- 3.2 Compuestos aromáticos-alicíclicos : 1-vinil-naftaleno
- 4.- Compuestos Heterocíclicos : furano , 2-metil-furano , 1,3-difenil-5,6-dimetil-isobensofurano .

Los dienófilos pueden ser divididos en dos grupos ,dienófilos etilénicos y dienófilos acetilénicos . En los dienófilos etilénicos el doble enlace puede ser conjugado con uno o más grupos insaturados , otorgando esta conjugación una mayor reactividad al dienófilo . Incluso ciertas sustancias con un doble enlace aislado llegan a cicloadicionarse como en el caso del etileno.

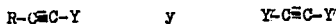
Los compuestos etilénicos que participan en la reacción de Diels-Alder presentan las siguientes estructuras :



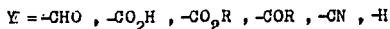
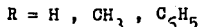
donde



Los compuestos acetilénicos presentan las siguientes estructuras



donde

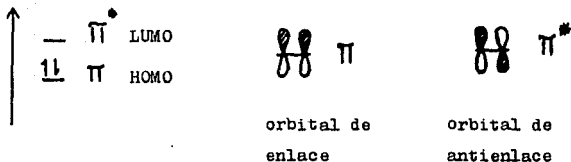


La más aceptable explicación de los productos en la reacción de Diels-Alder es la de una reacción concertada(1). El inicio de la reacción se presenta cuando el dieno transfiere y acepta electrones al dienófilo por medio de una reacción de carácter concertado en donde se producen una serie de rearreglos en los orbitales moleculares para estabilizar el sistema formado, constituido por un ciclo en el que hay dos nuevos enlaces σ formados a costa de los enlaces dobles de las dos moléculas (dieno y dienófilo) y la persistencia de un doble enlace en los carbonos 2 y 3 que presentará el dieno, siendo así el producto un anillo de seis miembros .

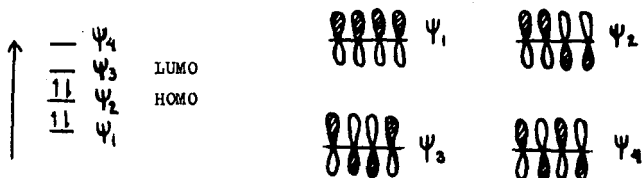
Para predecir la regioselectividad y el curso estereoquímico de la reacción de Diels-Alder se usan las reglas de Woodward y Hoffman basadas en la Teoría de los Orbitales Moleculares en donde la interacción de los orbitales de los reactivos es la que va a determinar si la reacción se lleva a cabo.

En una reacción de Diels-Alder la interacción va a ser de los orbitales de un sistema diénico con los orbitales de un sistema monoénico. Los orbitales involucrados en un proceso de cicloadición son el HOMO (orbital ocupado de mayor energía) y el LUMO (orbital desocupado de mas baja energía). La interacción del HOMO del dieno con el LUMO del monoeno es la que genera los productos pero el HOMO debe de tener la simetría adecuada para reaccionar con el LUMO .

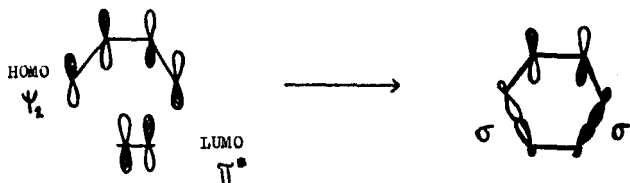
En un sistema monoénico se presentan dos orbitales moleculares debido a que son dos electrones los que están en un sistema π como se ve a continuación.



Por parte del sistema diénico hay cuatro electrones π por lo que el sistema presenta cuatro orbitales moleculares.

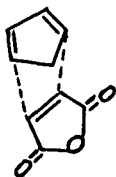


La cicloadición se realiza en el momento en que los orbitales se traslapan y se forman los nuevos enlaces sigma.



La alta estereoselectividad de la reacción de Diels-Alder es consecuencia del mecanismo concertado en la reacción. La reacción con dienos cíclicos presenta dos posibles orientaciones, la adición exo en la que hay una menor interacción estérica de los gru

pos activantes o de los grupos insaturados y la adición endo en la que la interacción estérica de grupos activantes o grupos insaturados es mayor.



exo



endo

Los aductos predominantes en este tipo de reacciones son los aductos endo. En ocasiones los aductos endo iniciales sufren una isomerización a los isómeros menos estéricamente entorpecidos y por lo tanto más estables, los aductos exo. Tal es el caso de anhídrido maléico y el ciclopentadieno.

El aducto endo se favorece en dienófilos con enlaces π adicionales ya que hay una interacción de orbitales secundarios que favorecen el estado de transición endo, las interacciones secundarias entre el HOMO y el LUMO son las que estabilizan este estado de transición. Una explicación alternativa a la adición endo es el resultado de un traslape geométrico más eficiente en la adición endo que en la adición exo como en la dimerización de ciclopentadieno.



HOMO

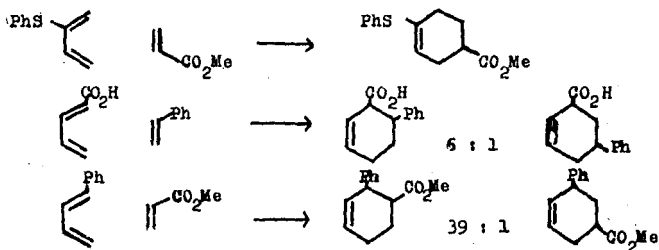
LUMO



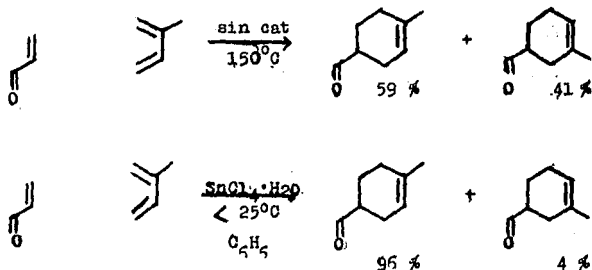
LUMO

HOMO

La regioquímica de la reacción de Diels-Alder es muy difícil de predecir cuando se tienen dienos y dienófilos asimétricos. Las interacciones de los orbitales moleculares frontera van a ser las que determinen cuál es el isómero favorecido, algunos ejemplos son los siguientes :



Hay ocasiones en que la regioselectividad se modifica por el uso de catalizadores como lo demostro Lutz(2) cuando hizo reaccionar acroleína con isopreno a 150°C sin catalizador y usando cloruro estánico como catalizador obteniéndose los siguientes resultados.



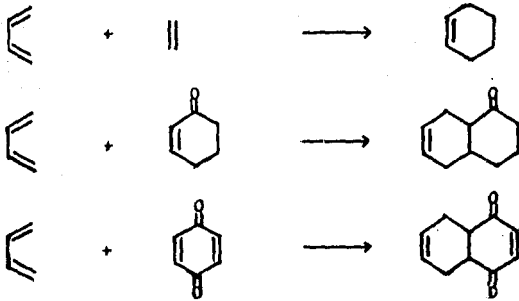
Reacción de Diels-Alder con cetonas α,β -no-saturadas

El uso de cetonas α,β -insaturadas como dienófilos en las reacciones de Diels-Alder ha sido ampliamente estudiado encontrándose en "Reacciones Organicas"(3) un reporte de 28 reacciones de cetonas no cíclicas en donde principalmente se estudian cetonas como: metil-vinil-cetona, vinil-fenil-cetona, metil-fenil-cetona y benzal-acetona, reaccionando con diferentes dienos.

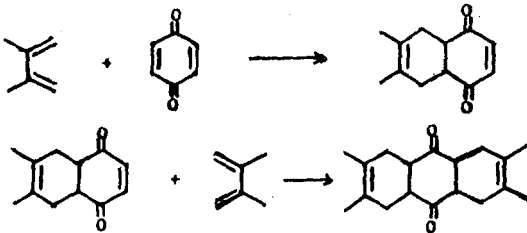
Se encuentra otra revisión hecha por Butz y Rytina(4) de cetonas cíclicas y de quinonas, en donde se encuentran 230 reacciones de benzoquinonas, naftoquinonas, ciclopentenonas, ciclohexenonas y otras cetonas cíclicas α,β -no-saturadas substituidas como dienófilos con diferentes dienos y diferentes disolventes.

El grupo carbonilo facilita la cicloadición como se puede ver comparando los trabajos de Joshel(5) en donde logra la cicloadición del eteno con butadieno bajo condiciones bastante drásticas como son una temperatura de 200°C y una presión de 400 atm durante 15 hrs con los trabajos de Bartlett(6) en los que hace reaccionar la 2-ciclohexenona con butadieno a una temperatura de -190°C a presiones normales durante 72 hrs. Considerando los trabajos de la reacción de cicloadición de p-benzoquinonas con butadieno reportados por Butz(4) se comprueba que al aumentar otro carbonilo al sistema insaturado la facilidad de cicloadición aumenta. La reacción de p-benzoquinonas con butadieno se realiza a una temperatura de 35°C durante 3 hrs en benceno.

Las condiciones de reacción para la reacción butadieno/p-benzoquinona son menos drásticas en comparación con las condiciones de la reacción butadieno/ciclohexenona o butadieno/eteno.

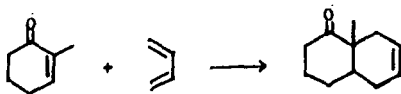


Las cetonas α,β -no-saturadas al igual que todos los demas diénófilos: activados producen ciclohexenos substituidos (7). Las cetonas cíclicas no saturadas producen sistemas bicíclicos. Las benzoquinonas tambien producen sistemas bicíclicos y además en una segunda reacción de cicloadición sobre la misma molécula de benzoquinona genera un sistema de tres ciclos unidos como se puede apreciar en la reacción de p-benzoquinona con dos moles de 2,3-dimetil-butadieno reportada por Morgan(3).

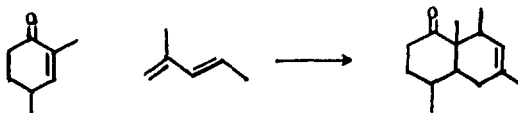
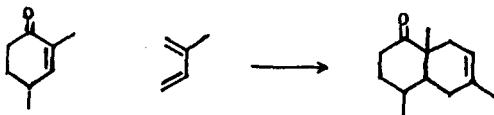


La 2-metil-2-ciclohexenona es una cetona que puede participar en reacciones de Diels-Alder. En la revisión hecha por Butz(4) se describe que la 2-metil-2-ciclohexenona reacciona con butadieno a

una temperatura de 200°C durante 38 hrs obteniéndose un rendimiento de 25 % del producto correspondiente.

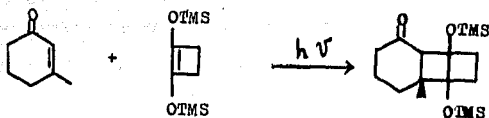


Angel(9) reporta la reacción de 2,4-dimetil-2-ciclohexenona con isopreno : la reacción es catalizada con tricloruro de aluminio en tolueno a 40°C durante 17 hrs, obteniéndose un rendimiento de 85 % ; Con 2-metil-1,3-pentadieno usando tambien tricloruro de aluminio en tolueno a una temperatura de 40°C durante 2 hrs , la 2,4-dimetil-2-ciclohexenona da un buen rendimiento del producto respectivo.

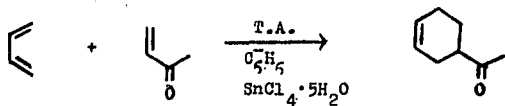


En la misma revisión de Butz(4) se reporta un trabajo en el que se observa que la reacción de 3-metil-2-ciclohexenona con butadieno y con 1,3,5-hexatrieno son reacciones de cicloadición 4+2 que no proceden .

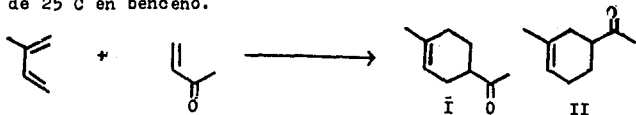
A comparación de una cicloadición termica 4+2, la reacción de cicloadición fotoquímica 2+2 es una reacción que procede según reporta Hijfte(10). En donde hace reaccionar la 3-metil-2-ciclohexenona con 1,2-bis(trimetilsililo)xi-ciclobuteno.



