

300 627

22  
2ej



# UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES QUIMICAS Y ESPECTROSCOPICAS DE DERIVADOS DEL 7-OXABICICLO-[2.2.1]-HEPTANO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
**MABEL MARTINEZ RODRIGUEZ**

DIRECTORA DE TESIS: Q. IRENE DIAZ MARSCH

MEXICO, D. F.

1992



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

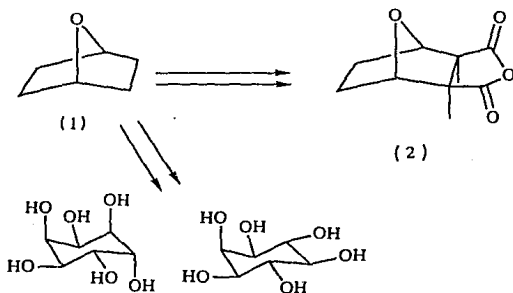
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## INDICE

	página
1.- INTRODUCCION	1
2.- GENERALIDADES	3
2.1.- Aplicaciones y usos de los derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano	3
2.2.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de alta resolución	6
3.- RESULTADOS Y DISCUSION.	9
3.1.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno	9
3.2.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano	19
3.3.- Síntesis del tosilato del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.	28
4.- CONCLUSIONES	33
5.- PARTE EXPERIMENTAL.	34
5.1.- Obtención de materias primas	35
5.2.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno	35
5.3.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.	36
5.4.- Síntesis del tosilato del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.	37
6.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	38
7.- ANEXOS: ESPECTROS	40

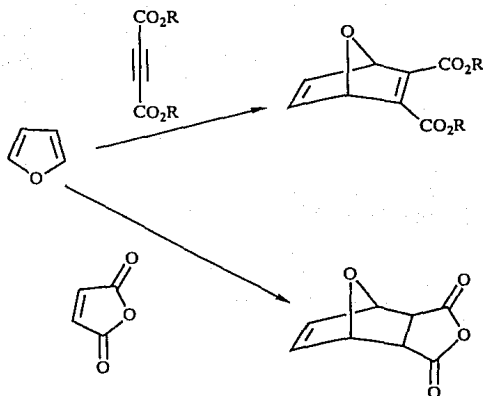
## 1.-INTRODUCCION.

Los compuestos derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano (1) son sintones versátiles en la síntesis de productos naturales, como lo es la cantaridina<sup>1</sup> (2), y de compuestos sintéticos que se utilizan como herbicidas<sup>2</sup>, antiInflamatorios<sup>3</sup>, intermediarios en la preparación de prostaglandinas<sup>4</sup>, antagonistas del tromboxano A<sub>2</sub><sup>5</sup>, etc. Algunos de estos compuestos son obtenidos en forma directa a partir de el 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano y otros son obtenidos mediante las transformaciones de estos sintones primarios<sup>6</sup> como se muestra en el Esquema I.



ESQUEMA I

Este tipo de compuestos presentan un interés sintético particular debido a que son obtenidos mediante reacciones de cicloadición entre el furano y algunos de sus derivados con sustituyentes electrodonadores y dienófilos activos como el anhídrido maleico y los ésteres carboxiacetilénicos como se ve en el Esquema II.



ESQUEMA II

En un trabajo previo de nuestro grupo<sup>7</sup> se efectuó el estudio de RMN de algunos intermediarios sintéticos con esqueleto de biciclo-heptano en la preparación de un sintón versátil para la obtención de compuestos con actividad anticonvulsiva potencial.

A pesar de que existen muchas aplicaciones útiles de los derivados del 7-oxabicyclo- [2.2.1]-heptano, los estudios de RMN de alta resolución sobre la estructura de estos compuestos no son abundantes.

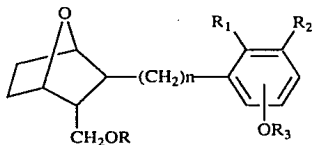
Dada la importancia de este tipo de compuestos, el presente trabajo tiene como finalidad el efectuar la síntesis de algunos derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano como sintones versátiles para una gran variedad de aplicaciones, entre ellas la formación de lactonas bicíclicas, así como el estudio de los mismos mediante la técnica de RMN de alta resolución.

## 2.- GENERALIDADES.

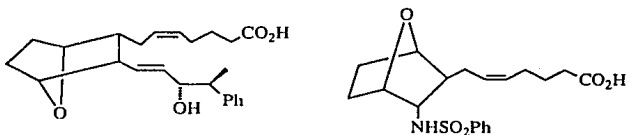
### 2.1.- Aplicaciones y usos de los derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.

Los derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano funcionan como sintones sumamente versátiles en la síntesis de medicamentos y otros productos químicos. A continuación se presentan algunas de las aplicaciones de estos derivados:

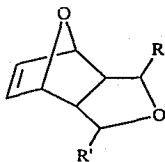
a) Síntesis de análogos del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano como antiinflamatorios, antipsoriáticos y medicamentos para el asma:<sup>3</sup>



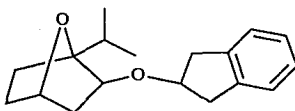
b) Los derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano han encontrado aplicación como antagonistas del receptor del tromboxano A<sub>2</sub> principalmente como análogos del siguiente tipo:<sup>5 y 8</sup>



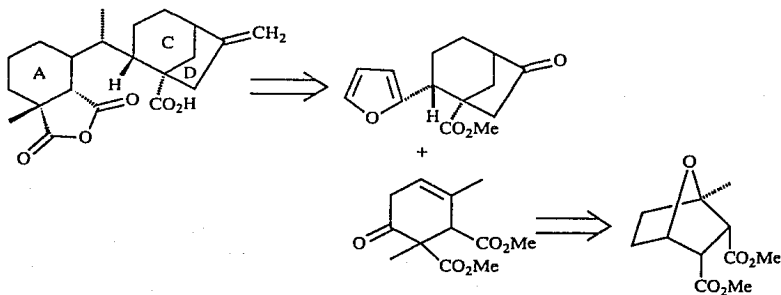
c) Se utilizan como intermediarios en la síntesis de prostaglandinas<sup>4</sup>; de las cuales se ha dicho que son los "fármacos del mañana" por su influencia en el proceso reproductivo, secreción gastrointestinal, control de la presión sanguínea, en la respiración, en la mediación del dolor y la inflamación, en problemas cardiovasculares asociados con la agregación de plaquetas<sup>9</sup>, en el funcionamiento del riñón, en el sistema nervioso, etc.<sup>10</sup>:



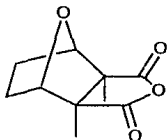
d) Son útiles como intermediarios para herbicidas del tipo de los éteres de oxabicycloalcano:<sup>2</sup>



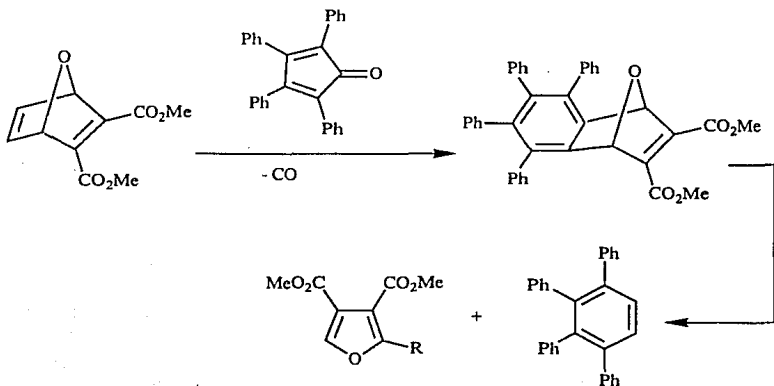
e) Es un intermediario importante del anillo A en la síntesis del ácido fujenoico<sup>11</sup>, el cual es un metabolito neutral del hongo *Giberella fujikuro*; y es, probablemente, un precursor de las giberelinas.<sup>12</sup>



f) Como se mencionó en la introducción, el 7-oxabicyclo [2.2.1]-heptano es un precursor directo de la cantaridina<sup>1</sup>, que ha adquirido fama como estimulante afrodisiaco en moscas:

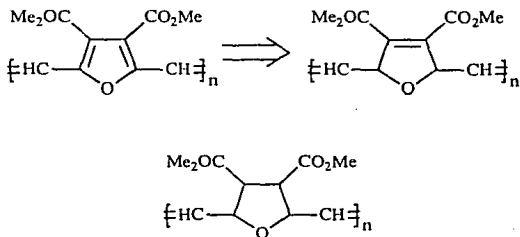


g) Funcionan como intermediarios en la síntesis de 1,2,3,4-tetrarilbencenos<sup>13</sup>; el interés que se ha despertado en este tipo de compuestos resulta de su aplicación en la obtención de triptecenos los cuales se han utilizado para el estudio de fenómenos en estructuras rígidas tales como transferencia de carga intramolecular y rotación restringida de enlaces sencillos, así como para el estudio de iones carbenio, radicales libres y carbaniones:<sup>14</sup>





h) Para sintetizar polienos conjugados de alto peso molecular por metátesis con cloruros de Os y Ru como catalizadores con el fin de obtener materiales del tipo de los poliacetilenos pues se obtienen materiales fibrosos incoloros solubles en una gran variedad de solventes orgánicos:<sup>15</sup>



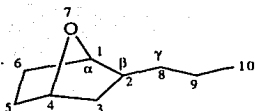
## 2.2.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de alta resolución.

El término "espectroscopía de RMN de alta resolución" se aplica en general a las mediciones de resonancia nuclear bajo condiciones de resolución tales, que los desplazamientos químicos de núcleos no equivalentes en la misma molécula pueden ser distinguidos.

Indudablemente la más amplia aplicación de la RMN se encuentra en el campo de la determinación estructural como una herramienta sumamente útil; otras aplicaciones están en las áreas de isomerismo y rotación interna, análisis conformacional y tautomerismo.

En el estudio de estructuras del tipo del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano, la RMN de alta resolución es un arma poderosa e interesante pues la rigidez del ciclo y la presencia de sustituyentes electronegativos producen espectros más complicados ya que es posible observar multiplicidad y constantes de acoplamiento en carbonos, como los metilenos, que en otras moléculas se observan como singuletes; además de las interacciones que se dan entre el O<sub>7</sub> y los sustituyentes.

En un estudio de <sup>13</sup>CRMN e IR de algunos derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano, se obtuvieron los siguientes resultados<sup>16</sup>:



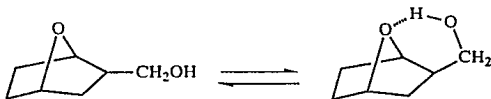
Compuesto	Desplazamiento químico ( $\delta$ )							Sustituyente
	Anillo						C8	
	C1	C2	C3	C4	C5	C6		
7-oxabicyclo(2.2.1)heptano (1)		76.1	30.3	30.3	76.1	30.3	30.3	
-2- carbometoxi	EXO	78.8	51.8	48.0	76.3	34.5	29.5	173.8
	ENDO	77.7	51.7	47.9	77.5	33.3	26.4	172.8
-2-metanol	EXO	77.9	45.8	34.0	76.3	30.0	29.5	65.0
	ENDO	78.3	44.2	34.3	77.0	30.6	24.2	63.6
7-oxabicyclo(2.2.1)hept-2-eno (4)		77.7	134.6	134.6	77.7	23.4	23.4	
-2-metil (5)		82.1	142.6	128.2	78.8	28.0	23.3	12.3

Las señales de C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> y el carbono del sustituyente unido al anillo, en los isómeros endo siempre aparecen a campos más altos que en los isómeros exo. (Las señales para los isómeros endo en otros anillos no siempre aparecen a campos más altos que los isómeros exo.)

Para los compuestos (4) y (5) la introducción de un grupo metilo en un carbono sp<sup>2</sup> provoca un desplazamiento hacia campo más alto del otro carbono sp<sup>2</sup> en comparación con el intermediario anterior. La señal del metilo para el carbono sp<sup>2</sup> también apareció a campo más alto que para el carbono sp<sup>3</sup> en el compuesto (2).<sup>16</sup>

Las resonancias para el carbono  $\beta$  del sistema insaturado fueron localizadas a campos más altos que aquéllas para los hidrocarburos correspondientes. Las resonancias para el carbono  $\gamma$ , por el contrario, se desplazaron a campos más bajos en comparación con aquéllas para los hidrocarburos correspondientes.

No se encontró evidencia de un puente de hidrógeno intramolecular en los isómeros de (4) mediante  $^1\text{HRMN}$ . Se examinó la vibración  $\nu\text{OH}$  cuidadosamente, llegándose a la conclusión de que existe un equilibrio entre las especies con el puente de hidrógeno y el enlace libre para el isómero exo-(4) lo que hace difícil de determinar la formación de un puente de hidrógeno en una escala de tiempo de RMN.

