



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**PROMOCIÓN CATALÍTICA DEL ALCOHOL
PIPERONÍLICO A TRIMETILENDIOXIOR-
TOCICLOFANO, MEDIANTE UNA ARCILLA
BENTONÍTICA O POR ÁCIDO CLORHÍDRICO**

PUBLICACIÓN

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

P R E S E N T A

JORGE ESCOBAR GORDILLO

ASESOR DR. RENÉ MIRANDA RUVALCABA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2001



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 esta 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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

U. N. A.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos:

La Publicación : Promoción Catalítica del Alcohol Piperonílico
a Trimetilendioxiortociclofano, mediante una arcilla Bentonítica
o por ácido clorhídrico.

que presenta el pasante: Jorge Escobar Gordillo
con número de cuenta: 9460136-5 para obtener el título de :
Químico Farmacéutico Biólogo

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 9 de Marzo de 1 2001

PRESIDENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL Dr. René Miranda Ruvalcaba

SECRETARIO Dr. J: Guillermo Penieres Carrillo

PRIMER SUPLENTE Dra. Olivia García Mellado

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Brigida C. Camacho Enriquez

El trabajo de tesis fue realizado en el Laboratorio de Investigación en Química Orgánica L - 122 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, bajo la asesoría del Dr. René Miranda Ruvalcaba.

Parte del trabajo fue presentado en el XXIV CONGRESO LATINOAMERICANO XXI CONGRESO PERUANO de QUÍMICA realizado del 15 al 19 de Octubre del 2000 en Lima Perú, intitulado: ESTUDIO CATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN DEL CICLOTRIPEROTRILENO.

AGRADECIMIENTOS

A la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO** y a la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán** por acogerme en su recinto y conducirme en mi superación profesional.

AL **Dr. René Miranda Ruvalcaba** por ser el brazo fuerte en esta investigación, además por brindarme su confianza y apoyo incondicional en el transcurso de mi carrera.

A los Doctores **Armando Cabrera, Francisco Delgado, Manuel Salmón** por su participación en el desarrollo de este trabajo.

A los sinodales por los comentarios acertados y en especial por su paciencia durante la revisión de este trabajo escrito.

Al D.E.S.S. **Rodolfo Cruz Rodríguez** por la fe y confianza depositada en el transcurso de mi carrera académica, además de brindarme su valiosa amistad.

A todos los profesores de esta Facultad por la formación profesional, en especial: **Dr. Olivia Mellado, Dr. Guillermo Penieres, Maria Eugenia Pozada, Elia Granados** y a los profesores **Socorro Alpizar, Pedro Valadez Monsanto** de la Facultad de Química.

A **Raymundo Garduño Monroy** y **José Ignacio García Salgado** por su apoyo técnico que me proporcionaron eficiente y desinteresadamente.

DEDICATORIAS

A Dios por que ser la luz que ilumina mi camino guiando paso a paso mi destino nutriendo mi alma y espíritu.

A mi padre **Narciso Escobar**, por todos sus desvelos y sacrificios, además por ser mi gran ejemplo de vida y superación

†A la memoria de mi madre **Raquel Gordillo** que siempre me brindo todo su cariño y amor. En donde quiera que te encuentres siempre estarás en mi mente y mi corazón. Nuestro sueño se ha realizado.

A **mamita** por sus Bendiciones y a la **Familia Oviedo Chávez** por su apoyo incondicional.

A mis hermanos **Rosaura, Alicia, Guadalupe, Eduardo, Narciso, Javier, Sergio y Fernando** y mis sobrinos en especial a **Diana** por ser participes en mi camino y ser parte esencial en mi vida.

A **Ibeth**

Tu es la lumière qui guide le chemin de ma vie et je rêve de vire avec toi tous les jours de mon existence.

Je t'aime

" Siempre uno considera que ha terminado al graduarse, no es tal se inicia la parte más crítica de su desarrollo y conformación, el de tratar de ser un ser humano en avance donde hay una parte de importancia en cada uno de los pasos dados en especial a mis padres y sobre todo a **Alicia, Rosaura, Narciso y Ibeth** quienes me permitieron y alentaron a llegar a esta parte final del camino por caminar. "

ÍNDICE

	Pag
GLOSARIO	<i>ii</i>
* INTRODUCCIÓN	1
* OBJETIVOS	2
* ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	3
* DISCUSIÓN	6
* CONCLUSIONES	9
* REFERENCIAS	12
* ARTÍCULO ORIGINAL	13

GLOSARIO

ar	abundancia relativa
AMI	siglas en el idioma Inglés para el método semi empírico de Autin 1
Me ₂ CO	acetona
AcOEt	acetato de etilo
HCl	ácido clorhídrico
δ	delta (ppm en RMN)
CVTs	ciclotriveratrilenos
CP-MAS	siglas en el idioma Inglés para polarización cruzada – giro con ángulo mágico
CPT	ciclotripiperotrileno
CID	siglas en el idioma Inglés para disociación inducida por colisión (EM)
CDCl ₃	cloroformo deuterado
<i>tlc</i>	siglas en el idioma Inglés para cromatografía en capa fina
HMQC	siglas en el idioma Inglés para correlación heteronuclear quantum multiple
H-COSY	siglas en el idioma Inglés para correlación homonuclear protonica
DMSO	dimetilsulfoxido
DMSO – <i>d</i> ₆	dimetilsulfoxido hexadeuterado
CS ₂	disulfuro de carbono.
CP	siglas en el idioma Inglés para correlación polarización cruzada
EMIE	espectrometría de masas por impacto electrónico
EtOH	etanol
° C	grados celcius
M+	ion molecular
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> - hexano
<i>J</i>	constante de acoplamiento (Hz)
®	marca registrada
MHz	megahertz
mg	miligramos
mm	milímetros
ml	mililitros
M	molaridad
p/p	relación peso - peso
ppm	partes por millón
ra	siglas en el idioma Inglés para abundancia relativa
RMN ¹³ C	resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹ H	resonancia magnética nuclear protonica
SEA	sustitución electrofílica aromática
T.A.	temperatura ambiente
TAFF	tonsil actisil ff (arcilla)
THF	tetrahidrofurano

