

## SINTESIS DE OXIDO DE MESILO: UNA PRACTICA INTERESANTE PARA ESTUDIANTES NO GRADUADOS

CAROLINA PRANDI\*, JUAN M. MOYANO y JORGE O. TOTH

Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Química General  
Flores 2124. CP 11800. Montevideo. URUGUAY

Recibido: 28 de febrero, 1991

### RESUMEN

A través de una práctica relativamente sencilla, de reactivos fácilmente asequibles y que a su vez implica el manejo de varias técnicas analíticas, se pretende brindar al estudiante universitario no graduado, elementos que ayuden a formar su propio criterio científico. Tal es el caso de la síntesis de OM a partir de acetona pasando por DAA, que permite su seguimiento por GLC capilar, utiliza destilación fraccionada y a vacío y finalmente permite un análisis espectroscópico comparativo (NMR, IR y UV) muy provechoso, dada la riqueza de la información obtenible.

### INTRODUCCION

- Por lo general, el estudiante de Química Orgánica a nivel universitario básico no logra asociar el uso de diferentes técnicas analíticas para seguir el curso de una reacción orgánica. El uso de cromatografía gas-líquido, sumado a espectroscopia infrarroja, ultravioleta, y resonancia magnética nuclear de protón, aplicadas a la condensación aldólica de la propanona en medio básico, seguida de una deshidratación catalizada por yodo, permite al estudiante ver con una óptica clara y concisa, los elementos que el químico tiene a su alcance para determinar el rendimiento de una reacción y la pureza del producto obtenido.

### EXPERIMENTAL

La obtención de la diacetona alcohol (DAA) se hizo según Vogel's (1). El curso de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa capilar. Se fueron extrayendo alícuotas del matraz de reacción a diferentes tiempos e inyectados en el cromatógrafo de gases. Los cromatogramas que se muestran en la Figura 1, se obtuvieron con un equipo Shimadzu GC GAM con inyector split-splitless, y un procesador Shimadzu CR 3A. Las condiciones operativas fueron: Columna Carbowax PEG 20M 25 m x 0.33 mm, film 0.5  $\mu$ m; temperatura de columna 50°C hasta 210°C a 5°C/min, gas portador H<sub>2</sub>, 30 ml/min, detector de ionización de llama, temperatura de inyección y detector: 230°C, splitter 1/32, 0.2  $\mu$ l inyectados.



Figura  
reacción  
Acetona  
alcohol  
(Prandi)

A medida que la reacción avanza, los dos picos con mayor  $t_R$  (óxido de mesilo) se mantienen constante en las primeras 48 horas de reacción. La relación de áreas (la relación de áreas) se puede apreciar que la relación de áreas que el rendimiento es un 2.7 o/o de producto.

ORGANICA III

ORIGINAL

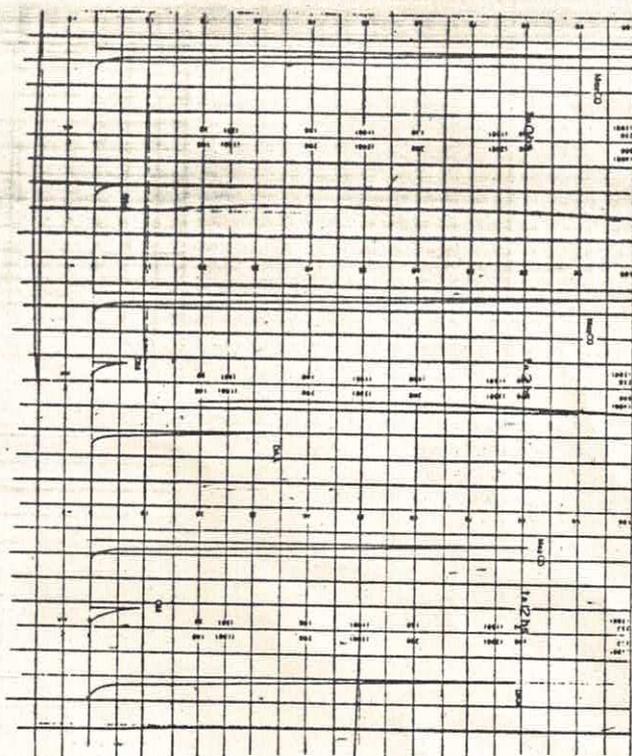


Figura 1. Cromatogramas obtenidos para seguir la reacción de síntesis de diacetona alcohol. Me<sub>2</sub>CO= Acetona; OM= Oxido de mesitilo; DAA= Diacetona alcohol. (Prandi, Moyano, Toth).

A medida que la reacción transcurre, es posible ver el incremento de área de los dos picos con mayor tiempo de retención. De estos dos picos, aquel menor  $t_r$  (óxido de mesitilo= OM) alcanza una concentración aproximadamente constante en las primeras 12 horas, mientras que el de mayor  $t_r$  (DAA) alcanza su máxima altura en 36 horas y de ahí en adelante permanece constante (la relación de áreas DAA/acetona permanece incambiada entre las 36 y las 48 horas de reacción según se ve en los cromatogramas 5 y 6). Puede incluso apreciarse que la relación de áreas de Acetona/OM/DAA es 9/1/27, indicando que el rendimiento de la reacción de obtención de DAA es 73 o/o, con un 2.7 o/o de producto secundario.