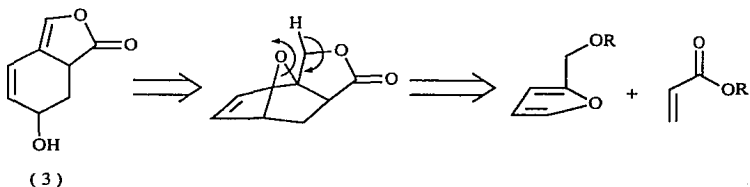


Como es de esperar, no se forma puente de hidrógeno en el isómero endo-(4) en el cual los enlaces  $\text{C}_1\text{-O}_7$  y  $\text{C}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  están en dirección opuesta.

El análisis estructural de homólogos del THF y el 7-oxabicyclo-(2.2.1) heptano sugiere que el grado de plegamiento de la función THF en el bicyclo es ligeramente mayor que el del THF mismo; consecuentemente, la distancia entre  $\text{O}_7$  y el oxígeno hidroxílico se vuelve menor en el bicyclo que en el 3-metanol-THF.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Debido al interés que han despertado las lactonas bicíclicas (3) se decidió emprender el estudio de algunos sistemas intermedarios en su preparación; en este caso concreto, de derivados del 7-oxabicyclo-heptano con sustituyentes hidroximetilo en una de las cabezas de puente que, mediante la apertura del puente oxigenado permiten obtener lactonas fusionadas a anillos de 6 miembros mediante la reacción de Transferencia del Anillo Furánico<sup>17</sup> (FRT, según sus siglas en inglés). A su vez, estos sistemas anulares pueden ser obtenidos mediante reacciones de cicloadición con aparente facilidad, como se puede ver en el Esquema III.

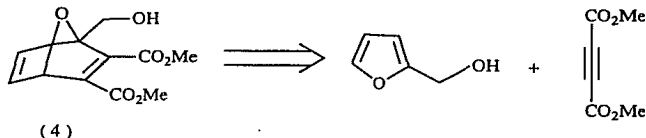


ESQUEMA III

Continuando con la serie de estudios efectuados en estos sistemas bicíclicos<sup>7</sup> se decidió efectuar la preparación de algunos derivados del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno (4), debido a su gran aplicación en síntesis orgánica.

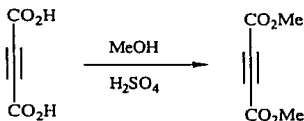
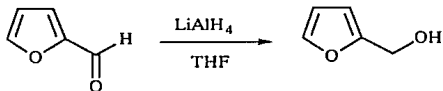
#### 3.1.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno.

Este compuesto puede ser preparado mediante la reacción de cicloadición entre el acetilén dicarboxilato de dimetilo y el 2-hidroximetil-furano como se muestra en el Esquema IV.



ESQUEMA IV

Ambas materias primas se prepararon de la siguiente forma:



ESQUEMA V

En la industria, el alcohol furfúrico se prepara a partir de furfural por hidrogenación catalítica con cromito de cobre y el óxido de una tierra alcalina<sup>18</sup> a menos de 200°C en un 90%, pero en el laboratorio esto es poco práctico por lo que se intentó hacer la reducción del furfural utilizando borohidruro de sodio por ser éste un agente reductor suave, específico para grupos carbonilos (aldehídos y cetonas) y de fácil manejo, pero el resultado no fue satisfactorio pues prácticamente se recuperaba todo el aldehído.

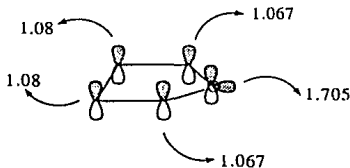
Dado que el borohidruro no dio resultado, se hizo la reacción con hidruro de litio y aluminio en un pequeño exceso, con lo que se logró una reducción completa pues la cromatografía en capa fina sólo mostró un producto.

El alcohol furfúrico se caracterizó por la comparación de el espectro de IR con el reportado en la bibliografía. (Espectros 1 y 2).<sup>19</sup>

El acetilén dicarboxilato de dimetilo (DMAD) se preparó a partir del diácido con metanol y ácido sulfúrico como catalizador<sup>20</sup> obteniéndose el DMAD con un punto de ebullición de 95-100°C (18 mmHg).

Para corroborar la formación del diéster se obtuvo el espectro de IR (Espectro 3) donde se observa la desaparición de la señal para los carboxilos, y el producto presenta el punto de ebullición reportado<sup>20</sup>.

Con los productos obtenidos se procedió a la reacción de cicloadición. Se sabe que el furano no es, por lo general, un buen dieno participante en reacciones de Diels-Alder. Su labilidad frente a ácidos de Lewis y su aromaticidad hacen limitada su reactividad<sup>21</sup> como muestra el Esquema VI. En este caso, la presencia del grupo hidroximetilo, sustituyente capaz de ejercer un efecto inductivo, incrementa la actividad del furano como dieno. Por otra parte, el dienófilo es singularmente reactivo por la deficiencia electrónica ocasionada por los dos grupos carboxi presentes en la molécula.



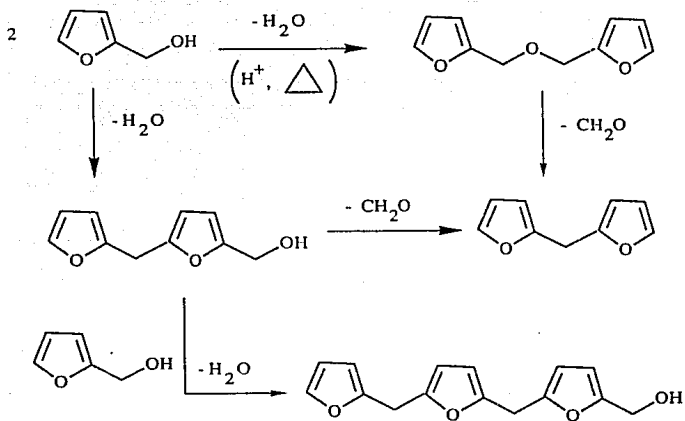
ESQUEMA VI

En un primer intento, se quiso obtener el producto 2,3-dicarboxílico haciendo reaccionar el alcohol furfúrico con el ácido acetilén dicarboxílico, pero se recuperaba una gran cantidad de materia prima y el resto era el producto de polimerización del alcohol por acción del ácido y fue por esta razón que se preparó el DMAD.

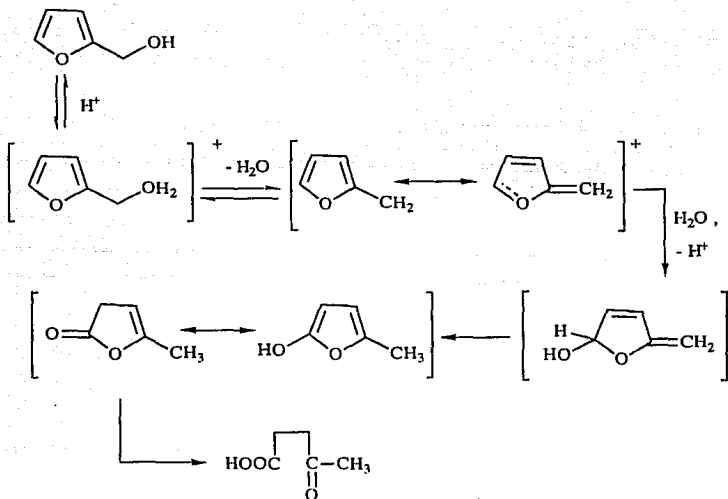
Se intentó utilizar ácido p-toluén sulfónico como catalizador de la cicloadición por analogía con una reacción reportada por Hayakawa<sup>17</sup>, pero no hubo reacción en condiciones suaves y no se quiso intentar un calentamiento pues se sabía que sólo provocaría una polimerización del alcohol furfúrico por la presencia del ácido.

Es un hecho que el polímero observado es producto de la polimerización del alcohol furfúrico pues en la reacción entre el furano y el DMAD<sup>22</sup> no se presenta este problema y la cicloadición se lleva a cabo de manera directa.

Se sabe que la polimerización procede mediante una deshidratación del alcohol que se acelera por la presencia de ácido y por el calor; en estas condiciones se obtienen tanto el polímero como el ácido 4-ceto pentanoico. La racionalización de estos hechos se presenta en los Esquemas VII y VIII.<sup>23</sup>



ESQUEMA VII



ESQUEMA VIII

Debido a lo anterior, se buscó aumentar el rendimiento controlando principalmente la polimerización del alcohol por lo que se trató de protegerlo con TMS mediante la técnica descrita en la bibliografía<sup>24</sup>, pero no se logró una protección completa y además se presentó una polimerización del extracto crudo de la reacción después de 2 semanas por lo que se decidió no emplear esta alternativa.

Para evitar la polimerización se utilizó un antioxidante que estabilizara al alcohol furfúrico, pensando que esto funcionaría dado que el alcohol furfúrico debe protegerse de la luz para evitar su polimerización lo cual hace pensar que el mecanismo de polimerización transcurre por medio de radicales libres y no a través de intermediarios con puro carácter iónico. Se eligió la hidroquinona por su conocida eficiencia para este fin y los resultados fueron los deseados.

Se puso a reaccionar el alcohol furfúrico (0.5 g) con el DMAD (0.73 g) y la hidroquinona en un 1% en THF a reflujo durante 20 horas obteniéndose un rendimiento del 76.88%.



Se volvió a realizar la reacción utilizando una cantidad 10 veces mayor de reactivos y 1% de hidroquinona, pero el rendimiento disminuyó considerablemente por lo que se aumentó el porcentaje de hidroquinona a un 5% y también se requirió de un tiempo mayor de reacción (30 horas) lográndose un rendimiento de un 65.38%.

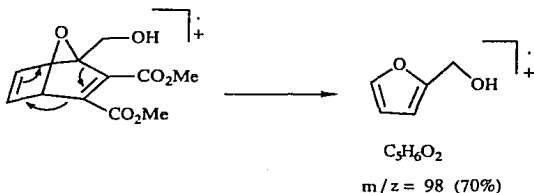
Cantidad biciclo	%hidroquinona	T de reacción	Rendimiento
0.5 g	1%	20 hrs.	76.88%
4.0 g	1%	20 hrs.	55.36%
5.0 g	5%	30 hrs.	65.38%

En esta reacción sería posible aumentar el rendimiento controlando mejor las condiciones de reacción para evitar la polimerización del alcohol furfúrico ya que es evidente que existe una competencia entre la reacción de polimerización y la de Diels-Alder.

La caracterización del producto se hizo mediante los espectros de: IR (Espectro 4) donde se observa la desaparición de la señal del triple enlace del DMAD y las señales para alcohol a 3596 (cm<sup>-1</sup>), para carbonilo a 1710.5 y para dobles enlaces a 1636 y 1559.5; <sup>1</sup>HRMN (Espectro 5) y <sup>13</sup>CRMN (Espectro 6) cuyas asignaciones se presentan en las figuras(5) y (9). Los resultados del análisis elemental fueron los esperados: 55% C, 4.71% H y 40.27% O.

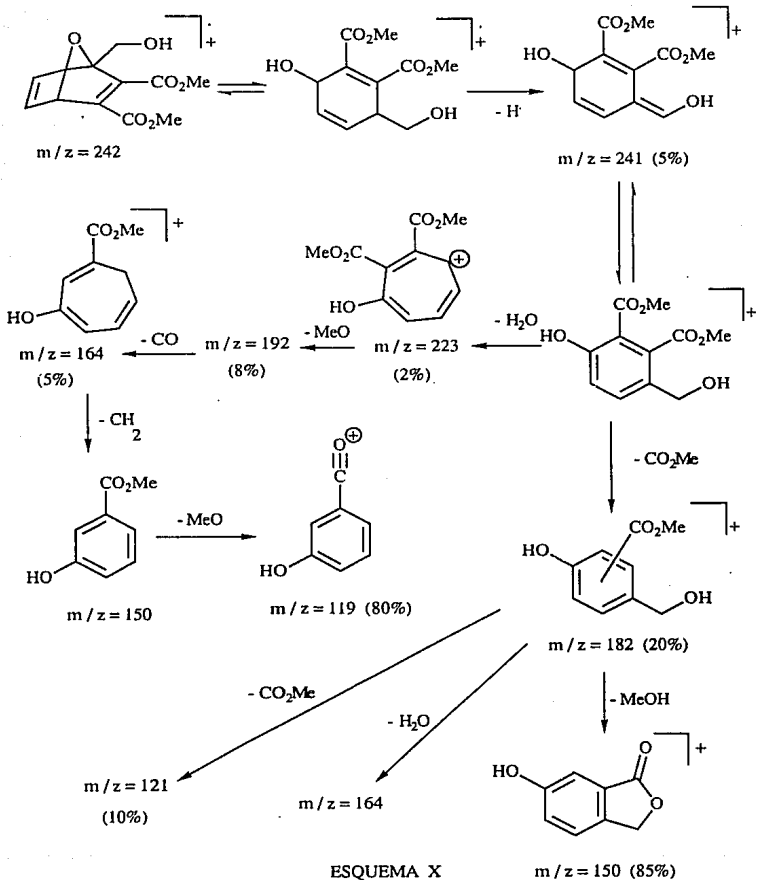
En espectrometría de masas, (Espectro 9), este compuesto produce un ion molecular poco intenso m/z=242, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> con intensidad =1%. Muestra tres rutas de fragmentación importantes, a saber:

1) Fragmentación por retro-cicloaddición de Diels-Alder presentada en el Esquema IX. Siguiendo a este ion la pérdida de formaldehído (m/z=69, 18%) y las fragmentaciones propias del anillo furánico de donde se genera a su vez el fragmento de m/z=39, pico base del sistema.