UV
vg
v/v

ultravioleta
verbigracia
relación volumen - volumen

✳INTRODUCCIÓN

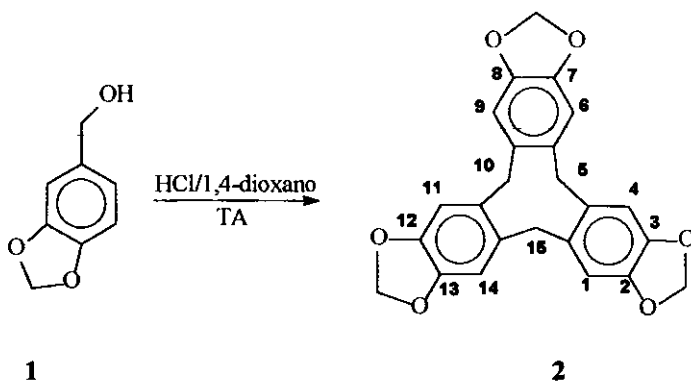
A lo largo del desarrollo de nuestra sociedad se han generado avances importantes en diversas áreas. Al respecto, y de forma muy particular, podemos mencionar la formación de profesionistas en Instituciones de Educación Superior, así como la actualización de manera objetiva de los planes de estudio, sin omitir mencionar los mecanismos requeridos para la obtención de un Título Profesional.

La Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, es una institución donde se realiza investigación y por ende se procede a la divulgación de los resultados correspondientes, existiendo, en este sentido, una participación muy importante de alumnos; es en ella donde se ha creado la opción de titulación denominada **“Titulación por Publicación y Examen Oral”**.

“En consecuencia con el arbitraje realizado mediante las instancias de una revista internacional se valida la calidad del trabajo que se presenta para optar por un título universitario.”

Así, en esta ocasión se presenta el artículo **“Catalytic promotion of piperonyl alcohol to trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by hydrochloric acid”** publicado en el *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*; esto, para que el p. QFB. Jorge Escobar Gordillo pueda optar por el título de Químico Farmacéutico Biólogo.

Respecto al artículo, en éste se presenta la información correspondiente a la ciclooligomerización del alcohol piperonílico (1), obteniéndose trimetilendioxiortociclofano* (2), un producto nuevo, el cual fue promovido mediante la acción catalítica de una arcilla bentonítica comercial, Tonsil Actisil (TAFF), así como por ácido clorhídrico en 1,4-dioxano. La estructura de 2 fue establecida por experimentos de RMN: ^1H , ^{13}C , HMQC ($\text{DMSO-}d_6$), CP-MAS (estado sólido), así como por los datos correspondientes a la espectrometría de masas (EMIE, CID-LINKED SCANS, HR).



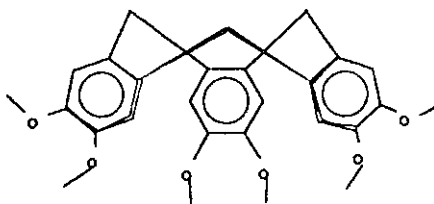
* Ciclotripiperotrileno ó 2,3,7,8,12,13-trimetilendioxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,b,g] ciclononeno ó 2,3,7,8,12,13-trimetilendioxi [1.1.1.] ciclofano o CPT

***OBJETIVOS**

- Consolidar los conocimientos adquiridos en los cursos de Química Orgánica, mediante su aplicación en la ciclooligomerización del alcohol piperonílico *vía* la acción catalítica del HCl en presencia de 1,4-dioxano como disolvente, obteniendo como producto el ciclotripiperotrileno una macromolécula nueva; asimismo, obtener el compuesto mencionado mediante TAFF.
- Participar en la preparación de intermediarios orgánicos empleados en la síntesis orgánica, éstos con posible aplicación a la preparación de: cristales líquidos, moléculas huéspedes, así como productos de coordinación.
- Contribuir en la formación de profesionales de la química, mediante el empleo y fortalecimiento de sus conocimientos teórico-prácticos de la Química Orgánica.
- Que un estudiante de licenciatura participe en la resolución de un problema académico, el cual es de interés para algunos miembros de nuestra comunidad científica.

* ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

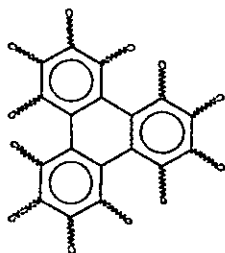
Múltiples casos proporciona la literatura en relación a las moléculas análogas al ciclotrivenileno, CVT, ¹ a las cuales también se les conoce como ciclotrivenilos (CVTs). Siendo las siguientes algunas aplicaciones con que se resalta la importancia de esta clase de compuestos.



