

300627  
1  
2ej



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

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

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE ALGUNOS  
ANILIDOS DE LA 2-(1,5-DIMETIL-4-HEXENIL)-3-  
HIDROXI-5-METIL-1,4-BENZOQUINONA.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
ROSANA GUADALUPE AIZPURU GARZA**

**DIRECTOR DE TESIS.  
M. en C. Gabriel E. Cuevas González Bravo**

México, D. F.

1992



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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).

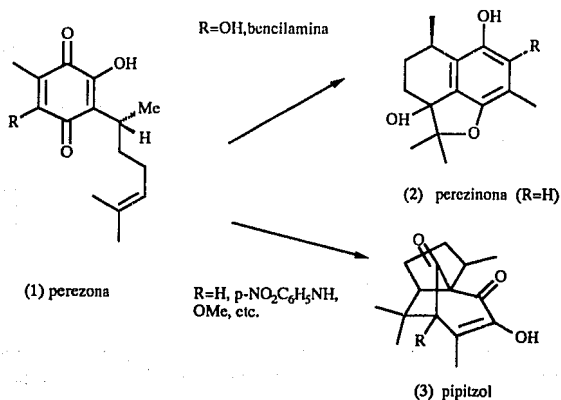
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES	7
III. RESULTADOS Y DISCUSION	13
A. Cálculos teóricos efectuados empleando el método Extended Hückel.	13
B. Cálculos Extended Hückel empleando el programa CACAO.	31
C. Síntesis de los aductos de anilinas sustituidas y perezona.	40
D. Experimentos de resonancia paramagnética electrónica.	42
E. Estudio de resonancia magnética nuclear de los aductos anilino-perezona.	46
F. Espectrometría de masas de los aductos anilino-perezona.	56
IV. CONCLUSIONES	69
V. PARTE EXPERIMENTAL	70
A. Método General.	71
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	79
VII. ANEXO	81
A. Espectros.	82

## INTRODUCCION

Se ha encontrado una marcada diferencia en el comportamiento químico de la perezona (1) dependiendo del tipo de sustituyente que presenta en posición 6.<sup>1</sup> Los sustituyentes clasificados como grupos donadores generan compuestos con esqueleto de perezinona (2) ( que se generan por adición del isopropilideno al anillo quinoide) mientras que los grupos capaces de atraer la densidad electrónica, ó simplemente sin la capacidad de donarla generan productos con esqueleto de cedreno (3), (formados por una reacción de cicloadición [5+2])<sup>2,4,5</sup> en condiciones de reacción similares .

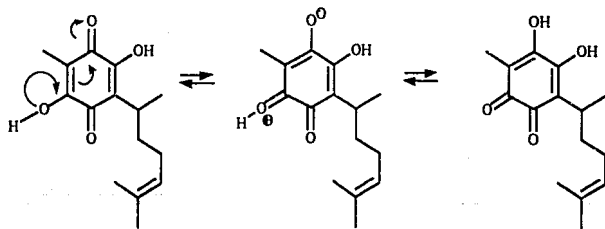


Esquema 1

## Introducción

Esta quimioselectividad se ha relacionado con efectos esteroelectrónicos pero hasta ahora no se ha explicado.<sup>6</sup>

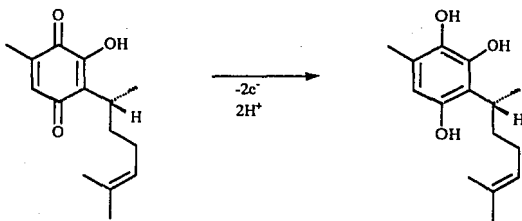
Es importante puntualizar aquí que el poder donador al que se refiere arriba se restringe al parecer a aquellos grupos que pueden efectuar la donación mediante orbitales de tipo  $\pi$  y que pueden estabilizar la carga adquirida mediante la pérdida de un grupo ligando de tal forma que no presentan una carga neta. (eq 1)



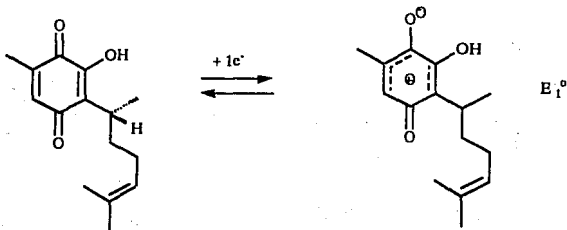
eq (1)

Este argumento está apoyado en el estudio electroquímico de la perezona.<sup>6</sup> Se ha demostrado, que en ausencia de una fuente de protones el proceso global de reducción de la perezona requiere  $2/3 e^-$ .<sup>8</sup> Esto indica que el número de electrones total transferido en el proceso es de 2:

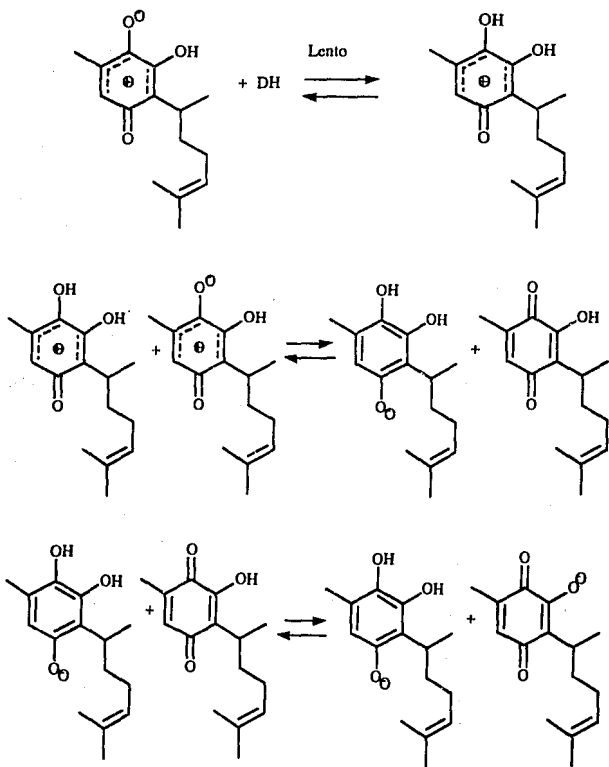
## Introducción



De acuerdo a este trabajo el mecanismo involucra un proceso transferencia de carga monoeléctrico seguido por el paso de protonación y la transferencia de carga homogénea debida a la bismutación del intermediario protonado; siguiendo un proceso del tipo Disp 1 (desproporcionamiento del primer orden).

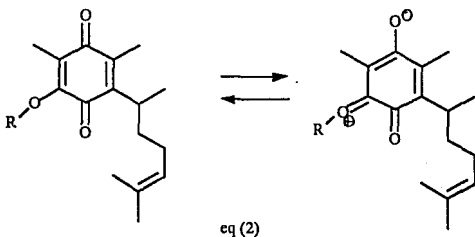


## Introducción

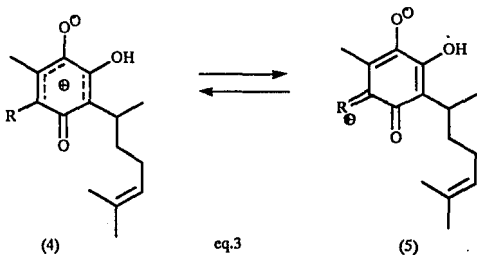


## Introducción

Cuando este fenómeno no se produce es porque el ligando no es disociable, lo cual es lógico ya que el poder donador  $\pi$  disminuye pues involucra un intermediario de mayor energía. (eq 2)



Ahora bien, para que el proceso de cicloadición [5 + 2] sea una ruta viable de reacción es necesaria la presencia del catión (4).<sup>9</sup>





## Introducción

---

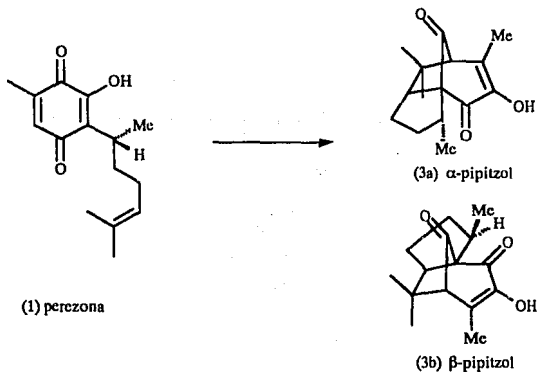
La presencia de grupos  $x$  capaces de deslocalizar tal carga fuera del anillo mediante la intermediación de (5), evitará o disminuirá la proporción de productos originados por esta vía.

En este punto es importante enfatizar la naturaleza de los intermediarios de tipo (5). ¿Es un compuesto iónico puro como esta representado o un radical iónico meroestabilizado? ¿Por qué este sistema es tan sensible a los efectos electrónicos? ¿La diferencia en la reactividad tiene su origen en estos efectos? ¿Participan especies de radicales libres en el curso de las reacciones?. El objeto de este trabajo es aportar luz al respecto.

En un trabajo anterior<sup>1</sup> se discutió la posibilidad de participación de un radical meroestabilizado en estos procesos químicos y aporta las evidencias experimentales existentes que muestran la marcada diferencia en la reactividad de los derivados de la Perezona. En este trabajo se muestran nuevas evidencias que permiten explicar dichos procesos.

## GENERALIDADES

La perezona (o ácido pipitzahico), es una quinona sesquiterpénica que se aísla con relativa facilidad de plantas del género *Perezia*. Fué aislada por primera vez por Don Leopoldo Río de la Loza en 1852<sup>9</sup> y poco tiempo después se observó que los cristales anaranjados de la Perezona se transformaban en un producto incoloro cuando se calienta. De este se identificaron dos sustancias a las que se denominó alfa y beta pipitzol<sup>10,11</sup> y cuya estructura se muestra en el esquema 2.

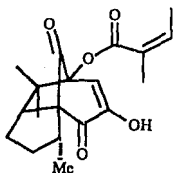
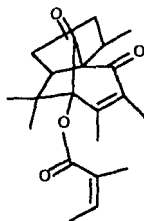
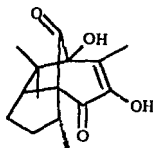


Esquema 2

## Generalidades

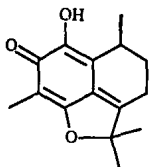
Han aparecido revisiones muy completas respecto a la caracterización y síntesis de estos productos naturales.<sup>12,13</sup>

Entre los productos naturales aislados de las plantas del género *Perezia* (*Perezia hebleclada*), se encuentran tres compuestos a los que se denominaron perezoles, cuya estructura es la siguiente: <sup>14</sup>

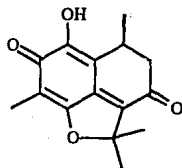
(6a)  $\alpha$ -perezol(6b)  $\beta$ -perezol(7)  $\gamma$ -perezol

Un tercer grupo de derivados de la perezona, de interés para el presente trabajo lo constituyen los compuestos heterocíclicos denominados perezinonas.<sup>3,4</sup>

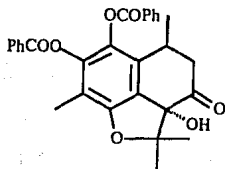
## Generalidades



(2) perezinona



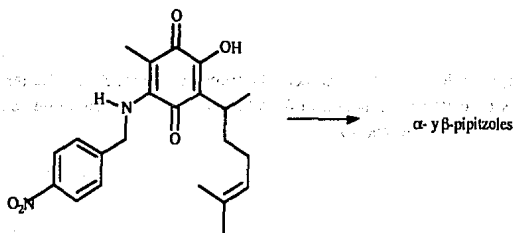
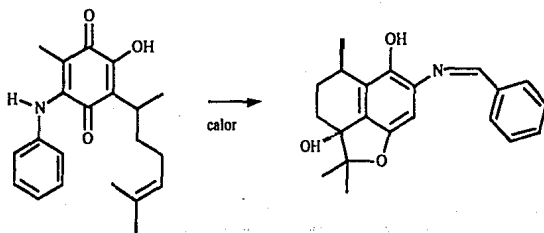
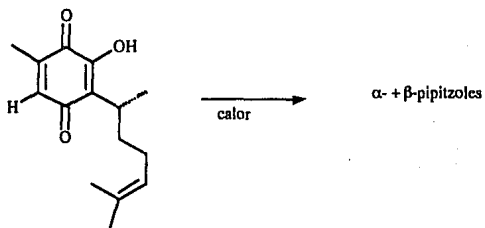
(8) oxo-perezinona



(9) 1,2-dibenzoato-7-hidroxi-8-oxo-12-dehidro-perezinona

En un trabajo previo<sup>1</sup> se logró establecer el impresionante efecto que tienen los sustituyentes ubicados en la posición 6 de la perezona en el curso de las reacciones que sufre este compuesto.

## Generalidades

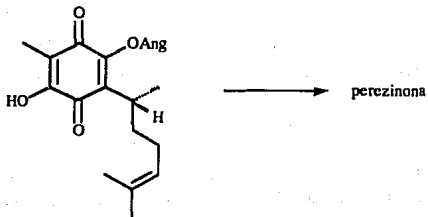
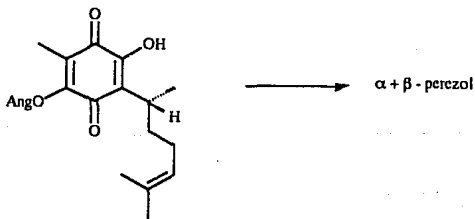


## Generalidades

Debido a que la reacción de la perezona para generar pipitzoles es una cicloadición [5+2], de la clase B, se requiere de un carbenio (tal vez incipiente) como intermediario <sup>2</sup>, siguiendo una ruta ( $\pi 4s + \pi 2s$ ).

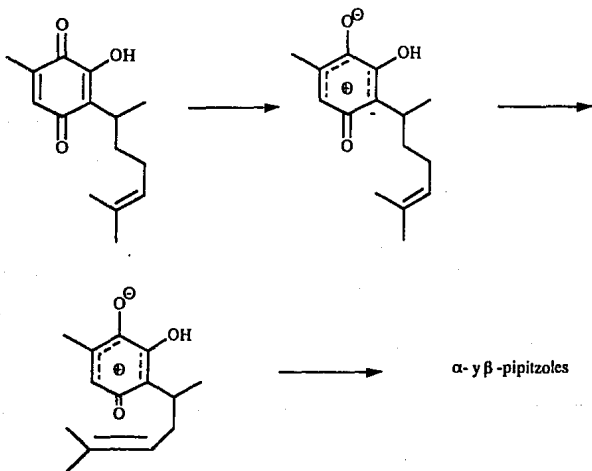
El mecanismo por el que transcurre la transformación de la perezona en pipitzol ha sido estudiada <sup>3</sup> e incluso se han desarrollado condiciones de reacción que permiten controlar la formación de uno de los dos productos.

Como ya se indicó, la reacción que nos ocupa es en extremo sensible a efectos esteroelectrónicos, por lo que, un cambio ligero en la densidad electrónica de los sustituyentes lleva a productos de reacción muy deferentes. Otros ejemplos interesantes encontrados en la literatura son:<sup>6</sup>



## Generalidades

Por otro lado, la angeoil perezona genera derivados del pipitzol.



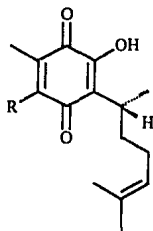
Se puede racionalizar la reactividad mostrada por los derivados de la perezona en función de que aquellos sustituyentes capaces de donar electrones al anillo, estabilizan el carbenio intermediario, lo que evita su reactividad por la cicloadición ( $\text{PhCH}_2\text{NH-}$ ,  $\text{HO-}$ ) y propicia la adición electrofílica que lleva a derivados de la perezona. Cuando los sustituyentes son donadores menos eficientes ( $\text{H}$ ,  $4\text{-NO}_2\text{-Ph-NH-}$ ,  $\text{MeO-}$ ), se generan pipitzoles y sus derivados. Esto podría ser el origen de la selectividad observada y los resultados aquí presentados apoyan esta observación.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### A. Calculos teóricos efectuados empleando el método Extended Hückel.

Con el fin de determinar algunos parámetros importantes en este proceso como son la energía de los orbitales HOMO y LUMO, y la densidad de la carga en algunos átomos de la molécula de Perezona, se decidió iniciar un estudio a través de cálculos teóricos, en este caso mediante el método Extended Hückel.

Las moléculas empleadas fueron derivados de la perezona con distintos sustituyentes en C6.



- (1) R=H
- (10) R=OH
- (11) R=OMe
- (12) R=NH<sub>2</sub>
- (13) R=NHMe

Para fijar la geometría que se empleó en el cálculo se obtuvieron las coordenadas de los átomos de carbono y oxígeno de los datos publicados de difracción de rayos X de la perezona<sup>16</sup> y de la hidroxiperezona<sup>17</sup> modificándolos a coordenadas rectangulares pues originalmente los datos se encontraban en función del retículo cristalino (coordenadas de malla).

Empleando el programa de mecánica molecular de Allinger<sup>18</sup> se impusieron los átomos de hidrógeno y con estas geometrías (de perezona e hidroxiperezona) se obtuvieron las entradas para el programa Mounstergauss, CPC versión :11 Mar1988; con una base STO-3G en forma de coordenadas internas.



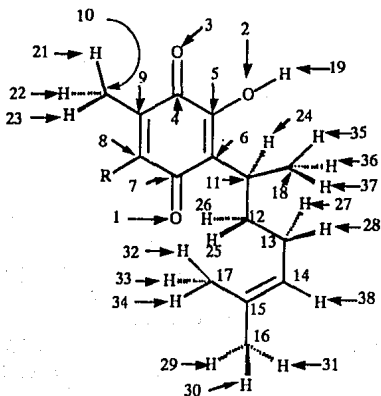
La salida de éste permitió obtener las coordenadas necesarias para el Extended Hückel.

Los datos de entrada de los demás derivados, ( de los que no existen datos estructurales apropiados), se obtuvieron mediante la remoción del  $H_6$  o del  $OH$  en  $C_6$  y la imposición de los sustituyentes requeridos en base a la longitud y el ángulo de enlace estándar .<sup>19</sup>

Con estos datos de coordenadas internas se obtuvieron las entradas cartesianas requeridas. Es importante destacar en éste punto que no se efectuaron minimizaciones en ninguna de estas etapas.

### Esquema 3.

Númeración de la perezona para fines de los cálculos por el método extended Hückel.



## Resultados y discusión

Tabla 1.

Coordenadas rectangulares de la perezona, hidroxiperezona y derivados.

Tabla 1.a.

Coordenadas con geometría de perezona.