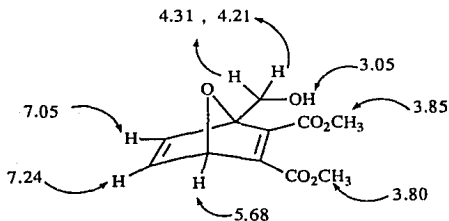
ESQUEMA IX

2) Fragmentación por apertura del oxabicyclo-heptano: Ver el Esquema X.

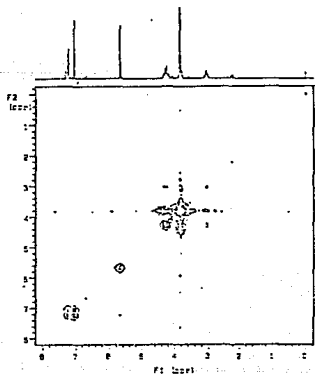


3) Fragmentaciones originadas por la pérdida de los sustituyentes del oxabicyclo-heptano. Esta fragmentación no es de importancia en el sistema en estudio.

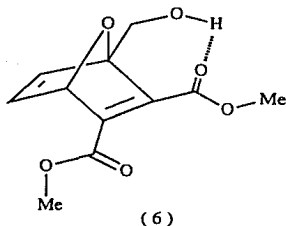
En cuanto a la asignación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (5), el protón que está en la posición 6 del sistema muestra una señal doble con constante de acoplamiento  $^3J=5.4$  Hz, mientras que el protón de  $\text{C}_5$  muestra una señal doble de doble con  $^3J_{\text{cis}}=5.4$  Hz y  $^3J=2.01$  Hz originadas por el acoplamiento con  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_4$ .



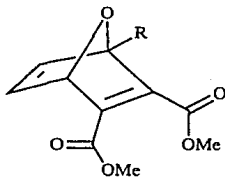
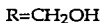
(5)



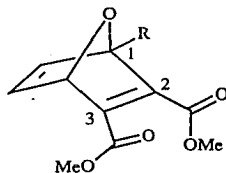
Los protones metilénicos del grupo hidroximetilo generan un sistema ABX pues aparece acoplamiento con el protón hidroxílico en forma de un doble de dobles deformado. El acoplamiento germinal es de 15 Hz, lo que indica el giro impedido de este grupo, tal vez por la formación de un puente de hidrógeno con el carboxilo adyacente.(6)



El impedimento estérico hace entonces que el grupo carbo metoxi en C<sub>3</sub> se disponga en forma 2-Trans-3-Cis (7) y (8), propiciado una diferencia importante en el desplazamiento químico de los grupos metoxi.

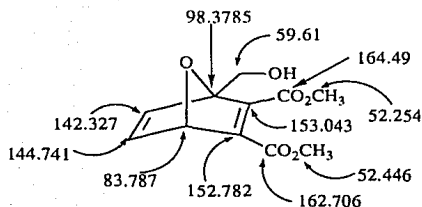


Conformación Trans-Trans

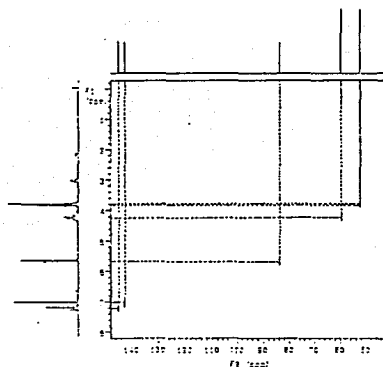


Conformación 2-Trans-3-Cis

Las asignaciones de RMN de <sup>13</sup>C (9) se efectuaron mediante el espectro de HETCOR <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, (Espectro 8).



(9)

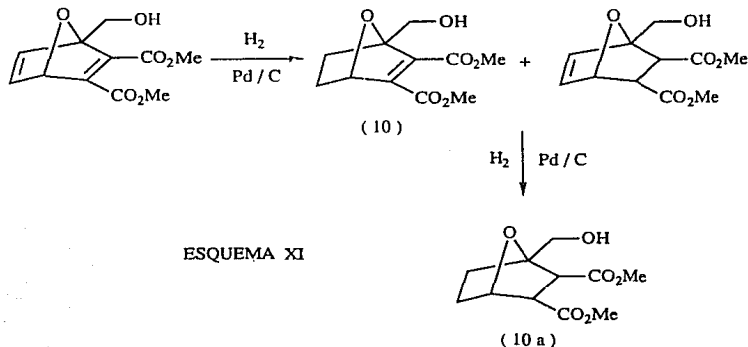


Como es de esperar, los carbonos de las posiciones 5 y 6 muestran mayor intensidad que los carbonos de 2 y 3 pues su relajamiento es asistido por los protones que soportan. El carbonilo de posición 2 muestra un ligero ensanchamiento, producto de la interacción a través del espacio con el protón hidroxílico del grupo hidroximetileno, lo que propicia su relajamiento y en base a eso se efectuó su asignación.

Finalmente, es necesario efectuar la asignación de los grupos metoxi, que se puede efectuar si se acepta que la compresión estérica afecta al desplazamiento del carbometoxi en  $\text{C}_2$ .

### 3.2.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi -7-oxabicyclo-[2.2.1]- heptano.

Este producto es el aducto de Diels-Alder totalmente hidrogenado. Solamente se quería realizar la hidrogenación parcial para obtener el 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-2-hepteno (10), pero la reacción ocurre sin selectividad obteniéndose una mezcla de las olefinas mostradas en el Esquema XI.



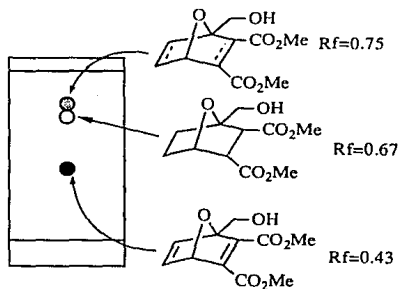
ESQUEMA XI

La reacción se efectuó de la siguiente forma: se hizo reaccionar el aducto con hidrógeno en relación molar 1:1 utilizando Pd/C al 10% como catalizador ; sin embargo, al analizar por cromatografía en capa fina el producto, con una mezcla de hexano:acetato de etilo (3:7), se observaron 2 manchas con Rf de 0.67 y de 0.75. Se intentó separarlas por cromatografía en columna, pero volvieron a salir los dos productos juntos y se pudo caracterizar al producto con Rf=0.67, mediante su espectro de <sup>1</sup>HRMN, como el bicyclo completamente hidrogenado (10 a). Se trató de separar la mezcla en una placa preparativa eluyendo con una mezcla de hexano:acetato de etilo (6:4) y corriendo la placa cuatro veces, pero no se pudo obtener el producto con Rf=0.75 totalmente puro.

Se esperaba la obtención del producto parcialmente hidrogenado como único producto por el impedimento estérico que provocan los grupos carbometoxi; sin embargo, como la molécula es plana, el impedimento que se presenta en la doble ligadura 2,3 no evita que ésta reaccione. No se pudo definir si el producto con Rf=0.75 era el 2,3-dehído o el 5,6-dehído, pero sí es seguro que solamente presenta una sola doble ligadura pues, con base en

el análisis elemental de la mezcla, se obtiene un porcentaje promedio entre el producto con una doble ligadura y el producto totalmente hidrogenado, además de que, al rehidrogenar esta mezcla, desaparece esta mancha al analizar por cromatografía en capa fina.

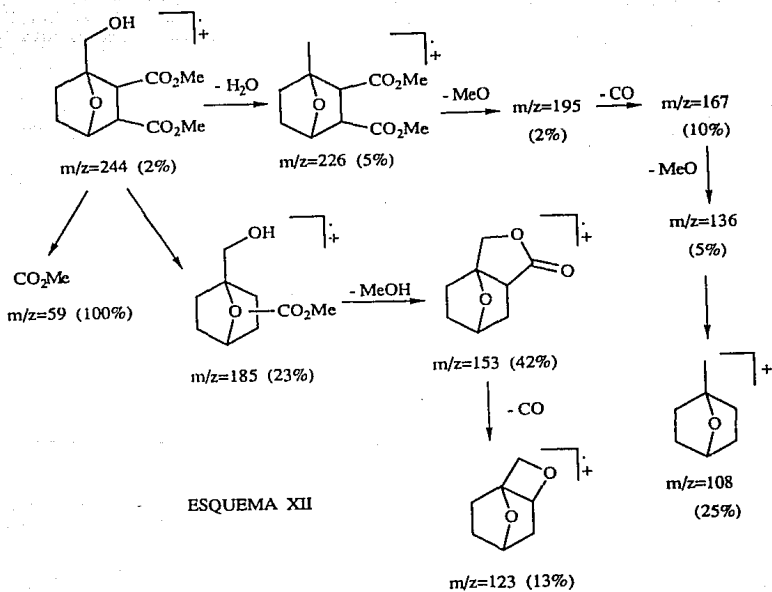
Es curioso hacer notar que la polaridad de los tres bicíclo en orden de mayor a menor es como sigue: 2,3,5,6-dehído > totalmente hidrogenado > 2,3-dehído.



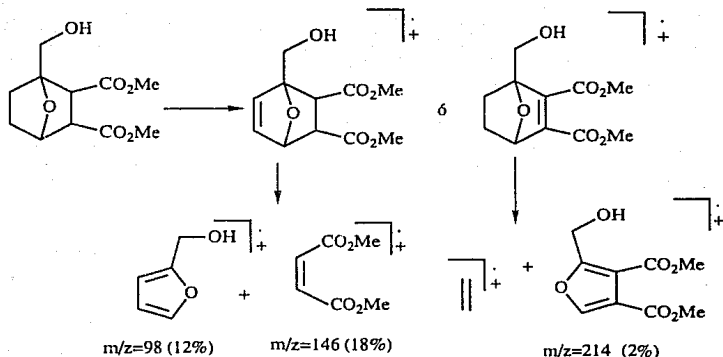
Debido al difícil control de la hidrogenación se decidió trabajar con el producto totalmente hidrogenado haciendo reaccionar 8 g del bicíclo con aproximadamente 2 l de hidrógeno (relación molar 1:2) con lo que se obtiene un rendimiento de 62.845%, (purificado por destilación). La destilación se realizó únicamente con el objeto de tener un producto puro para su caracterización, pero se puede introducir a la siguiente reacción sin previa purificación, lo cual aumentaría el rendimiento.

El producto fue caracterizado por sus espectros de : IR (Espectro 10), donde se observa la desaparición de las señales para los dobles enlaces a 1636 y 1559.5 (cm-1), así como un desplazamiento de la señal de los carbonilos de 1710 a 1741; <sup>1</sup>HRMN (Espectro 11); y <sup>13</sup>CRMN (Espectro 12) cuyas asignaciones se presentan en las figuras (13) y (14). Los resultados del análisis elemental fueron los esperados: 53.96% C, 6.66% H y 39.38% O.

En el espectro de masas (Espectro 16) se observa el ion molecular en M<sup>+</sup> 244 y se puede observar que la ruta de fragmentación importante es aquella en la que se produce la pérdida consecutiva de los sustituyentes hasta que finalmente se fragmenta el esqueleto. Es interesante observar que no se produce el ion M<sup>-2</sup>, y los productos de retro Diels-Alder esperados son poco abundantes como puede observarse en los Esquemas XII y XIII.



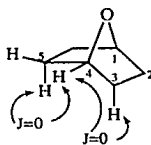
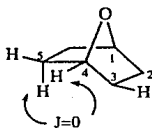




ESQUEMA XIII

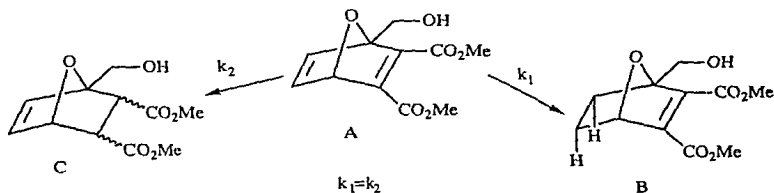
El espectro de  $^1\text{HRMN}$  (Espectro 11) permite efectuar la asignación del protón de la cabeza de puente en  $\delta=4.68$  ppm. Con este dato es importante analizar el espectro de correlación H-H (Espectro 14) en el que se puede observar que este protón muestra dos acoplamientos fuertes, uno con el protón en  $\delta=3.35$  y otro con el protón en  $\delta=1.83$  ppm. Estos protones son asignados a uno de los protones  $\alpha$  al carbonilo vecino al protón en cuestión y a uno de los protones apoyados en  $\text{C}_5$ .