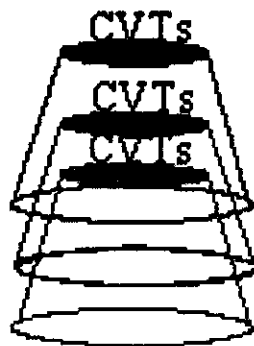
CVT

♦ *Cristales líquidos*.- Ciertas moléculas orgánicas tienen la peculiaridad de reunir estructuras planas y rígidas, vg el trifenileno (3), las cuales además presentan múltiples sustituyentes de cadenas largas y flexibles, dando la impresión de formas pseudo circulares; generalmente, estos compuestos presentan mesofases termotrópicas, característica de los cristales líquidos.²

Al respecto, la literatura proporciona algunos ejemplos en los cuales la estructura plana se ha reemplazado por la forma cónica característica de los CVTs, dándose origen al grupo de los CVTs-mesogénicos,³ éstos, se disponen geoméricamente en columnas cónicas empacadas (4), las cuales cooperan en la estabilidad de las mesofases.



3

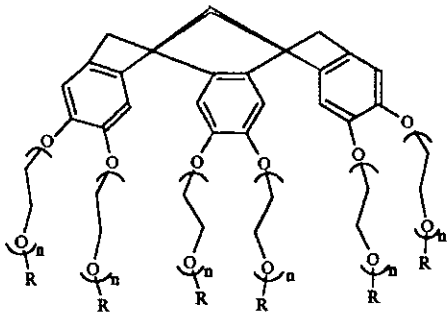


4

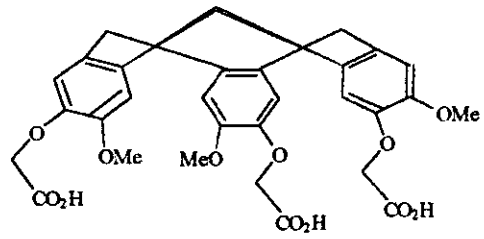
♦ **Moléculas huésped y productos de coordinación.**- Dada la estructura cónica de los CVTs, estos se comportan como moléculas huéspedes.⁴ Por ejemplo, la solvatación del sistema agua-benceno, así como otras moléculas anfitrionas⁵ (EtOH, Me₂CO, CS₂, AcOEt, THF). Por otro lado, existen varias moléculas con esqueleto de CVT, en particular, algunas en las que los seis metilos se han reemplazado por cadenas especiales, originando a la familia *octopus*,⁶ que al presentar funcionalidades apropiadas, están en condiciones óptimas para generar diversos compuestos de coordinación (5-8).

Dado el interés químico que manifiestan estos compuestos, los químicos han recurrido a diversas rutas para su obtención : *Via formaldehído, alcoholes bencílicos*⁷ y *rutas alternas* como se indica a continuación.

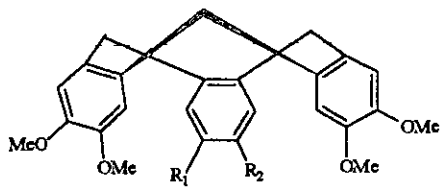
- Condensaciones de difenilmetanos, con bencenos 1,2-disustituídos con grupos activantes de la SEA.⁸
- Mediante modificaciones en forma directa a la estructura de los CVTs.⁹
- Por transformación de los sustituyentes periféricos.¹⁰



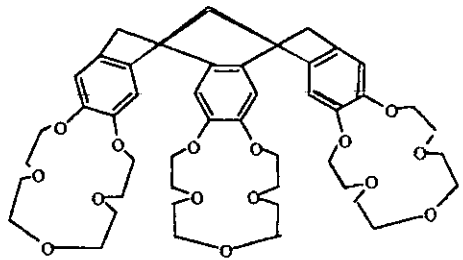
5



6



7



8

*DISCUSIÓN

Parte experimental

Datos generales. El punto de fusión fue determinado en un aparato Fisher-Johns; los espectros de RMN ^1H fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Gemini (300 MHz) y un Bruker modelo ASX300. La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro de masas JEOL JMS AX505HA; el análisis por cromatografía en capa fina (*tlc*) se efectuó mediante el uso de cromatofolios de gel de sílice 60 F₂₅₄, 0.25 mm Merck.®

Formación del ciclotripiperotrileno. Se mezclaron y agitaron 456 mg de alcohol piperonílico en presencia de 30 ml de HCl concentrado y 10 ml de 1,4-dioxano a temperatura ambiente. El desarrollo de la reacción fue determinado por *tlc*, hasta la desaparición del sustrato; acto seguido, la mezcla de reacción fue filtrada y el sólido resultante fue lavado con *n*-C₆H₁₄, CHCl₃ y EtOH, subsecuentemente. Finalmente, el producto se secó al vacío obteniéndose 372 mg del mismo, correspondiente a un 92.5 % de rendimiento. Polvo blanco amorfo; descompone sobre 300 °C; insoluble en disolventes comunes, ligeramente soluble en DMSO (caliente).