	X	Y	Z
O1	-1.88060	-1.39530	0.00230
O2	2.03580	1.14910	-0.03771
O3	3.37850	-1.15680	0.04993
C4	2.16300	-1.24770	0.00000
C5	1.33400	0.00000	0.00000
C6	0.00000	0.00000	0.00000
C7	-0.65770	-1.13310	0.03186
C8	0.14440	-2.54300	0.07590
C9	1.48040	-2.54910	-0.08514
C10	2.34550	-3.78250	-0.04813
C11	-0.84900	1.23370	0.63150
C12	-0.64350	2.02200	1.36690
C13	-1.21740	3.41770	1.34150
C14	-1.00790	4.17920	2.63080
C15	-1.24720	5.45066	2.84900
C16	-1.08611	6.07689	4.17800
C17	-1.83900	6.34940	1.81120
C18	-0.63910	2.10150	-1.17700
H19	3.00670	0.95700	-0.59420
H21	3.40130	-3.48710	0.04132
H22	2.20280	-4.35800	-0.97460
H23	2.06350	-4.40210	0.81580
H24	-1.90950	0.94650	0.11670

## Resultados y discusión

---

H25	-0.66500	1.33130	2.21960
H26	0.32930	2.53470	1.33180
H27	-2.31500	3.36340	1.39100
H28	-1.02730	3.87600	0.35980
H29	-0.34000	6.88280	4.11560
H30	-2.06583	6.42010	4.54180
H31	-0.74980	5.32020	4.90210
H32	-2.78950	6.76150	2.18120
H33	-1.17940	7.21600	1.65730
H34	-2.02240	5.77540	0.89810
H35	0.17880	1.68430	-1.77669
H36	-1.48380	1.97280	-1.85780
H37	-0.33080	3.12470	-0.86020
H38	-0.63890	3.59140	3.38040
R=H			
H20	-0.37025	-3.42330	-0.10080
R=OH			
O4	-0.55660	-3.67650	0.10840
H20	-1.52680	-3.48130	0.09180
R=OMe			
O41	-0.37950	0.38730	0.10860
C39	-0.06400	4.62910	1.22410
H43	-0.99080	-4.91350	1.74370
H44	0.45470	-5.53510	0.87730
H45	0.58860	-4.07840	1.91760

## Resultados y discusión

R=NH<sub>2</sub>

N39	-0.42770	-3.78080	0.10530
H40	-1.47320	-3.68420	0.09138
H41	-0.13470	-4.28160	0.98050

R=NHMe

N39	-0.42780	-3.78080	0.10530
C40	-0.23730	-4.73720	1.16900
H48	-1.20930	-4.97660	1.62490
H49	0.21240	-5.65440	0.76100
H47	0.42990	-4.30930	1.93160
H50	-1.47310	-3.68420	0.09140

Tabla 1.b

Coordenadas con geometría de hidroxiperezona.

	X	Y	Z
O1	3.20940	1.45790	-0.04720
O2	-0.70510	-1.14630	0.01770
O3	-2.05454	1.09850	-0.00440
C4	-0.82300	1.24330	0.00000
C5	0.00000	0.00000	0.00000
C6	1.35300	0.00000	0.00000
C7	1.98280	1.30270	-0.00770
C8	1.14230	2.55340	-0.02946
C9	-0.20940	2.54150	-0.02420
C10	-1.02430	3.78160	-0.03626

## Resultados y discusión

---

C11	2.22300	-1.23780	0.01317
C12	2.02452	-2.02220	1.31400
C13	3.05400	-3.12630	1.53910
C14	4.38140	-2.62910	1.80760
C15	5.51790	-2.76920	1.10590
C16	5.74690	-3.57010	-0.04167
C17	6.72720	-2.07700	1.54500
C18	2.00400	-2.09130	-1.20800
H19	-1.67580	-0.95160	0.01634
H20	-0.78520	4.38590	0.85120
H22	-0.79940	4.35930	-0.94490
H23	-2.09200	3.51850	-0.02380
H24	3.27980	-0.94390	-0.06861
H25	1.03370	-2.50000	1.30630
H26	2.09400	-1.33460	2.16970
H27	3.11430	-3.75940	0.64160
H28	2.75090	-3.73940	2.40070
H29	4.55890	-2.07500	2.64570
H30	6.05800	-2.93000	-0.87970
H31	6.53930	-4.30170	0.17420
H32	4.82110	-4.10030	-0.30930
H33	7.51480	-2.81430	1.75850
H34	7.06800	-1.39550	0.75850
H35	6.50890	-1.49920	2.45540
H36	2.94930	-2.18790	-1.76200
H37	1.65530	-3.08800	-0.90090
H38	1.24730	-1.62090	-1.85310
R=OH			
O4	1.82720	3.69810	-0.04040
H20	2.80010	3.51530	-0.04288

## Resultados y discusión

## R=OMe

O41	1.64850	3.82540	-0.03907
C39	1.30100	4.68750	1.03570
H43	2.21410	5.00590	1.56010
H44	0.77690	5.57090	0.64220
H45	0.64310	4.15270	1.73670

R=NH<sub>2</sub>

N39	1.69710	3.79950	-0.03830
H40	2.74380	3.71720	-0.02780
H41	1.37980	4.33050	0.81010

## R=NHMe

N39	1.69710	3.79950	-0.03833
C40	1.47240	4.79460	0.98210
H48	2.43170	5.06580	1.44710
H49	1.01880	5.68830	0.52880
H47	0.79550	4.38790	1.74790
H50	2.74380	3.71710	-0.02780

Es interesante destacar el hecho de que la energía total obtenida para los derivados con la geometría de hidroxiperezona es siempre menor a la obtenida para la geometría de la perezona, siendo que esta diferencia es significativa sólo para el derivado metoxilado.

## Resultados y discusión

Tabla 2.

Energía en función de la geometría impuesta.

X	Con geometría impuesta de Rayos X de Perezona.		Con geometría impuesta de Rayos X de hidroxiperezona.		$\Delta E$ (eV)
	Energía (eV)	Cte.Hückel	Energía (eV)	Cte.Hückel	
OH	-1925.4923	1.750	-1930.9081	1.750	5.4158
MeO	-2007.0105	1.750	-2037.5360	1.750	30.5255
NH <sub>2</sub>	-1912.5455	1.750	-1928.0814	1.750	5.5359
MeNH	-2019.2425	1.750	-2024.7031	1.750	5.4606
H	-1798.9805	1.750	a	a	

a. Dato no disponible

De estos listados se obtuvo entonces la energía de los orbitales frontera.

Tabla 3.

Energía de los orbitales HOMO y LUMO para los sistemas empleando la geometría impuesta de perezona.

X	Energía (eV) orbital HOMO	Energía (eV) orbital LUMO	$\Delta E$ (eV)
OH	-11.32158	-10.90115	-0.42065
MeO	-10.77651	-10.54833	-0.22818
NH <sub>2</sub>	-11.25751	-10.90756	-0.34995
MeNH	-11.23477	-10.89094	-0.34383
H	-11.43187	-10.96477	-0.46740

## Resultados y discusión

Tabla 4.

Energía de los orbitales HOMO y LUMO para los sistemas empleando la geometría impuesta de hidroxiperezona.

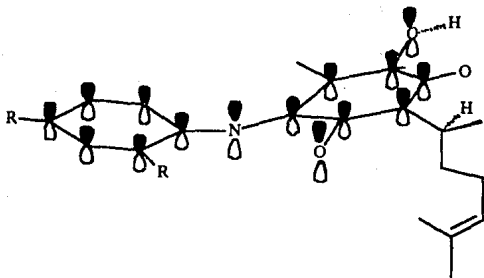
X	Energía (eV) orbital HOMO	Energía (eV) orbital LUMO	$\Delta E$ (eV)
OH	-12.06139	-11.06544	-0.99595
MeO	-12.08837	-11.11215	-0.97622
NH <sub>2</sub>	-11.99443	-11.01444	-0.97999
MeNH	-11.93640	-10.97738	-0.95902

Se sabe que un sustituyente unido a un anillo aromático bencénico produce la modificación de la distribución electrónica del sistema. La magnitud de la distribución de la carga se mide mediante el valor de  $\sigma$ . La influencia electrónica de un sustituyente se expresa mediante los valores  $\sigma_m$  (valor  $\sigma$  de un sustituyente en posición meta) y  $\sigma_p$  (valor  $\sigma$  de un sustituyente en posición para), y pueden ser divididos cuantitativamente en la suma de la contribución de carácter inductivo y de resonancia.

El efecto inductivo (I) de un sustituyente ocasiona la polarización de los electrones de enlace  $\pi$  que conecta a este con el anillo aromático y se transmite sólo a través de enlaces de tipo sigma; por lo que su influencia se restringe sólo a sustituyentes cercanos.

El efecto de resonancia (R) del sustituyente involucra la interacción entre los orbitales del sustituyente que se encuentran en el mismo plano que los orbitales del anillo bencénico. Esta interacción afecta las posiciones alternadas o- y p- al punto de unión del sustituyente por esta razón es de esperar que la conformación preferida por las anilino-perezonas obtenidas, será aquella en la que el anillo aromático mantenga el mismo plano que el anillo quinoide vinculados por un orbital  $\pi$  proporcionando por el átomo del nitrógeno de la anilina.





Tomando en consideración que el efecto inductivo es transmitido de igual manera por el sustituyente en posición meta y para, ( $\sigma_m$  es la medida del efecto inductivo, mientras que  $\sigma_p - \sigma_m$  es la medida del efecto de resonancia):

$$\begin{aligned}\sigma_m &= \sigma_I \\ \sigma_p &= \sigma_I + \sigma_R\end{aligned}$$

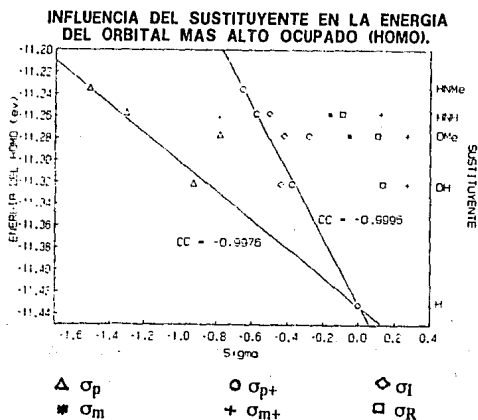
Los valores de  $\sigma_m$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_+$  y  $\sigma_-$  reportados en la literatura para estos sustituyentes son:

## Resultados y discusión

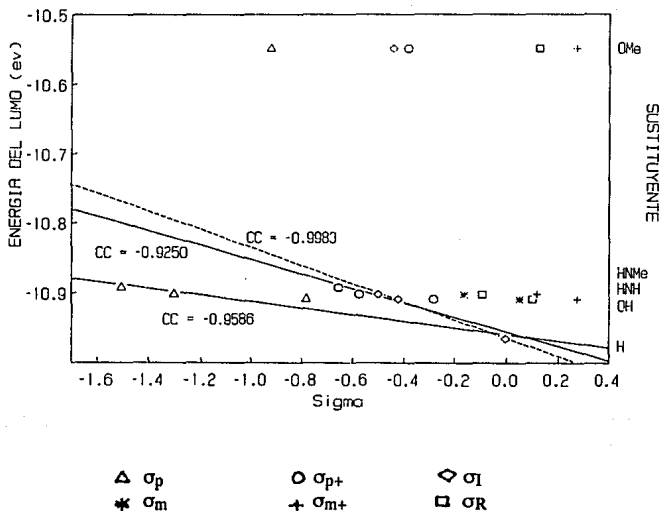
Tabla 5.  
Valores de  $\sigma$  para los sustituyentes en estudio.<sup>19</sup>

X	$\sigma_p$	$\sigma_m$	$\sigma_{p+}$	$\sigma_{m+}$	$\sigma_I$	$\sigma_R$
OH	-0.37	0.12	-0.92		0.33	-0.70
MeO	-0.27	0.12	-0.78	0.05	0.29	-0.56
NH <sub>2</sub>	-0.66	-0.16	-1.30	-1.16	0.08	-0.74
MeNH	-0.70	-0.21	-1.15		0.03	-0.73
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Con estos datos se construyeron las siguientes gráficas en donde se muestra la variación en la energía del orbital en cuestión, tanto para los sistemas con geometría impuesta de perezona y de hidroxiperezona, con el valor  $\sigma$ .



### INFLUENCIA DEL SUSTITUYENTE EN LA ENERGIA DEL ORBITAL MAS BAJO DESOCUPADO (LUMO).



En estas se puede advertir una correlación lineal para los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_{p+}$  para los sustituyentes OH, NH<sub>2</sub>, y NHMe, pero el valor para OMe (orbital de mayor contenido energético) se sale de la correlación.

## Resultados y discusión

La carga que presenta cada uno de los átomos en la molécula condiciona la reactividad, es por esto que resultó de suma importancia el evaluar este factor.

Tabla 6.

Carga neta en los átomos de los derivados de la perezona con la geometría de la perezona impuesta.

	R=H	R=OH	R=OMe	R=NH <sub>2</sub>	R=NHMe
O1	-1.13403	-1.11407	-1.11791	-1.11305	-1.10974
O2	-0.77790	-0.77521	-0.72776	-0.77252	-0.76960
O3	-1.16883	-1.15005	-1.20134	-1.14487	-1.14466
C4	0.65642	0.72262	0.59583	0.73461	0.73777
C5	0.36891	0.36757	0.72511	0.37847	0.39425
C6	0.07747	0.02416	1.11735	0.00454	-0.01168
C7	0.86706	0.88440	1.15949	0.89635	0.90668
C8	-0.12743	0.49550	-0.33676	0.33391	0.34051
C9	0.14996	-0.00481	0.23406	-0.03500	-0.06176
C10	-0.05142	-0.05168	-0.05674	-0.05513	-0.06877
C11	0.40900	0.36675	0.90425	0.35543	0.34639
C12	0.00997	0.00114	-0.02617	-0.00078	-0.00281
C13	0.02352	0.01490	0.36801	0.01179	0.01002
C14	-0.12931	-0.12937	0.21720	-0.12939	-0.12940
C15	0.03553	0.03521	0.30538	0.03509	0.03503
C16	-0.05781	-0.05783	-0.05474	-0.05783	-0.05784
C17	-0.06794	-0.06797	-0.06467	-0.06797	-0.06798
C18	-0.12175	-0.22332	-0.44024	-0.24779	-0.27259
H19	0.42033	0.42005	0.43196	0.42002	0.42007
H21	0.03276	0.02777	0.04836	0.02809	0.03588
H22	0.03129	0.02788	0.03561	0.02792	0.02711

## Resultados y discusión

---

H23	0.01932	0.01896	0.01876	0.01856	0.01843
H24	-0.05167	-0.05167	-0.00447	-0.05171	-0.05170
H25	0.03950	0.03937	0.06665	0.03948	0.03946
H26	0.12052	0.10862	0.09799	0.10598	0.10327
H27	0.01124	0.01123	0.05171	0.01121	0.01121
H28	0.03947	0.03922	0.25186	0.03918	0.03912
H29	0.02724	0.02722	0.03091	0.02721	0.02721
H30	0.02649	0.02649	0.03794	0.02649	0.02649
H31	0.01323	0.01322	0.01313	0.01313	0.01322
H32	0.02569	0.02569	0.01631	0.02569	0.02569
H33	0.02694	0.02694	0.02450	0.02694	0.02693
H34	0.02346	0.02346	0.02571	0.02346	0.02346
H35	0.03696	0.03721	0.03884	0.03727	0.03733
H36	0.04925	0.04747	0.04676	0.04703	0.04664
H37	0.06157	0.05940	0.05695	0.05887	0.05835
H38	0.04446	0.04440	0.04271	0.04437	0.04436

R=H

H20 0.04616

R=OH

O4 -0.72741

H20 0.41651

R=OMe

O41 1.19964

C39 -1.19369

H43 -0.99808

H44 -0.99269

H45 -0.94471

## Resultados y discusión

R=NH<sub>2</sub>

N39	-0.55544
H40	0.23836
H41	0.22195

R=NHMe

N39	-0.49829
C40	0.19633
H48	0.00663
H49	0.01135
H47	0.01026
H50	0.22736

Tabla 7.

Carga neta en los átomos de los derivados de la perezona con la geometría de la hidroxiperezona.

	R=OH	R=OMe	R=NH <sub>2</sub>	R=NHMe
O1	-1.12117	-1.12615	-1.12746	-1.13114
O2	-0.70842	-0.71031	-0.70653	-0.70624
O3	-1.13675	-1.12687	-1.15513	-1.16678
C4	0.84476	0.86389	0.79902	0.77019
C5	0.58066	0.57136	0.59163	0.59574
C6	-0.05482	-0.04859	-0.06402	-0.06832
C7	0.85386	0.87372	0.85831	0.85420
C8	0.60363	0.58268	0.43214	0.42294
C9	-0.06232	-0.03689	-0.09582	-0.10865

## Resultados y discusión

---

C10	-0.05177	-0.07884	-0.05324	-0.01551
C11	0.04594	0.04677	0.04644	0.04637
C12	0.00648	0.00703	0.00632	0.00600
C13	-0.00272	-0.00262	-0.00262	-0.00266
C14	-0.15231	-0.15230	-0.15231	-0.15231
C15	0.04754	0.04759	0.04758	0.04757
C16	-0.05642	-0.05642	-0.05642	-0.05642
C17	-0.05229	-0.05229	-0.05229	-0.05229
C18	-0.06092	-0.06070	-0.06181	-0.06206
H19	0.41641	0.41686	0.41683	0.41683
H21	0.01646	0.01509	0.01583	0.01551
H22	0.02526	0.02716	0.02498	0.02451
H23	0.02522	0.05027	0.02545	0.03656
H24	0.00093	0.00094	0.01799	0.00091
H25	0.00792	0.00792	0.00792	0.00792
H26	0.00512	0.00513	0.00511	0.00511
H27	0.01573	0.01577	0.01574	0.01572
H28	0.01327	0.01327	0.01327	0.01327
H29	0.01252	0.01252	0.01252	0.01252
H30	0.02482	0.02482	0.02482	0.02482
H31	0.02381	0.02381	0.02381	0.02381
H32	0.02634	0.02635	0.02635	0.02635
H33	0.02655	0.02656	0.02655	0.02655
H34	0.01518	0.01518	0.01518	0.01799
H36	0.01839	0.01839	0.01838	0.01838
H37	0.01732	0.01733	0.01736	0.01736
H38	0.04285	0.04285	0.04285	0.04285
R=OH				
O4	-0.69198			
H20	0.41685			

## Resultados y discusión

## R=OMe

O41	-0.73833
C39	0.37875
H43	0.01204
H44	0.00965
H45	0.01857

R=NH<sub>2</sub>

N39	-0.46891
H40	0.24602
H41	0.22224

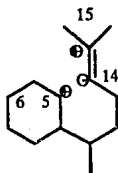
## R=NHMe

N39	-0.38882
C40	0.19642
H48	0.00897
H49	0.01563
H47	0.01163
H50	0.22769

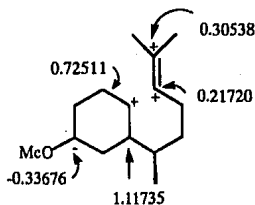
Efectuando el análisis de la carga presente en cada átomo, se tiene que para los sustituyentes R=OH, R=NH<sub>2</sub>, R=NHMe, la carga sobre el átomo de carbono C<sub>14</sub> es de -0.129, por lo que es capaz de efectuar ataques nucleofílicos, mientras que la carga en C<sub>15</sub> (el otro carbono olefínico) es de 0.03521.