El ángulo entre el protón cabeza de puente y el protón endo apoyado en  $\text{C}_5$  es aproximadamente de  $90^\circ$  por lo que esta constante de acoplamiento es prácticamente de cero y no se observa señal de correlación:



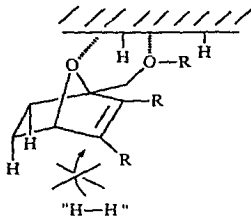
En la figura (11) puede observarse que el protón de la cabeza de puente mostraría dos constantes de acoplamiento  $^3J_{H-H}$  de 3 a 4 Hz con los protones exo localizados en las posiciones 3 y 5, mientras que en el isómero (12) sólo mostraría una constante de acoplamiento, la que presenta con  $H_5$  exo. De esta manera, se asignan los dos desplazamientos químicos de los protones en cuestión y también la geometría de este producto.

En cuanto a la hidrogenación, ésta puede transcurrir por dos rutas; como no se observó selectividad en esta reacción, puede pensarse que la rapidez de ambas reacciones es similar en las condiciones de reacción practicadas como se muestra en el Esquema XIV.



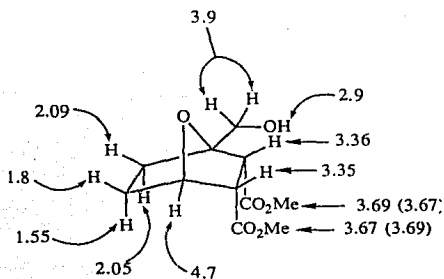
ESQUEMA XIV

La hidrogenación de B procede por la aproximación del catalizador a la cara 2,3-Si-Re pues los hidrógenos endo en las posiciones 5 y 6 evitan la orientación opuesta. Sin embargo no se observó el producto 2,3-di exo, así que puede proponerse la coordinación del oxígeno epoxídico con el catalizador.

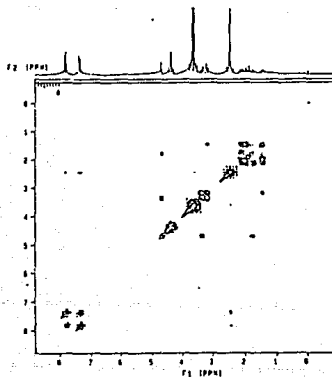


Como se sabe<sup>25</sup>, la hidrogenación es estereoselectivamente syn, por lo que se puede asignar endo la configuración del carbometoxi en C<sub>2</sub>, y el espectro de <sup>1</sup>HRMN da evidencia de este hecho, pues el metileno conectado en C<sub>1</sub> ahora se presenta como un singlete ( $\delta=3.9$  ppm) lo que indica el giro libre del grupo hidroximetilo al no poderse formar el puente de hidrógeno con el grupo carboxilo en cuestión.

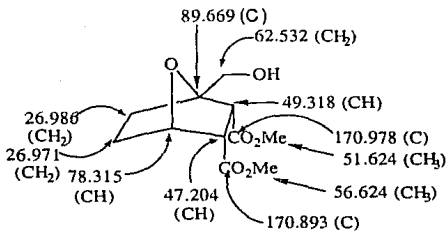
Las asignaciones de las señales observadas son las siguientes:



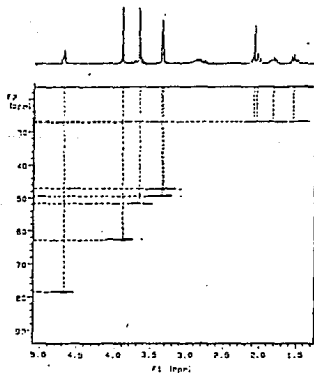
(13)



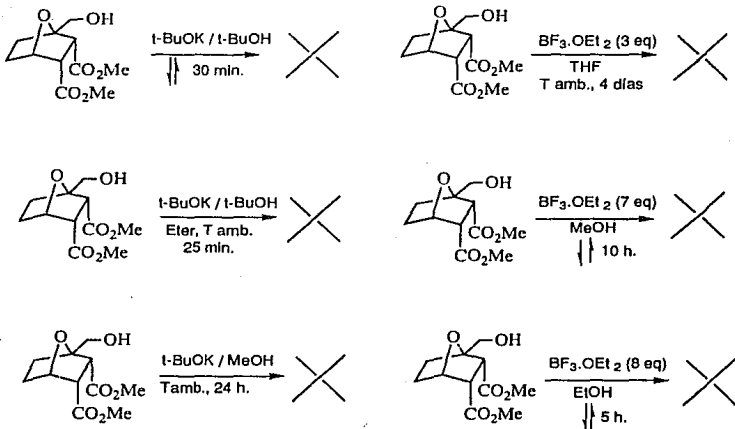
Con estos resultados se efectuó la asignación del espectro de  $^{13}\text{C}$ . El experimento de INEPT (Espectro 13), permitió determinar el número de protones unidos a cada tipo de carbono y se confirmaron estos resultados mediante el espectro de HETCOR (Espectro 15).



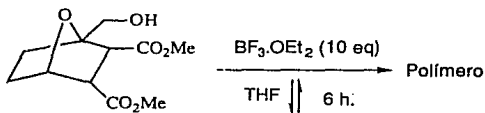
( 14 )



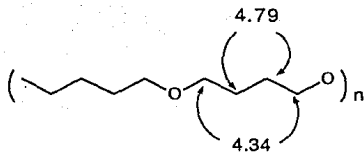
Se intentó efectuar la solvólisis y la apertura del epoxibiciclo sin éxito:



La única reacción en la cual se generó un producto fue la siguiente:



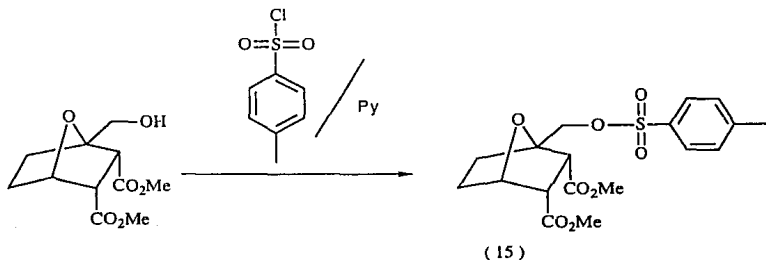
El producto fue un polímero amarillento cuya caracterización se realizó mediante los espectros de IR (Espectro 17) y  $^1\text{HRMN}$  (Espectro 18) donde se observan sólo 2 señales cuyas asignaciones son:



No se pudo obtener el espectro de masas pues la muestra se descomponía al pasar a fase vapor.

### 3.3.- Síntesis del tosilato del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.

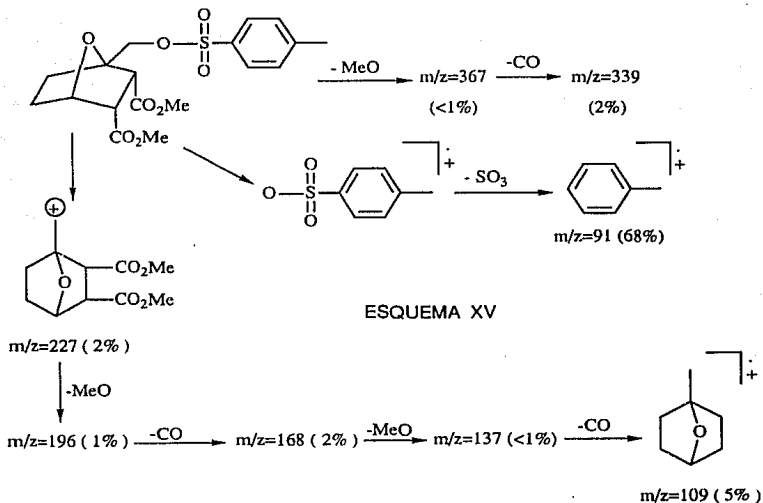
Se realizó la preparación del tosilato con el fin de obtener un buen grupo saliente:



Se obtuvieron cristales blancos transparentes con un punto de fusión de 161-162°C y un rendimiento del 49.1%.

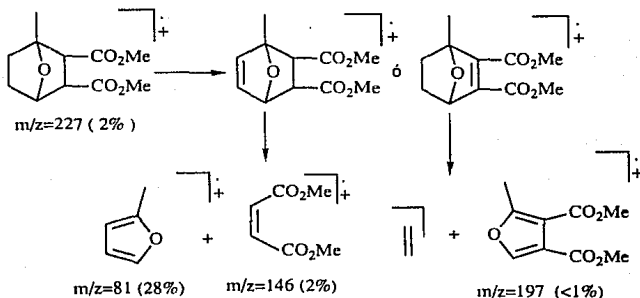
El tosilato se caracterizó por sus espectros de: IR (Espectro 19) donde se ve la desaparición de las señales a 3602 y 3473  $\text{cm}^{-1}$  del hidroxilo;  $^1\text{HRMN}$  (Espectro 20) y  $^{13}\text{CRMN}$  (Espectro 21) cuyas asignaciones se muestran en las figuras (16) y (17). Los resultados del análisis elemental fueron los esperados: 54.36% C, 5.47% H, 30.98% O y 9.19% S.

De acuerdo al espectro de masas (Espectro 24) el patrón de fragmentación es el siguiente: no se observa el ion molecular  $\text{M}^+=398$ , sino que inmediatamente se inicia la fragmentación con la pérdida de distintos grupos funcionales siendo ésta la principal ruta; misma que se muestra en el Esquema XV.



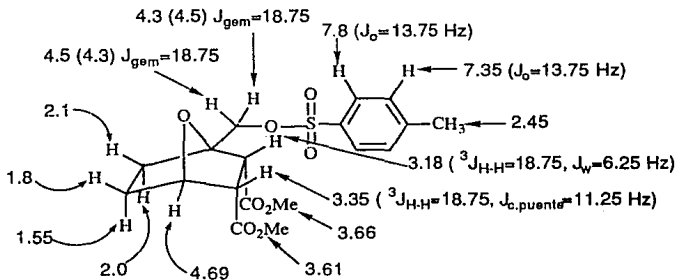
Al igual que con el producto anterior, no se produce un ion  $M^{-2}$ , pero sí hay productos retro Diels-Alder, aunque tampoco son muy abundantes. Este patrón de fragmentación se presenta en el Esquema XVI.



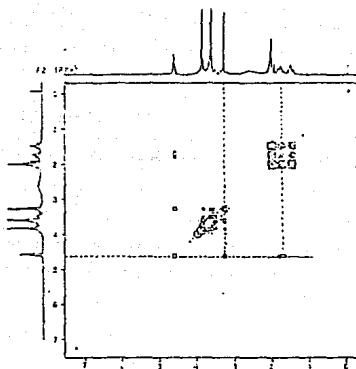


ESQUEMA XVI

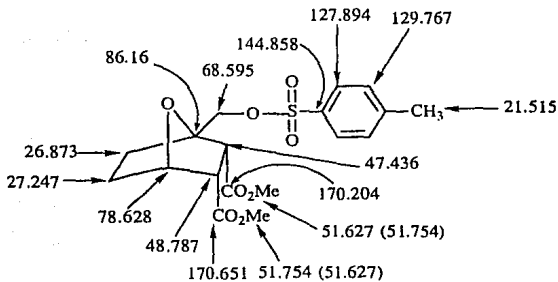
El producto de esta reacción mostró una señal triple en  $\delta=4.7$  ppm que se asigna al protón de la cabeza de puente,  $J=11.25$  Hz,  $J=9.375$  Hz y el metileno base del tosilato genera un doblete con  $^2J_{gem}=18.75$ . El resto de las asignaciones son las siguientes:



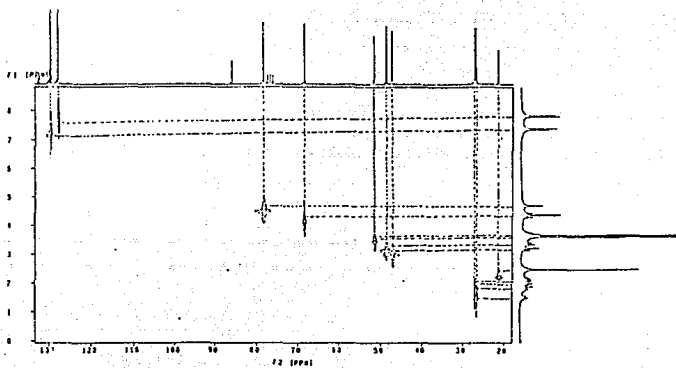
( 16 )



En base a lo anterior, y al espectro HETCOR (Espectro 23), las asignaciones de  $^{13}\text{C}$  son:

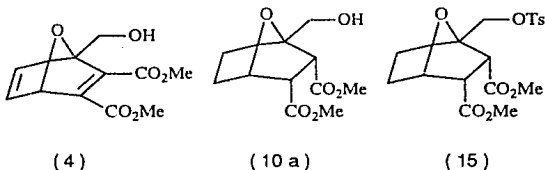


( 17 )



#### 4.- CONCLUSIONES.

1.- Se sintetizaron 3 derivados del 7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano: el 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno (4), el 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano (10a) y el tosilato del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano (15).