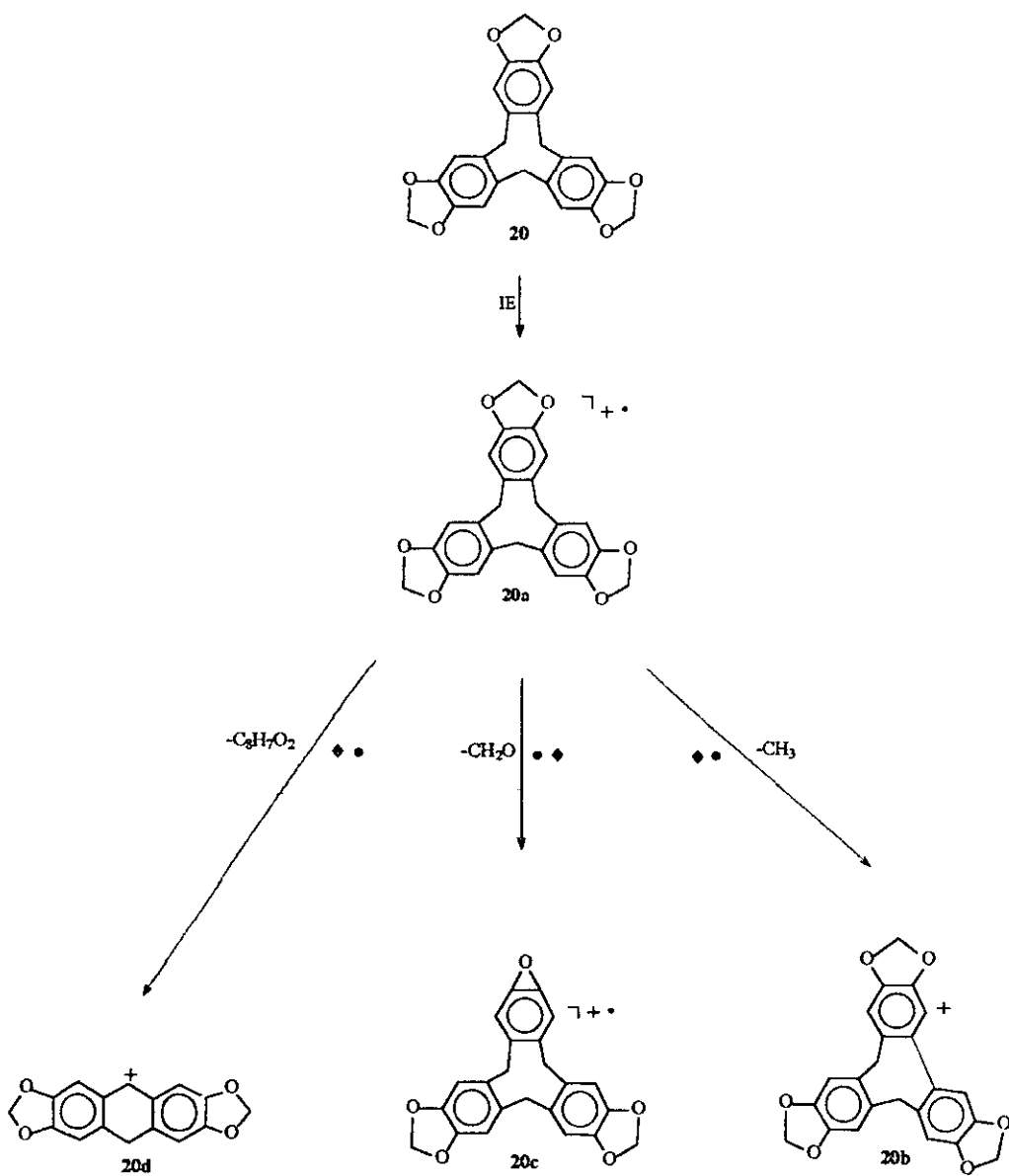
Caracterización del Producto

Para la determinación de la estructura del compuesto nuevo, se empleó, en primera instancia, la espectrometría de masas por impacto electrónico (EMIE), así como los correspondientes datos de alta resolución, y de CID-iones entrelazados (Tabla 1) para así establecer un patrón de fragmentación consistente con la estructura asignada (Esquema 1); estos resultados son congruentes con la estereo estructura determinada mediante química computacional empleando el método semiempírico AM1 (Figura 1).

Tabla 1. Fragmentos primarios originados por EMIE del ciclotripiperotrileno.

Fragmentos	Asignación	Composición Elemental	m/z observado (% ar)
2a	M ⁺	C ₂₄ H ₁₈ O ₆	402.1093 (98.5)
2b	[M-CH ₃] ⁺	C ₂₃ H ₁₅ O ₆	387.0836 (33.5)
2c	[M-CH ₂ O] ⁺	C ₂₃ H ₁₆ O ₅	372.0978 (32.7)
2d	[M-C ₈ H ₇ O ₂] ⁺	C ₁₆ H ₁₁ O ₄	267.0646 (100)

Por otro lado, en el espectro de RMN¹ H se observaron dos señales típicas de un sistema AB en δ_A 4.723 ($J = 13.7$ Hz) y δ_B 3.451 ($J = 13.7$ Hz), ambas corresponden a los protones del metileno diastereotópico, localizados en el "centro" de la conformación de corona.^{11, 12} Asimismo, se observó otro sistema AB en δ_A 5.895 ($J = 1.0$ Hz) y δ_B 5.77 ($J = 1.0$ Hz), asignados a los protones del dioximetileno, así como a una señal en 7.001 debida a los dos protones equivalentes de los anillos aromáticos. De manera complementaria, se validó la estructura mediante los datos obtenidos por RMN ¹³C en estado sólido (Figura 2), mediante la técnica del ángulo mágico.