La carga sobre C<sub>5</sub> es positiva en todos los casos y es máxima (0.7251) para el grupo OMe por lo que para este caso el ataque se evita mediante otra ruta de reacción y que es un mecanismo concertado de cicloadición [5+2].





Distribución de cargas que favorece la formación de perezinonas. Se muestra la de la hidroxiperezona pero es similar para los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NHMe}$ .

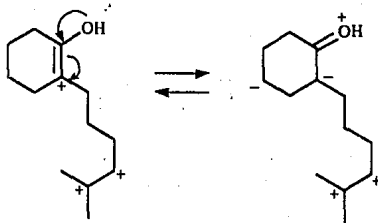


Distribución de cargas que desfavorece la formación de perezinonas y que está presente en la metoxiperezona y en la perezona misma.

Debemos recordar que la energía del orbital HOMO que muestra la "polaridad apropiada" corresponde a los valores de menor energía, por lo que estos se encuentran favorecidos.

Sin embargo la polaridad mostrada por la perezona y la hidroxiperezona no es la óptima pues la carga en  $\text{C}_6$  no presenta el signo apropiado para el proceso de cicloadición en el estado inicial. Si bien el mecanismo es concertado, este no es sincrónico, por lo que conforme avanza la reacción hacia el estado de transición puede esperarse el cambio necesario en la polaridad mediante la donación de carga del grupo OH.

## Resultados y discusión



Concluyendo en este respecto, el factor de la carga puede ser un aspecto preponderante en cuanto a la selectividad en la reactividad.

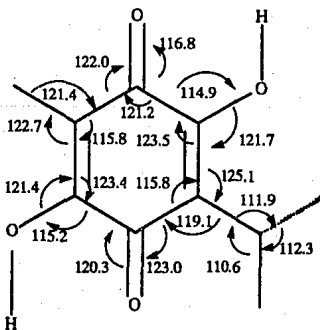
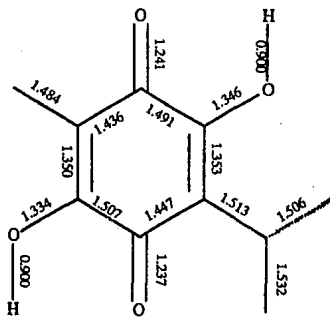
### B. Cálculos Extended Hückel empleando el programa CACAO.

Para analizar con mayor propiedad los orbitales frontera en este proceso tanto en las moléculas que no son radicales como en las birradicales, se emprendió el estudio de un sistema simplificado empleando los programas CACAO (Computed Aided Composition of Atomic Orbitals), PC Versión 2.0, octubre 1991, EHC (Extended Hückel Calculations) y MOAN (Molecular Orbital ANalysis).

El modelo sobre el cual se trabajó es básicamente el de la hidroxiperezona, eliminando la cadena alquílica e introduciendo un grupo metilo en su lugar, de esta manera se puede estudiar el orbital más bajo desocupado, suponiendo su reacción con el etileno para generar el producto de cicloadición formal [5+2].

## Resultados y discusión

La geometría empleada se obtuvo de los datos de la difracción de rayos X de la hidroxiperezona <sup>20</sup> y es la siguiente:



Ángulos y longitudes de enlace para el modelo estudiado.

## Resultados y discusión

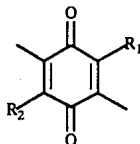
Los hidrógenos se impusieron en la forma habitual.

La introducción de los sustituyentes se efectuó de la misma manera como se hizo para la perezona, obteniéndose las moléculas que se muestran en la tabla 8.

De esta forma se obtuvieron los archivos de entrada. Los datos de energía para cada una de las quinonas sustituidas se muestra en la tabla 8.

**Tabla 8.**

**Energía total de la dimetil-p-quinona obtenida por medio del Extended Hückel.**



R1	R2	Nombre archivo input.	No.electrones	Energía (eV)
HO	H	Base.in	58	-1093.733
MeO	H	MeOHQ.in	70	-1327.367
H	H	Mequin.in	52	- 967.965
OH	OMe	MeOHQui.in	58	-1094.815
OH	F	FQuino.in	64	-1249.899
OH	Cl	ClQuino.in	64	-1212.014
OH	Br	BrQuino.in	64	-1219.724
OH	OH	OHQuino.in	64	-1187.060
OH	Me	TrimeQ.in	64	-1198.909
OH	NH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> Quin.in	64	-1204.473
OH	NHMe	NMeQui.in	70	-1308.588
OH	NMe <sub>2</sub>	DiNMeQ.in	76	-1414.921
OH	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> Qui.in	74	-1422.396

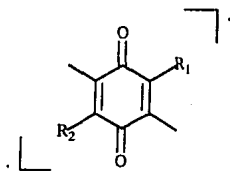
## Resultados y discusión

Nombre archivo input.	No. de orbitales	HOMO(No.,E)	LUMO(No.,E)
Base.in	52	24,-12.399	23,-11.193
MeOHQ.in	62	28,-12.239	27,-11.061
Mequin.in	48	23,-12.416	22,-11.287
MeOHQui.in	52	24,-12.368	23,-11.213
FQuino.in	55	24,-12.298	23,-11.101
ClQuino.in	55	24,-12.254	23,-11.083
BrQuino.in	55	24,-12.144	23,-11.065
OHQuino.in	56	25,-12.216	24,-11.048
TrimeQ.in	58	27,-12.183	26,-11.098
N <sub>2</sub> Quin.in	57	26,-12.069	25,-10.992
NMeQui.in	63	29,-11.802	28,-10.947
DiNMeQ.in	69	32,-11.767	31,-10.904
NO <sub>2</sub> Qui.in	63	27,-12.295	26,-11.218

Para obtener las moléculas en forma de birradicales, se hizo la corrección apropiada en el archivo de entrada, efectuando primero la promoción de un electrón (Tabla 9) y posteriormente una corrección a la longitud del enlace R<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> (Tabla 10)

Tabla 9.

Energía total de la dimetil-p-quinona en forma de birradical sin modificación de la geometría.



## Resultados y discusión

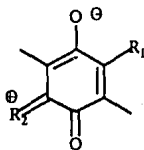
R1	R2	Nombre archivo input.	Energía (eV)
HO	H	Baser.in	-1092.527
MeO	H	MeOHqur.in	-1093.661
H	H	Mequir.in	-966.836
OH	OMe	MeOHQR.in	-1326.189
OH	F	FQuinor.in	-1248.204
OH	Cl	ClQuinr.in	-1210.849
OH	Br	BrQuinr.in	-1185.978
OH	OH	OHQuinr.in	-1218.557
OH	Me	Trimeqr.in	-1197.824
OH	NH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> QuinR.in	-1203.369
OH	NHMe	NMeQuiR.in	-1307.733
OH	NMe <sub>2</sub>	DiNMeQR.in	-1414.058
OH	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> Quir.in	-1421.319

Nombre archivo input.	SOMO(No.,E)(oc)	LUMO(No.,E)(oc)	LSOMO
Baser.in	23,-11.193,1	22,-7.715,0	24,-12.399(1)
MeOHqur.in	23,-11.213,1	22,-7.774,0	24,-12.368(1)
Mequir.in	22,-11.237,1	21,-7.928,0	23,-12.416(1)
MeOHQR.in	27,-11.061,1	26,-7.648,0	28,-12.239(1)
FQuinor.in	23,-11.102,1	22,-7.652,0	24,-12.298(1)
ClQuinr.in	23,-11.083,1	22,-7.654,0	24,-12.254(1)
BrQuinr.in	23,-11.065,1	24,-7.661,0	24,-12.147(1)
OHQuinr.in	24,-11.048,1	23,-7.643,0	25,-12.216(1)
Trimeqr.in	26,-11.098,1	25,-7.642,0	27,-12.183(1)
N <sub>2</sub> QuinR.in	25,-10.992,1	24,-7.793,0	26,-12.069(1)
NMeQuiR.in	28,-10.947,1	27,-7.739,0	29,-11.802(1)
DiNMeQR.in	31,-10.904,1	30,-7.619,0	32,-11.767(1)
NO <sub>2</sub> Quir.in	26,-11.218,1	25,-9.514,0	27,-12.295(1)

## Resultados y discusión

Tabla 10.

Energía total de la dimetil-p-quinona en forma de birradical con la geometría optimizada.



R1	R2	Nombre archivo input.	distancia	Energía (eV)
HO	H	Based.in	0.900	-1092.785
MeO	H	MeOHqud.in	0.900	-1094.003
H	H	Mequind.in	0.900	-967.218
OH	OMe	MeOHQd.in	1.365	-1326.332
OH	F	FQuinod.in	1.310	-1248.546
OH	Cl	ClQuind.in	1.680	-1210.628
OH	Br	BrQuind.in	1.820	-1185.683
OH	OH	OHQuind.in	1.320	-1218.504
OH	Me	Trimeqd.in	1.300	-1197.526
OH	NH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> Quind.in	1.320	-1203.343
OH	NHMe	NMeQuid.in	1.320	-1307.503
OH	NMe <sub>2</sub>	DiNMeQd.in	1.320	-1413.779
OH	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> Quid.in	1.320	-1421.250

Nombre archivo input. SOMO(No.,E,oc) LUMO(No.,E,oc) SSOMO(No.,E,oc)

Based.in	23,-11.193,1	22,-7.715,0	24,-12.399,1
MeOHqud.in	23,-11.213,1	22,-7.774,0	24,-12.368,1
Mequind.in	22,-11.287,1	21,-7.982,0	23,-12.378,1
MeOHQd.in	27,-11.078,1	26,-7.652,0	28,-12.258,1

## Resultados y discusión

FQuinod.in	23,-11.084,1	22,-7.646,O	24,-12.278,1
ClQuind.in	23,-11.058,1	22,-7.648,O	24,-12.223,1
BrQuind.in	23,-10.988,1	22,-7.647,O	24,-12.050,1
OHQuind.in	24,-11.039,1	23,-7.641,O	25,-12.206,1
Trimeqd.in	26,-11.085,1	25,-7.636,O	27,-12.158,1
N <sub>2</sub> Quind.in	25,-10.980,1	24,-7.797,O	26,-12.054,1
NMeQuid.in	28,-10.931,1	27,-7.744,O	26,-11.770,1
DiNMeQd.in	31,-10.886,1	30,-7.617,O	32,-11.733,1
NO <sub>2</sub> Quid.in	26,-11.218,1	25,-9.505,O	27,-12.289,1

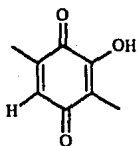
En las moléculas neutras no radicales se observa que los grupos NO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub> y OMe, llevan a las formas más estables, aunque sus orbitales frontera no tienen los valores más bajos de energía. La capacidad donadora de estos grupos a través del sistema  $\pi$  es baja. El aumento en la electronegatividad en estos grupos lleva a una disminución de la energía, lo que se observa en las series F, Cl, Br y NH<sub>2</sub>, NHMe, NHMe<sub>2</sub>. En todos los casos la diferencia energética HOMO-LUMO no fué mayor de 2 eV.

En las moléculas estudiadas como birradicales considerando constante la longitud de enlace del grupo R<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> se obtienen algunos productos de menor contenido energético R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> =H; R<sub>1</sub> = MeO, R<sub>2</sub> =Br; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH, siendo las otras diferencias muy pequeñas. Sin embargo la diferencia energética somo-lumo es considerable, del orden de 3.5 a 4 eV; lo que implica que la ocupación del lumo es desestabilizante, por lo que la ruta de reacción cambia. Cuando se introduce una corrección debida al acortamiento R<sub>2</sub>-C, se obtiene una ligera disminución de la energía total del sistema. Los orbitales somo y lumo muestran también un mayor contenido energético respecto a la molécula que no es un radical, sin embargo, esta diferencia no es de suma importancia.

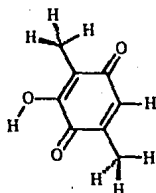
Los orbitales frontera de las moléculas no radicales muestran un patrón similar, aunque la fase del lumo no es la apropiada para la cicloadición en ningún caso, para el grupo R<sub>2</sub> = OH, la contribución de los orbitales C<sub>3</sub> y C<sub>7</sub> al orbital en cuestión es muy pobre.



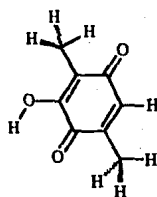
## Resultados y discusión



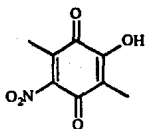
HOMO 24, -12.399  
LUMO 23, -11.193



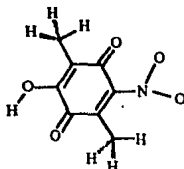
HOMO



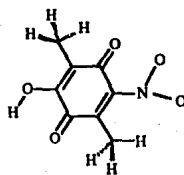
LUMO



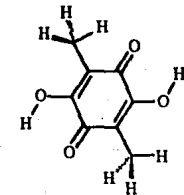
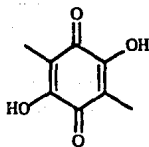
HOMO 27, -12.295  
LUMO 26, -11.218



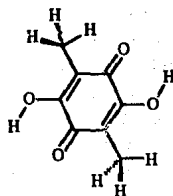
HOMO



LUMO



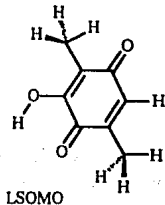
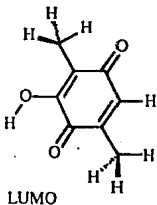
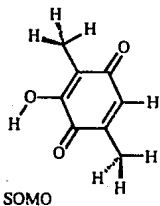
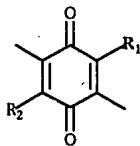
HOMO



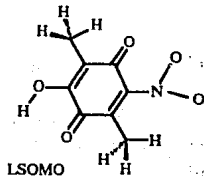
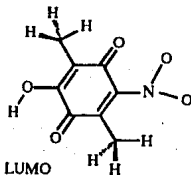
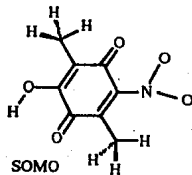
LUMO

## Resultados y discusión

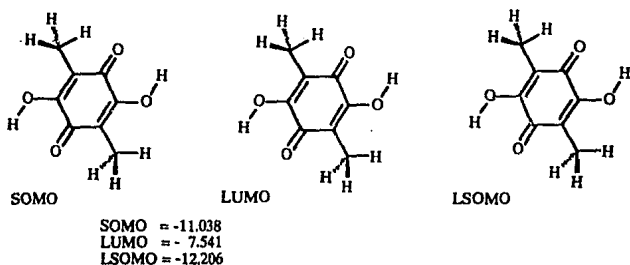
En las especies radicales tampoco se observan fases apropiadas, aunque los coeficientes de participación al orbital lumo disminuye notablemente con el poder atractor.



SOMO = -11.183  
LUMO = -7.715  
LSOMO = -12.368



SOMO = -11.218  
LUMO = -9.505  
LSOMO = -12.289



Se puede concluir de todo esto que las especies que forman preferentemente especies birradicales, como las sustituidas por  $C_2Br$ ,  $C_2OH$ , etc., muestran lumos de alta energía y por lo tanto no reaccionan en forma concertada, mientras que las especies no radicales lo hacen de esa manera.

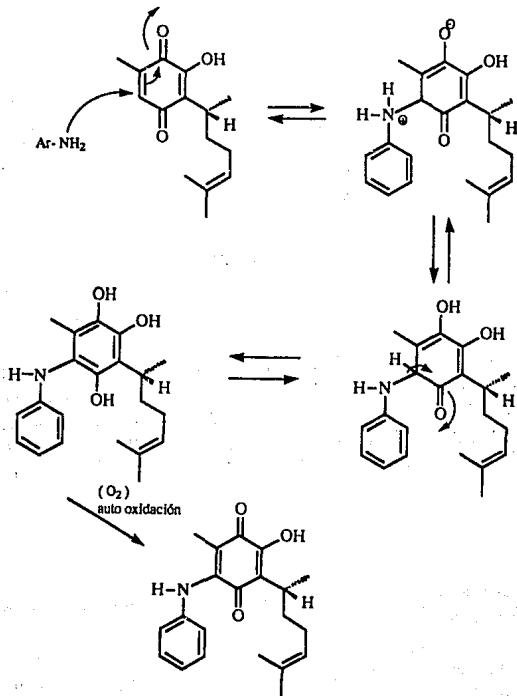
### C. Síntesis de los aductos de anilinas sustituidas y perezona.

Con el fin de evaluar los efectos electrónicos que participan en este proceso y que inducen una alta especificidad en la reactividad de la perezona, se emprendió la preparación de los aductos de anilinas sustituidas.

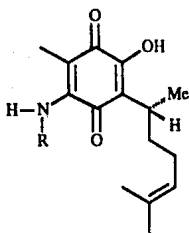
La técnica de preparación consistió en la adición de un equivalente de la anilina a uno de perezona empleando THF, y calentando a reflujo.