La metil-vinil-cetona es una cetona α,β -insaturada que reacciona con un dieno cicloadicionando como lo muestran los trabajos de Fray(11) en los cuales la metil-vinil-cetona reacciona con butadieno a temperatura ambiente en benceno usando cloruro estánico como catalizador, el tiempo de reacción es de una hora obteniéndose un rendimiento de 73 %.

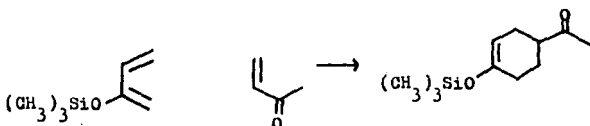


Lutz (2) reporta en sus trabajos la cicloadición de metil-vinil-cetona con isopreno, en donde la reacción se lleva a cabo en tolueno como disolvente a una temperatura de 120°C sin catalizador obteniéndose un rendimiento de 71 % para el isómero para y un 29 % para el isómero meta. Estos mismos trabajos reportan esta misma reacción usando cloruro estánico como catalizador y los resultados obtenidos son un 93 % de isómero para y un 7 % de isómero meta. Las condiciones de reacción son: temperatura de reacción menor de 25°C en benceno.



con catalizador	I	93%	y	II	7%
sin catalizador	I	71%	y	II	29%

Jung(12) menciona la reacción de 2-trimetilsililoxi-butadieno con metil-vinil-cetona, reportando unicamente rendimiento que es de 60 %. Sin embargo no describe las condiciones ni los tiempos en que se efectua la reacción .

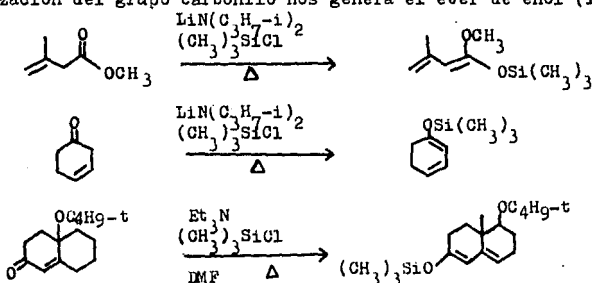


Eteres de trimetilsilil enol .

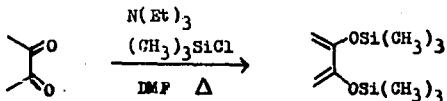
Los grupos donadores de electrones como pueden ser los éteres de trimetil silicio aumentan la reactividad de los dienos. Según Stork(13) estos éteres de enol dentro de un sistema diénico presentan una gran versatilidad debido a que el grupo éter de sililo es facilmente hidrolizable aun en medio acuoso y puede obtenerse un grupo cetónico de este, independientemente de que otorga una mayor actividad al sistema diénico .

Las formas de preparar los éteres de enol son sencillas y variadas segun sea el caso del éter deseado :

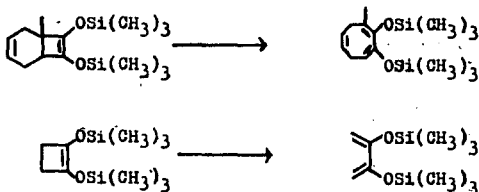
1.- Apartir de carbonilos α,β y β,γ -no-saturados en donde la enolización del grupo carbonilo nos genera el éter de enol (14) .



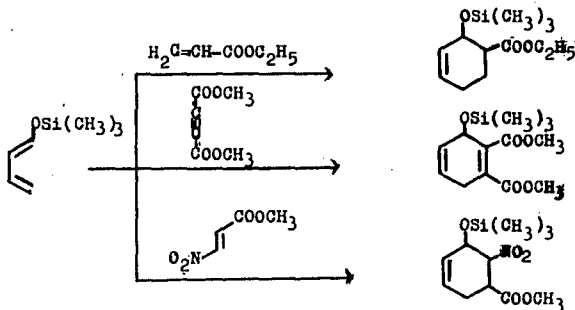
2.- Apartir de grupos carbonilo en donde tambien la enolización del grupo carbonilo genera el éter de enol(15).



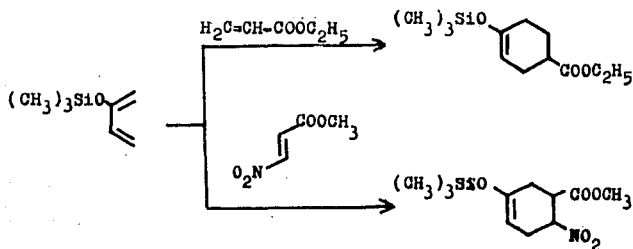
3.- Apartir de anillos de cuatro miembros insaturados (16)(17).



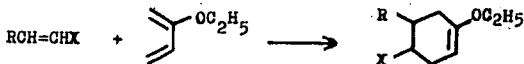
Los dienos activados presentan una gran regioselectividad en las reacciones de Diels-Alder con dienófilos asimétricos, como muestran los trabajos de Petrzilka(18), por ejemplo la reacción de 1-trimetilsililoxi-butadieno con dienófilos asimétricos produce el aducto orto.



Lo mismo sucede con otros dienos como el 2-trimetilsililoxi-butadieno que muestra marcada regioselectividad por el aducto - para como lo muestran los trabajos de Petrziika (18).



También los éteres de enol con grupos alquilo presentan esta regioselectividad, tal es el caso del 2-etoxi-butadieno como lo muestran los trabajos de House(25). Donde el aducto favorecido es el aducto para .



Catalizadores en la reacción de Diels-Alder

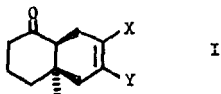
De acuerdo con los experimentos realizados por Yates(19) las reacciones de Diels-Alder pueden ser aceleradas por la presencia de tricloruro de aluminio disminuyendo el tiempo de la reacción en forma muy marcada. Las condiciones de reacción que se requieren son mas suaves, obteniéndose en general un rendimiento de -- reacción alto.

Fray(11) reporta en sus trabajos que no únicamente el tricloruro de aluminio funciona como catalizador; una gran cantidad de catalizadores de tipo Friedel-Crafts(ácidos de Lewis) como el - cloruro estánico, trifloruro de boro, cloruro férrico, tetraclo-- ruro de titanio, también favorecen la reacción de Diels-Alder - disminuyendo tiempo y condiciones de reacción con resultados fa- vorables en el rendimiento. A pesar de que los ácidos de Lewis - catalizan la reacción con buenos rendimientos hay casos en que - la acidez de este tipo de catalizadores favorece la polimerizaci- ón del dieno y del dienófilo como en el caso de la metil-vinil-- cetona. Olah(20) reporta que una resina sulfónica perfluorada co- nocida como Nafión-H es capaz de catalizar reacciones de Diels-- Alder con buenos resultados logrando una gran disminución en la polimerización de dienos tales como el isopreno o el 2,3-dimetil- butadieno .

De acuerdo con los trabajos de Lutz(2) los catalizadores de - Friedel-Crafts favorecen la formación de uno de los regioisómeros cuando la reacción es entre un dieno y dienófilo asimétrico ade- más de acelerar la reacción, como en el caso de la acroleína y el isopreno, en los que la reacción sin catalizador se lleva a - cabo a una temperatura de 150°C obteniéndose un rendimiento de 59 % de isómero para y un 41 % de isómero meta , y con cataliza- dor la reacción se lleva a cabo a temperaturas menores de 25°C usando cloruro estánico como catalizador obteniéndose un rendimi- ento de 96 % de isómero para y un 4 % de isómero meta .

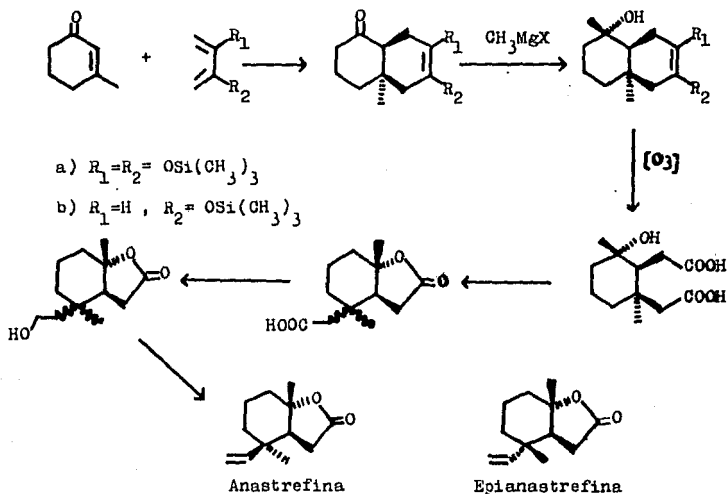
DISCUSION Y RESULTADOS

En estudios previos a la síntesis de algunos de los componentes de la feromona de la mosca mexicana de la fruta (Anastrefina y Epianastrefina) se deseaba obtener un biciclo de estructura como la que se muestra :



donde X y Y se eliminarían posteriormente

Esta estructura serviría como intermediario de síntesis de acuerdo con la siguiente ruta sintética .



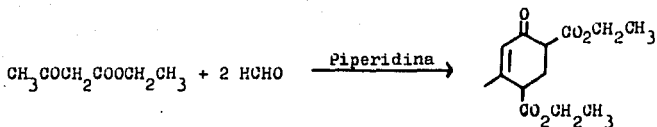
Para obtener este intermediario (I) se propuso llevar a cabo una reacción de Diels-Alder con 3-metil-2-ciclohexenona. Del análisis de la literatura se concluyó que la 3-metil-2-ciclohexenona no reacciona con dienos no-sustituídos, a pesar de que el dienófilo está activado por la inducción que presenta el grupo carbonilo por lo que se puede suponer que la sustitución del grupo metilo desactiva el doble enlace y en consecuencia no procede la reacción, sin embargo hay cetonas estructuralmente similares a la 3-metil-2-ciclohexenona como la 2-metil-2-ciclohexenona que reacciona con butadieno a 200°C en 38 hrs y la 2,4-dimetil-2-ciclohexenona que reacciona con isopreno y con 2-metil-1,3-pentadieno a 40°C con tricloruro de aluminio en 2 hrs.

Con estos antecedentes se decidió explorar la reacción de Diels-Alder con dienos activados por grupos éteres de silil enol ya que según está descrito, estos dienos son más reactivos y presentan una gran versatilidad en síntesis como lo muestran los trabajos de Danishefsky(23) y considerando además que la modificación de temperaturas, disolventes y/o catalizadores pueden dar diferentes velocidades de reacción se decidió utilizar dienos activados por éteres de silil enol en diferentes condiciones de reacción.

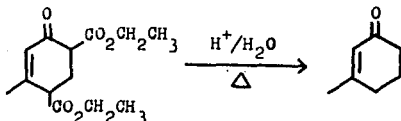
Obtención de 3-metil-2-ciclohexenona

La 3-metil-2-ciclohexenona se obtiene de acuerdo con el método de Lee(21) a partir de acetoacetato de etilo y p-formaldehído en una relación molecular de 2:1 y en presencia de una base.

La ciclización de los reactivos por medio de la formación de carbaniones debido a la presencia de una base como la piperidina produce un diéster cíclico como el que se muestra a continuación:



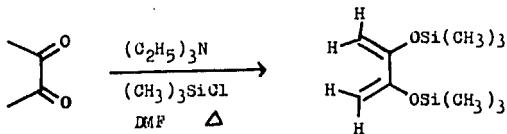
Este diéster cíclico se hidrolizó y se descarboxiló mediante un reflujo en medio ácido durante 20 hrs obteniéndose la 3-metil-2-ciclohexenona .