Esquema 1. Patrón de fragmentación propuesto para la formación de los principales iones del compuesto **2**. Trayectorias validadas mediante el empleo de *EMAR y *CID (iones entrelazados).

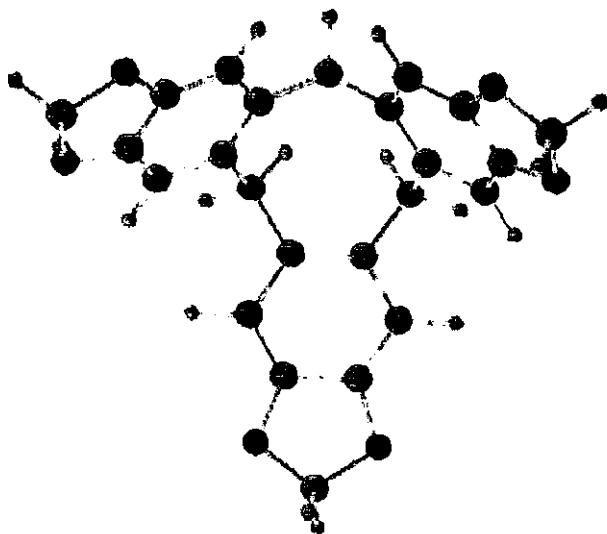


Figura 1. Estéreoestructura de energía mínima del CPT, adquirida por el método semiempírico AM1.

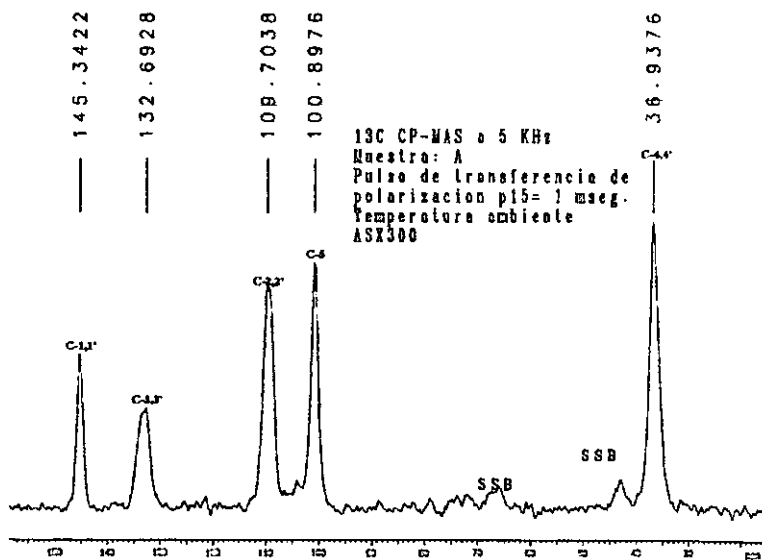


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C (CP- MAS) del CPT

* CONCLUSIONES

- ♦ Se desarrolló un método alternativo y excelente (92.5 % de rendimiento a T. A.) para la preparación del CPT. Lo anterior, mediante el proceso de catálisis ácida específica, utilizando el sistema HCl / 1,4-dioxano en una relación volumétrica 3:1; y complementariamente se obtuvo la molécula objetivo con un 5 % de rendimiento mediante la acción catalítica del TAFF.

- ♦ Complementariamente se corrigió una serie de interpretaciones inadecuadas con relación a la síntesis y caracterización del CPT, dadas éstas a conocer en la literatura, durante el periodo de 1963 a 1997.

- ♦ Como consecuencia de las bondades de este método, se sugiere llevar a cabo su generalización, empleando para ello, un número apropiado de sustratos análogos al alcohol piperonílico.

* REFERENCIAS

- 1.- A. Collet, *Tetrahedron*, **43**, 5725, (1987).
- 2.- J. Canceill, A. Collet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1145, (1983).
- 3.- J. Malthête, A. Collet, *New. J. Chim.*, **9**, 151, (1985); M. Levelut, J. Malthête, A. Collet, *J. Physique*, **47**, 351, (1986).
- 4.- J. Canceill, A. Collet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans, I*, 895 (1973).
- 5.- A. Collet, *Inclusion Compounds, Vol 2*, Academic Press, London, (1984).
- 6.- F. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5938, (1981).
- 7.- J. F. Manville, G. E. Troughton, *J. Org. Chem.*, **38**, 4278, (1973).
- 8.- T. Sato, K. Uno, M. Kainosho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 579, (1972).
- 9.- T. Sato, K. Uno, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 895, (1973).
- 10.- J. Canceill, A. Collet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1145, (1983).
- 11.- G. I. Birbaun, D. D. Klung, A. Ripmeester, J. S. Tse, *Can. J. Chem.*, **63**, 3258, (1985).
- 12.-R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3591, (1992).