## Resultados y discusión

La formación del producto se puede explicar en base al siguiente mecanismo:



Los aductos preparados son:



14: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-COMe

15: R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

16: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Br

17: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NO<sub>2</sub>

18: R=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-o-NO<sub>2</sub>p-OMe

19: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CO<sub>2</sub>Me

20: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

21: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NHCOMe

22: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me

23: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.p-OMe

24: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-NO<sub>2</sub>

25: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-OMe

26: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-Me

27: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-Cl

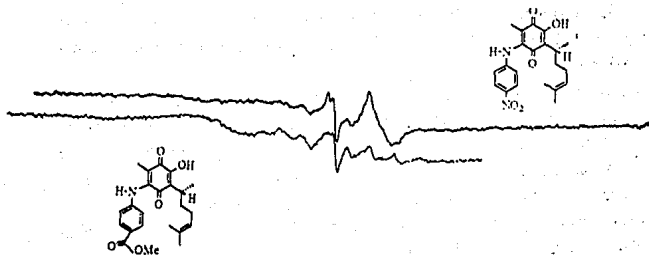
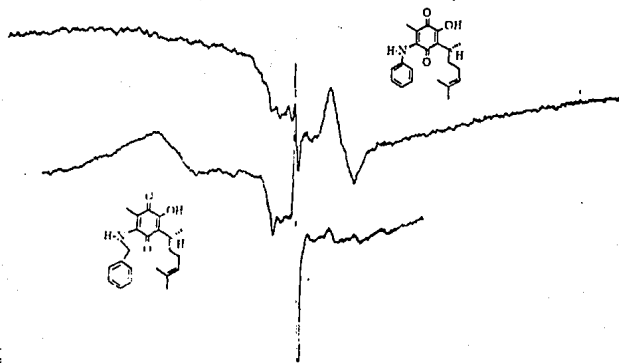
28: R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl

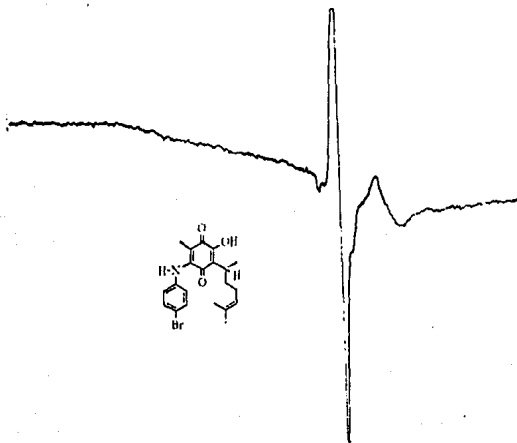
#### D. Experimentos de resonancia paramagnética electrónica (o resonancia de espin electrónico)

Este método permite detectar la transición de un electrón entre niveles energéticos asociados con las orientaciones posibles del espin en un campo magnético intenso, por eso solo especies con electrones desapareados generan espectros de este tipo.

## Resultados y discusión

En un experimento preliminar se obtuvieron los siguientes espectros:



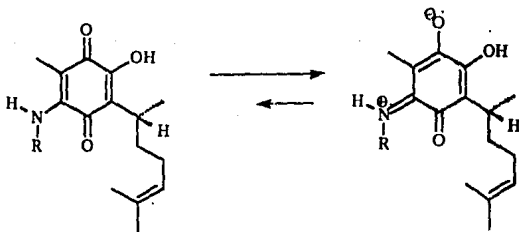


Debido a la ausencia de parámetros en ellos solo se puede obtener información algo limitada al respecto, todos ellos fueron obtenidos en condiciones de similar intensidad.

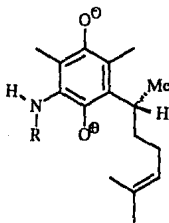
En los espectros se observa primero una señal aguda, que se atribuye a un radical no acoplado, y dos señales anchas debido al acoplamiento hiperfino, lo que es indicio de un radical acoplado con varios hidrógenos. El primer acoplamiento se puede deber al que presenta con un hidrógeno geminal, mientras que el resto de los acoplamientos podrían deberse a hidrógenos más distantes.

Esta información es consistente con el birradical estabilizado por el efecto captó-dativo, ya que el radical singulete corresponde al radical sobre el oxígeno, mientras que el radical acoplado corresponde al radical sobre el nitrógeno:

## Resultados y discusión



Esto permite descartar el birradical formado por la participación de otro grupo carbonilo.



También puede observarse que la intensidad de las señales es función de la capacidad donadora (o electroattractora) de los sustituyentes, y que por la naturaleza de los sustituyentes estos son muy sensibles a efectos electrónicos. (El sustituyente está ubicado a 5 enlaces del nitrógeno).

Así, la señal más intensa corresponde al grupo bencilamina, mientras que el grupo *p*-NO<sub>2</sub>-anilina prácticamente no muestra señal. El resto de las señales se ubican entre estos dos extremos.

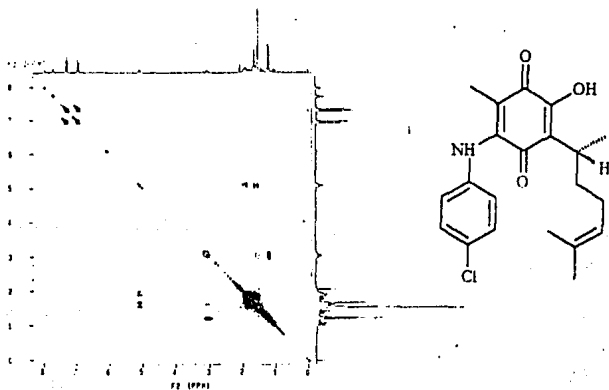
Con esto queda demostrado en una primera etapa que los aductos de la perezona con anilinas genera biradicales persistentes, sensibles a efectos electrónicos (que condicionan su reactividad).



### E. Estudio de resonancia magnética nuclear de los aductos de anilinas sustituidas y la perezona.

La estructura de estos productos nuevos fueron establecidos fundamentalmente mediante esta poderosa técnica analítica.

Los espectros de RMN prónica se asignaron mediante la técnica de espectroscopía de correlación (cosy) homonuclear<sup>21,22</sup> de esta forma se atribuyeron en forma inequívoca todas las señales de estos espectros.

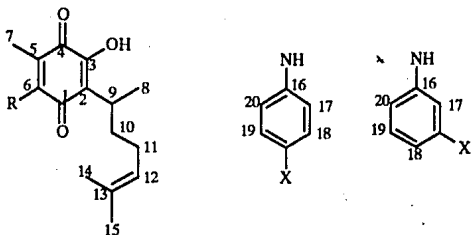


Las asignaciones de presentan en la tabla 11.

## Resultados y discusión

Tabla 11.

## Resonancia Magnética Nuclear de protones.



	14	15	16	17	18	19	20	21	23
H									
7	1.50	2.80	1.59	1.65	1.57	1.60	1.50	1.50	1.55
8	1.20	1.18	1.21	1.21	1.50	1.24	1.20	1.20	1.20
9	3.05	3.00	3.05	3.05	3.05	3.07	3.05	3.05	3.05
10	1.90	1.90	1.95	1.90	1.55	1.90	1.90	1.90	1.90
11	1.80	1.80	1.87	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	1.60	1.60	1.60	1.60		1.60	1.60		1.60
12	5.10	5.10	5.09	5.09	5.03	5.10	5.10	5.09	5.05
14	1.65	1.65	1.67	1.65	1.65	1.65	1.69	1.65	1.65
15	1.55	1.50	1.55	1.54	1.55	1.57	1.55	1.50	1.57
OH	7.80	6.60	7.73	7.70	7.80	8.50	4.75	7.22	7.30
NH	7.40				8.95	7.75		7.80	
17	7.50	7.25	6.90	6.95		6.95	7.00	6.95	7.00
18	6.90	7.40	7.45	8.18	7.55	8.04	7.35	7.98	7.98
19	6.90	7.40	7.45	8.18	7.15	8.04	7.35	7.98	7.95
20	7.50	7.25	6.90	6.95	6.75	6.95	7.00	6.99	6.90
X	NH	CH <sub>2</sub> N			OMe	CO <sub>2</sub> Me	Hp	MeCO	OMe
	8.05	4.37			3.85	3.90	7.20	2.60	2.60
	MeCO	Hp			MeCO				
	2.10	7.20			2.10				

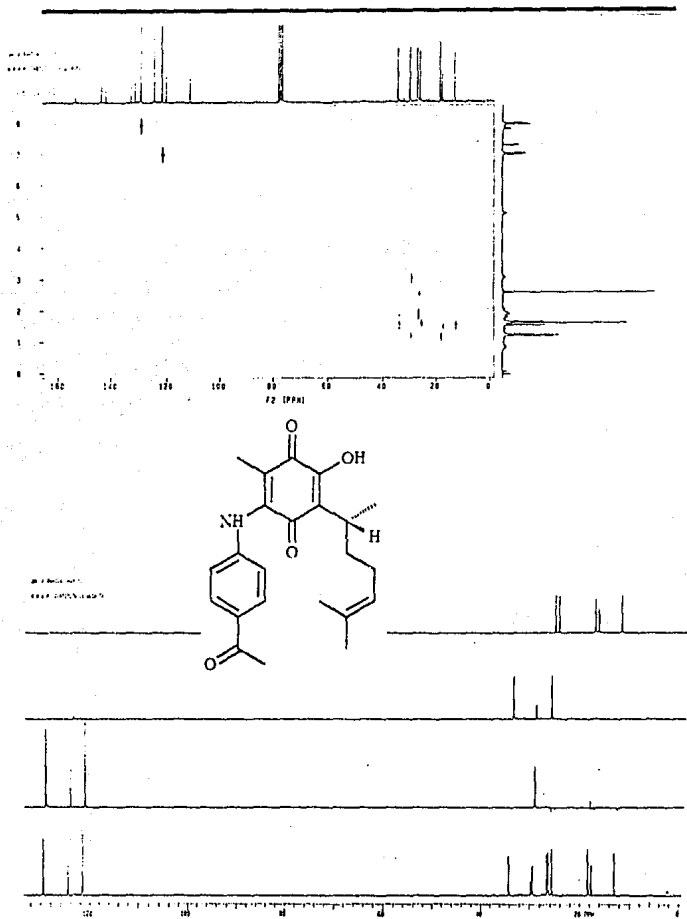
## Resultados y discusión

H	22	23	24	25	26	27	28
7	1.51	1.55	1.56	1.57	1.55	1.55	1.53
8	1.23	1.20	1.24	1.23	1.23	1.22	1.22
9	3.06	3.05	3.07	3.07	3.06	3.07	3.05
10	1.91	1.90	1.90	1.90	1.91	1.90	1.91
11	1.8	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	1.6	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
12	5.10	5.05	5.09	5.10	5.10	5.10	5.09
14	1.66	1.65	1.66	1.66	1.66	1.67	1.66
15	1.58	1.57	1.60	1.59	1.55	1.55	1.58
OH	7.7	7.30	7.67	7.77	7.30	7.77	7.77
NH	8.1		8.00	8.00			
17	6.95	7.00	7.76	6.55	6.79	6.99	6.95
18	7.26	7.98	7.30	6.62	6.67	6.89	7.33
19	7.26	7.95	7.52	7.24	7.31	7.27	7.33
20	6.95	6.90	8.10	6.73	7.00	7.15	6.95
X	Me	OMe		Me	Me		
	2.6	2.60		3.80	2.19		

En el espectro de RMP no se encontró una correlación apropiada pues los protones más próximos al grupo de perturbación son los del metilo en C7 y la sensibilidad de los protones en general es baja frente a efectos electrónicos.

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se asignaron en base a la técnica de Hetcor (correlación hetero-nuclear) y a los espectros de DEPT (Distortionless enhancement by polarization transfer)<sup>23</sup> y se confirmaron las asignaciones por comparación con trabajos publicados.<sup>24</sup>

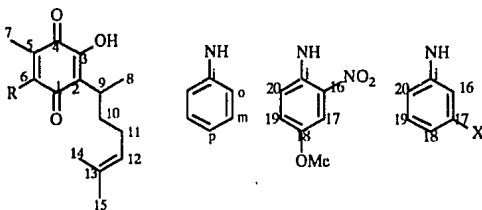
## Resultados y discusión



El núcleo de  $^{13}\text{C}$  es muy sensible a los efectos electrónicos, en la tabla 12 donde se describen los desplazamientos químicos asignados inequívocamente, se tiene una demostración de ello.

Tabla 12.

## Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.



C	14	15	16	17	18	19	20	21
1	183.6	180.2	183.5	183.3	183.0	182.3	181.7	181.5
2	133.0	137.7	131.9	131.1	131.4	131.5	131.7	135.4
3	153.1	154.1	153.4	153.4	155.1	153.1	153.5	153.5
4	182.4	182.9	181.9	181.9	182.4	183.6	181.7	183.5
5	119.9	117.9	119.3	119.3	118.3	119.7	118.9	118.8
6	143.3	146.1	142.9	142.1	141.4	143.2	142.9	143.0
7	13.1	9.8	12.4	12.4	10.9	12.9	12.1	11.9
8	29.5	29.7	29.4	29.4	29.7	29.4	29.7	29.7
9	18.3	18.3	18.3	18.4	18.3	18.3	18.4	18.3
10	34.2	34.1	34.1	34.2	34.1	34.1	34.2	34.1
11	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7
12	124.5	124.4	124.5	124.9	124.7	124.4	124.5	124.4
13	131.5	131.2	131.4	130.8	130.8	130.5	131.3	131.3

## Resultados y discusión

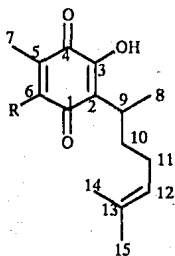
	14	15	16	17	18	19	20	21
C	14	15	16	17	18	19	20	21
14	17.7	17.6	17.7	17.6	17.7	17.7	17.7	17.7
15	26.7	26.8	26.6	26.6	26.7	26.7	26.8	26.7
Me								
OMe					56.0	52.2		
Ci	141.7	150.2	137.9	167.7	132.4	125.7	138.7	134.7
Co	121.5	127.9	118.1	120.7	C <sub>16</sub> 128.7	121.6	106.8	120.0
Cm	129.5	128.9	124.9	125.5	C <sub>17</sub> 108.9	130.5	128.8	124.5
Cp		126.9	107.7	135.7	C <sub>18</sub> 152.7	141.7	125.4	
C=O					C <sub>19</sub> 128.4	166.3		168.3
MeCO					C <sub>20</sub> 120.4			24.5
-CH <sub>2</sub> -		48.7						

	22	23	24	25	26	27	28
C	22	23	24	25	26	27	28
1	183.4	181.2	183.3	183.6	182.3	182.9	183.5
2	131.1	131.5	133.1	131.4	131.4	131.7	131.4
3	153.4	153.8	153.0	153.4	153.6	153.3	153.3
4	181.9	183.5	182.3	181.7	181.4	181.8	181.9
5	119.3	118.4	119.0	118.9	118.6	119.2	119.2
6	142.1	148.4	141.6	142.8	143.2	142.3	142.6
7	12.4	11.4	12.9	12.1	12.0	12.3	12.3
8	29.4	29.4	29.5	29.4	29.4	29.4	29.4
9	18.4	18.4	18.3	18.4	18.4	18.3	18.3
10	34.1	34.2	34.1	34.1	34.2	34.1	34.1
11	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7
12	124.5	124.5	124.4	124.5	124.5	124.5	124.5
13	129.3	131.3	131.4	129.5	129.4	131.5	131.4
14	17.6	17.7	17.7	17.6	17.7	17.7	17.7
15	26.7	26.7	26.7	26.6	26.7	26.7	26.7
Me	20.9					21.0	
OMe		55.5					

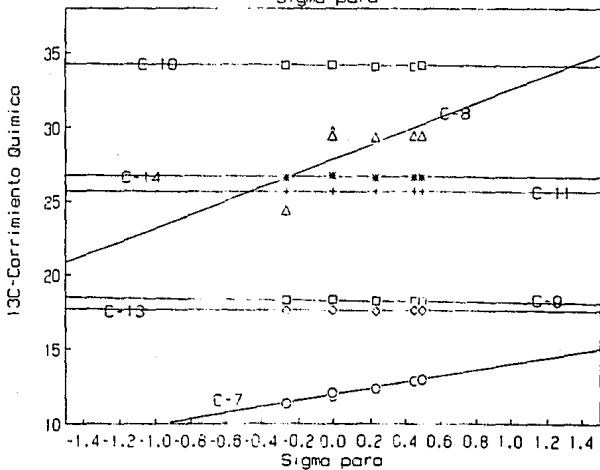
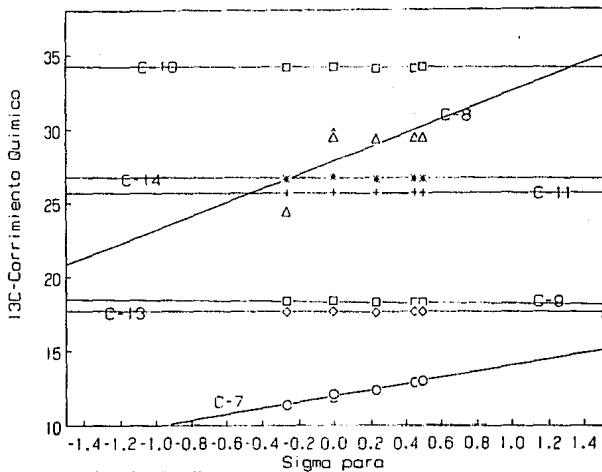
## Resultados y discusión

C	22	23	24	25	26	27	28
Cl	146.8	143.6	148.5	139.9	148.4		137.5
Co	118.3	125.9	C <sub>16</sub> 110.4	107.1	C <sub>16</sub> 105.8	C <sub>16</sub> 107.5	124.7
Cm	129.4	113.9	C <sub>17</sub> 140.4	159.9	C <sub>17</sub> 131.4	C <sub>17</sub> 137.5	130.6
Cp	128.4	157.6	C <sub>18</sub> 116.7	109.6	C <sub>18</sub> 116.4	C <sub>18</sub> 124.7	124.4
C=O		166.3	C <sub>19</sub> 128.3	124.4	C <sub>19</sub> 136.1	C <sub>19</sub> 128.9	
MeCO			C <sub>20</sub> 120.1	110.9	C <sub>20</sub> 118.7	C <sub>20</sub> 113.7	
				OMe			
				55.4			

Estos efectos correlacionan apropiadamente con el valor  $\sigma_p$  de Hammett <sup>19</sup> y los valores de esta variable se tomaron del trabajo de C. Hansch y A. Leo.<sup>25</sup>



## EFECTO EN EL DESPLAZAMIENTO DE CARBONO-13





## Resultados y discusión

Se puede observar que la cadena lateral alquilica no sufre una modificación importante en el desplazamiento químico por el efecto del sustituyente, mientras que el anillo quinoide y el metilo unido a el ven afectado su desplazamiento químico en forma importante. Esto es consistente con el hecho de que las perturbaciones electrónicas se transmiten con eficiencia mediante el sistema  $\pi$ , mientras que mediante el sistema  $\sigma$  la transmisión es ineficiente.

Se sabe que la pendiente de las curvas de correlación manifiesta la sensibilidad del sistema al sustituyente. En la Tabla 13 se muestra este parámetro.

**Tabla 13.**

**Valores de la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) para la relación  $\sigma$  vs. desplazamiento químico.**

C	m	r
1	0.16	0.84
2	-0.18	-0.03
2	1.11	0.57*
3	-0.90	-0.99
4	1.53	0.99
5	1.92	0.99
6	-4.76	-0.65
6	0.63	0.89**
7	2.05	0.99
8	-0.12	-0.26
9	-0.13	-0.74
10	-0.05	-0.27
11	-0.01	-0.62
12	-0.07	-0.48
13	-0.44	-0.38
14	-0.03	-0.48
15	-0.04	-0.0026

\* Valor obtenido eliminando el punto correspondiente al NHCMe.