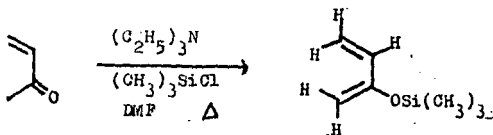
La 3-metil-2-ciclohexenona se destiló a $68^\circ\text{C}/8 \text{ mm Hg}$ como está descrito en la literatura. Los datos espectroscópicos que presenta el producto son los esperados: en el IR presenta bandas en 3050 cm^{-1} correspondientes a C-H insaturado, en 2950 cm^{-1} la banda de C-H saturado, en 1680 cm^{-1} la absorción del grupo carbonilo conjugado con doble enlace y en 1380 cm^{-1} el metilo. En RMP se observa un singlete en 2 ppm que integra para 3 H de un metilo sobre una doble ligadura en 2 ppm correspondiente a 2 H un triplete en 2.3 ppm correspondientes, ambas señales pertenecientes a los metilenos del anillo y un singlete en 5.7 ppm correspondiente a 1 H = vinílico (Espectros 1 y 2) .

Preparación de éteres de enol

De los diferentes métodos para preparar éteres de enol, se eligió el método que usa cetonas y cloruro de trimetil silicio en presencia de una base. La tautomería ceto-enol que presentan las cetonas puede ser desplazada hacia la forma enólica en presencia de una base y la forma enólica puede ser atrapada en forma de éter-sililado con cloruro de trimetil silicio. Para preparar el 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno se adaptó el método descrito por Murai(15). Se trató diacetilo con cloruro de trimetil silicio en presencia de trietil amina en DMF a 50°C durante 5 hrs, obteniéndose un 55 % de rendimiento de compuesto disililado. El compuesto presentó un punto de ebullición de 120°C /30 mm Hg correspondiente al producto reportado en la literatura y presentó bandas en el espectro de IR a 3150, 3050, 1500 y 1380 cm^{-1} correspondientes a C-H insaturado, C=C y metilo respectivamente, además de bandas en 1270 y 850 cm^{-1} correspondientes al sistema C-O-Si. - Su espectro de RMP presenta un singulete en 0.15 ppm que integra para 13 H de los grupos trimetilsililo; un singulete en 4.16 ppm correspondiente a 2 H vinílicos iguales, los cuales tienen un hidrógeno vecino en posición gem un grupo éter en posición trans y una doble ligadura conjugada en posición cis; un singulete en 4.55 ppm correspondiente a 2 H vinílicos iguales que tienen un hidrógeno vecino en posición gem, un grupo éter en posición cis y una doble ligadura conjugada en posición trans (Espectro 3 y 4).



El 2-trimetilsililoxi-butadieno se obtuvo a partir de metil -vinil-cetona con cloruro de trimetil silicio usando trietil amina como base y DMF como disolvente, como lo describe Jung(12). La adición de metil-vinil-cetona debe ser muy lenta debido a que esta polimeriza muy fácilmente. La temperatura de reacción es de 70°C durante 6 hrs, se extrajo el producto con hexano, se lavó con agua y solución de bicarbonato para eliminar el ácido resultante de la reacción, la DMF y otros residuos solubles en agua. El compuesto obtenido presenta un punto de ebullición de 60°C a 95 mm Hg en un 25 % de rendimiento y se comprobó con los datos espectroscópicos reportados en la literatura los cuales concuerdan con el espectro del compuesto obtenido. Su espectro de IR muestra bandas en 3110, 3015, 1640, 1590 cm^{-1} correspondientes a C-H insaturado y C=C respectivamente, además de la banda en 1390 de metilo y las bandas de 1250, 970 cm^{-1} correspondientes al sistema C-O-Si. Su espectro de RMN muestra un singulete en 0.26 ppm correspondiente a 9 H de un grupo trimetil-sililo; un singulete en 4.26 ppm correspondiente a 2 H vinílicos geminales con substituyentes éter y doble ligadura conjugada en el otro extremo del doble enlace; doblete de multipletes en 5 ppm correspondiente a 1 H vinílico con un doble enlace conjugado en posición trans; doblete de dobletes en 5.4 ppm correspondientes a 1 H vinílico con un doble enlace conjugado en posición cis; doblete de dobletes en 6.1 ppm correspondientes a 1 H vinílico con una doble ligadura substituida en posición gem (Espectros 5 y 6a).



Reacciones de 3-metil-2-ciclohexenona y 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno .

Debido a que en esta reacción no había problemas de regioquímica se inició el estudio con este dieno esperando una posible reacción entre la 3-metil-2-ciclohexenona y el 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno, se hicieron las siguientes reacciones .

Inicialmente una mezcla equimolar de 3-metil-2-ciclohexenona y 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno, se calentó a 180°C durante 18 hrs, el término de la reacción se consideró al desaparecer el dieno. La reacción se purificó con una columna de sílice de 50 mallas usándose hexano/acetato de etilo como eluyente y de la mezcla resultante sólo pudo aislarse 3-metil-2-ciclohexenona que se caracterizó por IR .

Cuando la reacción se llevó a cabo en una ampollita cerrada a 180°C durante 72 hrs tiempo en que desapareció totalmente el dieno, se obtuvieron también resultados negativos, es decir se recuperó la cetona .

De acuerdo con Fieser(24) un disolvente puede favorecer la reacción de cicloadición de un dieno y un dienófilo .Por lo que se hicieron diferentes reacciones cambiando disolventes .

En un principio el disolvente utilizado fué el o-dicloro-benceno con una proporción equimolecular de 3-metil-2-ciclohexenona y 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno calentando a reflujo durante 48 hrs, tiempo en que desapareció el dieno, se destiló el disolvente y se purificó por cromatografía en placa, se observó la persistencia de la cetona y la desaparición del dieno sin la formación de producto, por lo que se concluyó que el dieno descompone sin reaccionar con la cetona .

En el caso de la reacción de 3-metil-2-ciclohexenona con 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno en un disolvente no polar como el o-dicloro-benceno que tiene un punto de ebullición de 179°C , o con DMF disolvente polar no protónico con un punto de ebullición de 155°C tampoco hubo reacción. Aparentemente el dieno se descom~~pone~~ pone y no se logra recuperar.

El uso de catalizadores también está previsto en las reacciones de Diels-Alder; los ácidos de Lewis como el tricloruro de aluminio favorecen la cicloadición. Basándonos en los reportes de Angell(9) se realizaron reacciones con tricloruro de aluminio en diferentes disolventes. Para evaluar el efecto de los catalizadores en la reacción se hicieron 3 experimentos diferentes. El primero a una solución de tricloruro de aluminio en cloruro de metileno, se calentó a reflujo durante 24 hrs, después de este tiempo la cetona y el dieno permanecieron inalterables bajo estas condiciones, la reacción no procedió a pesar de que el dieno no des~~compon~~ compone.

En un segundo experimento se usó tricloruro de aluminio en benceno, se calentó a 90°C durante 24 hrs, tiempo en que desapareció el dieno, recuperándose la cetona mezclada con un compuesto que parece ser diacetilo procedente de la descomposición de dieno.

En el tercer experimento se utilizó dioxano con tricloruro de aluminio a 100°C durante 48 hrs, recuperándose nuevamente la cetona mezclada con un producto que podría ser diacetilo.

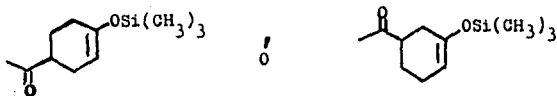
Considerándose la posibilidad de que el tamaño de los grupos activantes del 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno ejercieran un efecto desfavorable en el acercamiento del dieno al dienófilo impidiendo que se realizara la reacción, se decidió probar con un dieno con un solo grupo activante esperando obtener un mejor resultado. El dieno que se usó fue el 2-trimetilsililoxi-butadieno.

La reacción de 3-metil-2-ciclohexenona con 2-trimetilsililoxi-

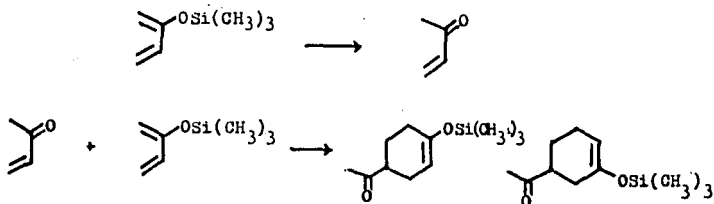
butadieno se hizo en una ampollita cerrada, calentándose a 70°C durante 43 hrs, tiempo en que el dieno reacciona totalmente. De la mezcla de reacción se separó 3-metil-2-ciclohexenona y un producto de reacción que presentó los siguientes datos espectroscópicos. En el espectro de IR muestra una banda en 3050 cm^{-1} correspondiente a C-H insaturado, en 1720 cm^{-1} banda correspondiente a grupo carbonilo, en 1670 cm^{-1} banda correspondiente a doble enlace trisustituido en $1450, 1380\text{ cm}^{-1}$ bandas correspondientes a metilo y metileno y bandas en $1200, 380\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al sistema C-O-Si. El espectro de RMP muestra un singulete en 0.2 ppm que corresponde a 9 H pertenecientes a un sistema $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, un multiplete de 1.3 a 2.3 ppm que corresponde a 10 H, en el cual se aprecia un posible singulete en 2.1 ppm y un triplete en 4.7 ppm correspondiente a un proton vinflico.

De acuerdo con los datos espectroscópicos el producto obtenido es el resultado de una reacción de cicloadición, pero apoyándonos en el espectro de resonancia el compuesto obtenido de esta reacción no es el producto de cicloadición de la 3-metil-2-ciclohexenona con 2-trimetilsililoxi-butadieno y que el multiplete de 1.3 a 2.3 ppm debería integrar para 14 H y no para 10 H como el que presenta el compuesto obtenido.

Apoyándonos en los datos del espectro de RMN se propuso una estructura la cual fuese el resultado de una reacción de cicloadición 4+2 y por lo tanto presente una doble ligadura trisustituida y que pudiese presentar un sistema de 10 H además del proton vinflico y el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Los compuestos propuestos son:



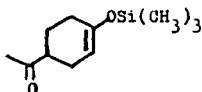
productos resultantes de la reacción de cicloadición de 2-trimetilsililoxi-butadieno con un producto de descomposición de este dieno ya que los éteres de silileno se pueden descomponer con la temperatura (27). Las reacciones que se proponen para la formación de estos compuestos son las siguientes :



Para comprobar que efectivamente se trata de el producto de cicloadición de 2-trimetilsililoxi-butadieno con su producto de descomposición la metil-vinil-cetona, se sintetizó este compuesto a partir de metil-vinil-cetona y 2-trimetilsililoxi-butadieno.

En una ampollita cerrada se colocó 2-trimetilsililoxi-butadieno con un gran exceso de metil-vinil-cetona y unas trazas de 2,6-diterbutil-p-cresol con el propósito de disminuir la reacción de polimerización que sufre muy fácilmente la metil-vinil-cetona, se calentó a 90°C durante 80 hrs. El producto obtenido se destiló a 124°C/3 mm Hg obteniéndose un rendimiento de 60 % en la reacción. El producto obtenido de esta forma presenta los mismos datos espectroscópicos de IR y RMP que el compuesto obtenido en la reacción de 3-metil-2-ciclohexenona con 2-trimetilsililoxi-butadieno, por lo que se puede asegurar que se trata del mismo compuesto, por lo tanto el 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno es obtenido por calentamiento de 2-trimetilsililoxi-butadieno a 70°C durante 48 hrs en un 23 % de rendimiento.

Con base en los trabajos de Jung(12), Petrzilka(13) y House(25) en los que se muestra la preferencia del 2-trimetilsililoxi-butadieno por la adición que genera el aducto para y en los resultados de espectroscopia de IR, RMP y Masas, el producto es el sig: (Espectros 6, 7 y 8)



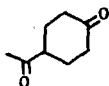
1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno

El espectro de masas para 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno muestra los siguientes fragmentos, m/z: 28, 43, 55, 73, 75, 127, 140, 159, 197, 212. El patrón de fragmentación probable se muestra en el esquema A.