***ARTÍCULO ORIGINAL**

* Idioma Inglés

* Idioma Español

Reprinted from



JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS
A: CHEMICAL

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 150 (1999) 299–305

Catalytic promotion of piperonyl alcohol to
trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by
hydrochloric acid

René Miranda ^{a,*}, Jorge Escobar ^a, Francisco Delgado ^b, Manuel Salmón ^c,
Armando Cabrera ^c

^a Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740, Mexico

^b Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plán de Ayala, Casco de Santo Tomás, Mexico, D.F. CP 11340, Mexico

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico, D.F., Mexico

Received 15 October 1998; received in revised form 15 December 1998; accepted 5 May 1999



JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL

Editor-in-Chief:

Prof. E.G. Derouane
Leverhulme Centre for Innovative
Catalysis
Department of Chemistry
The University of Liverpool
P.O. Box 147
Liverpool L69 3BX
UK
Fax: (+44-151)7943589
derouane@liverpool.ac.uk

Editors:

Prof. J.-M. Bassett
Laboratoire C.O.M.S.
CPE Lyon – UMR CNRS 9986
43 bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex
France
Fax: (+33)472431793
basset@coms1.univ-lyon1.fr

Prof. Y. Moro-oka
Tokyo Institute of Technology
Research Laboratory of Resources
Utilization
Nagatsuta-cho 4259, Midori-ku
Yokohama 226, Japan
Fax: (+81-45)9245226
ymorooka@res.titech.ac.jp

Prof. W. Marconi
Chemistry Department
University of Rome "La Sapienza"
Piazzale Aldo Moro 5
00185 Rome, Italy
Fax: (+39-6)49913692
marconchim@uniroma1.it

Prof. F. Zaera
Department of Chemistry
University of California at Riverside
Riverside, CA 92521-0403
USA
Fax: (+1-909)7873962
jmca@ucr.edu

Editorial Board

C. Botteghi (Venice, Italy)
M. Boudart (Stanford, CA, USA)
F. Ciardelli (Pisa, Italy)
A. Coma (Valencia, Spain)
B. Comils (Frankfurt am Main,
Germany)
R.H. Crabtree (New Haven, CT, USA)
A.R. Dias (Lisboa, Portugal)
E. Drent (Amsterdam, Netherlands)
J.H. Espenson (Ames, IA, USA)
R.J. Finke (Fort Collins, CO, USA)
M.L.H. Green (Oxford, UK)

G.L. Haller (New Haven, CT, USA)
W.A. Herrmann
(Garching/München, Germany)
I.T. Horváth (Budapest, Hungary)
Y. Iwasawa (Tokyo, Japan)
E.N. Jacobsen (Cambridge, MA,
USA)
R. Jordan (Iowa City, IA, USA)
W. Kelm (Aachen, Germany)
D. Mansuy (Paris, France)
T.J. Marks (Evanston, IL, USA)

B. Meunier (Toulouse, France)
I.I. Moiseev (Moscow, Russian
Federation)
S. Murahashi (Osaka, Japan)
K. Nomura (Nara, Japan)
R. Noyori (Nagoya, Japan)
T.J. Pinnavaia (East Lansing, MI,
USA)
R. Sánchez Delgado (Caracas,
Venezuela)
R. Ugo (Milan, Italy)

Scope

The general objective of the *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* is to examine the molecular and atomic aspects of catalytic activation and reaction mechanisms in *catalysis by metal complexes*, and *heterogeneous and biochemical catalysis*. The *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* emphasizes the features and interpretations common to these three main fields of catalysis.

– *Chemical and Metal Complex Catalysis*: basic mechanisms in homogeneous catalysis; homogeneous catalysis in organic and polymer synthesis; molecular and mechanistic aspects of polymerization; anchored or grafted metal complex catalysis when the active site properties are accentuated; systems involving two or more catalytic species; mechanistic and selectivity aspects of metal complex catalysis; coding processes: electrophoto- and laser-catalysis; stereochemical aspects; in situ geometry of active species.

– *Molecular Aspects of Heterogeneous Catalysis*: structural and mechanistic information at the atomic and molecular level; catalysts, catalyst characterization and catalytic processes under real or simulated working conditions; new routes to the molecular engineering of heterogeneous catalysts; 'heterogenized' homogeneous catalysis when the support properties are emphasized; surface science from the catalytic point of view.

– *Biomimetic Catalysis*: enzyme analogues; photobiocatalysis; membrane-bound systems; catalytic aspects of photosynthesis.

Since the scopes of the Elsevier journals *Applied Catalysis* and *Journal of Molecular Catalysis* (outlined in the Scope, Inside front cover of each issue) are complementary, an appropriate choice for submission to either journal could be borderline, in which case the advice of one of the Editors should be sought.

Types of contribution

- Letters (maximum 1500 words; will receive preferential treatment in editorial processing)
- Original Papers
- Invited Subject Reviews
- Book Reviews
- Conference Announcements and News

Frequency

The journal appears semi-monthly.

Catalytic promotion of piperonyl alcohol to trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by hydrochloric acid

René Miranda ^{a,*}, Jorge Escobar ^a, Francisco Delgado ^b, Manuel Salmón ^c,
Armando Cabrera ^c

^a Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740, Mexico

^b Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plán de Ayala, Casco de Santo Tomás, Mexico, D.F. CP 11340, Mexico

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico, D.F., Mexico

Received 15 October 1998; received in revised form 15 December 1998; accepted 5 May 1999

Abstract

The cyclooligomerization of piperonyl alcohol (1) afforded trimethylenedioxyorthocyclophane (2), a novel product, which was promoted by the catalytic action of a commercial bentonitic earth, Tonsil Actisil FF, as well as by hydrochloric acid in 1, 4-dioxane. The structure of 2 was established by ¹H, ¹³C NMR and HMQC experiments (DMSO-d₆ and in the solid state), and by the corresponding mass spectrometric data (EI, CID and HR). © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Bentonite clay; Trimethylenedioxyorthocyclophane, Oligomerization; Cyclotrimeratrilene analogues

1. Introduction

The strong driving force to self-condensation of benzylic alcohols bearing electron-donating groups via electrophilic aromatic substitution, provides a common route to obtain cyclotrimeratrilene CVT and analogues [1]; thus, several reports have been performed in order to inform about the synthesis of tri, tetra, penta and hexaorthocyclophanes [2–8].