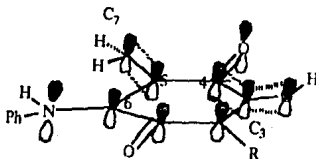
\*\* Valor obtenido eliminando el punto correspondiente al grupo OMe.

## Resultados y discusión

Los carbonos C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> y C<sub>3</sub> son los más sensibles a estos efectos a pesar de ubicarse hasta a nueve enlaces del grupo perturbador. Los tres primeros son carbonos involucrados directamente en el efecto capto-dativo, por lo que el resultado es esperado, pero es un tanto cuanto extraña la participación del metilo (C<sub>7</sub>), y del carbono C<sub>3</sub>.

La estabilización adicional del radical meroestabilizado mediante hiperconjugación con el grupo metilo y con el carbono 3, rico en densidad electrónica (grupos con los que es de esperar el radical capto-dativo interactue) son un explicación satisfactoria para el fenómeno.

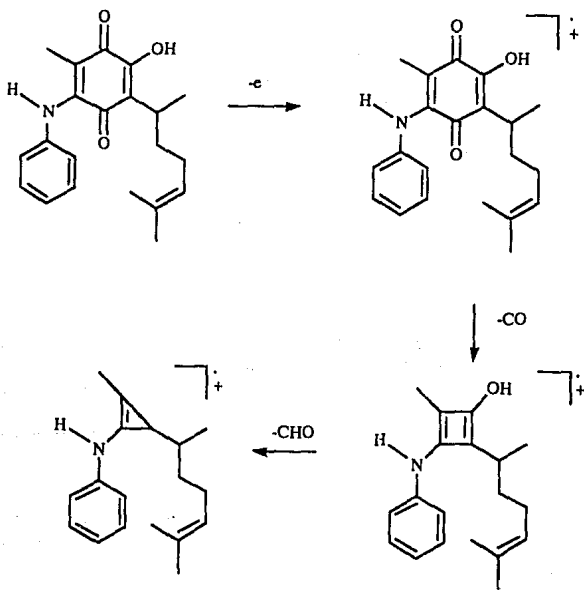
La sensibilidad del carbono C<sub>1</sub> es baja tal vez por que el radical se ubica fundamentalmente sobre el átomo base del nitrógeno.



En algún momento se especuló acerca de si la olefina en C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> podría tener alguna interacción con el anillo quinoide, sin embargo estos dos carbonos son insensibles al sustituyente y puede pensarse en una interacción muy débil o eliminarse esta hipótesis

### F. Espectrometría de masas de los aductos anilino-perezona.

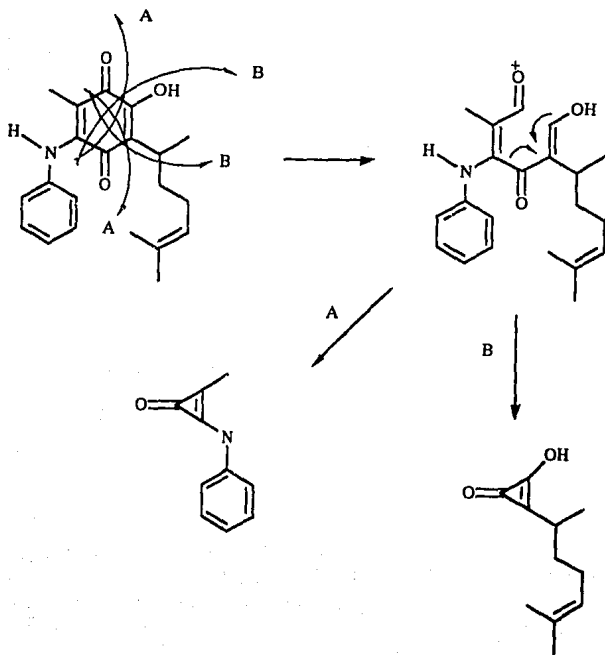
El patrón de fragmentación que siguen las quinonas lleva a la pérdida de dos moléculas de CO en forma secuencial; y a la pérdida de la unidad CHO:

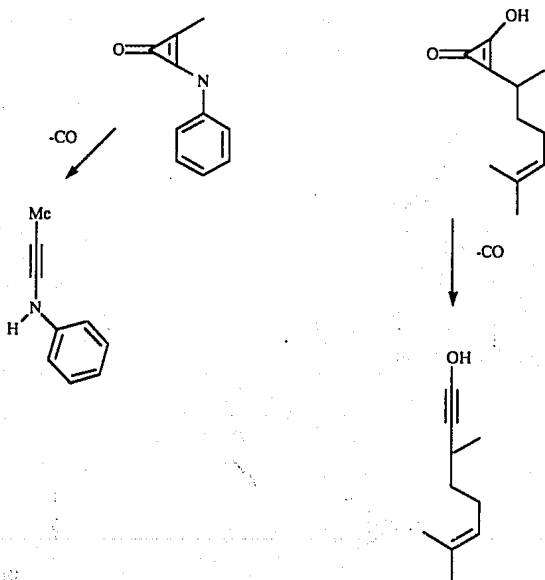


## Resultados y discusión

Así se generan fragmentos poco abundantes en  $M^+ - 28$ ,  $M^+ - 56$ ,  $M^+ - 57$ , y  $M^+ - 85$ .

Otra fragmentación usual en anillos quinoides es la ruptura del sistema en los enlaces que unen a los carbonilos con el resto de la molécula.

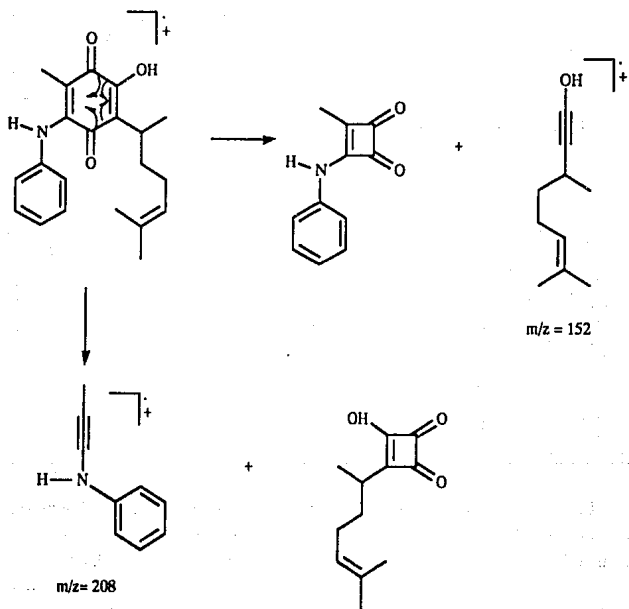




Así se genera el fragmento de  $m/z=180$  que tiene una abundancia baja y el fragmento de  $m/z=208$  no está significativamente poblado.

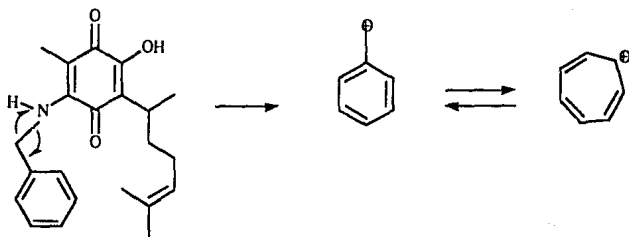
La siguiente ruta de fragmentación lleva a la obtención de dos residuos acetilénicos:

## Resultados y discusión



Estos fragmentos pudieran originarse también por la pérdida de dos moléculas de CO. En ambos casos los fragmentos son abundantes.

En ninguno de los casos es detectable el fragmento generado por la ruptura del enlace Ar-N/quinona, lo que implica un enlace estable y por lo tanto, un argumento en favor de los radicales captodativos, (el enlace tendría un notable carácter  $\pi$ ), así como tampoco lo es la ruptura del enlace Ar/N-quinona, excepto para el derivado de la bencilamina, en el que el pico base proviene de esta ruptura al generarse el ion tropilo.

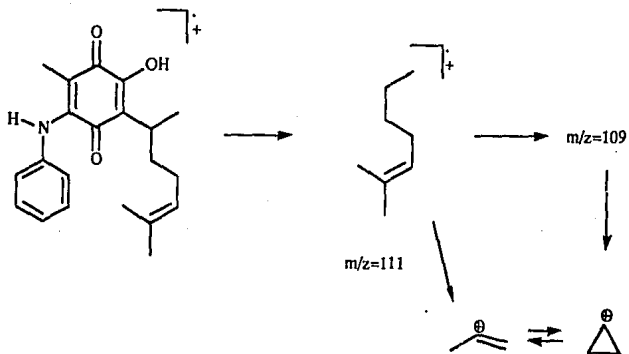


En todos los casos es detectable el ion molecular y en dos casos el pico base no es el de  $m/z=41$ , para la bencilaminoperezona y para el derivado de la 4-acetamido-anilina, en el que el ion molecular coincide con el pico base.

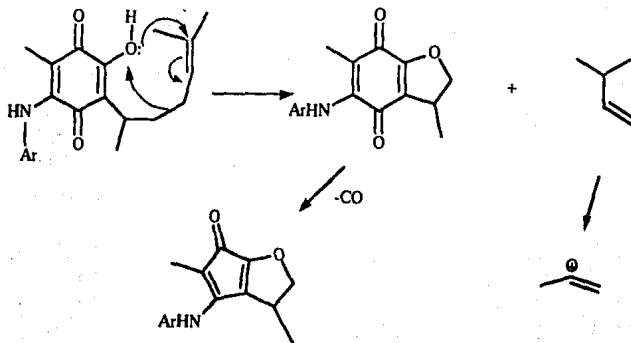
Este hecho es de singular importancia pues parece que el radical formado inicialmente por el impacto electrónico se encuentra particularmente estabilizado y por lo tanto es persistente. Aún en espectros obtenidos a un potencial de 12eV, en todos los casos el ion molecular es el más abundante.

La fragmentación más importante proviene de la ruptura de la cadena lateral, la cual genera el fragmento de  $m/z=111$ , y este a la vez genera los fragmentos de  $m/z=109$  y  $m/z=41$ , (pico base de la mayoría de los sistemas estudiados), por pérdida sucesiva de unidades de metileno.

## Resultados y discusión



Este fragmento podría generarse por otra ruta alterna, pero no se tienen evidencias directas de esto; y sería arriesgado afirmar su participación.





## Resultados y discusión

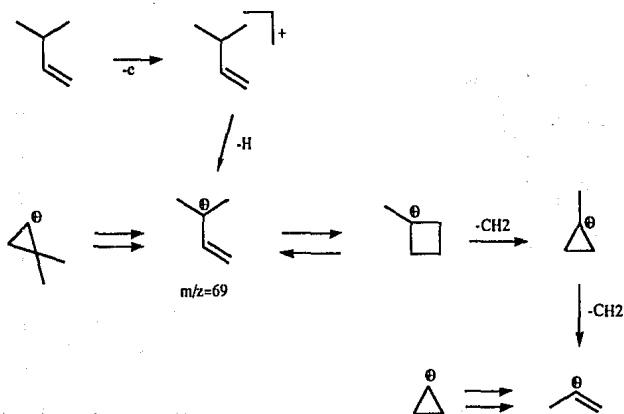

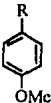

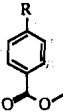
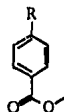
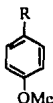


Tabla 14.

Fragmentos más abundantes de espectrometría de masas.



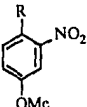
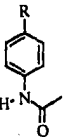
				
$M^+$	339(100)	369(18.9)	353(3.06)	397(63.75)
$M^+ + 1$	340(23.75)	370(-)	354(1.09)	398(15.25)
$M^+ + 2$	341(5)	371(0.8)	355(0.156)	399(2.75)
$M^+ - 2$	337(-)	367(-)	351(1.56)	395(-)

## Resultados y discusión



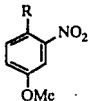
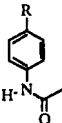


M <sup>+</sup> -15	324(7.0)	354(0.8)	338(1.25)	382(2.5)
M <sup>+</sup> -28	311(4.25)	341(0.8)	325(-)	369(1.5)
M <sup>+</sup> -43	296(15)	326(0.8)	310(0.125)	354(8.0)
M <sup>+</sup> -56	283(23.75)	313(0.8)	279(0.125)	341(5.0)
M <sup>+</sup> -57	282(20)	312(5.0)	296(0.125)	340(13.5)
M <sup>+</sup> -71	268(13.75)	298(5.0)	282(0.5)	326(6.25)
M <sup>+</sup> -82	257(3)	287(11.0)	271(0.34)	315(72.2)
M <sup>+</sup> -97	242(11.25)	271(5.0)	256(0.125)	300(7.5)
M <sup>+</sup> -208	131(5.5)	261(6.75)	145(2.5)	189(2.5)
M <sup>+</sup> -247	92(6.0)	122(11.0)	106(0.5)	150(2.5)
M <sup>+</sup> -69	270(5.0)	300(0.8)	284(-)	328(-)
M <sup>+</sup> -114	225(4.0)	255(2.0)	239(1.5)	283(2.5)
M <sup>+</sup> -130	209(3.0)	239(0.8)	223(-)	267(0.25)
M <sup>+</sup> -152	187(3.0)	217(0.8)	201(1.25)	245(-)
M <sup>+</sup> -180	159(3.3)	189(0.8)	173(0.5)	217(0.5)
M <sup>+</sup> -139	200(3.0)	230(0.8)	214(2.5)	258(2.5)
m/z=109	(14.25)	(10.0)	(2.19)	(52.75)
m/z=95	(5.0)	(4.0)	(2.18)	(7.5)
m/z=91	(7.5)	(7.0)	(100.0)	(13.7)
m/z=180	(12.5)	(3.0)	(13.75)	(12.5)
m/z=41	(34.6)	(100.0)	(40.62)	(32.5)
m/z=39	(13.8)	(27.0)	(13.75)	(15.0)
m/z=152	(6.8)	(4.0)	(2.5)	(2.5)
m/z=55	(22.0)	(44.0)	(13.75)	(60.0)
m/z=69	(31.0)	(31.0)	(6.87)	(37.62)
m/z=83	(7.0)	(8.0)	(2.5)	(7.5)
m/z=111	(4.0)	(0.8)	(0.5)	(2.5)

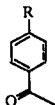
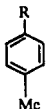
## Resultados y discusión

				
M <sup>+</sup>	384(32.5)	417(15.6) 419(15.6)	414(31.125)	396(100)
M <sup>+1</sup>	385(10.0)	418(2.17) 420(2.17)	415(1.16)	397(18.1)
M <sup>+2</sup>	386(0.25)	419(-) 421(1.250)	416(0.3)	398(4.5) 399(1.25)
M <sup>+2</sup>	382(-)	415(-)	412(-)	394(-)
M <sup>+15</sup>	369(2.75)	402(0.75) 404(0.75)	399(-)	381(-)
M <sup>+28</sup>	356(2.25)	389(0.62) 391(0.62)	386(-)	368(1.5)
M <sup>+43</sup>	341(6.25)	374(2.0) 376(2.0)	371(-)	353(8.0)
M <sup>+56</sup>	328(3.0)	361(0.25) 363(0.25)	358(-)	340(4.0)
M <sup>+57</sup>	327(9.5)	360(1.0) 362(2.5)	357(-)	339(8.0)
M <sup>+71</sup>	313(5.0)	346(1.25) 348(3.0)	343(-)	325(6.0)
M <sup>+82</sup>	302(47.25)	335(7.5) 337(8.75)	332(0.31)	314(27.5)
M <sup>+97</sup>	287(2.5)	320(1.0) 322(0.7)	317(0.75)	299(2.5)
M <sup>+208</sup>	176(2.5)	209(2.5) 211(2.5)	206(2.5)	188(2.5)

## Resultados y discusión

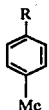
				
M <sup>+</sup> -247	137(1.75)	170(3.75) 172(1.25)	167(1.50)	149(2.5)
M <sup>+</sup> -69	315(1.25)	348(1.25) 350(0.5)	345(-)	327(1.25)
M <sup>+</sup> -114	270(-)	303(1.25) 305(1.25)	300(-)	282(1.25)
M <sup>+</sup> -130	254(0.5)	287(-) 289(-)	284(0.25)	266(-)
M <sup>+</sup> -152	232(-)	265(1.25) 267(1.25)	262(1.25)	244(2.5)
M <sup>+</sup> -180	204(1.25)	237(1.25) 239(1.25)	234(-)	216(0.5)
M <sup>+</sup> -208	176(2.75)	209(1.25) 211(1.25)	206(1.25)	188(1.25)
M <sup>+</sup> -139	245(2.5)	278(2.5)	275(-)	257(2.5)
m/z=109	(22.5)	(20.0)	(12.5)	(30.0)
m/z=95	(11.0)	(0.5)	(7.5)	(7.5)
m/z=91	(7.5)	(7.5)	(8.0)	(12.5)
m/z=180	(65.0)	(6.25)	(0.93)	(13.75)
m/z=41	(100.0)	(100.0)	(100.0)	(32.5)
m/z=39	(20.0)	(25.0)	(21.25)	(5.0)
m/z=152	(2.5)	(7.5)	(4.12)	(5.0)
m/z=55	(55.0)	(38.75)	(41.25)	(20.0)
m/z=69	(47.5)	(22.5)	(27.5)	(26.25)
m/z=83	(10.0)	(6.25)	(18.75)	(6.25)
m/z=111	(6.25)	(1.25)	(2.5)	(2.5)

## Resultados y discusión



M <sup>+</sup>	353(37.5)	353(90)	381(0.3)	384(30.0)
M <sup>+</sup> +1	354(10.0)	354(30.0)	382(-)	385(7.4)
M <sup>+</sup> +2	355(1.4)	355(3.9)	383(-)	386(1.2)
M <sup>+</sup> -2	351(1.0)	351(1.1)	379(-)	382(-)
M <sup>+</sup> -15	338(1.0)	338(5.0)	366(-)	369(1.1)
M <sup>+</sup> -28	325(1.0)	325(2.5)	353(-)	356(1.1)
M <sup>+</sup> -43	310(3.0)	310(15.0)	338(-)	341(3.7)
M <sup>+</sup> -56	297(2.5)	297(8.75)	325(-)	328(2.0)
M <sup>+</sup> -57	296(5.0)	296(47.0)	324(-)	327(7.0)
M <sup>+</sup> -71	282(4.75)	282(15.0)	310(0.5)	313(4.25)
M <sup>+</sup> -82	271(26.25)	271(100.0)	299(0.5)	302(9.0)
M <sup>+</sup> -97	256(3.25)	256(5.0)	284(0.5)	287(1.1)
M <sup>+</sup> -208	145(2.5)	145(4.5)	173(0.5)	176(1.1)
M <sup>+</sup> -247	106(6.25)	106(33.75)	134(-)	137(1.1)
M <sup>+</sup> -69	284(-)	284 (-)	312(-)	315(1.1)
M <sup>+</sup> -114	239(1.1)	239(2.5)	267(0.5)	270(-)
M <sup>+</sup> -130	223(1.1)	223(1.8)	251(-)	254(3.0)
M <sup>+</sup> -152	201(1.1)	210(2.5)	229(0.5)	232(-)
M <sup>+</sup> -180	245(10.0)	245(22.75)	261(0.5)	209(1.1)
M <sup>+</sup> -139	214(2.5)	214(5.75)	243(-)	245(-)
m/z=109	(1.1)	(20.25)	(8.0)	(18.0)
m/z=95	(4.5)	(10.0)	(5.0)	(3.8)
m/z=91	(30.5)	(42.5)	(10.0)	(5.5)
m/z=180	(5.25)	(10.0)	(1.0)	(2.5)
m/z=41	(100)	(42.5)	(38.0)	(100.0)
m/z=39	(25.0)	(10.0)	(31.5)	(21.3)