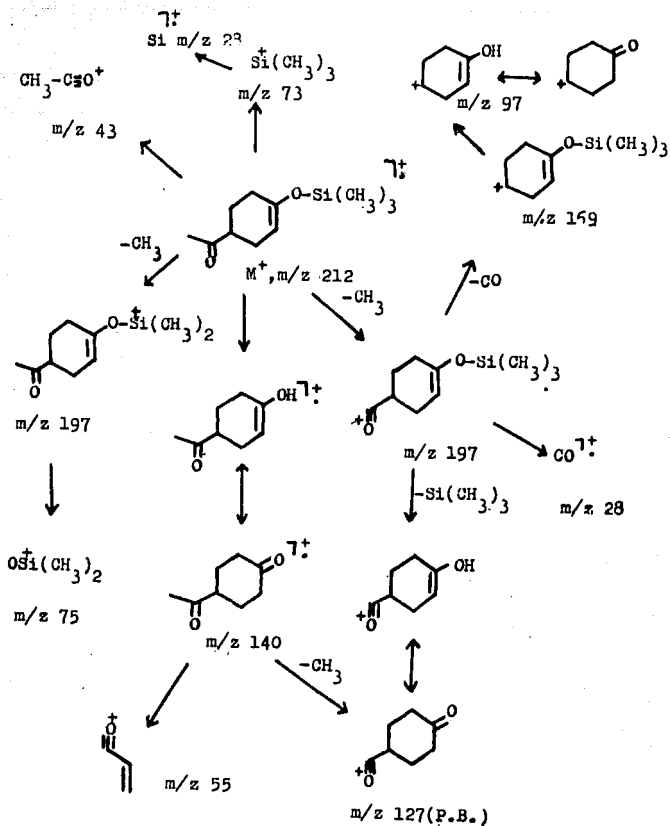
El 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno se hidrolizó en una mezcla metanol/agua 1:1 a baño maria 30 min. Las bandas importantes que presenta el espectro de IR son: en 3500 cm^{-1} banda característica de OH, en 1720 cm^{-1} banda característica de -CO- y en 1370 cm^{-1} de CH_3 unido a -CO- . En el espectro de RMP presenta una señal múltiple de 1.8 a 2.7 ppm en la que sobresale un singlete característico para CH_3 unido a -CO- en 2.1 ppm. (Espectros 9 y 10).

De acuerdo con estos resultados, el producto de hidrólisis del 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno es la 4-acetil-ciclohexanona.

4-acetil-ciclohexanona



Con base a los resultados obtenidos hasta este punto de la investigación se concluyó que la 3-metil-2-ciclohexanona no reac-



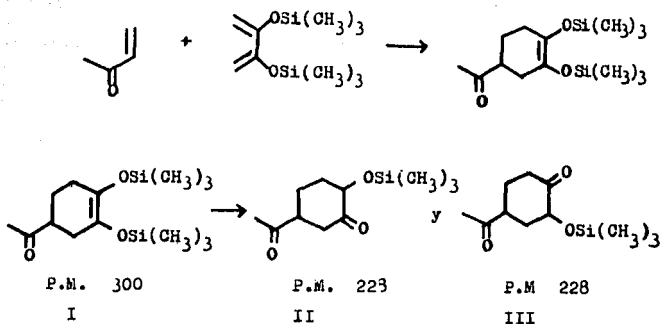
Esquema A

Patrón de fragmentación para 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno, picos principales: 23, 43, 55, 73, 75, 97, 127, 140, 159, 179, 197, 212 (m/z).

ciona con 2-trimetilsililoxi-butadieno .

Con el propósito de conocer el comportamiento de dienos activa dos por 2 grupos trimetilsililoxi en presencia de metil-vinil-cetona se hizo reaccionar 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno con metil-vinil-cetona en exceso con unas trazas de 2,6-diterbutil-p-cresol para inhibir la polimerización de la metil-vinil-cetona y así lograr un mejor rendimiento en la reacción .La reacción se llevó a cabo en una ampollita cerrada a 90°C durante 48 hrs.De la mezcla de reacción se aisló una fracción por medio de cromatografía en placa , la fracción aislada mostró los siguientes datos - espectroscópicos : El espectro de IR muestra bandas en 1720 cm^{-1} correspondiente a grupo carbonilo, 1580 cm^{-1} correspondiente a -doble ligadura tetrasustituida unida directamente a oxígeno y - $1230,830\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a sistema C-O-Si . El espectro de RMN¹P presenta un singulete en 0.15 ppm y un multiplete de 2 a 2.3 ppm en donde sobresale un singulete en 2.15 ppm , la correspondencia en la integración es de 13 a 10 respectivamente. La cromatografía de gases y espectrometría de masas muestran que la fracción que se aisló es una mezcla constituida por un compuesto con un peso molecular de 300 en un 80.83 % con un tiempo de retención - de 13.899 a 16.113 min , un compuesto con un peso molecular de - 223 en un 12.43 % con un tiempo de retención de 9.14 a 9.995 min y un compuesto con un peso molecular de 228 en un 6.74 % con un tiempo de retención de 7.55 a 7.96 min . .

De acuerdo con los datos obtenidos, se dedujo la reacción de cicloadición de 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno con metil-vinil-cetona procede en un 20 % de rendimiento aunque sufre la hidrólisis parcial del producto de cicloadición en las dos posibilidades de hidrólisis .Generando así los subproductos de peso molecular de 223 como se muestran a continuación .



- I 1,2-bis(trimethylsilyloxy)-4-acetil-ciclohexeno. Espectros 11 y 12.
 II 2-(trimethylsilyloxy)-5-acetil-ciclohexanona
 III 2-(trimethylsilyloxy)-4-acetil-ciclohexanona Espectros 12a y 12b

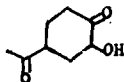
La mezcla se hidrolizó en una solución de metanol/agua 1:1 con algunas gotas de HCl diluido obteniéndose nuevamente una mezcla - con los siguientes datos espectroscópicos : En el espectro de IR banda intensa en 3450 cm^{-1} característica de OH, 1720 cm^{-1} banda característica de grupo carbonilo, 1370 cm^{-1} banda de metilo unido a carbonilo y 1100 cm^{-1} banda característica de alcohol secundario. El espectro de RMP muestra un multiplete de 1.25-1.3 ppm correspondiente a 4 H, un doblete en 2.15 ppm y un quintuplete en 2.5 ppm ambas señales integran para 5 H, un singulete ancho que intercambia con D_2O en 3.5 ppm correspondiente a 1 H y un triplete en 4.1 ppm correspondiente a un H situado en un carbon con grupo OH y vecino a grupo carbonilo ($-\text{HCOH-CO-}$). Espectros 13 y 14.

La cromatografía de gases y espectrometría de masas demostraron que se tiene una mezcla de productos de la cual se pudieron identificar por espectrometría de masas un compuesto con un peso molecular de 156 con un tiempo de retención de 4.7 a 4.37 min y otro compuesto de peso molecular de 156 con un tiempo de retención de 5.17 a 5.27 min en una relación de 5.7-4.3 respectivamente.

De acuerdo con los patrones de fragmentación para cada compuesto se sugieren las siguientes estructuras:

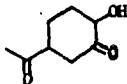
El compuesto con tiempo de retención de 5.17 a 5.27 min con fragmentos m/z 43, 55, 57, 71, 74, 75, 100, 112, 113, 156 como se muestra en el esquema C, se sugiere 2-hidroxi-4-acetil-ciclohexanona. Espectro 15.

2-hidroxi-4-acetil-ciclohexanona



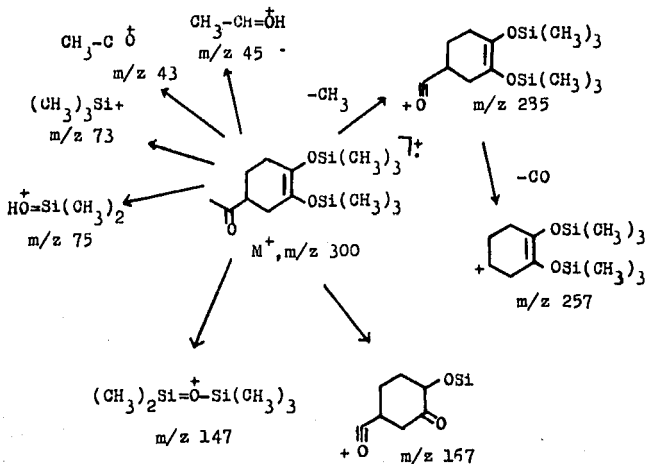
El compuesto con tiempo de retención de 4.7 a 4.37 min, con fragmentos m/z 43, 55, 57, 71, 74, 75, 112, 113, 133, 156 como se muestra en el esquema C, se sugiere 2-hidroxi-5-acetil-ciclohexanona. Espectro 15.

2-hidroxi-5-acetil-ciclohexanona

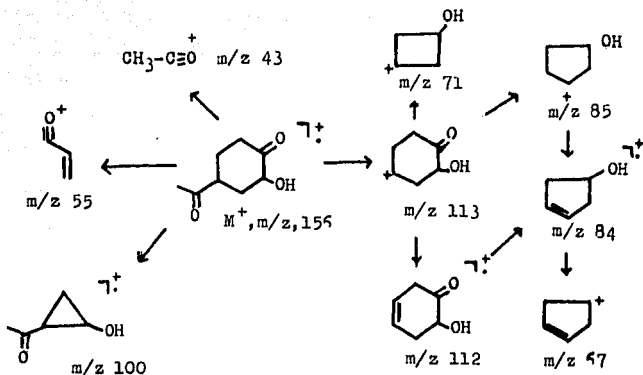


Esquema B

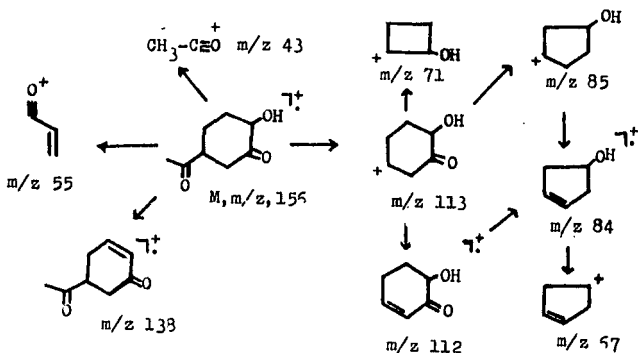
Patrón de fragmentación de 1,2-bis(trimetil)sililoxi-4-acetil-ciclohexeno ; 43, 45, 73, 75, 147, 157, 257, 295, 300 (m/z) .



Estructura C



Patrón de fragmentación para 2-hidroxi-4-acetil-ciclohexanona
picos principales (m/z): 43, 55, 67, 71, 84, 85, 100, 112, 113, 156.



Patrón de fragmentación para 2-hidroxi-5-acetil-ciclohexanona
picos principales ; 43, 55, 67, 71, 84, 85, 112, 113, 133, 156 (m/z).

PARTE EXPERIMENTAL

Las separaciones cromatograficas en columna se efectuaron en sílica-gel 60 Merck(70-250 mesh ASTM).Las cromatografias preparativas en capa fina así como las cualitativas para determinar la pureza de los productos de los reactivos y el desarrollo de las reacciones se hicieron con cromatoplasacas de sílica-gel Merck F-254 utilizando como revelador yodo o luz ultravioleta .

Los análisis instrumentales espectroscópicos efectuados fueron : Espectroscopia de IR , RMP y Masas .

Las determinaciones espectroscopicas usuales se hicieron en - los siguientes instrumentos :

Los espectros de infrarrojo en un aparato Perkin Elmer 599 B dispersivo . Las determinaciones se realizaron en película y en pastilla de KBr para los solidos .

Los espectros de RMP en un aparato Varian 120 EM 390 .Se usó cloroformo deuterado como disolvente a menos que se especifique otro disolvente y tetrametilsilano como referencia interna . Los desplazamientos se dan en partes por millon utilizando el parametro δ y las constantes de acoplamiento en hertz . La multiplicitad de las señales se especifica en cada caso .

Los espectros de masas en un aparato Hewlett Packard 5990 de cromatografia de gases acoplado al espectrometro de masas - Hewlett Packard G/MS System 5998 A .

Todos los espectros se determinaron un voltaje de 70 e.v. La abundancia de las señales se da en relación al 100 % del pico base .