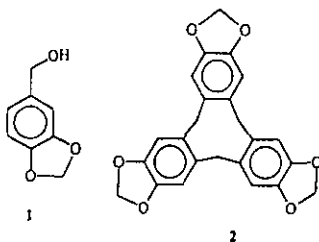
In our research programme [9–11], a commercial bentonitic clay ¹ has played an interesting role as an active catalytic agent, moreover and of particular interest for this work, we have previously

* Corresponding author. Fax: +52-525-6232037; E-mail: garoyo@servidor.unam.mx

¹ Tonsil Actisil FF (TAFF), commercial mexican bentonitic clay available from Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Mexico City, Mexico at US\$ 0.95/kg. Examined with X-ray fluorescence, this clay proved to have the following composition (in %): SiO₂, 74.5; Al₂O₃, 9.3; MgO, 0.4; Fe₂O₃, 1.3; CaO, 4.0; K₂O, 0.4; TiO₂O, 9.7 (110°C). The clay showed a specific surface area of 190 m²/g; an interlayer distance typical of a montmorillonite 15 Å (2θ = 7) was obtained. When X-ray thermodiffractionograms were run, the laminar structure was found to be unstable above 150°C. Quartz and cristobalite are also important components in the clay composition.

described the cyclic and linear oligomerization of 3, 4, 5-trimethoxybenzyl alcohol to the corresponding cyclotrimertrilene analogue [12]. It could be stated that these class of compounds are interesting structures since they furnish cavities for the inclusion of suitable guest species [13].

In this work, we studied the behavior of **1** under the influence of the named clay and also by means of strong acid conditions (HCl/1,4-dioxane) in order to promote the formation of trimethylenedioxy-orthocyclophane (cyclotripiperotriline, CPT) **2**. At the end point of the named experiments the target molecule was isolated, even quantitatively when HCl was employed.



It is convenient to mention that, Collet, in a review of cyclooveratrilenes and cryptophanes [1], as well as in a previous paper by Lindsey [14], included the structure of **2** as synthesized by an Italian group [15,16]. However, after an exhaustive search in the literature as well as by the study of the original articles mentioned by various authors [7,8,13,14,17–21], we concluded that the structure assigned was a result of a misinterpretation of the reported data. Thus, the aim of this paper is to offer two catalytic procedures for the one pot synthesis of the CPT, as well as its full characterization by physical and spectroscopical means. Moreover, it is appropriate to establish that previous attempts to obtain **2** under various conditions proved futile [8] leading in one case only to the formation of compound **7** by condensation of 6 moles of **1**, in addition to the diarylmethane **6** [15,16].

2. Results and discussion

Various and similar experiments performed with the bentonite and piperonyl alcohol lead up to the following results: When **1** was treated with the clay in 1:1 w/w ratio employing methylene chloride or tetrahydrofuran as solvents at room temperature during 4 h. only the compounds **3–5** were isolated in 19, 16, and 6% yield, respectively. However, when the relation was modified 1:4 w/w ratio using the same solvents in addition to **3–5** (27%) and **6** (4%), the novel molecule **2** was also isolated in 5% yield. Thus, as expected under the employment of the clay to promote the cyclooligomerization of **1** to cyclotripiperotriline, the precursor is **3** as it was previously reported [7,8]. At this point, an interesting fact was observed when **1** was treated with a mixture of HCl/1, 4-dioxane 3:1 v/v ratio at room temperature, the starting material was totally consumed (6 h) as detected by thin layer chromatography, under these conditions, **2** was isolated in 92.5% yield. It is worth-mentioning that in a set of similar experiments the substrate was treated with HCl/1, 4-dioxane at different ratios producing the expected molecule at lower yields (Fig. 1). Furthermore, analogous experiments performed under lower reactions times (1–5 h) proved to be futile in order to obtain the target

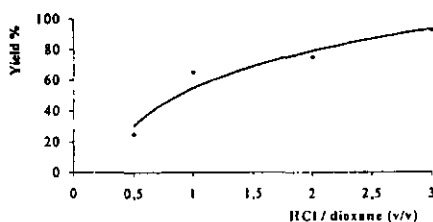
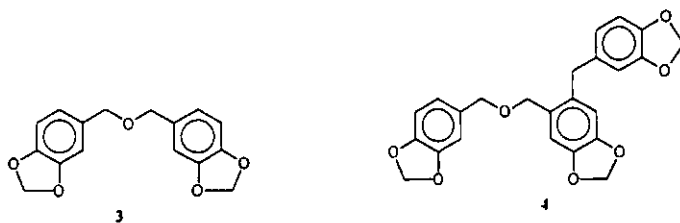


Fig. 1. Promotion of CPT using various ratios of HCl/1,4-dioxane (v/v): 456 mg (1 mmol) of 1; 5, 10, 20, and 30 ml of HCl and 10 ml 1,4-dioxane; 6 h. Each point is the average of three events.

molecule. After all these results, we envisaged that the optimum conditions corresponds to the 3:1 ratio of HCl/1, 4-dioxane (v/v) during 6 h at room temperature.