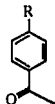
## Resultados y discusión



m/z=152	(4.75)
m/z=55	(37.5)
m/z=69	(33.0)
m/z=83	(8.25)
m/z=111	(1.1)



(12.5)
(22.5)
(30.5)
(12.5)
(3.0)



(0.5)
(18.0)
(12.0)
(7.0)
(0.5)



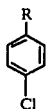
(2.0)
(27.5)
(22.5)
(6.75)
(1.1)



M+	369(60.0)
M <sup>+</sup> +1	370(16.3)
M <sup>+</sup> +2	371(15.5)
M <sup>+</sup> -2	367(1.1)
M <sup>+</sup> -15	354(4.3)
M <sup>+</sup> -28	341(2.0)
M <sup>+</sup> -56	326(8.8)
M <sup>+</sup> -57	313(4.3)
M <sup>+</sup> -71	312(1.1)
M <sup>+</sup> -82	287(57.5)
M <sup>+</sup> -97	272(8.0)
M <sup>+</sup> -208	261(11.8)
M <sup>+</sup> -247	122(2.5)

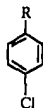


373(84.0)
374(21.5)
375(29.7)
371(-)
358(5.0)
345(3.8)
330(10.0)
317(7.5)
316(20.0)
291(100.0)
276(7.5)
165(5.5)
126(5.0)



373(70.0)
374(17.3)
375(24.2)
371(-)
358(5.0)
345(-)
330(12.8)
317(7.5)
316(20.0)
291(100.0)
267(11.3)
165(7.3)
126(5.0)

## Resultados y discusión



M <sup>+</sup> -69	300(2.5)	304(6.0)	304(7.25)
M <sup>+</sup> -114	255(1.5)	259(1.1)	259(1.0)
M <sup>+</sup> -130	239(2.0)	243(1.1)	243(1.1)
M <sup>+</sup> -152	217(2.5)	221(2.0)	221(2.0)
M <sup>+</sup> -180	189(3.0)	193(2.75)	193(2.75)
M <sup>+</sup> -139	230(3.0)	234(3.75)	234(7.0)
m/z=109	(21.8)	(40.0)	(65.0)
m/z=95	(9.5)	(9.7)	(2.3)
m/z=91	(11.8)	(8.8)	(20.0)
m/z=180	(10.0)	(20.0)	(25.0)
m/z=41	(100.0)	(46.8)	(100.0)
m/z=39	(8.0)	(10.0)	(31.2)
m/z=152	(11.3)	(13.0)	(22.5)
m/z=55	(45.5)	(28.7)	(75.0)
m/z=69	(36.8)	(27.5)	(82.5)
m/z=83	(7.0)	(9.2)	(32.5)
m/z=111	(2.5)	(18.7)	(38.5)

## CONCLUSIONES

1.- Se encontró que los aductos de anilinas sustituidas y la perezona forman birradicales libres, estables a temperatura ambiente tanto en solución como el estado sólido, empleando la técnica de resonancia paramagnética electrónica.

2.- Mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se encontró evidencias que apoyan la existencia del birradical meroestabilizado al demostrar el efecto de los sustituyentes en el desplazamiento químico de los carbonos quinónicos, situados hasta a 9 enlaces del centro de perturbación.

3.- Por espectrometría de masas se encontró que el enlace N-Quinona es particularmente estable a la fragmentación, lo que apoya el carácter de doble enlace impartido por el efecto capto-dativo.

4.- Se prepararon nuevos productos de adición de anilinas a la perezona.



## PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de infrarrojo (IR), ultravioleta (UV) y visible fueron obtenidos por el Q. Rocío Patiño, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 208, y otro aparato Perkin Elmer 681. Para el IR se utilizaron, además, celdas de cloruro de sodio, obteniéndose la disolución previa de las muestras en cloroformo. Cuando los productos ameritaron el empleo de otra técnica, oportunamente quedara indicado.

Los espectros de  $^1\text{HMRN}$  fueron obtenidos por el Q. Ruben Gaviño y el M. en C. Atilano Gutierrez, empleando un aparato Varian FT-80A de 80 MHz; empleando tetrametilsilano como referencia interna y deuterocloroformo como disolvente. Las excepciones están indicadas. Los espectros de  $^1\text{HMRN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$  de 300 MHz fueron obtenidos por el M. en C. José Federico del Río, en un aparato Varian VXR-300S.

Para los espectros de masas, se utilizó un espectrofotómetro Hewlett-Packard 5985-B por impacto electrónico con introducción directa de la muestra, y fueron obtenidos por el Q. Luis Velazco.

Las cromatografías en columna se efectuaron utilizando sílica gel 60 Merck con un tamaño de partícula de 0.063 a 0.200 mm de diámetro, aproximadamente (70-230 mesh ATSM).

La pureza de los productos y el seguimiento de las reacciones se realizó empleando placas de 10 por 5 cm de gel de sílice 60 Merck F-25.

Los puntos de fusión se determinaron empleando un aparato Fisher-Jones.

## Parte Experimental

---

### Síntesis de los aductos anilino-perezona.

#### A. Método General.

En un matraz seco se adicionan 50 ml de THF y 1 g de perezona (0.0040 mol) y se adiciona 1.1 eq. de la amina correspondiente. La reacción se calienta a reflujo durante 5 horas. El producto se transfiere a un embudo de separación y se lava con una solución al 10% de HCl acuoso (25 ml), y con agua (2 x 25 ml).

El crudo se purifica por cromatografía en columna, eluyendo con hexano hasta eliminar la perezona y luego con una solución 9:1 hexano-acetato de etilo. Los productos puros fueron caracterizados mediante las técnicas de IR, RMN de protones y <sup>13</sup>C, espectrometría de masas, U.V. Visible y resonancia de spin electrónico.

p-carbometilfenilamino-perezona, (14) Se adicionaron 0.5 g. (0.001312 mol) de p-amino acetofenona. El producto es un sólido morado oscuro. Se obtuvieron 1.217 g. con un rendimiento del 85.60%.

p.f. = 116-118°C.

U.V. :  $\lambda$  204nm., $\epsilon$ (687.9),  $\lambda$  310nm., $\epsilon$ (361.1),  $\lambda$  512nm., $\epsilon$ (60.3).

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1270,1350,1460,1500,1565,1635,1690,2910,2930,3280.

<sup>1</sup>H RMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>C RMN : Ver tabla 12.

Masas : Ver tabla 14.

Bencilamina-perezona, (15) Se adicionaron 0.5 g. (0.0014 mol) de bencilamina. El producto es un sólido morado oscuro brillante. Se obtuvieron 1.0442 g. con un rendimiento del 63.32%.

p.f. = 98-100°C

U.V. :  $\lambda$  202nm., $\epsilon$ (1929.5),  $\lambda$  318nm., $\epsilon$ (358.9),  $\lambda$  520nm., $\epsilon$ (31.7).

## Parte Experimental

---

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1285.93, 1338.64, 1376.23, 1405.59, 1459.90, 1517.43, 1577.81, 1642.84, 2968.28, 3005, 3320.73.

<sup>1</sup>HRMN: Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN: Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

Análisis elemental: calculado: C = 74.78%	obtenido C = 73.59%
H = 7.64%	H = 8.16%
N = 3.96%	N = 3.25%

p-bromofenilamino-perezona.(16) Se adicionaron 0.5 g. (0.0012 mol ) de p-bromoanilina El producto es un sólido brillante de color morado . Se obtuvieron 1.0523 g. de producto con un rendimiento del 86.61%.

p.f.= 110-112°C.

U.V. : λ 265nm.,ε(352), λ 340nm.,ε(166).

IR (cm)<sup>-1</sup> :1071.59, 1286.47, 1305.44, 1334.71, 1377.29, 1396.28, 1502.01, 1581.54, 1604.10, 1641.20, 2875.70, 2928.45, 2965.08, 3315.58.

<sup>1</sup>HRMN: Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN: Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

Análisis elemental: calculado: C = 60.28%	obtenido : C = 60.27%
H = 5.74%	H = 6.04%
N = 3.34%	N = 2.80%
Br = 19.13%	Br = 15.74%

p-nitrofenilamino-perezona.(17) Se adicionaron 0.5 g. (0.0013 mol) de p-nitroanilina. El producto es un líquido viscoso de color rojo sangre. Se obtuvieron 0.2345 g. con un rendimiento del 16.9%.

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1091.43, 1112.83, 1261.63, 1273.54, 1303.64, 1340.42, 1377.38, 1397.22, 1505.92, 1591.15, 1642.95, 2856.10, 2927.69, 2963.10, 3323.57.

## Parte Experimental

---

<sup>1</sup>HRMN: Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN: Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

Análisis elemental: calculado: C = 65.62% obtenido : C = 69.74%  
 H = 6.25% H = 8.89%  
 N = 7.29% N = 1.87%

p-metoxi-2-nitrofenilamino-perezona.(18) Se adicionaron 0.5 g (0.00125 mol) de p-metoxi-2-nitroanilina. El producto es un sólido rojo vino oscuro brillante. Se obtuvieron 0.0198 g. con un rendimiento del 1.66%.

p.f. = 86-88°C.

U.V.:λ202nm.,ε(2593.1),λ220nm.,ε(1793.1),λ278nm.,ε(800),λ360nm.ε(1343.4), λ 500nm.,ε(234.5).

IR (cm)<sup>-1</sup>: 1035.53, 1287.32, 1315.58, 1346.78, 1377.10, 1398.07, 1461.36, 1509.97, 1534.21, 1572.52, 1606.95, 1644.07, 2855.52, 2927.57, 2962.02, 3336.95.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas : Ver tabla 14.

Análisis Elemental : calculado : C = 66.0% obtenido : C = 66.71%  
 H = 6.5% H = 7.51%  
 N = 3.5% N = 5.21%

p-carbometoxifenilamino-perezona.(19) Se adicionaron 0.5 g. (0.001259 mol) p-aminobenzoato de metilo. El producto es un sólido morado vino brillante. Se obtuvieron 0.5779 g. con un rendimiento del 47.96%.

p.f. = 122-124°C.

U.V.:λ210nm.,ε(462.5),λ292nm.,ε(209.4),λ358nm.,ε(265.6),λ520nm.,ε(16..4)

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1112.51, 1282.93, 1309.25, 1377.39, 1398.58, 1498.71, 1516.16, 1595.59, 1641.86, 1716.66, 2968.43, 3322.67.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas : Ver tabla 14.

Análisis Elemental : calculado :	C = 69.52%	obtenido :	C = 69.91%
	H = 6.80%		H = 7.15%
	N = 3.52%		N = 3.49%

anilino-perezona. (20) Se adicionaron 0.5 g. ( 0.0015 mol ) de anilina. El producto es un sólido morado. Se obtuvieron 0.6188 g. con un rendimiento del 31.29%.

p.f. = 107-108°C.

U.V.: λ 258nm.,ε(306.6), λ 338nm.,ε(165), λ 524nm.,ε(41.3)

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1090,1190,1270,1370,1390,1480,1580,1640,1750,2940,2970,3300.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas : Ver tabla 14.

Análisis Elemental: calculado :	C = 74.33%	obtenido :	C = 73.63%
	H = 7.37%		H = 8.07%
	N = 4.12%		N = 2.69%

p-acetanilidafenil-perezona (21) Se adicionaron 0.5 g. (0.0013 mol ) de p-aminoacetanilida. El producto es un sólido morado brillante. Se obtuvieron 0.5214 g. de producto con un rendimiento del 39.95%.

p.f. = 178-180°C.

U.V.: λ 278nm.,ε(2195.1), λ 321nm.,ε(621.9), λ 518nm.,ε(45.7)

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1306.62, 1336.91, 1377.76, 1402.24, 1489.36, 1514.81, 1590.90, 1641.24, 1690.92, 2927.50, 2963.28, 3312.79, 3436.02.

## Parte Experimental

---

<sup>1</sup>HRMN: Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN: Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

Análisis Elemental: calculado: C = 72.44%	obtenido : C = 72.63%
H = 7.08%	H = 9.19%
N = 3.67%	N = 4.46%

p-metilfenilamino-perezona.(22) Se adicionaron 0.5 g. ( 0.001416 mol ) de p-toluidina. El producto es un sólido morado. Se obtuvieron 1.030 g. con un rendimiento del 61.85%.

p.f. = 125-127°C.

U.V.:λ250nm.,ε(208.3), λ 280nm.,ε(203.6), λ 320nm.,ε(103.2), λ 536nm.,ε(24.6)

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1092.58,1112.57, 1243.91 1292.72, 1313.17, 1337.63, 1377.30, 1400.99, 1455.33, 1493.51, 1515.64,1584.24, 1641.03, 1672.86, 1751.15,2870.90, 2925.94, 2964.46, 3062.70, 3306.01.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

p-metoxifenilamino-perezona.(23) Se adicionaron 0.5 g. ( 0.00135 mol ) de p-metoxianilina. El producto es un sólido morado obscuro. Se obtuvieron 0.16855 g. con un rendimiento del 11.23%.

p.f. = 94-96°C.

U.V.:λ208nm.,ε(692.7),λ240nm.,ε(356.3),λ290nm.,ε(255.2),λ344nm.,ε(157.3), λ540nm.,ε(55.9).

IR (cm)<sup>-1</sup> : 1290, 1330, 1375, 1395, 1490, 1570, 1610, 1640, 2920, 2980, 3300.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.



Parte Experimental

---

m-metilfenilamino-perezona.(26) Se adicionaron 0.5 g. (0.001416 mol) de m-toluidina. El producto es un sólido morado claro. Se obtuvieron 0.983 g. con un rendimiento del 59.03%.

p.f. = 117-119°C.

IR (cm)<sup>-1</sup>: 1112.14, 1200.118, 1291.20, 1337.05, 1401.55, 1435.36, 1458.81, 1493.62, 1515.41, 1584.41, 1640.80, 1670.77, 1723..38, 2857.84, 2927.18, 2956.92, 3311.73.

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

m-clorofenilamino-perezona.(27) Se adicionaron 0.5 g. (0.001340 mol) de m-cloroanilina. El producto es un sólido morado claro. Se obtuvieron 1.3417 g. con un rendimiento del 90.64%.

p.f. = 63-65°C.

IR (cm)<sup>-1</sup>: 1012.64, 1091.82, 1171.63, 1197.19, 1250.4, 1286.41, 1336.08, 1377.85, 1398.53, 1458.67, 1502.45, 1585.75, 1605.15, 1614.42, 2859.55, 2928.25, 2961.95, 3052.17, 3314.95

<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.

<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.

Masas: Ver tabla 14.

p-clorofenilamino-perezona.(28) Se adicionaron 0.5 g. (0.001340 mol) de p-cloroanilina. El producto es un sólido morado oscuro. Se obtuvieron 1.0178 g. con un rendimiento del 68.76%.

p.f. = 129-131°C.

IR (cm)<sup>-1</sup>: 1012.69, 1091.56, 1176.62, 1248.24, 1286.3, 1305.59, 1377.25, 1398.34, 1453.67, 1502.45, 1585.75, 1605.15, 1614.42, 1672.60, 1752.0, 2839.58, 2875.55, 2929.25, 2965.95, 3052.17, 3315.15.



**<sup>1</sup>HRMN : Ver tabla 11.**

**<sup>13</sup>CRMN : Ver tabla 12.**

**Masas: Ver tabla 14.**

Referencias Bibliograficas

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) Gùemez Perera M. N., "Estudio de la transposición en quinonas sustituidas". Tesis de Licenciatura, Universidad La Salle, México, 1991.
- 2) Woodward R. B.; Hoffman R., "The conservation of Orbital Syntesis". Verlag Chem-Academic Press., New York, 1970.
- 3) Joseph-Nathan, P., Garibay, M.E., Santillán, R.L., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 759.
- 4) Gonzalez M. P., "Preparación, estructura, configuración y conformación de derivados de hidroxiperezona". Tesis de Maestría. Cinvestav. México, 1969.
- 5) Joseph-Nathan, P., Reyes, J., González, M. P., *Tetrahedron*, **1968**, 24, 4007.
- 6) Santillan, R.L., "Memorias. Escuela de Primavera 1991". Cinvestav. p.111. México, 1991.
- 7) González, F. J., Aceves, J. M., Miranda, R., González, I., *J. Electro. Anal. Chem*, **1991**, 310, 293.
- 8) Amatore, C., Copobianco, G., Farnia, G., Sondona, G., Savéant, J. M., Severin, M. G., Vianello, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1815.
- 9) Sanchez, I. H., Yañez, R., Enriquez, R., Joseph-Nathan, P., *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2818.
- 10) Rio de la Loza, L., "Disertación presentada a la Academia de Medicina". México, octubre 30, 1852.
- 11) Walls, F., Padilla, J., Joseph-Nathan, P., Giral, F., Escobar, M., Romo, J., *Tetrahedron*, **1966**, 22, 2387.
- 12) Walls, F., Padilla, J., Joseph-Nathan, P., Giral, F., Romo, J., *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1577.
- 13) Joseph-Nathan, P., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **1974**, 18, 226.
- 14) Sánchez, I. H., Larraza, M. I., Basurto, F., Yañez, R., Avila, S., Tovar, R., Joseph-Nathan, P., *Tetrahedron.*, **1985**, 44, 2355.