2.- Se determinaron las constantes de acoplamiento en estos sistemas, mismas que permiten establecer las preferencias conformacionales de sus sustituyentes en disolución.

3.- Se asignaron los espectros de  $^1\text{HRMN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$  en forma inequívoca.

4.- Se encontró que la hidrogenación catalítica ocurre por el lado exo, syn al oxígeno, sin selectividad, dejando a los sustituyentes en posición endo, lo que impide la lactonización y con ello la reacción de Transferencia de Anillo Furánico.

## 5.- PARTE EXPERIMENTAL.

### Condiciones generales:

Todo el material utilizado para las reacciones en condiciones anhidras fue previamente secado en la estufa a 160°C durante dos horas. El THF se secó con sodio utilizando benzofenona como indicador (hasta tener un color azul oscuro).

Las extracciones en la forma usual consisten en agregar agua a la reacción y extraer con éter, posteriormente se seca la capa etérea con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se concentra en el rotavapor.

Para los disolventes de alto punto de ebullición se utilizó una bomba de vacío con una presión alrededor de 1 mmHg.

Las cromatografías en columna se realizaron utilizando sílica gel (70-230 mallas) en una proporción de 30g por cada gramo de producto haciendo un seguimiento de las fracciones recolectadas utilizando cromatoplasmas de sílica gel con una altura de 5 cm. de un espesor de 0.25 mm y revelando con una solución de sulfato cérico al 1% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, después de observar las absorciones en el U.V.

Los espectros de I.R. fueron hechos en solución en cloroformo en un aparato Perkin Elmer por la Q. Rocío Patiño.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H fueron obtenidos en un aparato Varian FT-80A de 80 MHz por el Q. Rubén Gaviño, empleando como disolvente CDCl<sub>3</sub> (excepto los que se indican) y como referencia interna TMS; los desplazamientos químicos se dan en ppm y las abreviaturas utilizadas para denotar la multiplicidad de las señales son: s, simple; d, doble; t, triple; c, cuádruple; a, ancha; m, múltiple.

Los espectros de RMN-<sup>13</sup>C fueron obtenidos en un aparato Varian VXR-300 S de 300 MHz por el Q. Federico del Río P.

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 5985-B por impacto electrónico por el Q. Luis Velasco.

Los análisis elementales fueron realizados en los laboratorios Galbraith en los E.U.A.

## 5.1.- Obtención de materias primas.

### 5.1.1.- Preparación de alcohol furfúrico a partir de furfural.

Se colocaron 10 g de hidruro de litio y aluminio en un matraz de 3 bocas (una sellada con un septum, otra con un refrigerante y la tercera con un embudo de adición); este matraz se puso en baño de hielo y, por el embudo se agregaron 17 g de furfural, disueltos en 80 ml de THF seco, gota a gota y se dejó 20 minutos, pasado este tiempo se quitó el baño de hielo y se dejó la reacción 24 horas a temperatura ambiente en agitación.

Posteriormente se volvió a poner el matraz en baño de hielo y se agregaron, gota a gota, 50 ml de éter saturado con agua; terminada esta adición se agregaron 20 ml de HCl al 5% gota a gota, se filtró al vacío y se extrajo en la forma usual.

Se obtuvieron 13.05 g de alcohol furfúrico. Rend.:75.2%

Espectro 1 I.R. (cm<sup>-1</sup>): 3339, 3120, 2975, 2873, 1637, 1504, 1457, 1221, 1149, 1057, 1011, 913, 811, 746.

### 5.1.2.-Preparación de acetilén dicarboxilato de dimetilo (DMAD).

Se siguió la técnica ya descrita<sup>20</sup> para la preparación de este compuesto utilizando las siguientes cantidades: 400 g de metanol + 50 ml de ácido sulfúrico conc. + 76 g de ácido acetiléndicarboxílico.

EL DMAD se destiló a 95-100°C a 18 mmHg obteniéndose 42.14 g (se desecharon la cabeza y la cola). Rend.:44.5%

Espectro 3 I.R. (cm<sup>-1</sup>): 3436, 3013, 2960, 2892, 2846, 2143, 1996, 1727, 1631, 1438, 1266, 1041, 894, 772, 748, 678.

## 5.2.-Síntesis de 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno.

Se monta un equipo para calentamiento a reflujo con un matraz de 100 ml en el cual se agregan las siguientes cantidades en el orden indicado:5.15 g (1 eq.) de alcohol furfúrico + 0.26 g (5%) de hidroquinona + 7.52 g (1 eq.) de DMAD + 40 ml de THF; y se calienta durante 30 hrs a reflujo.

Pasado este tiempo se evapora el disolvente y el producto crudo de la reacción se purifica por cromatografía en columna eluyendo las primeras fracciones con una mezcla de hexano:acetato de etilo (7:3) y luego se cambia la relación a (6:4). El bicyclo aparece con la última mezcla como una mancha muy polar de R<sub>f</sub>=0.21 al analizar en capa fina eluyendo con una mezcla 7:3.

Después de juntar las fracciones y concentrar se obtienen 8.4177 g del producto como un líquido sumamente viscoso ligeramente amarillento. Rend.: 65.38%

Espectro 4. I.R.(cm<sup>-1</sup>): 3596, 3503, 3034, 2955, 2885, 2846.5, 1710.5, 1636, 1559.5, 1437, 1324.5, 1303, 1269, 1119, 1083, 1047, 972, 891, 851

Espectro 5. <sup>1</sup>HRMN (CDCl<sub>3</sub>): 3.05 ppm (t,1H), 3.80 (s,3H), 3.85 (s,3H), 4.21 (s,1H), 4.31 (d,1H), 5.68 (d,1H), 7.05 (d,1H), 7.2 (m,1H)

Espectro 6. <sup>13</sup>CRMN (CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 52.254, 52.446, 59.619, 83.787, 98.378, 142.327, 144.741, 152.782, 153.043, 162.706, 164.49

Espectro 9. Ms m/z (Intensidad): 241 (5%)M<sup>+1</sup>, 223 (2%), 192 (8%), 182 (20%), 164 (5%), 150 (85%), 121 (10%), 119 (80%), 98 (70%)

Análisis elemental:	Esperado	Encontrado
%C	55.002	55.00
%H	5.035	4.71
%O	39.963	40.27

### 5.3.- Síntesis del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.

Este es el producto de la hidrogenación catalítica del aducto de Diels-Alder obtenido en la reacción anterior y se realiza como sigue: se prehidrogenan 0.81 g (10%) de Pd/C (10%) (catalizador) suspendidos en 100 ml de etanol en un matraz para hidrogenar, posteriormente se agregan 8.17 g del aducto de Diels-Alder y se coloca en el aparato de hidrogenación alimentando alrededor de 2 lt de hidrógeno (relación molar 1:2) hasta que la velocidad de consumo del hidrógeno disminuye notoriamente (aproximadamente una hora).

Una vez terminada la hidrogenación se filtra al vacío el catalizador utilizando celita y se evapora el etanol; el producto se destila a 130-135°C a 0.1-0.2 mmHg para purificarlo.

Espectro 10. I.R.: (cm<sup>-1</sup>) 3601.9, 3473.2, 2553.7, 2924, 2882.95, 2847.9, 1741.4, 1437.2, 1401.2, 1354.85, 1320.6, 1281.9, 1177.1, 1094.3, 1064.1, 1027.9, 983.2, 958.8, 888.4, 837.4

Espectro 11: <sup>1</sup>HRMN (CDCl<sub>3</sub>): 1.55 (m,1H), 1.8 (m,1H), 2.05 (m,1H), 2.09 (m,1H), 2.9 (a,1H), 3.35 (s,1H), 3.36 (s,1H), 3.67 (s,3H), 3.69 (s,3H), 3.9 (s,2H), 4.7 (m,1H)

Espectro 12: <sup>13</sup>CRMN (CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 26.971, 26.986, 47.204, 49.318, 51.634, 56.624, 62.532, 78.315, 89.669, 170.893, 170.978

Espectro 16: Ms. m/z (intensidad): M<sup>+</sup>=244 (2%), 226 (5%), 214 (2%), 195 (2%), 185 (23%), 167 (10%), 153 (42%), 146 (18%), 136 (5%), 123 (13%), 108 (25%), 98 (12%), 59 (100%)

Análisis elemental:	Esperado	Encontrado
%C	54.094	53.96
%H	6.603	6.66
%O	39.303	39.38

#### 5.4.- Síntesis del tosilato del 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1]-heptano.

Se disuelven 0.52 g (1.1 eq) de cloruro de para-toluén sulfonilo en 20 ml de piridina y se coloca el matraz en baño de hielo, se agregan 0.6 g de 1-hidroximetil-2,3-dicarbometoxi-7-oxabicyclo-[2.2.1] heptano y se deja la reacción en agitación a temperatura ambiente durante 5 hrs.

Pasado este tiempo se agregan 60 ml de HCl al 20% hasta obtener un precipitado que se filtra al vacío. Para purificar, el producto se recristaliza de acetato de etilo (utilizando carbón activado para decolorar) y se obtienen unos cristales blancos transparentes con punto de fusión de 161-162°C. El peso del producto fue de 0.48 g. Rend.: 49.1%

Espectro 19: I.R. (cm<sup>-1</sup>): 2953.6, 2886.45, 2847.7, 1741.8, 1598.96, 1493.9, 1437.03, 1364.9, 1321.63, 1301.1, 1269.35, 1176.7, 1097.5, 1074.9, 1021.9, 976.1, 919.7, 890.1, 831.4

Espectro 20: <sup>1</sup>HMRN (CDCl<sub>3</sub>): 1.55 (m,1H), 1.8 (m,1H), 2.0 (m,1H), 2.1 (m,1H), 2.45 (s,3H), 3.18 (dd,1H), 3.35 (dd,1H), 3.61 (s,3H), 3.66 (s,3H), 4.3 (s,1H), 4.5 (s,1H), 4.69 (t,1H), 7.35 (d,2H), 7.8 (d,2H)

Espectro 21: <sup>13</sup>CRMN (CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 21.515, 26.873, 27.247, 47.436, 48.787, 51.627, 51.754, 68.595, 78.628, 86.16, 127.894, 129.767, 144.858, 170.204, 170.651

Espectro 24 Ms. m/z (intensidad): 367 (<1%), 339 (2%), 227 (2%), 197 (<1%), 196 (1%), 168 (2%), 146 (2%), 137 (<1%), 109 (5%), 91 (68%), 81 (28%)

Análisis elemental:	Esperado	Encontrado
%C	54.26	54.36
%H	5.565	5.47
%O	32.125	30.98
%S	8.04	9.19