Preparación de 3-metil-2-ciclohexenona .-Se obtuvo la 3-metil-2-ciclohexenona de acuerdo con el método de Lee(21) como sigue . A una mezcla de 23 g de acetoacetato de etilo y 2.7 g de p-formaldehído se adicionó 1 ml de piperidina. Se calentó la mezcla en baño de vapor , la reacción exotérmica se controló sumergiendo el matraz en un baño de hielo, una vez terminada la reacción exotérmica se calentó en baño de vapor durante una hora , se separó el aceite viscoso resultante que se refluó con 170 ml de agua y 37 ml de H_2SO_4 concentrado durante 20 hrs , se adicionó 100 ml mas de agua y se destiló. Los primeros 200 ml de destilado se saturaron con NaCl, se extrajo con éter(100 ml). Se eliminó el disolvente y se destiló la cetona a $57^{\circ}C/9$ mm Hg obteniéndose 1.95 g de producto a 27 % de rendimiento. IR(cm^{-1}); 3525, 3050, 2950, 1630, 1380. RMP(ppm); 2 multiplete (5 H); 2.3 triplete (4 H); 5.7 singulete (1 H) .

Preparación de 2,3-bis(trimetilsililo)xi-butadieno.- Se sintetizó con base a los informes de Murai(15) y la técnica fué la siguiente: A 43 ml de DMF seca se adicionó 30 ml de trietil amina recién destilada , después se adicionó lenta y cuidadosamente 20 ml de cloruro de trimetil silicio recién destilada, el sólido que se formó se eliminó por centrifugación, la solución se colocó en un matraz de dos bocas en atmósfera de nitrógeno, se calentó en baño de aceite a $60^{\circ}C$ adicionándose entonces 3.4 ml de diacetilo, la mezcla de reacción se puso a reflujo durante 5 hrs . El producto se extrajo con hexano, lavándose con agua helada , con solución de bicarbonato de sodio al 5% y por último con agua helada , Se eliminó el disolvente en rotavapor y se destiló el residuo. El destilado es un líquido incoloro con punto de ebullición de $120^{\circ}C/80$ mm Hg, obteniéndose 6 g de producto , 56 % de rendimiento. IR (cm^{-1}) ; 3150

3050, 1500, 1380, 1200, 1020, 850. RMP(ppm); 0.15 singulete (18 H) ; 4.15 singulete (2 H) ; 4.65 singulete (2 H) .

Preparación de 2-trimetilsililoxi-butadieno .-la metodología para la síntesis de este compuesto se basó en los informes de - Murai(15) para la obtención de éteres de enol sililados. Se adaptó el método de la manera siguiente :

Se colocaron 20 ml de cloruro de trimetil silicio, 33.5 ml de trietil amina en DMF recién destilada , se centrifugó el sólido formado y la solución se colocó en un matraz de dos bocas en atmósfera de nitrógeno, se adicionó 7.2 ml de metil-vinil-cetona muy lentamente (30 min) ; la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 6 hrs . El producto se extrajo con hexano lavándose con agua helada y con solución saturada de NaCl se eliminó el disolvente y se destiló obteniéndose un compuesto incoloro con punto de ebullición de 60°C/95 mm Hg , obteniéndose 3.7 g 25 % de rendimiento. El destilado presentó el espectro de IR (cm^{-1}); 3110, - 3015, 1540, 1590, 1380, 1250, 1070, 1010, 870 . RMP(ppm) ; 0.25 singulete (9 H); 4.25 singulete (2 H); 5 doblete de multipletes (1 H); 5.4 doblete dobleteado (1 H) ; 5.1 doblete de dobletes (1 H).

Reacciones de 3-metil-2-ciclohexenona con 2,3-ditrimetilsililoxi-butadieno .

Se hicieron los siguientes experimentos con base en los trabajos de Anderson(17) y en los reportes de Butz(4) y Angell(9) :
A : En un matraz de 100 ml se colocó el disolvente o solución de catalizador en disolvente respectivamente, posteriormente se adicionó la cetona y finalmente el dieno , el sistema fue acondicionado con atmósfera de nitrógeno y se calentó en baño de aceite a

la temperatura respectiva para cada caso durante el tiempo indicado. Se extrajo con hexano, o se destiló el disolvente según el caso, la mezcla de reacción se separó por cromatografía en capa fina con eluyente hexano/acetato de etilo 1:1 .

B : En una ampollita de paredes gruesas se colocó la cetona con el dieno se cerró la ampollita y se calentó en baño de aceite a la temperatura indicada durante el tiempo respectivo. Se enfrío la ampollita y posteriormente se abrió se disolvió la mezcla con un poco de hexano y se separó por cromatografía en capa fina con eluyente hexano/acetato de etilo 1:1 .

Reacc.	mmol dieno	mmol cetona	disol.	Temp. (°C)	Tiempo (hrs)	mmol Cat. AlCl ₃	Resultado
1	1	1	-	180	18	-	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .
2	1	1	ampollita cerrada	180	72	-	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .
3	1	1	o-dicloro benceno	11	48	-	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .
4	1	1	DMF	11	48	-	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .

Reacc.	mmol dieno	mmol cetona	disol.	Temp. (°C)	tiempo (hrs)	mmol Cat.	Resultado
5	2	1	CH_2Cl_2	11	24	1 AlCl_3	(-) Recuperación de cetona .
6	2	1	C_6H_6	90	24	1	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .
7	2	1	Dioxano	100	48	1	(-) Recuperación de cetona y descomposición de dieno .

Los espectros de IR muestran bandas en 1740, 1680 cm^{-1} . Comparando con los espectros de las materias primas se puede observar que la banda de 1680 corresponde a la cetona y la de 1740 posiblemente a una descomposición de dieno. Por lo que se concluyó que no hay reacción entre la 3-metil-2-ciclohexenona y el 2,3-bis(trimetilsililoxi)-butadieno puesto que se recupera la cetona y el dieno descompone .

Reacción de 3-metil-2-ciclohexenona con 2-trimetilsililoxi-butadieno . Síntesis de 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno, con base en los informes de Anderson(17), Butz(4), Angell(9) y Jung(12) (22) .

Método A.- En un matraz de dos bocas en atmósfera de nitrógeno se colocaron 5 ml de tolueno, 0.15 g de 3-metil-2-ciclohexenona y 0.3 g de 2-trimetilsililoxi-butadieno, se calentó la mezcla a 70°C durante 48 hrs y el producto se separó por cromatografía en columna de alta resolución usando una mezcla de hexano/acétato de etilo 1:1 como eluyente . Una vez purificado se eliminó el exceso de disolvente en rotavapor .

Metodo B. - Se colocó 1.5 g de 2-trimetilsililoxi-butadieno y 0.8 g de 3-metil-2-ciclohexenona en una ampollita cerrada, se calentó la mezcla a 70°C durante 72 hrs. Después de este tiempo se abrió la ampollita y se separó el producto mediante una columna de cromatografía de alta resolución usando una mezcla de hexano/acetato de etilo como eluyente. Una vez separado el producto se eliminó el disolvente en rotavapor, obteniéndose 250 mg de producto.

Los datos de IR son los siguientes: 3050, 1720, 1670, 1200, 930 (cm⁻¹)
 Datos de RMP: 0.2 ppm singulete (9 H); 1.3-2.3 ppm multiplete (10 H)
 4.7 ppm triplete (1 H).

Reacción de metil-vinil-cetona con 2-trimetilsililoxi-butadieno.

En una ampollita se colocaron 1 g de metil-vinil-cetona, 1 g de 2-trimetilsililoxi-butadieno y unas trazas de 2,6-diterbutil-p-cresol para evitar la polimerización de la cetona. Se cerró la ampollita y se calentó a 90°C durante 80 hrs. Se extrajo la reacción con una mezcla de hexano/acetato de etilo (4:1) se eliminó el disolvente y se destiló el residuo a 124°C/3 mm Hg obteniéndose 0.9 g de producto que es un 50 % de rendimiento. IR (cm⁻¹): 1720, 1670, 1180, 950. RMP (ppm): 0.15 singulete (9 H); 1.3-2.4 multiplete (10 H); 4.7 triplete (1 H). Espectro de Masas: 18, 29, 43, 45, 55, 73, 75, 97, 125, 140, 169, 197 y 212 (m/z).

El producto se hidrolizó en una mezcla de metanol y agua 1:1 con unas gotas de HCl diluido a baño maria durante media hora, se extrajo con éter y el producto de hidrólisis presentó los siguientes datos espectroscópicos: IR (cm⁻¹); 3500, 1720, 1370. RMP: 1.8-2.7 ppm (señal múltiple en la que se aprecia un singulete en 2.1 ppm característico de metilo unido a -CO-).

Reacción de metil-vinil-cetona con 2,3-bis-trimetilsililoxi-butadieno - Se colocó en una ampollita cerrada 2.5 g de metil-vinil-

cetona, 1 g de 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno y unas trazas de 2,6-diterbutil-p-cresol para evitar la polimerización de la metilvinil cetona. Se calentó a 90°C durante 48 hrs. Se enfrió la ampollita, se abrió y se separó por cromatografía en capa fina con una mezcla de 90 % de Hexano 10 % de acetato de etilo como eluyente obteniéndose 250 mg de producto 20 % de rendimiento. El producto fue una mezcla de compuestos con r_f muy cercano que presenta los siguientes datos espectroscópicos: IR (cm^{-1}); 1720, 1590, 1230, 830. RMP (ppm): 0.15 singulete (13 H) y de 2 a 2.3 multiplete donde sobresale un singulete en 2.15 toda la señal (10 H). Espectro de masas 43, 45, 57, 73, 75, 147, 157, 257, 235, 300. (Producto principal).

La mezcla se hidrolizó en una mezcla metanol agua 1:1 y unas gotas de HCl diluido a baño maria durante 30 min. La purificación de la mezcla de hidrólisis se hizo por cromatografía en placa con una mezcla de hexano/acetato de etilo 1:1 como eluyente. La mezcla presenta los siguientes datos espectroscópicos; IR (cm^{-1}); 3450, 2900, 1720, 1350. RMB (ppm); 1.25-1.3 multiplete (4 H), 2.15 doblete (4 H), 2.5 quintuplete (2 H), 3.5 singulete ancho intercambiable con D_2O (1 H), 4.15 triplete ancho (1 H). Cromatografía de gases y espectrometría de masas muestran 2 compuestos con peso molecular de 155 en una proporción de 5.7-4.3 y unos tiempos de retención de 4.7-4.37 y 5.17-5.27 min. Cuyos espectros de masas son los siguientes: 43, 55, 57, 74, 85, 112, 113, 133, 155 (m/z) y - 43, 55, 57, 71, 84, 95, 100, 112, 113, 155 (m/z) respectivamente.

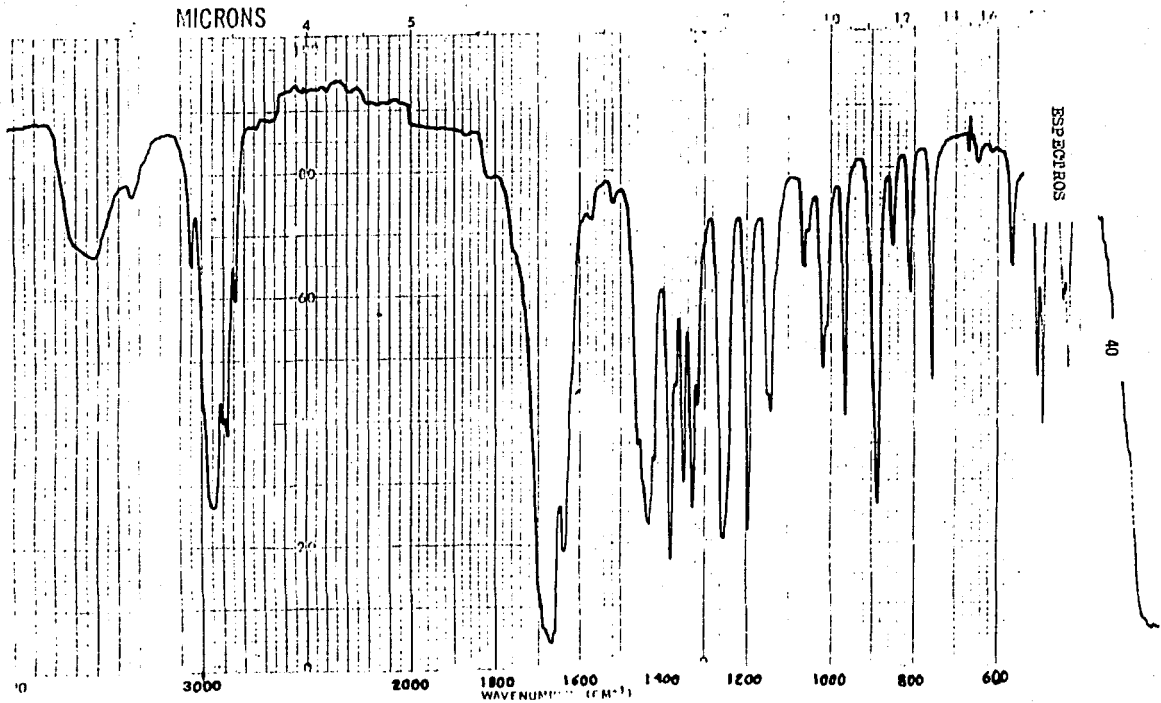
RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se estudió la reacción de cicloadición de 3-metil-2-ciclohexenona con 2-trimetilsililoxi-butadieno y con 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno y se concluyó que la 3-metil-2-ciclohexenona no reacciona con dienos activados por éteres de trimetil-silil-enol, en las condiciones empleadas .