## DISCUSION Y RESULTADOS

## Identificación espectroscópica de la DAA obtenida

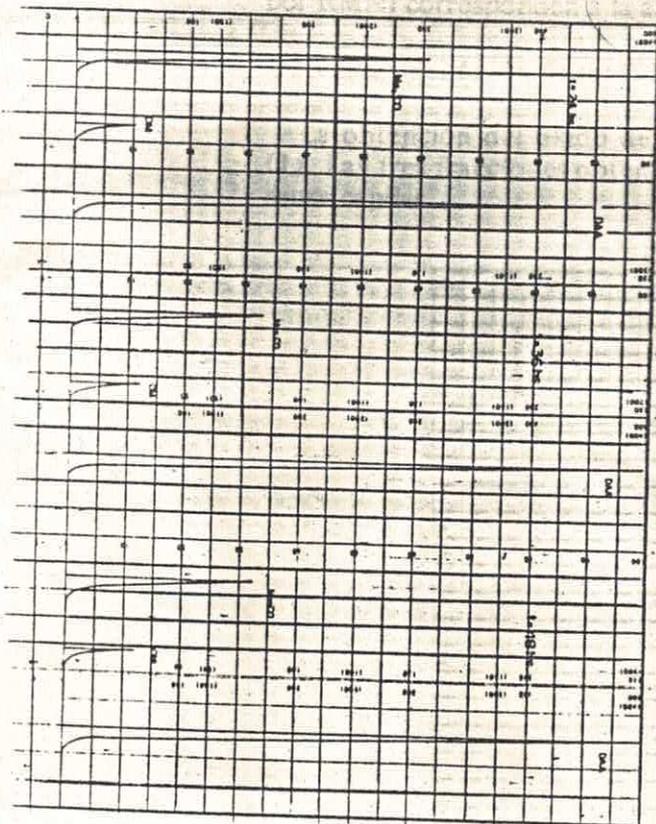


Fig. 1; Cromatogramas obtenidos para seguir el curso de la reacción de síntesis de diacetona alcohol.  $\text{Me}_2\text{CO}$  = Acetona; OM = Oxido de mesitilo; DAA = Diacetona alcohol. (Prandi, Moyano, Toth).

Se realizaron los espectros de IR y RMN de la DAA destilada a vacío, con los siguientes resultados; PE: 44-45°C (5 mm Hg);  $^1\text{H-NMR}$  60 MHz,  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm) 1.25 (s,6H), 2.18 (s,3H), 2.65 (s,2H), 3.80 (s, ancho, 1H); IR (KBr) 3500-3200, 2970, 1700, 1360 (dos bandas), 1215-1180, 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

### Verificación de la pureza de la DAA por cromatografía gas-líquido

Se inyectó la DAA destilada a vacío en el cromatógrafo de gases para chequear su pureza. Se encontraron (a nivel de trazas) dos picos con tiempos de retención menores. Estos componentes (que no fueron detectados por IR ni por RMN) corresponden a la acetona y al óxido de mesitilo.

### Obtención del óxido de mesitilo

La obtención del óxido de mesitilo se hizo siguiendo la técnica de Vogel's (1). Las tres fracciones obtenidas, fueron identificadas por cromatografía gaseosa capilar.

CONCLUSIONES

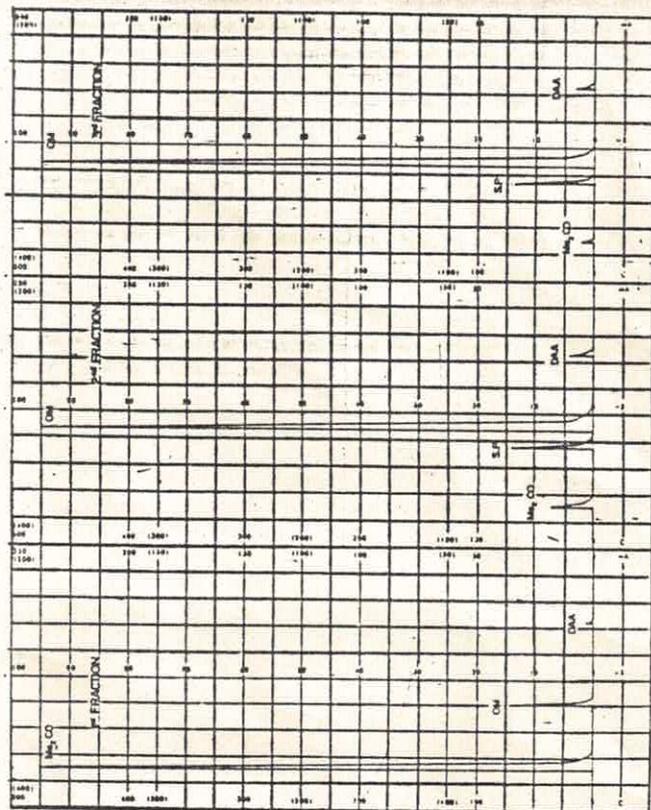


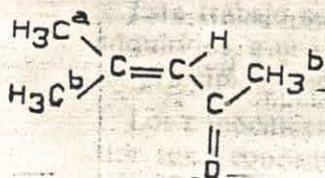
Figura 2. Cromatogramas de las tres fracciones recogidas durante la deshidratación de la DAA para obtener óxido de Mesitilo. (Prandi, Moyano, Toth).