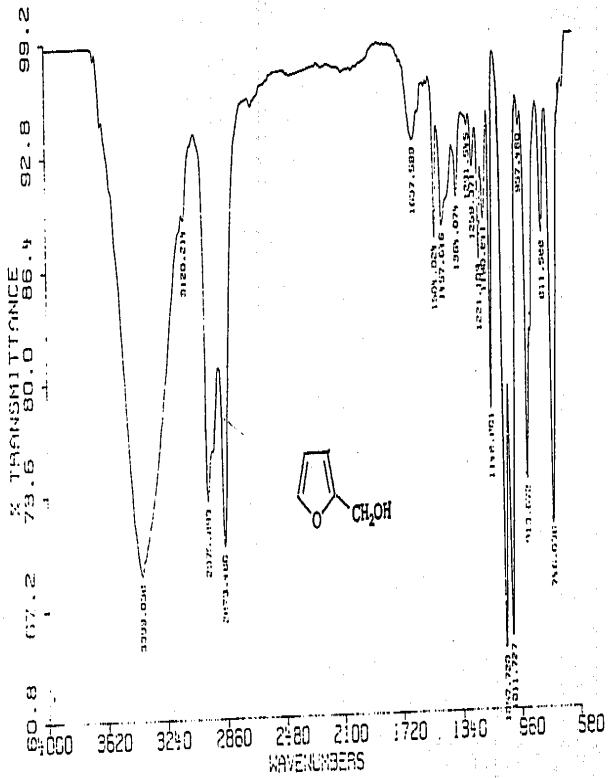


## 6.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1.- Dauben, W.G.; Kessel, C.R.; Takemura, K.H.; J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 6893
- 2.- Powell, J.E.; Phillips, R.B.; 1989 Eur. Pat. Appl. EP 343, 859 (du Pont de Nemours, E.I. and Co.)
- 3.- Varma, R.K. & Gordon, E.M.; 1990 U.S. 4, 695, 585 (Squibb)
- 4.- Sprague, P.W. & Heikes, J.E.; 1984 Eur. Pat. Appl. EP 126, 005 (Squibb)
- 5.- Hagishita, S.; Seno, K.; Chem. Pharm. Bull. 1989, 37 (2), 327-35
- 6.- Kowarski, C.R.; Sarel, S.J.; J. Org. Chem. 1973, 38, 117
- 7.- Ozaeta, L.M.; Síntesis de Moléculas Tricíclicas con Potencial Actividad Anticonvulsiva. 1991, Tesis Universidad La Salle, México.
- 8.- Das, J.; Hall, S.E.; Nakane, M.; Haslanger, M.F.; Reid, J.A.; Garber, D.; Vu Chi, T.; Harris, D.N.; Hedberg, A.; Ogletree, M.L.; J. Med. Chem. 1990, 33 (6), 1741-1748
- 9.- Roberts, S. and Scheinmann, F.; New Synthetic Routes to Prostaglandins and Thromboxanes. Academic Press, London, 1982 pág. 1
- 10.- Pace-Asciak, C. and Granstrom, E.; Prostaglandins and Related Substances. Elsevier Sc. Publishers, Amsterdam, 1983 págs. 11-19
- 11.- Kato, T.; Suzuki, T.; Ototani, N.; Maeda, H.; Yamada, K.; Kitahara, Y.; J.C.S. Perkin I; 1977, 206
- 12.- Cross, B.E.; Galt, R.H.B.; Hanson, J.R.; Curtis, R.J.; Grove, J.F.; Morrison, A.; J. Chem. Soc. 1963, 2937
- 13.- Fry, A.J.; Sherman, L.R.; Beaulieu, A.R.; Sherwin, C.; J. Org. Chem. 1990, 55, 389-391
- 14.- Hart, H.; Shamouilian, S.; Takehira, Y.; J. Org. Chem. 1981, 46, 4427

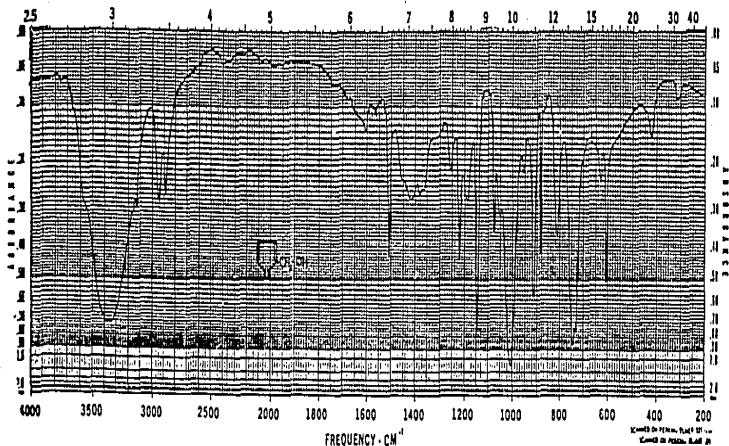
- 15.- Hamilton, J. G.; Marquess, D.G.; O'Neill, T.J.; Rooney, J.J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun.1990, 119-121
- 16.- Senda, Y.; Ohno, A.; Ishiyama, J.; Imaizumi, S.; Kamiyama, S.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987,60, 613-616
- 17.- Hayakawa,K.; Yamaguchi, Y.; Kanematsu, K.; Tet. Lett. 1985, 26 (22), 2690
- 18.- Dunlop, A.P. and Peters, F.N.; The Furans.; Reinhold Pub. Co.; U.S.A., 1953 págs. 693-695
- 19.- The Sadtler Standard Spectra.; Sadtler Research Labs.; Grating Spectra Vol.11, # 10765 K
- 20.- Huntress, E.H.; Lesslie, T.E.; Bornstein, J.; Organic Syntheses Coll. Vol. 4; John Wiley & Sons.U.S.A., 1963 págs. 329-330
- 21.- March, J.; Advanced Organic Chemistry; John Wiley and Sons. U.S.A.,1985, pág.42
- 22.-Storks, G.; van Tamelen, E.; Friedman, L.T.; Burgstahler, A.W.; J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 384
- 23.- Dunlop, A.P.; and Peters, F.N.; o.c en ref 18 págs. 222 y 647
- 24.- Markham, K.R.; Techniques of Flavonoid Identification; Academic Press. London, 1982 pág.55
- 25.- Burwell, R.L. Jr.; Chem. Rev.; 1957, 57, 895-934

## 7.- ANEXOS: ESPECTROS

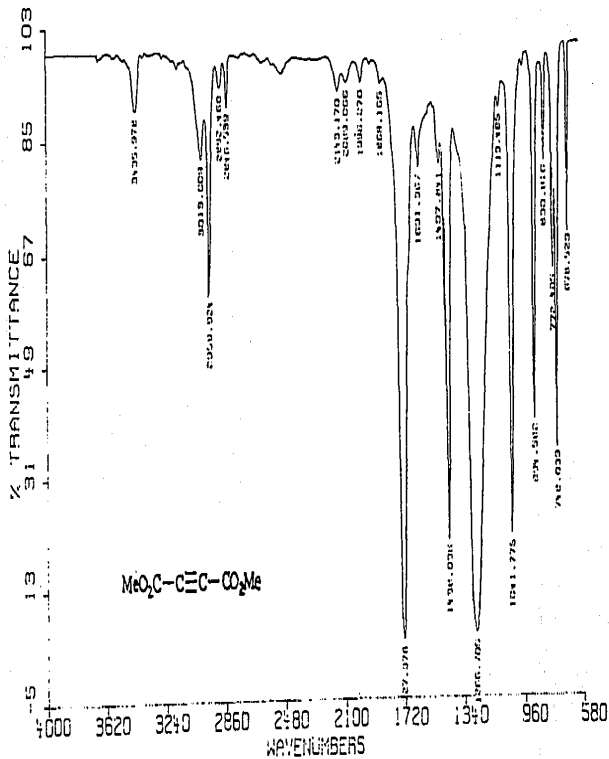


ESPECTRO 1

# FURFURYL ALCOHOL

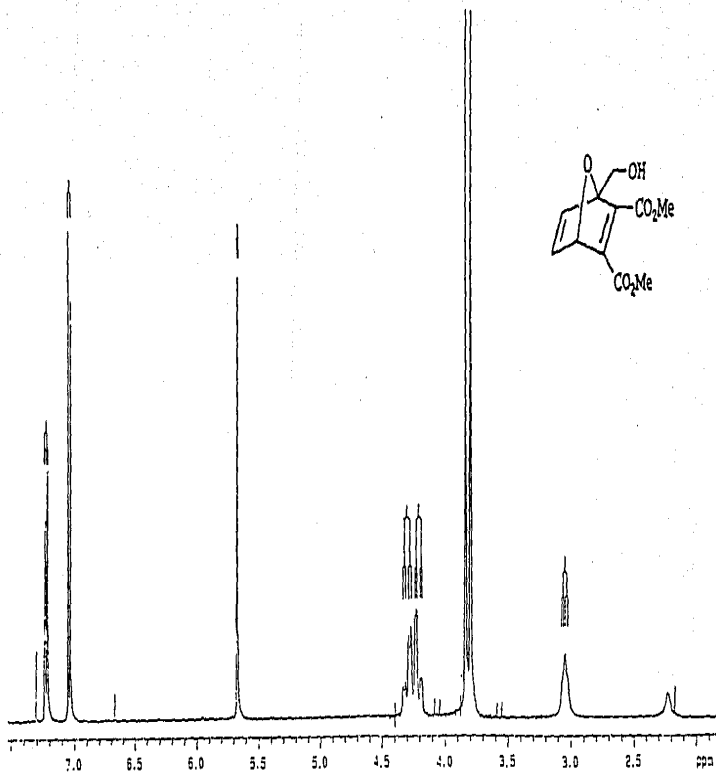


Source: The Matheson Company, Inc., East Rutherford, New Jersey



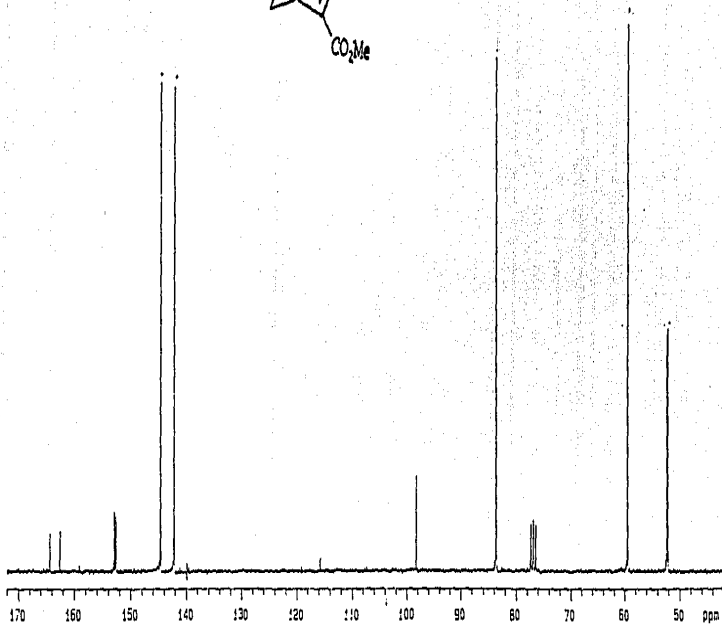
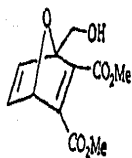
ESPECTRO 3



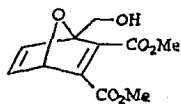
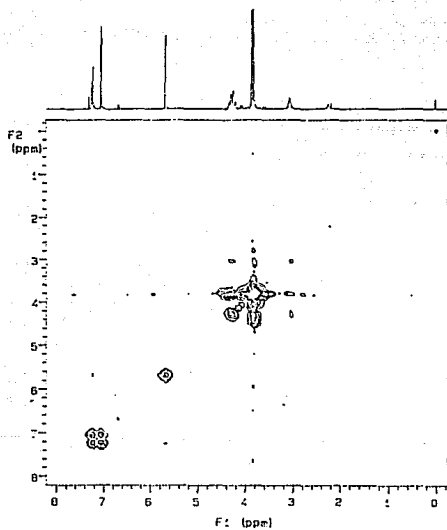


ESPECTRO 5

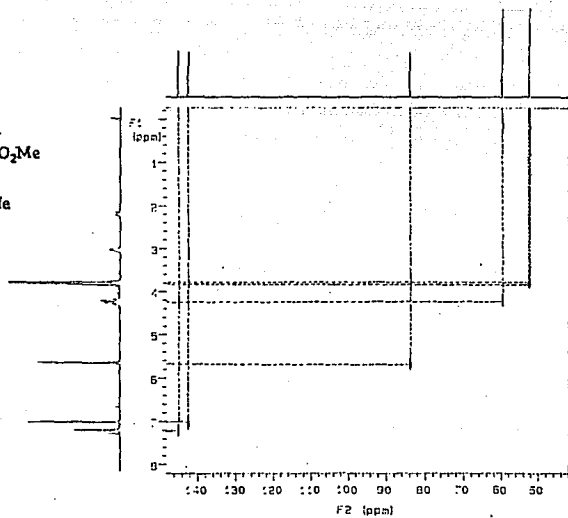
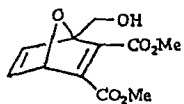