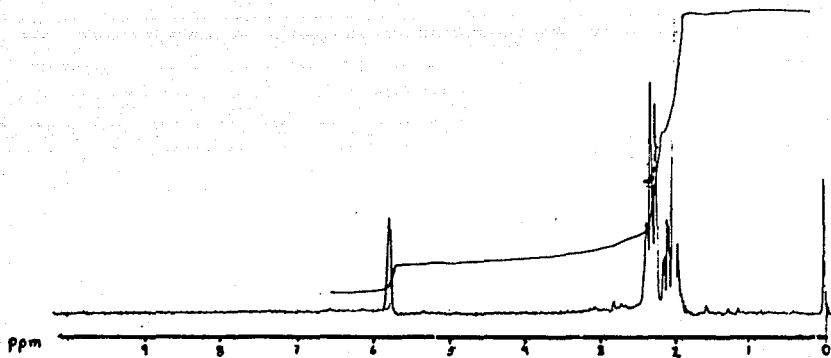
Se obtuvo 1-trimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno por reacción de 2-trimetilsililoxi-butadieno con metil-vinil-cetona y además se obtuvo por calentamiento de 2-trimetilsililoxi-butadieno. El producto de hidrólisis del enol anterior es 4-acetil-ciclohexenona.

Se obtuvo 1,2-bistrimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno por reacción de 2,3-bistrimetilsililoxi-butadieno y metil-vinil-cetona.

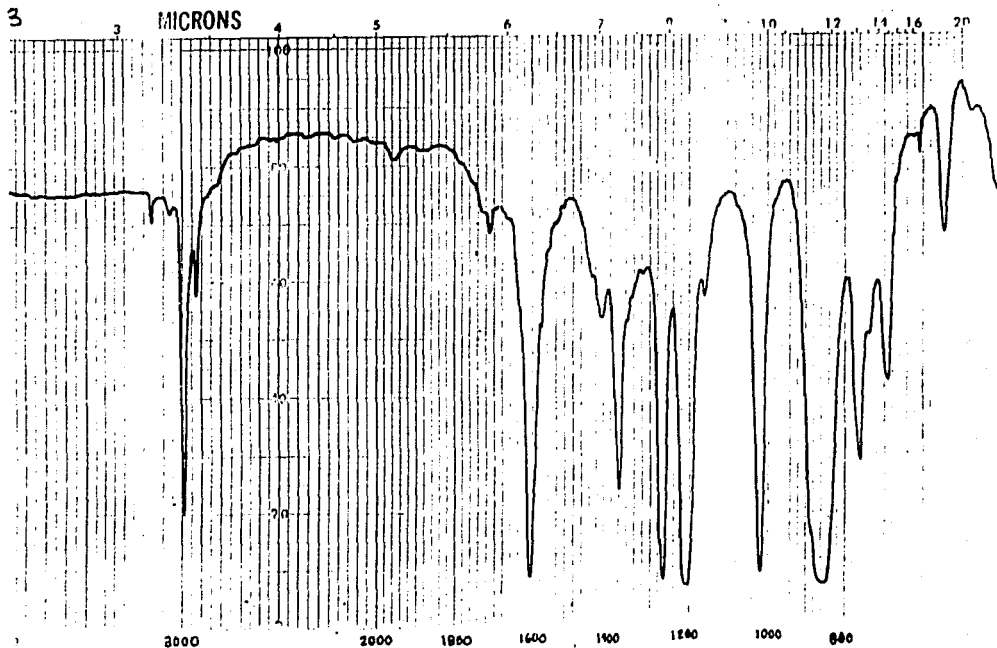
El 1,2-bistrimetilsililoxi-4-acetil-ciclohexeno se hidrolizó obteniéndose 2-hidroxi-4-acetil-ciclohexanona y 2-hidroxi-5-acetil-ciclohexanona .



ESPECTRO 1



ESPECTRO 2 .