## Referencias Bibliográficas

- 15) Joseph-Nathan, P., Reyes, J., González, M. P., *Tetrahedron*, **1968**, 24, 4007.
- 16) Soriano, G. M., Toscano R.A., Flores-Velarde, E., Montoya-Vega, F., López-Celis, I., *Acta. Cryst.*, **1986**, C42, 327.
- 17) Soriano, G. M., Toscano, R. A., Flores-Velarde, E., Montoya-Vega, F., López-Celis, I., *Acta. Cryst.*, **1986**, C42, 1576.
- 18) Allinger, N. L., Inam, M. R., Frierson, M. R., Meih, Y. H., Schater, L., "Mathematics and computational concepts in Chemistry". Trianjstc N. Ed. Horwood. Ltd. London, **1966**. p.8.
- 19) March J., "Advanced Organic Chemistry". Wiley .1985. Johnson C.D. "The Hammett equation", Cambridge, **1973**.
- 20) Mealli C., Droserpio D.M., *J. Chem. Ed.* , **1990**, 67, 3399 y referencias ahí citadas.
- 21) Preome. A.E., "Modern NMR Techniques dor Chemistry Research" .. Pergamon Press. **1988**.
- 22) Sanders J.K.M., Hunter B.K., "Modern NMR Spectroscopy" **1988**.
- 23) Morris G.A., "Topics in <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy". V.4, 179., Wiley. New York. **1988**.
- 24) Joseph-Nathan, P. , González, Ma. P., Johnson, L.F., Shoolery, J.N., *Org. Magn. Reson.*, **1971**, 3, 23.
- 25) Hansh, C., Leo, A., Taft, R.W., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165.

Anexo A.

---

**ANEXO A.**

**ESPECTROS.**

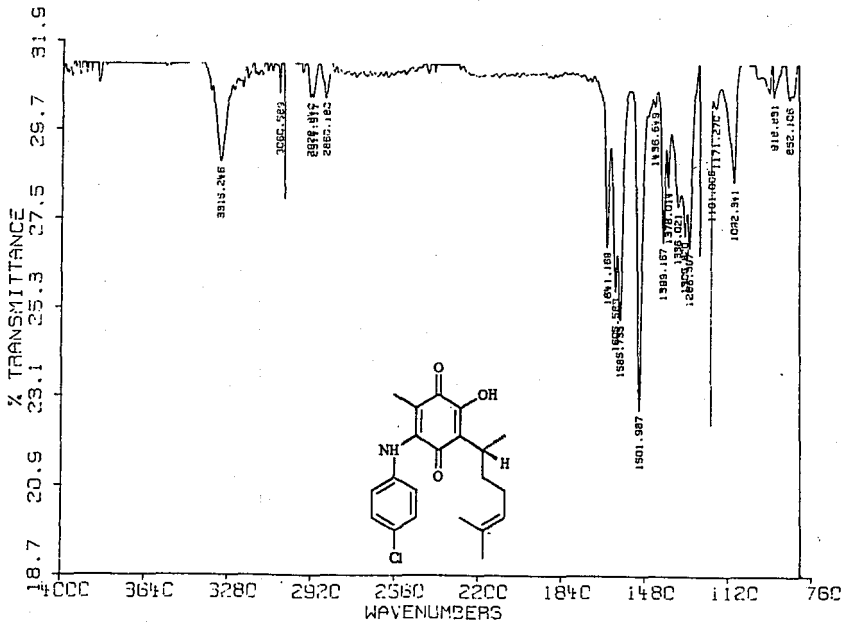
DR. F. GARCIA

RAY-17

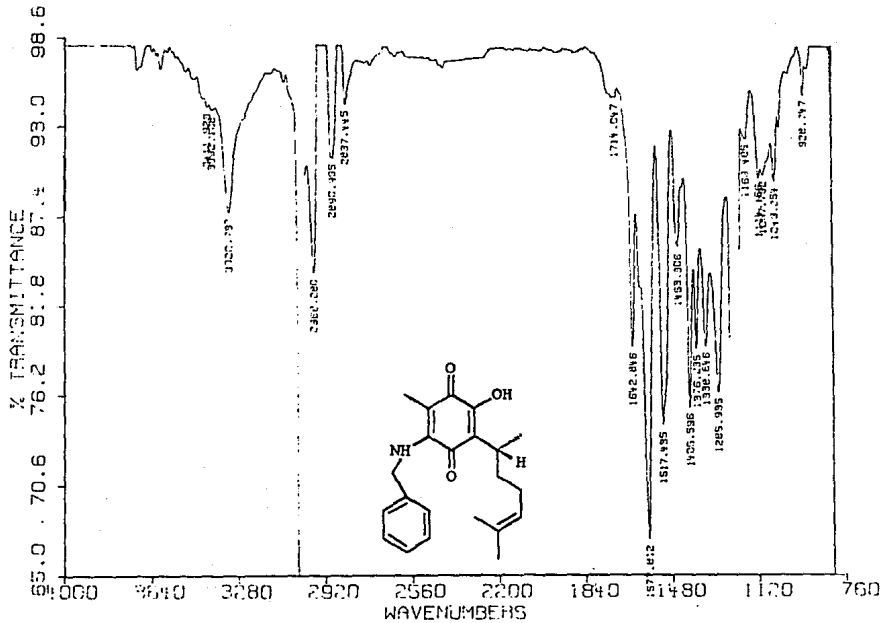
SO<sub>2</sub>.CHCL<sub>3</sub>

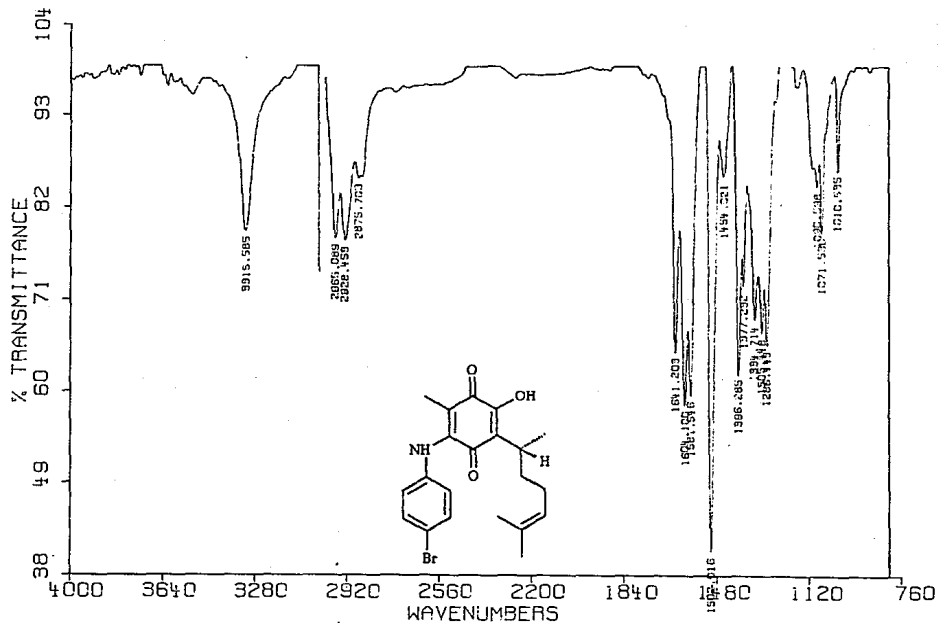
25/03/90

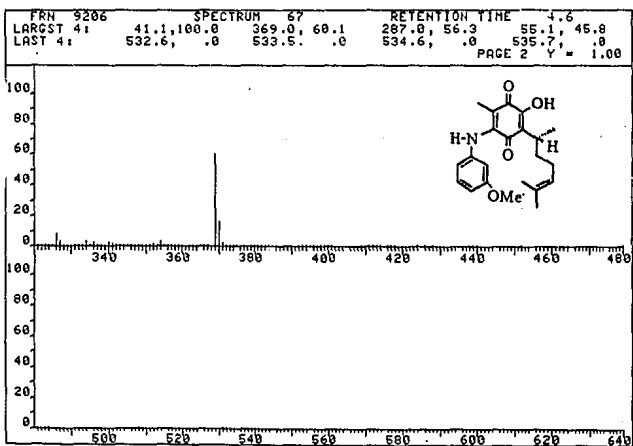
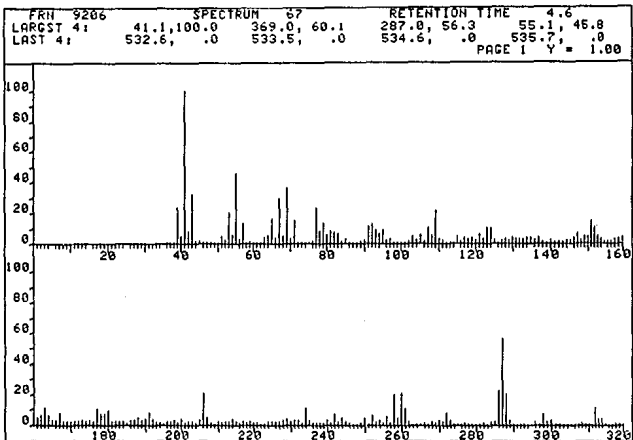
RPM



DR. F. GARCIA RAY-2 SOL/CHCL3 24/04/91 RPM

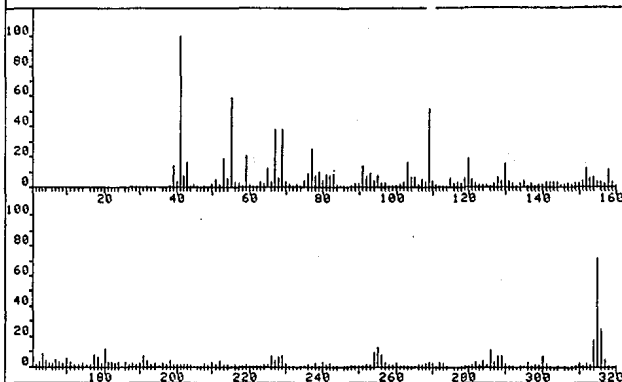




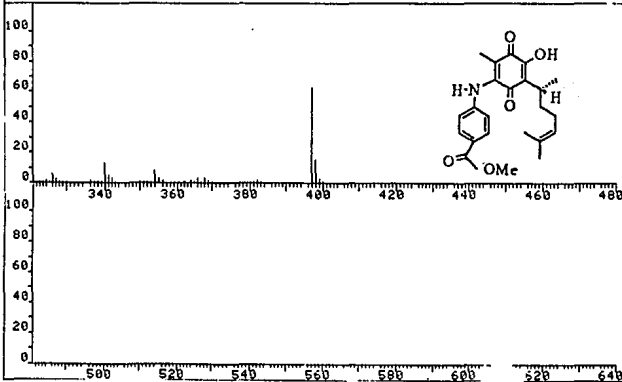




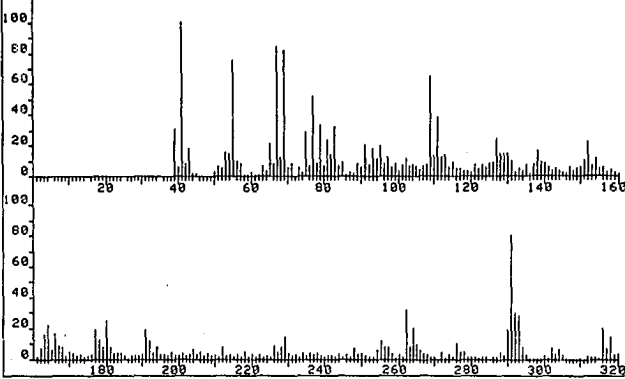
FRN 9083	SPECTRUM 146		RETENTION TIME 9.9	
LARGST 4:	41.1, 100.0	315.0, 71.5	397.1, 62.8	55.1, 58.8
LAST 4:	397.1, 62.8	398.1, 15.2	399.1, 2.3	400.1, .3
			PAGE 1 Y = 1.00	



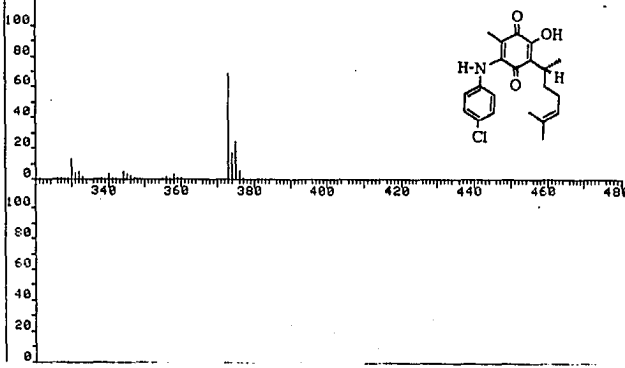
FRN 9083	SPECTRUM 148		RETENTION TIME 9.9	
LARGST 4:	41.1, 100.0	315.0, 71.5	397.1, 62.8	55.1, 58.8
LAST 4:	397.1, 62.8	398.1, 15.2	399.1, 2.3	400.1, .3
			PAGE 2 Y = 1.00	



FRN 9250	SPECTRUM 36	RETENTION TIME 2.6
LARGST 4: 41.3, 100.0	67.3, 84.1	69.2, 81.4
LAST 4: 374.3, 17.3	375.2, 24.2	376.2, 6.0
		291.1, 80.5
		377.2, .8
		PAGE 1 Y = 1.00



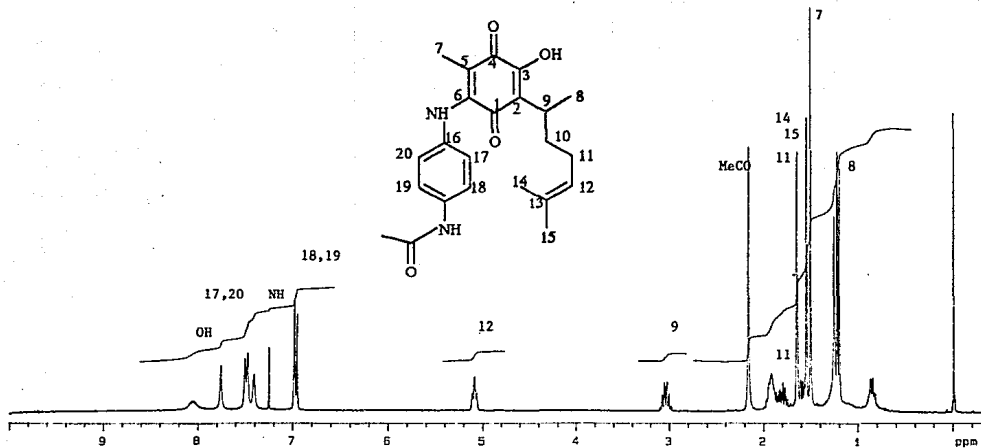
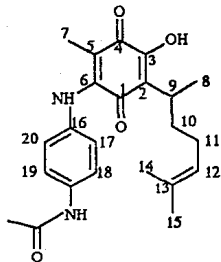
FRN 9250	SPECTRUM 36	RETENTION TIME 2.6
LARGST 4: 41.3, 100.0	67.3, 84.1	69.2, 81.4
LAST 4: 374.3, 17.3	375.2, 24.2	376.2, 6.0
		291.1, 80.5
		377.2, .8
		PAGE 2 Y = 1.00



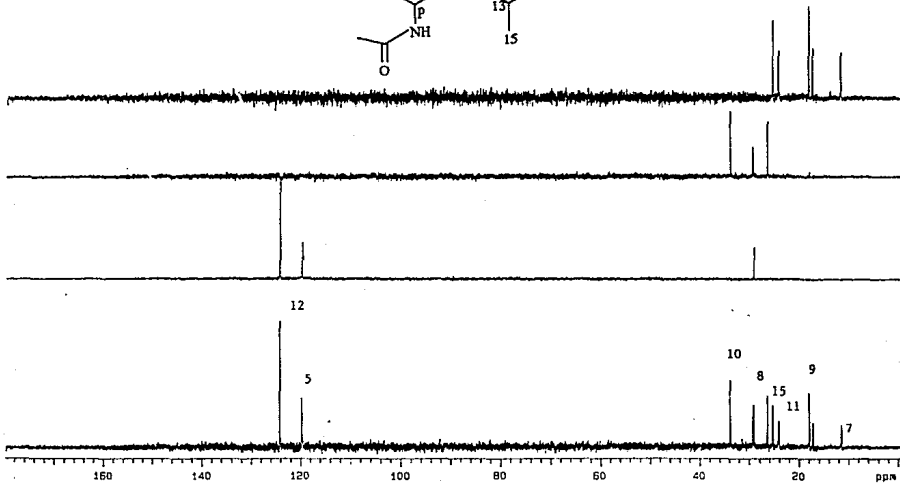
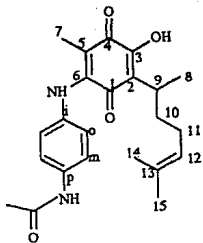
RVA-1 Collera 86

OBSERVE H1

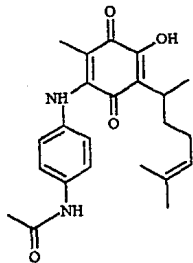
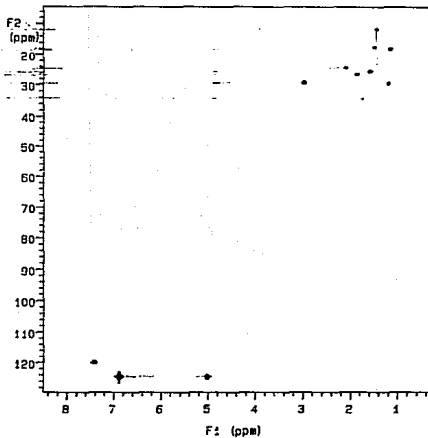
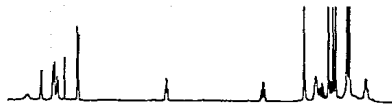
FREQUENCY 299,848 MHz



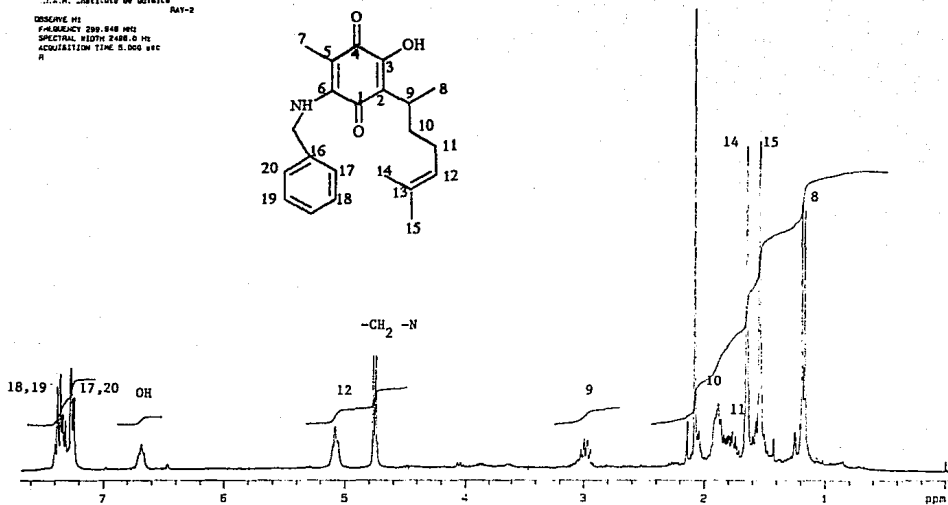
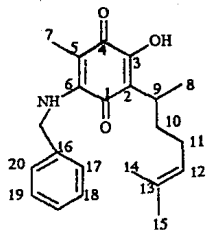
RYA-1 Callers #0  
PULSE SEQUENCE 0001  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.429 MHz