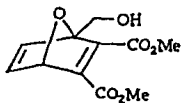
ESPECTRO 6



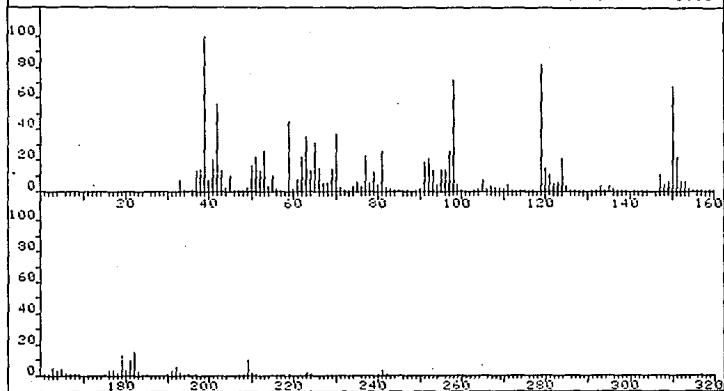
ESPECTRO 7



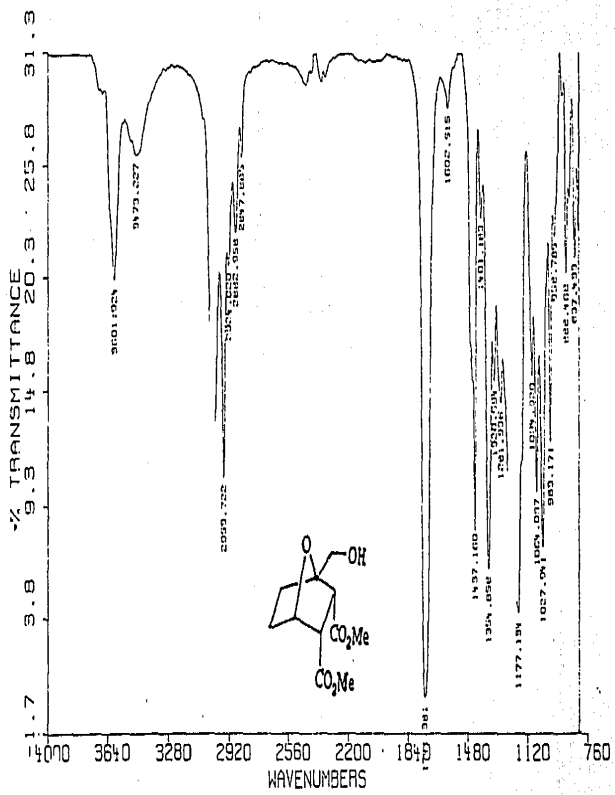
ESPECTRO 8



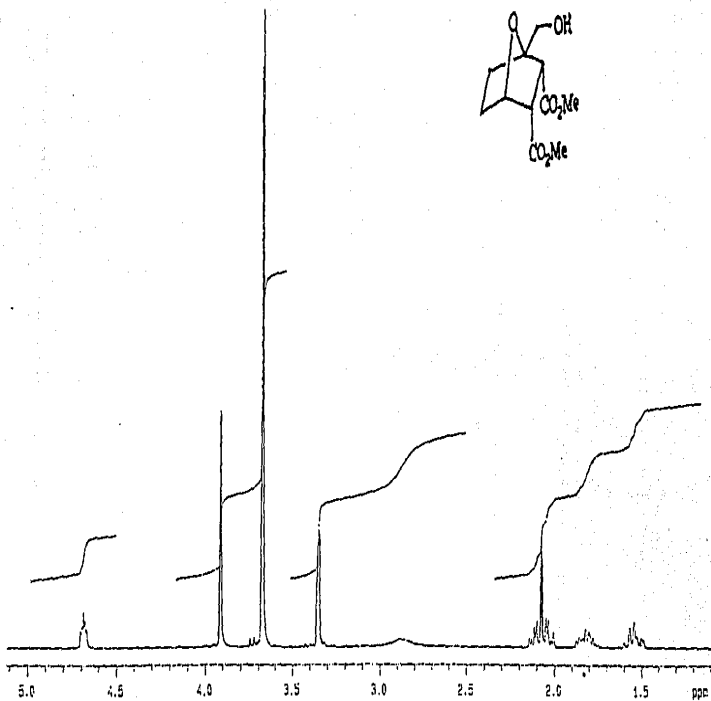
FRN 9144	SPECTRUM 21		RETENTION TIME 1.5	
LARGST 4:	39.1, 100.0	119.0, 82.3	98.0, 71.5	150.0, 67.7
LAST 4:	224.1, .3	240.0, .5	241.0, 2.7	241.9, .4
				PAGE 1 Y = 1.00



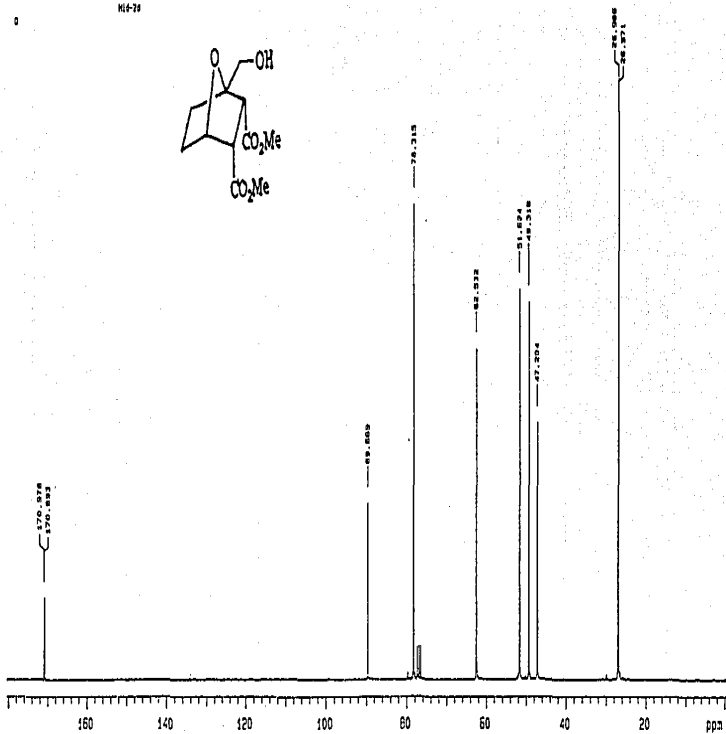
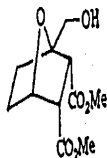
ESPECTRO 9



ESPECTRO 10

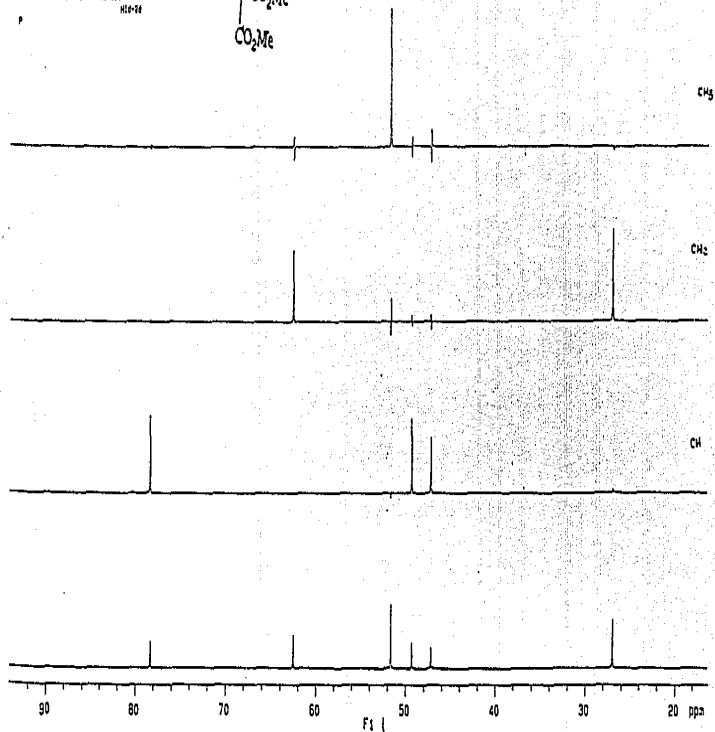
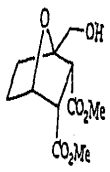


ESPECTRO 11



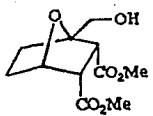
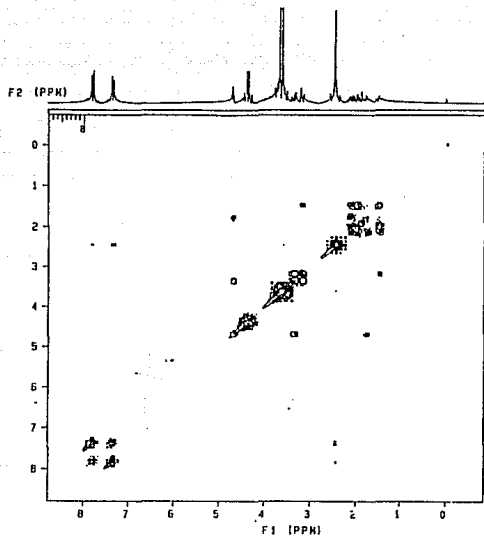
ESPECTRO 12

U.S.A.M. Instituto de Químico  
MIO-54

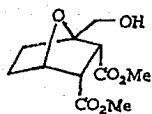
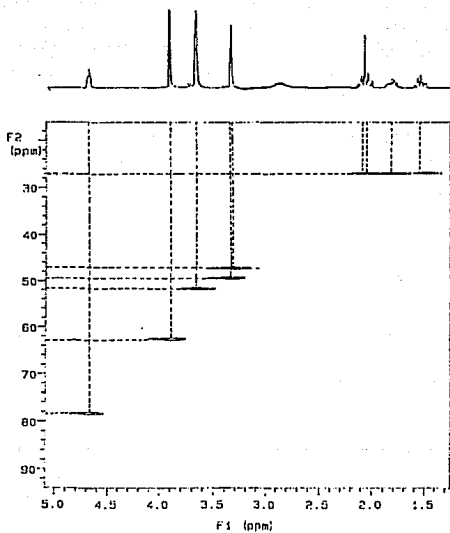


ESPECTRO 13



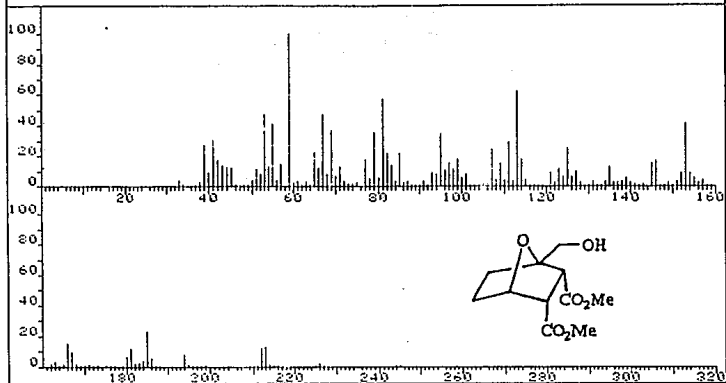


ESPECTRO 14

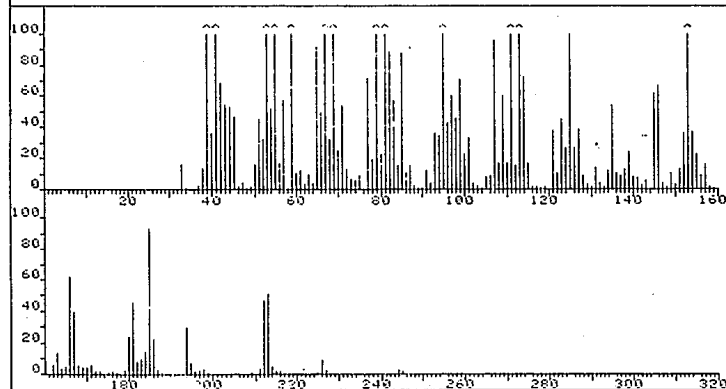


ESPECTRO 15

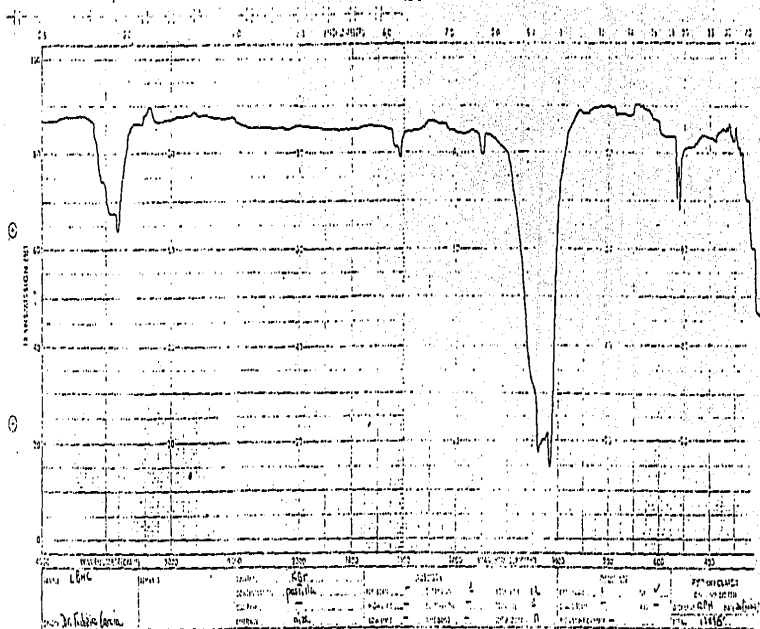
FRN 9073	SPECTRUM 52	RETENTION TIME 3.5
LARGST 4: 59.1, 100.0	113.1, 62.1	81.1, 56.9 67.1, 47.9
LAST 4: 226.0, 2.3	227.0, .4	244.0, .5 245.1, .4
		PAGE 1 Y= 1.00