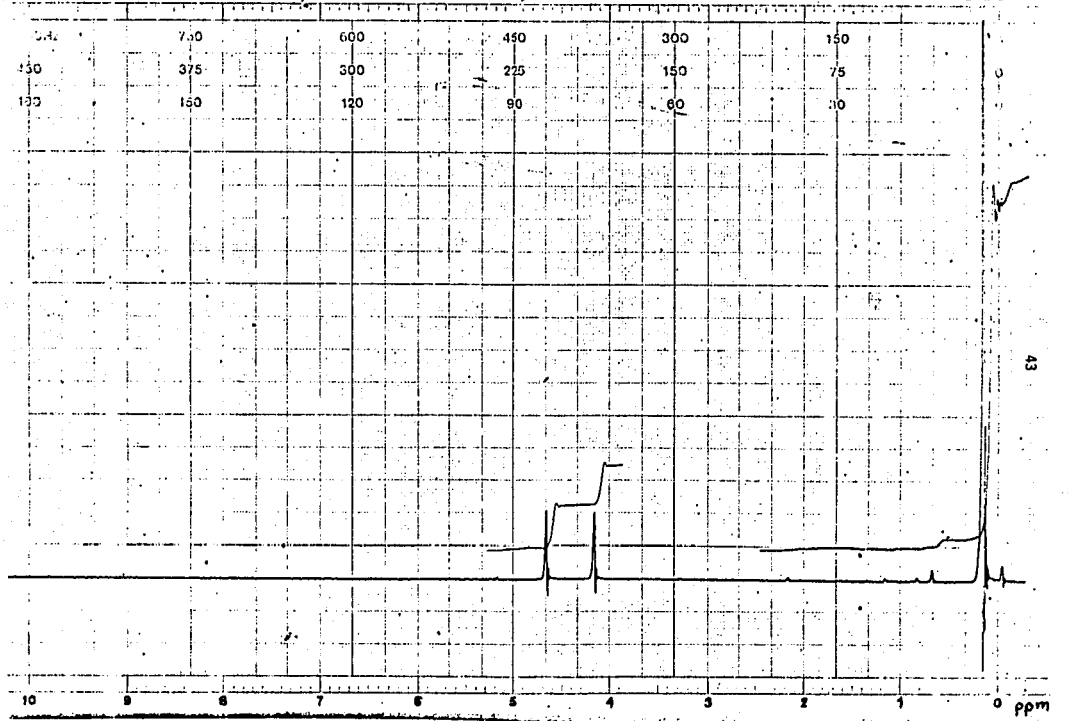
ESPECTRO 3

VN-2

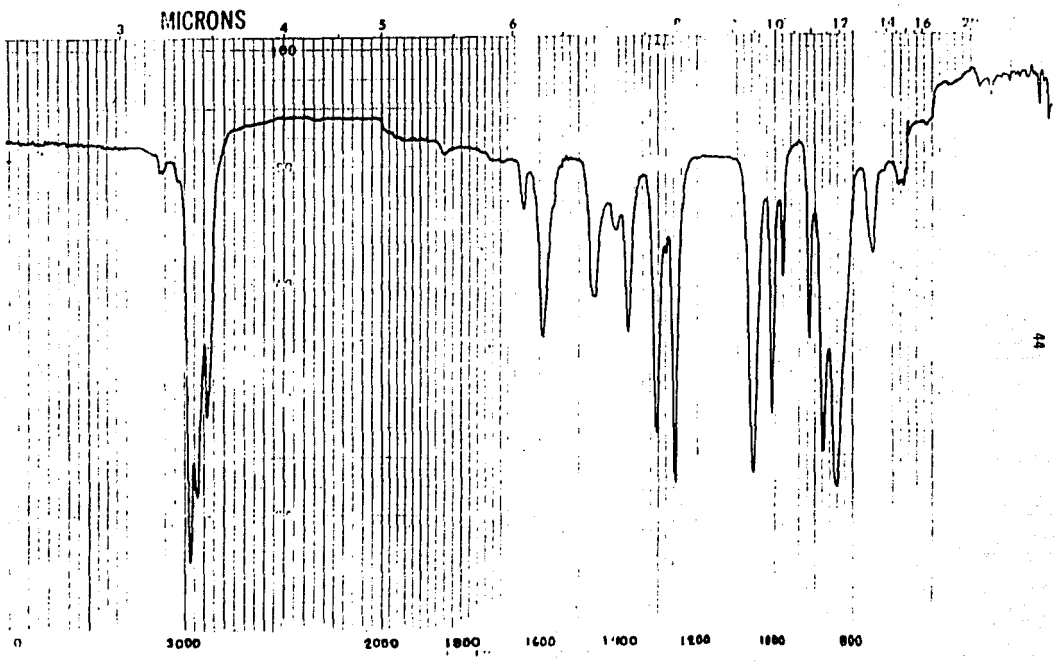
SWEEP

→

EMULSION

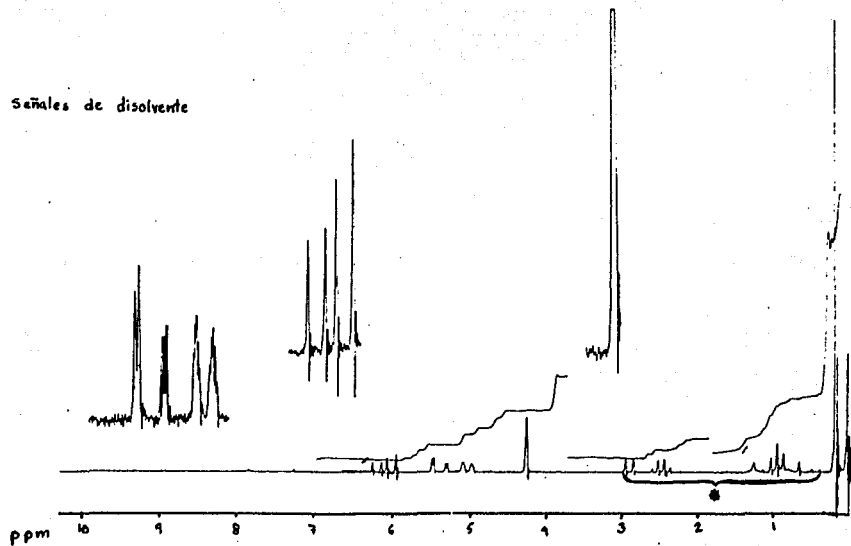


ESPECTRO 4

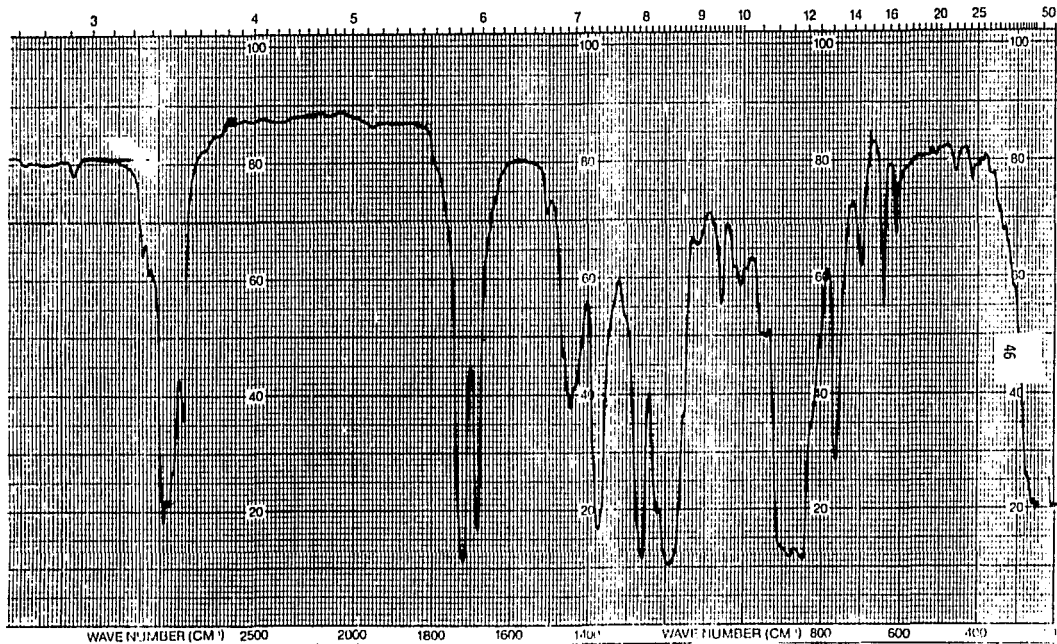


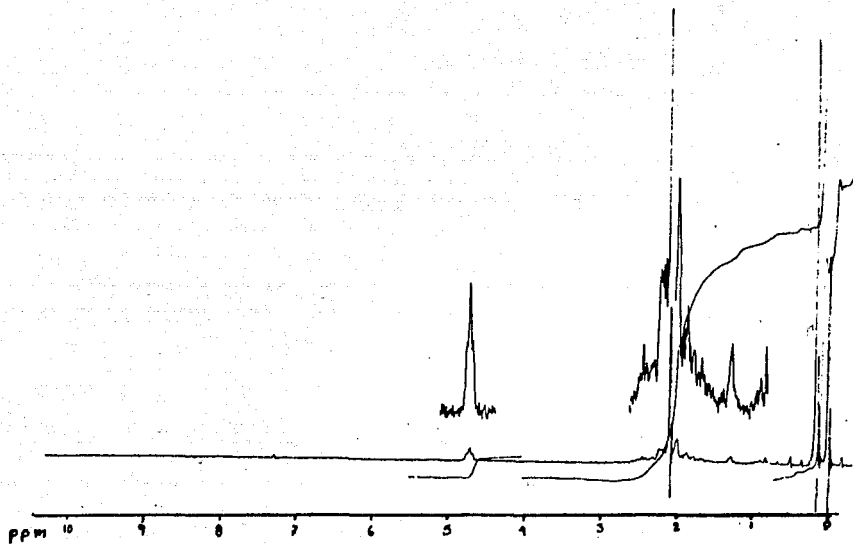
ESPECTRO 5

* Señales de disolvente

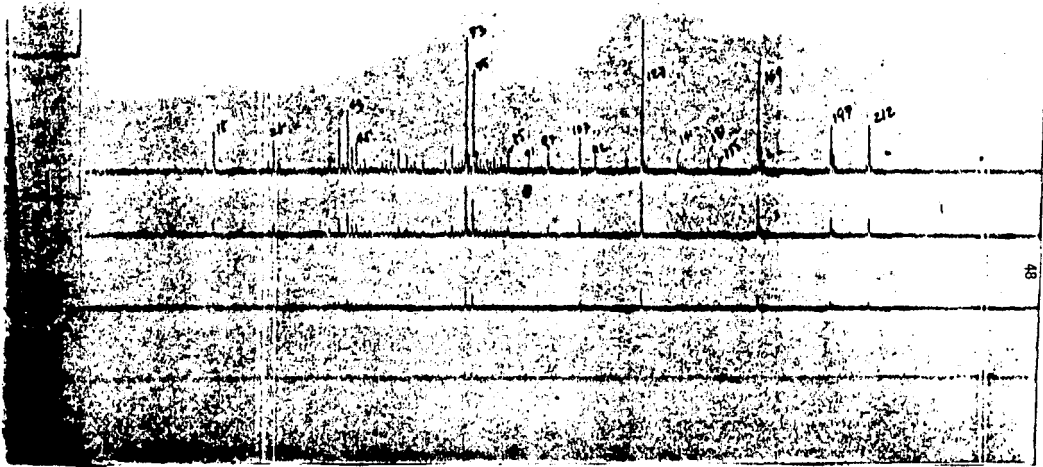


ESPECTRO 5a

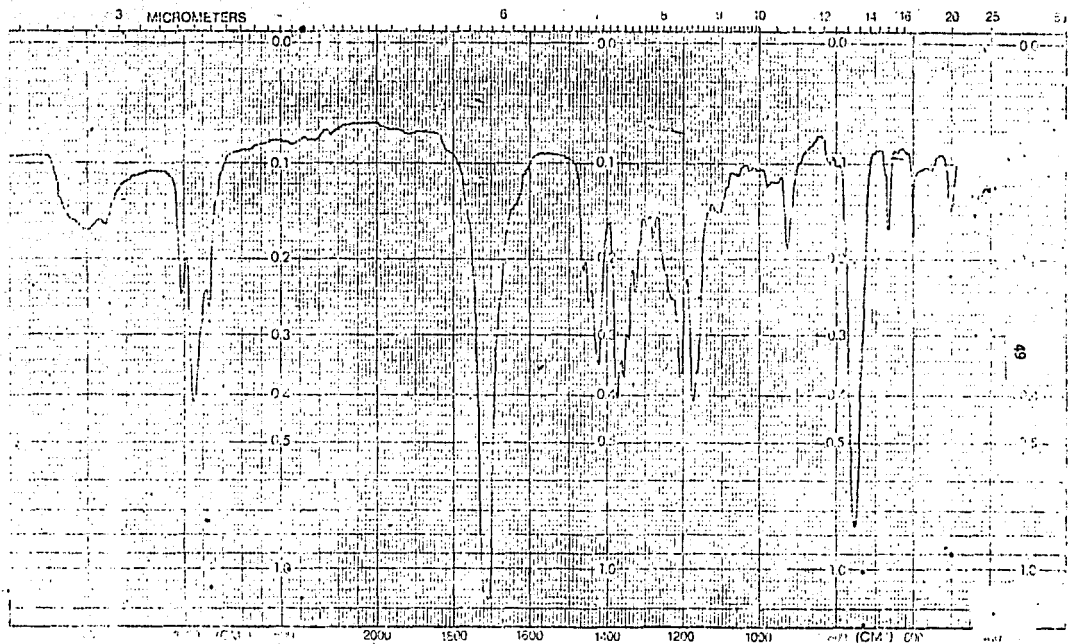




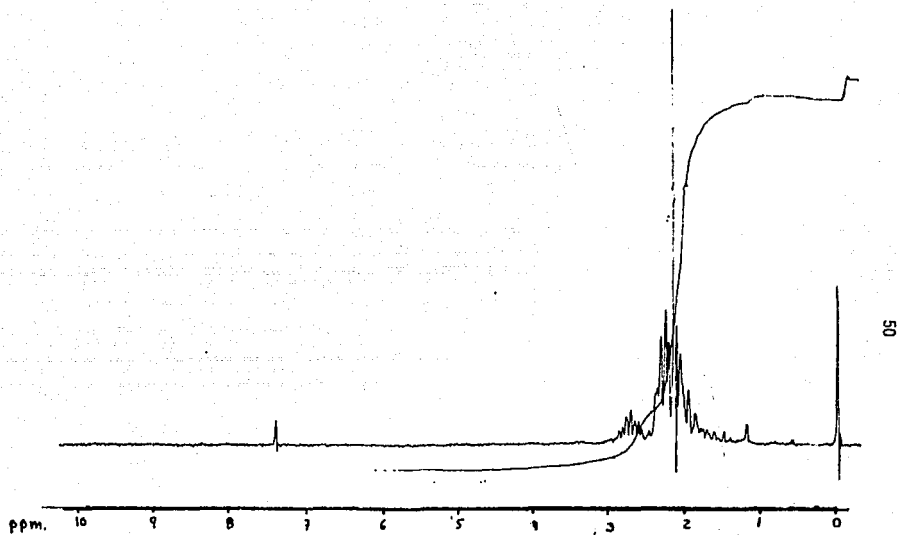
ESPECTRO 7



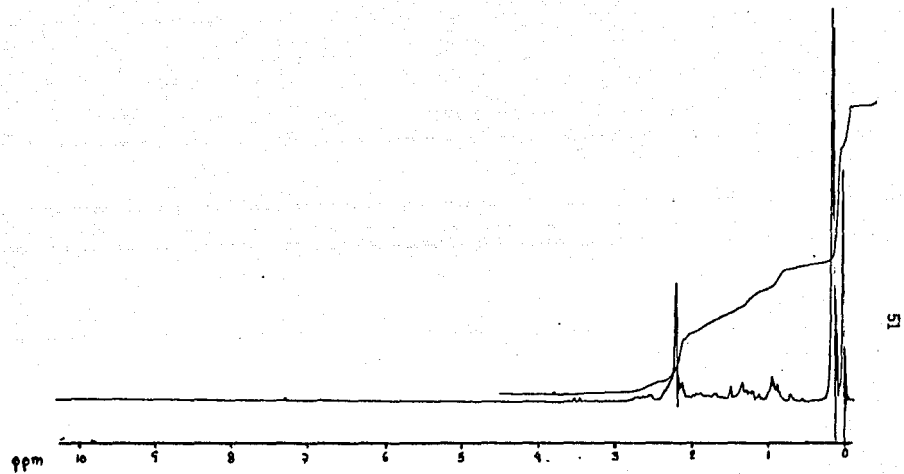
ESPECTRO 8



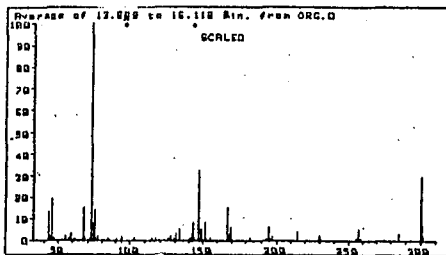
ESPECTRO 9



ESPECTRO 10

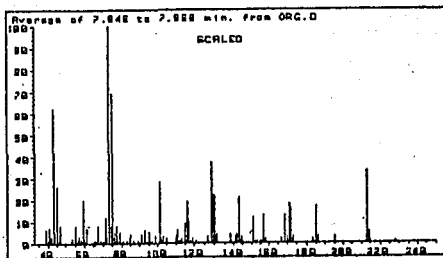


ESPECTRO 11



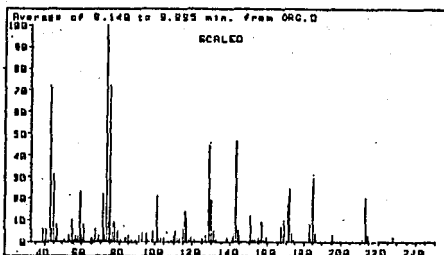
Average of 13.899 to 16.118 min. from ORG.D

HI							
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
43.00	13	75.00	14	142.00	3	193.00	1
44.00	2	76.00	1	143.00	8	195.00	6
45.00	19	77.00	2	144.00	1	196.00	1
46.00	1	85.00	1	147.00	32	197.00	2
47.00	1	91.00	1	148.00	5	215.00	4
55.00	2	95.00	3	149.00	5	230.00	2
57.00	1	103.00	1	151.00	8	231.00	1
58.00	1	115.00	1	152.00	1	255.00	1
59.00	3	117.00	1	155.00	1	257.00	5
61.00	1	125.00	1	167.00	15	258.00	1
67.00	15	127.00	2	168.00	3	285.00	3
68.00	1	129.00	1	169.00	6	300.00	29
72.00	1	131.00	3	170.00	1	301.00	7
73.00	100	133.00	5	183.00	1	302.00	2
74.00	8	141.00	1				