En la Figura 2 se puede apreciar que la primer fracción, es mayoritariamente acetona con trazas de OM. La segunda fracción (previamente secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) es mayoritariamente OM, y en ella es posible apreciar un pico con tiempo de retención menor, en un porcentaje aproximado del 12 o/o que es probablemente debido a 4-metil-4-penten-2-ona que correspondería a la eliminación de un protón unido a cualquiera de los dos grupos metilos. Debido a que la polaridad de este producto secundario es menor que la del OM, resulta evidente su menor tiempo de retención. En la tercer fracción, este pico aparece nuevamente. En las fracciones 2 y 3 aparecen trazas de DAA sin reaccionar. Para corroborar la estructura de este producto secundario se podría intentar la isomerización con trazas de base (2).

### Identificación espectroscópica del OM obtenido

Se realizaron los espectros IR, RMN y UV con los siguientes resultados: PE: 126-128°C;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (ppm) 1.9 (s, 3H)<sup>a</sup>, 2.1 (s, 6H)<sup>b</sup>, 6.1 (s. ancho, 1H); IR (KB4) 3020, 2960, 1620, 1680, 1360, 1215, 1170, 825  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (EtOH 95 o/o)  $\lambda_{\text{máx}} = 238.4 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{máx calc.}} = 239 \text{ nm}$ ).

Nota: las señales supraíndicadas con las letras a y b son asignadas en la siguiente estructura; su explicación la atribuimos al conocido fenómeno de anisotropía diamagnética del grupo carbonilo.



En lo que se refiere a la discusión propiamente dicha que se lleva a cabo durante el desarrollo de esta práctica, ésta se inicia al comienzo de la clase práctica con la demostración del equipo Soxhlet funcionando (mientras se va preparando más DAA para el grupo siguiente) y comentarios básicos sobre cromatografía gaseosa (particularmente capilar) y su aplicación como técnica de seguimiento a una reacción química. Para ello se cuenta con posters en donde se ilustran: mecanismos, los cromatogramas de las figuras 1 y 2, los respectivos NMR e IR para el OM y la DAA, y UV de la DAA (3,4).

En todo momento el profesor actúa como coordinador entre los estudiantes, los cuales intentan explicar el contenido de los posters. Para matizar con la discusión teórica, una vez terminado de analizar todo lo referido a la DAA,

procedemos a realizar la destilación fraccionada con iodo, para la obtención del OM. Esta operación la realizan en parejas, utilizando columnas de fraccionamiento de relleno "caseras", en donde el relleno se constituye por pequeños trozos de varillas de vidrio.

Luego de separadas las tres fracciones, producto de la eliminación-destilación, se continúa con la discusión, ahora sobre la identificación e interpretación de resultados para el OM.

## CONCLUSIONES

A través de varios años en los que hemos propuesto esta práctica, hemos demostrado lo útil que ella resulta para estudiantes aún no graduados. Decimos esto pues, por la vía de los hechos, el estudiante ha sabido desenvolverse con mayor criterio y sentido científico en los cursos sucesivos a Química Orgánica básica, como ejemplo, podemos citar a Farmacognosia (estudios de productos naturales) y a Química Farmacéutica (síntesis orgánica aplicada a productos con actividad farmacológica), ambas materias mencionadas corresponden al núcleo técnico de la carrera de Químico Farmacéutico de la Universidad de la República del Uruguay.

Este trabajo supone la aplicación de conocimientos teóricos previamente adquiridos, a una situación real concreta, y esto constituye sin duda uno de los principios fundamentales de la enseñanza en Química.

Los conocimientos previos que debe adquirir el estudiante para esta práctica son: condensación aldólica, eliminación, GCL básica, espectroscopía UV, IR y NMR, destilación fraccionada y a vacío, purificación y secado de líquidos y propiedades físicas de las sustancias orgánicas.

Este trabajo fue presentado en el II Congreso Latinoamericano de Cromatografía, en octubre de 1988 en Buenos Aires, Argentina.

## REFERENCIAS

- (1) VOGEL's "Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th ed, Longman; London and New York, 1978; p. 591.
- (2) COREY, E.J.; H.E. ENSLEY & J.W. SUGGS, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 380.
- (3) MARCH, Jerry. "Advanced Organic Chemistry' Reactions, Mechanisms, and Structure", Mc Graw-Hill Int. Book Company, 2nd, 1968.
- (4) PINE, S.T., J.B. HENDRICKSON, D.J. CRAM and G.S. Hammond, "Química Orgánica", Mc Graw-Hill, 2da. edición en español, 1980.