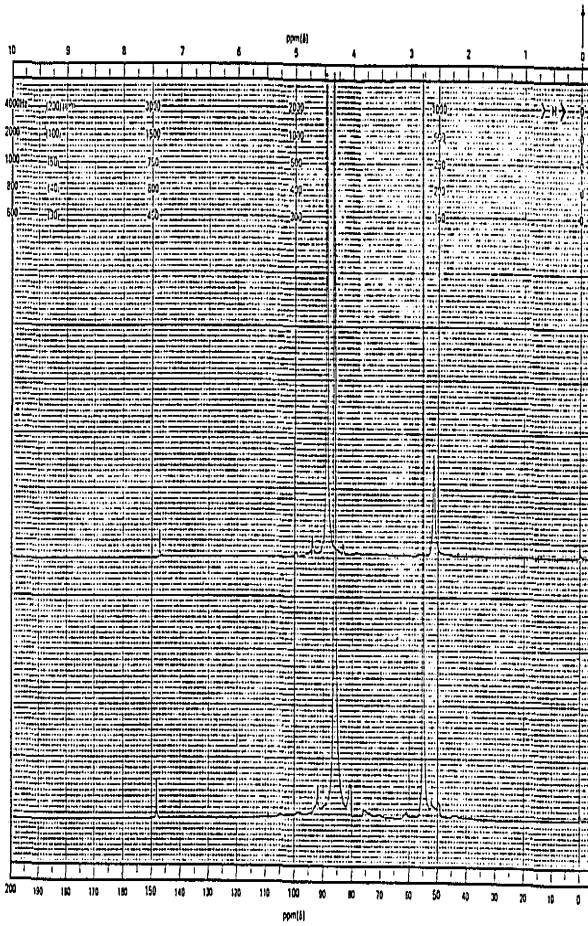
FRN 9073	SPECTRUM 52	RETENTION TIME 3.5
LARGST 4: 59.1, 100.0	113.1, 62.1	81.1, 56.9 67.1, 47.9
LAST 4: 226.0, 2.3	227.0, .4	244.0, .5 245.1, .4
		PAGE 1 Y= 4.00



ESPECTRO 16



ESPECTRO 17



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 5163  
 OPERATOR EC DATE 11  
 SAMPLE 60°C  
 TUBE OD: 5mm ( ) 10mm ( )

L2016

MODEL:  MC  FTD  PFD  
 LOCK: INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 1.5  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ RPM TEMP \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SM) \_\_\_\_\_  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_  
 TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_  
 DISPLAY  
 SENS ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) 100

MILMAD GLASS CO. INC.  
 U.S. Army Research Office  
 P.O. Box 17000 USA  
 Form 5-USA 4410 CHART NO. WCY

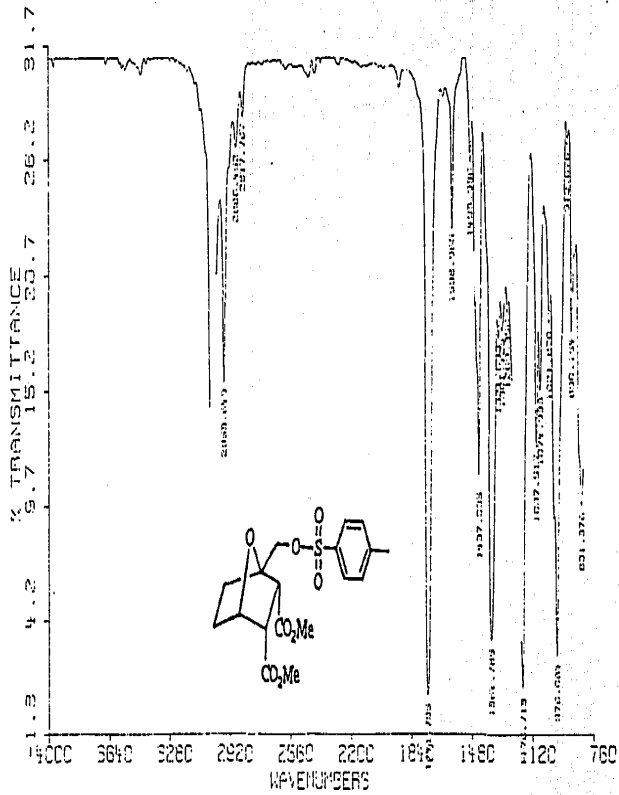
DR.F.GARCIA

OTS IR

SOL/CHCL3

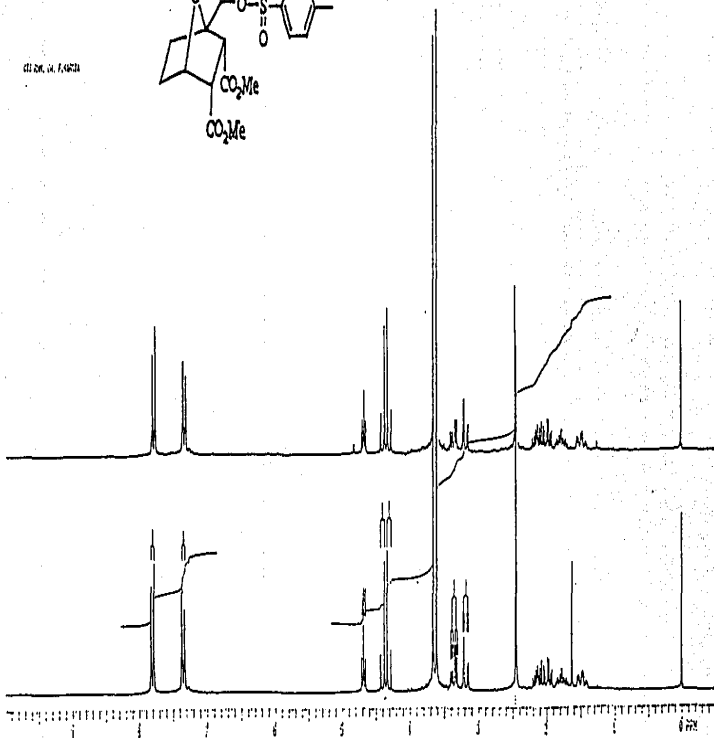
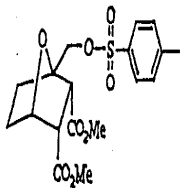
10/09/91

RPM



ESPECTRO 19

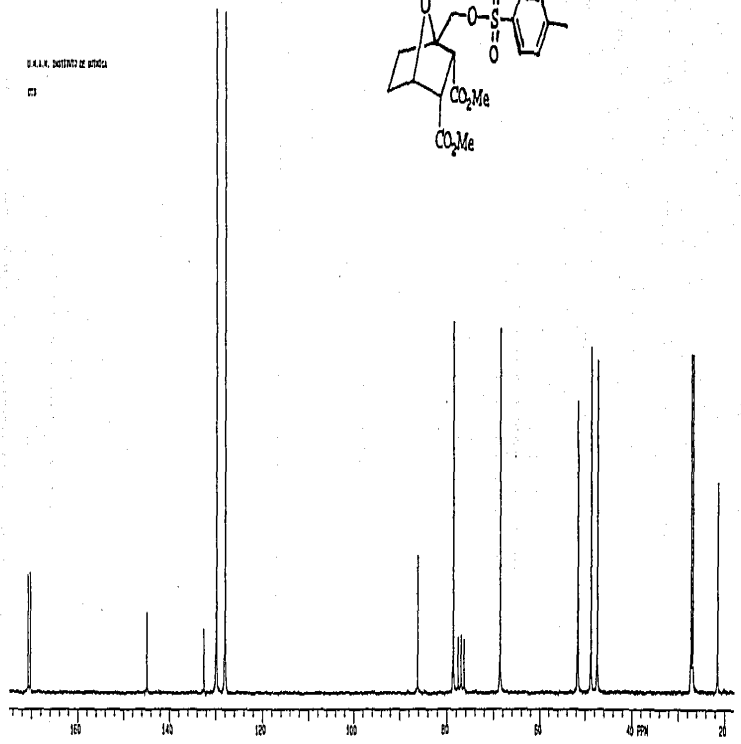
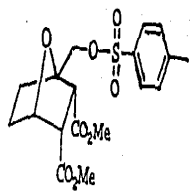
11120, 11, 1, 1972



ESPECTRO 20

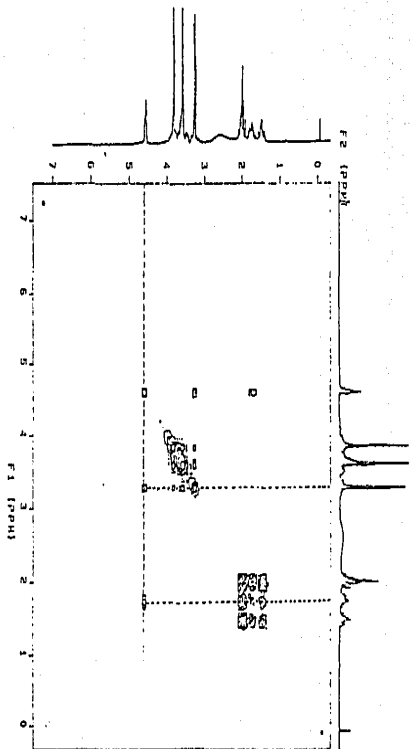
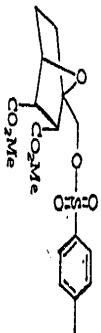
S.A.R. INSTITUTO DE QUÍMICA

173

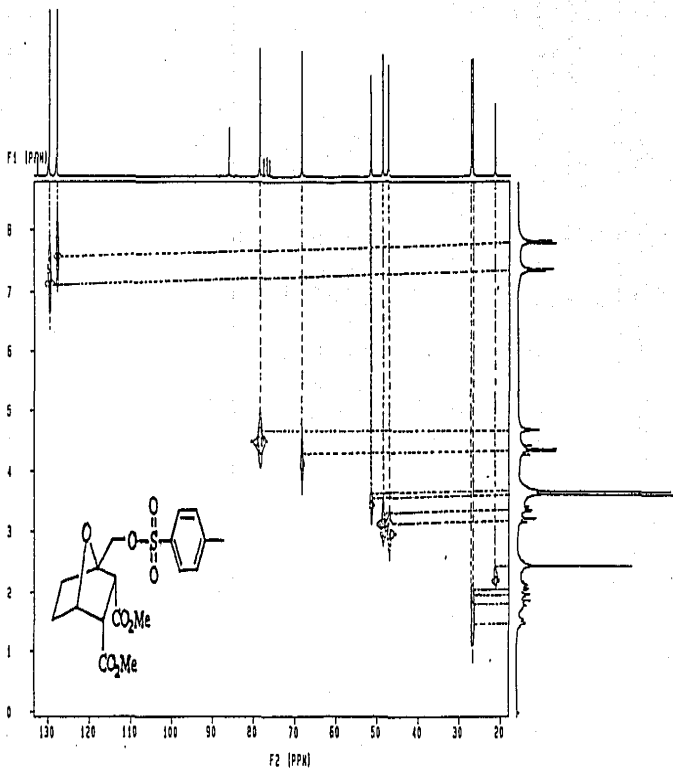


ESPECTRO 21

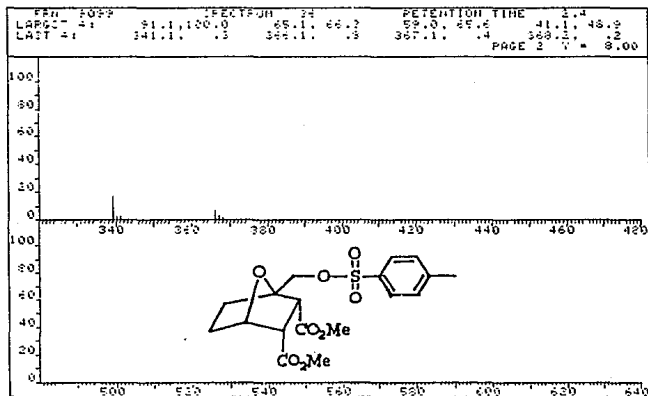
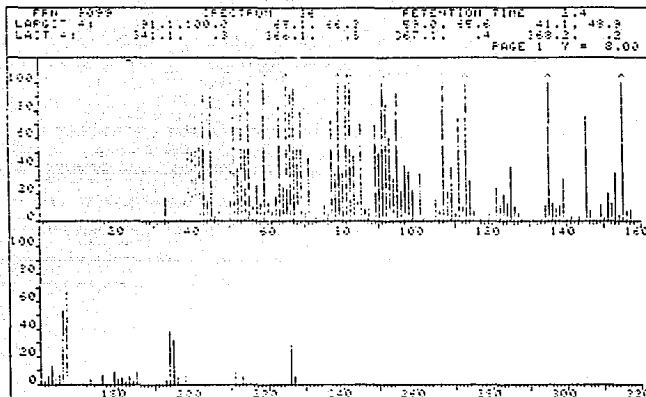




ESPECTRO 22



ESPECTRO 23



ESPECTRO 24