HI

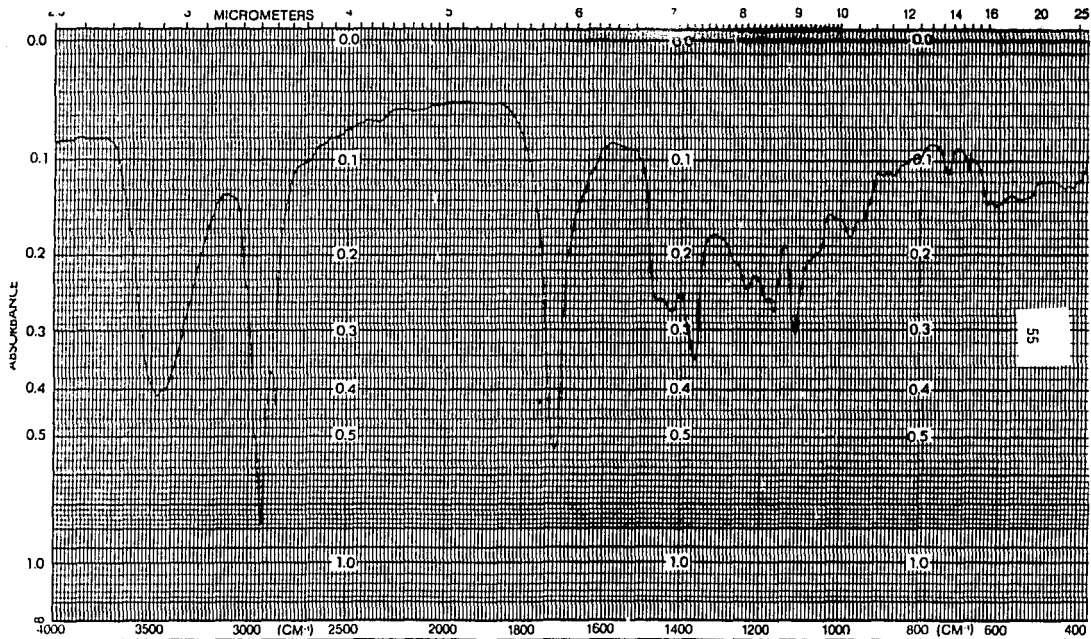
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	6	71.00	12	103.00	3	151.00	12
40.00	1	72.00	3	105.00	2	152.00	1
41.00	7	73.00	100	110.00	3	153.00	1
42.00	3	74.00	8	111.00	6	155.00	1
43.00	62	75.00	69	112.00	1	156.00	1
44.00	5	76.00	5	113.00	2	157.00	13
45.00	26	77.00	8	115.00	9	158.00	2
46.00	1	78.00	1	116.00	19	167.00	2
47.00	8	79.00	5	117.00	10	169.00	13
53.00	2	81.00	1	118.00	1	170.00	3
55.00	8	83.00	1	119.00	2	171.00	18
56.00	1	85.00	4	121.00	1	172.00	16
57.00	3	87.00	1	127.00	3	173.00	3
58.00	2	89.00	1	129.00	37	183.00	2
59.00	20	91.00	4	130.00	22	184.00	1
60.00	2	93.00	6	131.00	4	185.00	17
61.00	7	94.00	1	138.00	4	186.00	3
65.00	1	95.00	5	139.00	1	195.00	3
66.00	1	96.00	1	141.00	3	213.00	33
67.00	8	97.00	1	142.00	4	214.00	5
68.00	1	99.00	3	143.00	21	215.00	1
69.00	1	101.00	28	144.00	3	228.00	1
70.00	1	102.00	2	145.00	1		

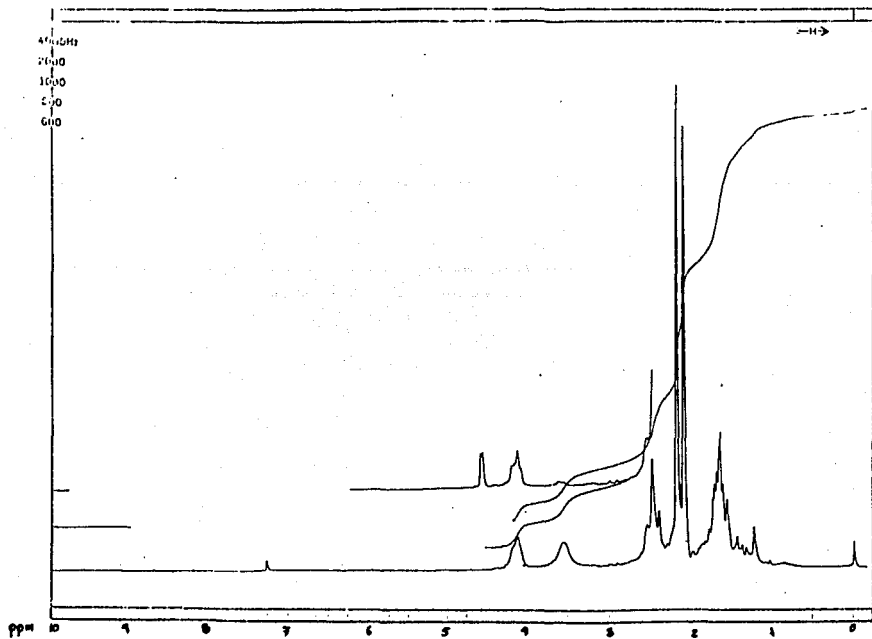


Average of 8.148 to 9.995 min. from ORG.D

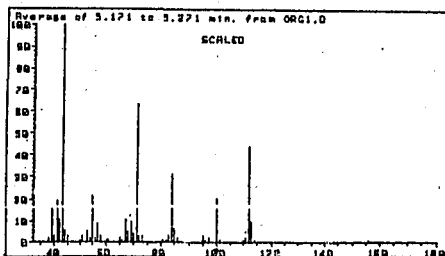
HI

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
39.00	6	72.00	3	110.00	3	153.00	1
40.00	1	73.00	100	111.00	5	155.00	2
41.00	6	74.00	9	112.00	2	156.00	1
42.00	4	75.00	72	113.00	2	157.00	9
43.00	72	76.00	5	115.00	6	158.00	1
44.00	6	77.00	9	116.00	14	159.00	2
45.00	31	78.00	1	117.00	11	167.00	7
46.00	2	79.00	5	118.00	1	168.00	3
47.00	8	81.00	1	119.00	2	169.00	10
51.00	1	83.00	2	121.00	1	170.00	2
53.00	3	84.00	2	125.00	1	171.00	17
54.00	1	85.00	3	127.00	3	172.00	24
55.00	10	87.00	1	129.00	44	173.00	4
56.00	1	89.00	1	130.00	19	174.00	1
57.00	3	91.00	3	131.00	5	183.00	8
58.00	3	93.00	4	132.00	1	184.00	2
59.00	23	95.00	4	138.00	2	185.00	29
60.00	3	96.00	1	139.00	1	186.00	4
61.00	8	97.00	1	141.00	2	187.00	1
65.00	2	98.00	1	142.00	4	195.00	3
66.00	1	99.00	5	143.00	46	211.00	1
67.00	6	101.00	21	144.00	5	213.00	20
68.00	1	102.00	2	145.00	3	214.00	3
69.00	3	103.00	2	151.00	12	215.00	1
70.00	1	105.00	2	152.00	1	218.00	2
71.00	22	109.00	1				





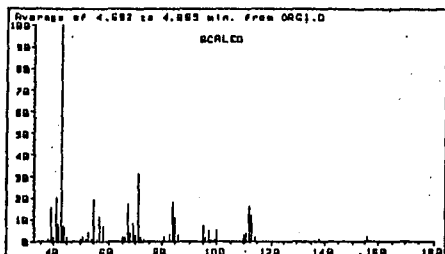
ESPECTRO. 14



Average of 5.171 to 5.271 min. from ORG1.D

HI

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.00	2	54.00	2	70.00	4	96.00	1
39.00	17	55.00	21	71.00	63	97.00	2
40.00	3	56.00	2	72.00	3	100.00	19
41.00	19	57.00	9	73.00	3	101.00	1
42.00	11	58.00	3	81.00	1	110.00	1
43.00	100	61.00	1	82.00	1	111.00	2
44.00	6	65.00	2	83.00	3	112.00	44
45.00	3	66.00	1	84.00	31	113.00	10
50.00	1	67.00	12	85.00	7	114.00	1
51.00	3	68.00	5	86.00	2	156.00	1
53.00	5	69.00	10	95.00	3		



Average of 4.692 to 4.865 min. from ORG1.D

HI

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.00	1	53.00	4	70.00	3	97.00	5
39.00	15	54.00	1	71.00	31	98.00	1
40.00	2	55.00	19	72.00	2	99.00	1
41.00	20	56.00	1	73.00	1	100.00	5
42.00	8	57.00	11	81.00	2	110.00	3
43.00	100	58.00	7	83.00	3	111.00	4
44.00	7	65.00	2	84.00	18	112.00	16
45.00	2	66.00	2	85.00	11	113.00	12
50.00	1	67.00	17	86.00	3	114.00	2
51.00	2	68.00	4	95.00	7	138.00	1
52.00	1	69.00	8	96.00	2	156.00	2

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Gilchrist T.L. and Storr R.C.; Organic Reactions and Orbital Simetry. pg. 114 . London , 1972 .
- 2.- Lutz E.F. and Bauley G.M. J.Am.Chem.Soc.;86, 3899(1964)
- 3.- Holmes H.L. Organic Reactions . vol. IV cap. 2 Editorial Board , 1948 .
- 4.- Butz L.W. Organic Reactions . vol. V cap. 3 Editorial Board , 1949 .
- 5.- Joshel Ll.M. and Butz L.W. J.Am.Chem.Soc.;63, 3350, (1941).
- 6.- Bartlett P.D. and Woods G.F. J.Am.Chem.Soc.;62, 2933, (1940).
- 7.- James G.M. and Hill R.K. Chem.Reviews;51, 537, (1961).
- 3.- Morgan G.T. and Coulson E.A. J.Chem.Soc.; 2329, (1931).
- 9.- Angell E.Ch., Fringuelli F., Minuti L., Pizzo F., Taticchi A. and Wenkert E. J.Org.Chem.;51, 5177, (1986) .
- 10.- Hijfe L.V. and Vandewalle M. Synth.Comm.;1149, (1984).
- 11.- Fray G.I. and Robinson R. J.Am.Chem.Soc.;83, 249, (1961).
- 12.- Jung M.E. and McCombs G.A. Organic Synthesis vol.53, 163, (1978).
- 13.- Stork G. and Hundrlik P.F. J.Am.Chem.Soc.;90, 4462, (1968).
- 14.- Brownbrige P. Synthesis;85, (1983).
- 15.- Murai S. Chem.Lett.;1219, (1977) .
- 16.- Bloomfield J.J. Tetrahedron Lett.; 587, (1968).
- 17.- Anderson D.R. and Koch T.H. J.Org.Chem.;43, 2725, (1978).
- 18.- Petrzilka P.M. and Grayson J.I. Synthesis , 753, (1981).
- 19.- Yates P. and Eaton P. J.Am.Chem.Soc.;82, 4436, (1960).
- 20.- Olah G.A., Meidar D. and Fung A.P. Synthesis Comm;270, (1979).
- 21.- Lee I.S. and Roualt G.E. J.Am.Chem.Soc.;65, 631, (1943).
- 22.- Jung M.E. and McCombs G.A. Tetrahedron Lett.; 2935, (1976).

- 23.- Danishefsky S. Acc.Chem.Res.;14,400,(1981) .
- 24.- Fieser and Fieser . Reagents for Organic Synthesis .
pg. 31 , Editorial John Wiley & Sons , Inc. (1957) .
- 25.- House H.O.,Gannon W.F.,Ro R.S. and Wluka D.J.
J.Am.Chem.Soc.;82,1453,(1960).
- 26.- Cazeau P. and Prainnet E.F. Bull.Chim.Soc.Fr.;1658,(1972).
- 27.- Bloch R. et Denis J.M. J. of Organometallic Chem.
90, 09-C12 , (1975) .