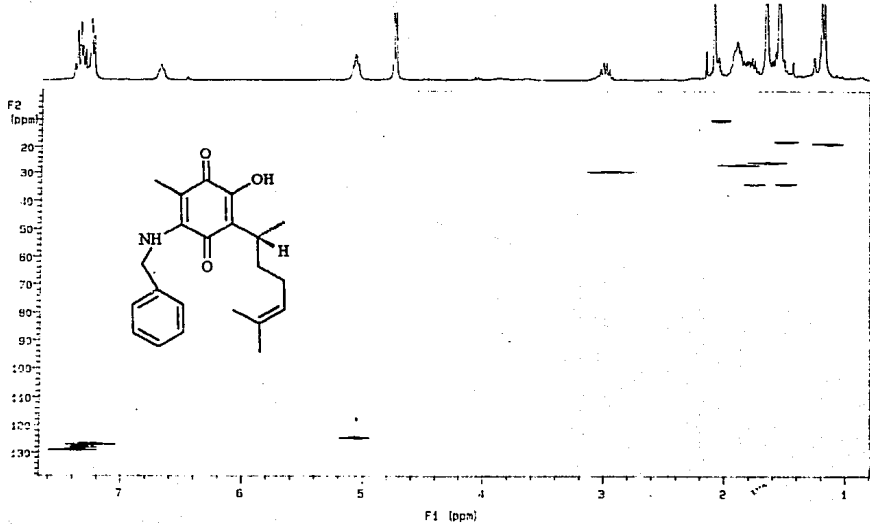
RVA-1 Caliere 86  
OBSERVE H1  
FREQUENCY 299.849 MHz



I.I.M. Institute de Quimica  
 RAY-2  
 OBSERVE H<sub>1</sub>  
 PULSOSCHY 200.848 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 2480.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 5.000 sec  
 R



645-2



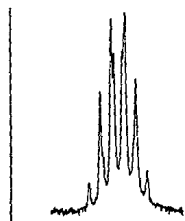
C.S.A.M. Instituto de Químico

F. Garcia MAY-6

index	frac ppm	intensity
1	8.03654	31.7189
2	8.03893	18.4847
3	8.0375	18.2686
4	8.04885	33.6958
5	7.8723	26.8345
6	7.78996	12.7887
7	7.2065	46.3834
8	6.93893	31.6347
9	6.83324	18.1989
10	6.95533	5.73712
11	6.96844	36.5589
12	3.91633	153.347
13	1.85485	61.1856
14	1.61394	15.9345
15	1.68356	189.723
16	1.68484	11.2681
17	1.57589	9.72741
18	1.5521	76.3487
19	1.23564	65.7466
20	1.21283	65.8989
21	0.67952e-13	39.8717



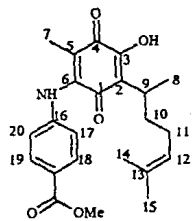
5.20 5.12 5.04 ppm



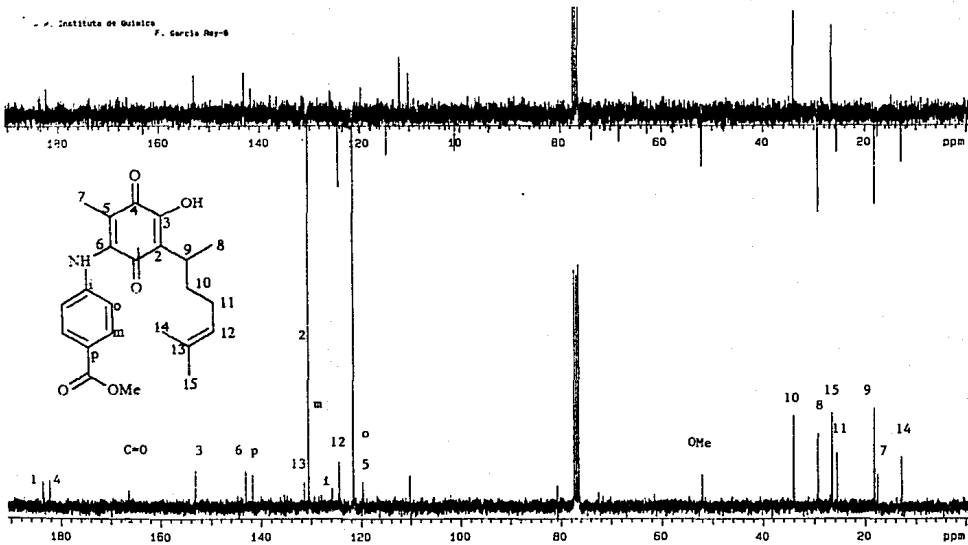
3.20 3.12 3.04 ppm

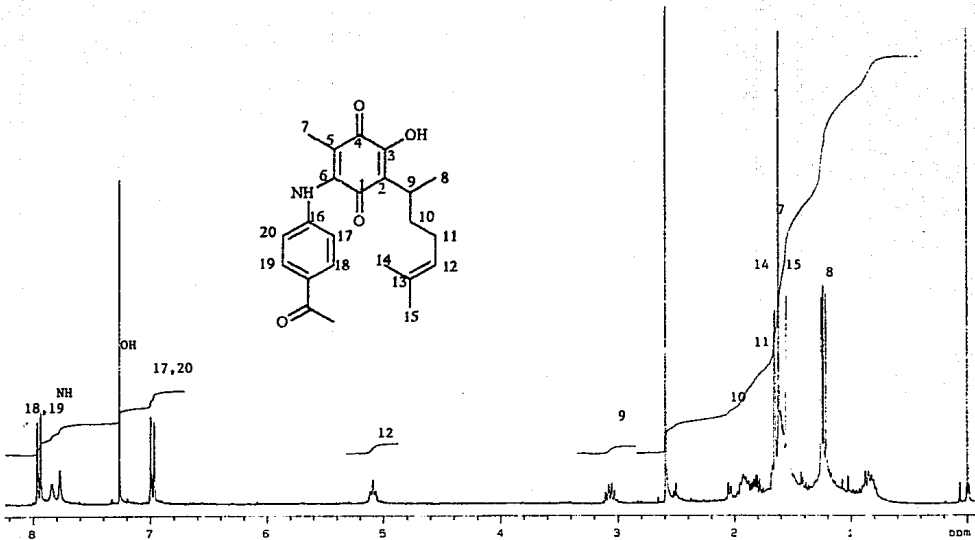


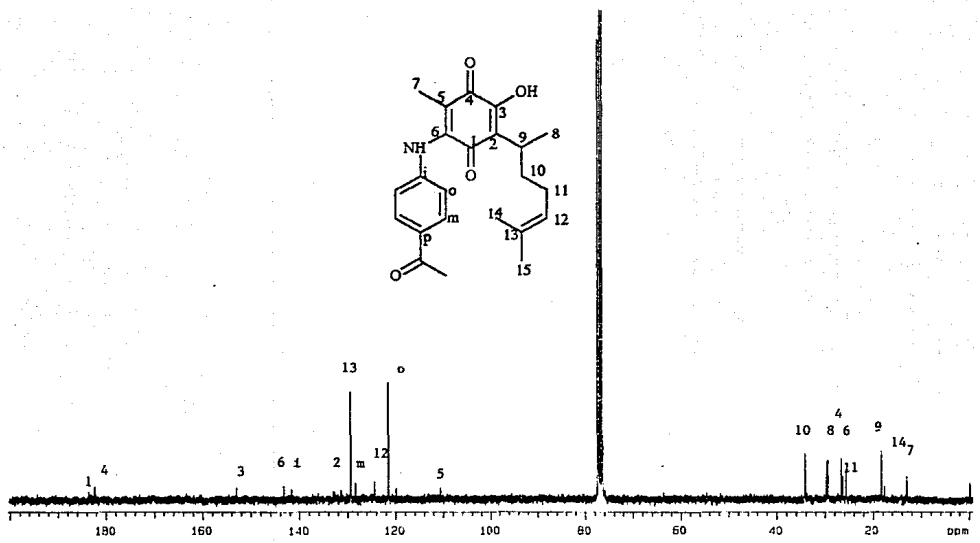
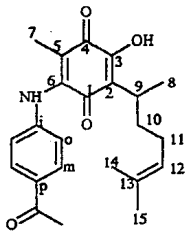
1.6 1.5 1.4 ppm

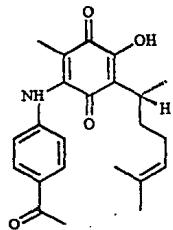
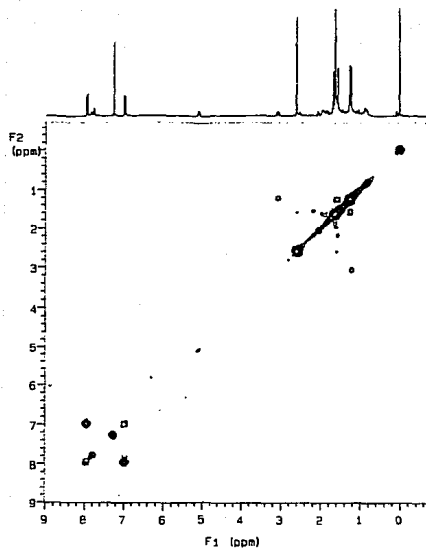


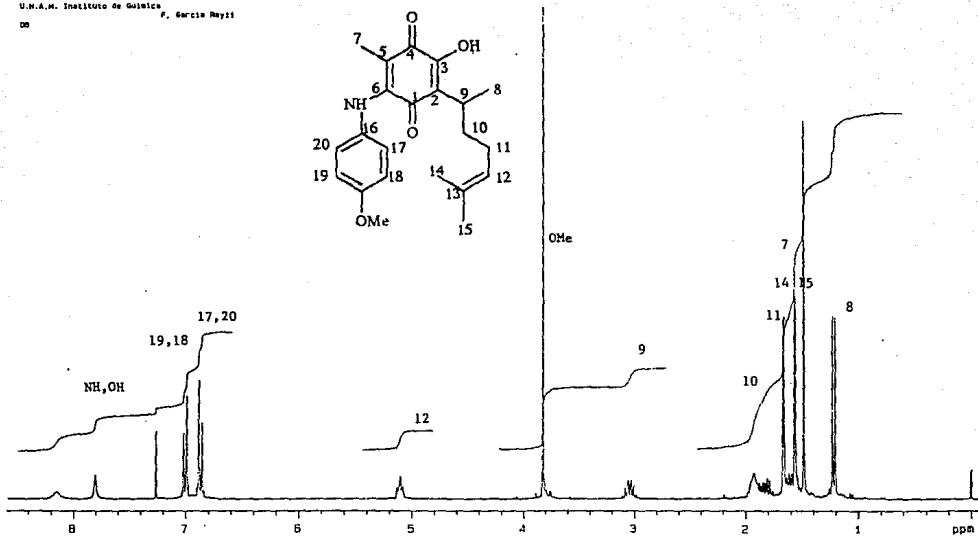
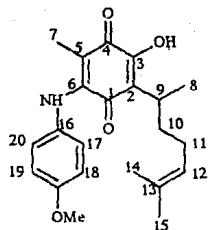


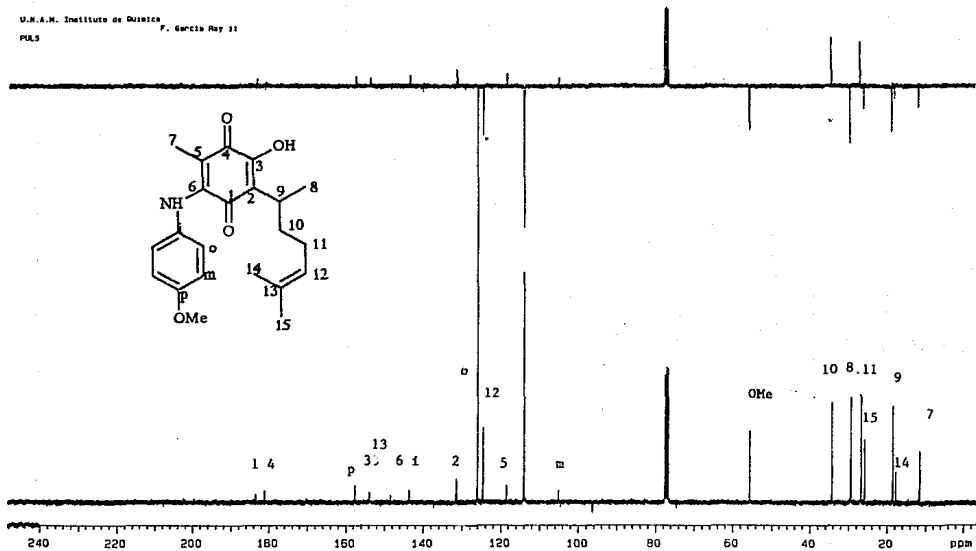


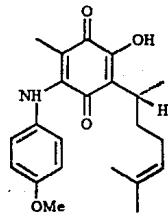
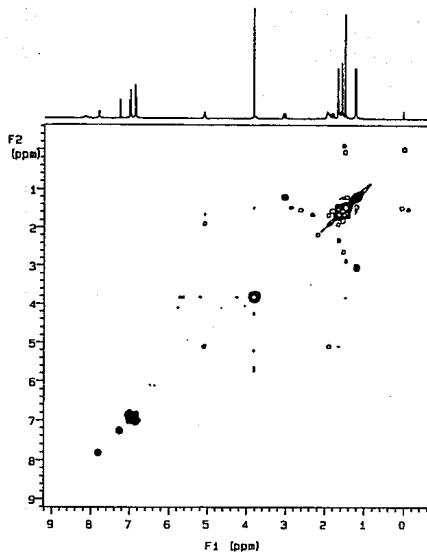




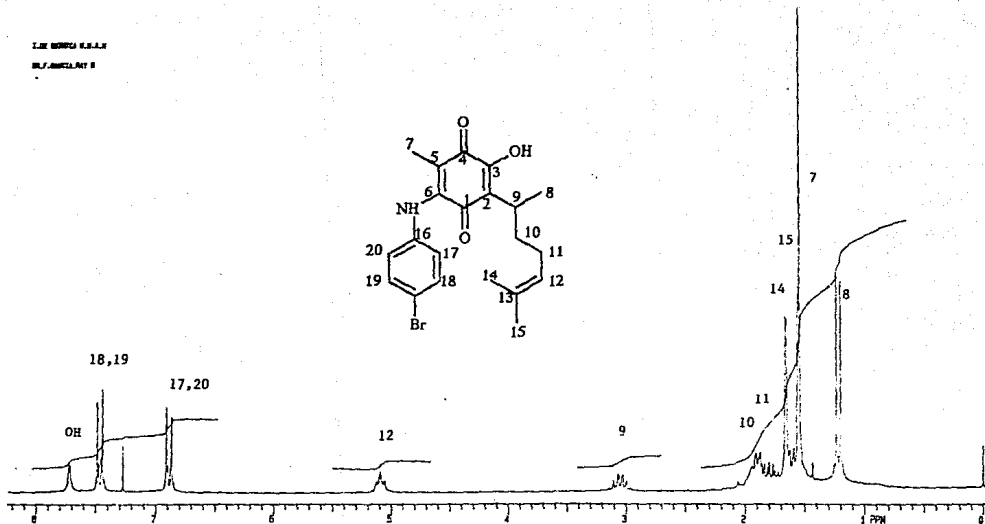
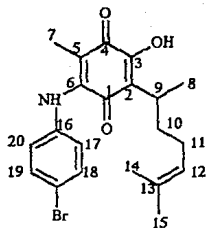






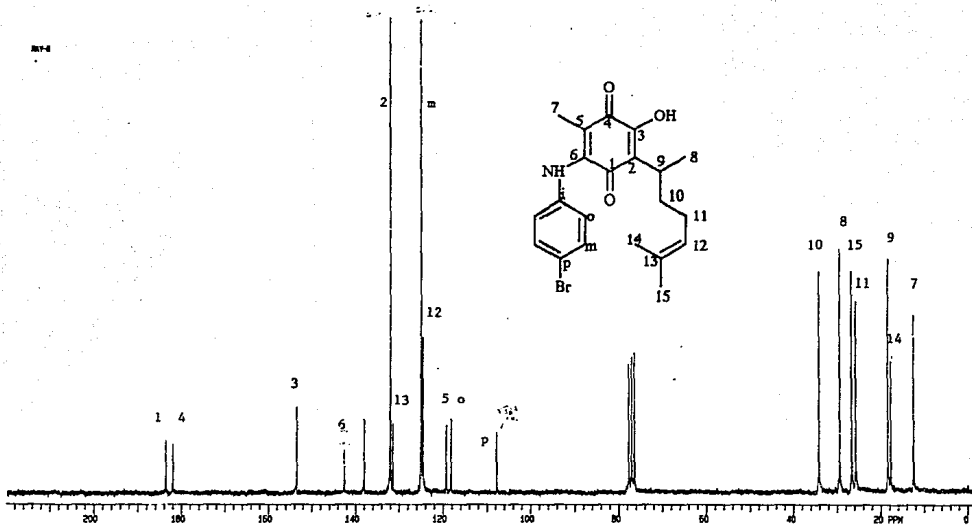


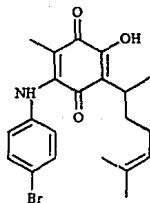
THE UNIVERSITY OF ALABAMA  
BIRMINGHAM, ALA. 35294





11-4





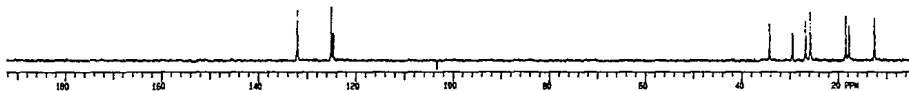
OR DOWN, CH/CG UP



CH CARBONS



ALL PROTONATED CARBONS



13.946	30	1.308	-1289.9	84	---	---	DP1		
1471.7	-457.8	601	79.9	2.788	---	---		PS-20-0, 150-90	DP1
8.398	2.860	CD3	11548	3488.9		251.8	---		
19.2	512	22.8	1.3				CDL3		81-10-91 27-08-91 KCN 208