Consequently, the oligomerization of piperonyl alcohol as reported by Cruz-Almanza et al. [8], must proceed through the ether intermediate **3** under the use of the bentonitic clay, and when the mineral acid HCl in 1,4-dioxane is used, the driving force to produce **2** should be a carbenium intermediate, followed by a successive electrophilic aromatic substitution leading to the target compound.

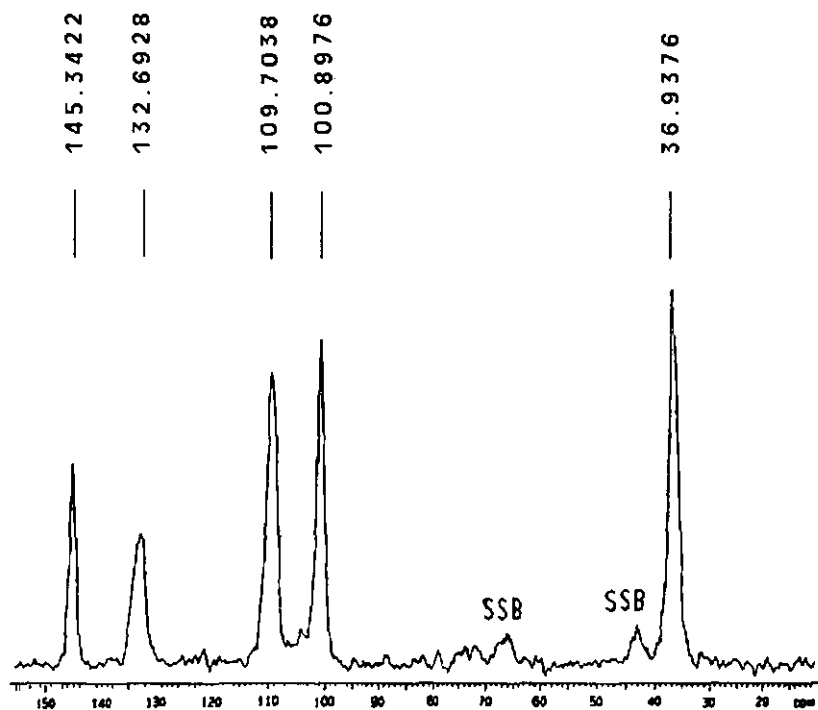
In other words, it seems that when the clay is used the reaction goes through an interlamellar pathway which promotes the formation of open oligomers (steric hindrance), this last and the high initial concentration of piperonyl alcohol must give mainly the precursor **3**. On the other hand, under the presence of a strong proton media, the formation of this species is avoided, and without "cavity restrictions" the reaction should proceed by a carbocation providing **2**.

For the structural attribution of the target molecule, we envisaged that the high resolution data of the main fragments originated by EIMS as well as the CID-daughter peaks [22] for such ions (Table 1), were in agreement with the orthocyclophane moiety; in addition, an interesting fact was that the molecular radical ion **a** leaded directly to the fragments **b–d**.

Table 1
Daughter ions of the main fragments generated by linked-scans and high resolution data from molecule **2**

Fragment	Assignment	Composition	<i>m/z</i> observed (% ra)	Daughter ions (<i>m/z</i>) ^a
a	M + ·	C ₂₄ H ₁₈ O ₆	402.1093 (98.5)	387, 372, 267
b	[M-CH ₃] ⁺	C ₂₃ H ₁₇ O ₆	387.0836 (33.5)	357, 329, 299, 267
c	[M-CH ₂ O] ⁺	C ₂₃ H ₁₆ O ₅	372.0978 (32.7)	355, 344, 313, 202
d	[M-C ₈ H ₇ O ₂] ⁺	C ₁₆ H ₁₁ O ₄	267.0646 (100)	332, 215

^aAcquired by CID (Linked-scans at constant B/E).

Fig. 2. CP-MAS, ^{13}C NMR (solid state) of CPT.

As expected, the CPT a C_3 trimer in connection to its congeners, must have a rigid crown conformation, as it was established to its analogues by X-ray crystallography [23], and by ^1H NMR spectra showing a characteristic AB system of the methylene bridges [24]. This information is in agreement with 2, since its ^1H NMR spectrum displays two typical doublet signals of an AB system at δ_{A} 4.723 ($J = 13.7$ Hz) and δ_{B} 3.451 ($J = 13.7$ Hz), both signals corresponding to the diastereotopic

Table 2
HMQC data of CPT

Assignments ^a	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ Correlation δ (ppm)
C-4,4'	AB 4.723 and 3.451/36.937
C-5	AB 5.895 and 5.77
C-2,2'	7.001/109.703
C-3,3'	-
C-1,1'	-

^aSee Fig. 3 for assignments.

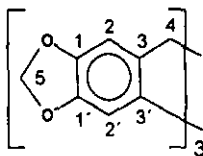


Fig. 3.

methylene protons, but, in particular, the first chemical shift is due to the protons located in the “centre” of the crown. Also, another AB system δ_A 5.895 ($J = 1.0$ Hz) and δ_B 5.77 ($J = 1.0$ Hz) assigned to the protons of the dioxymethylene group is present, as well as a singlet at 7.001 due to the two equivalent benzenoid protons. In addition to the ^1H , ^{13}C NMR in solid state (Fig. 2) analysis, the structure of **2** was clearly confirmed by the corresponding HMQC experiments (Table 2, Fig. 3).

3. Experimental

3.1. General remarks

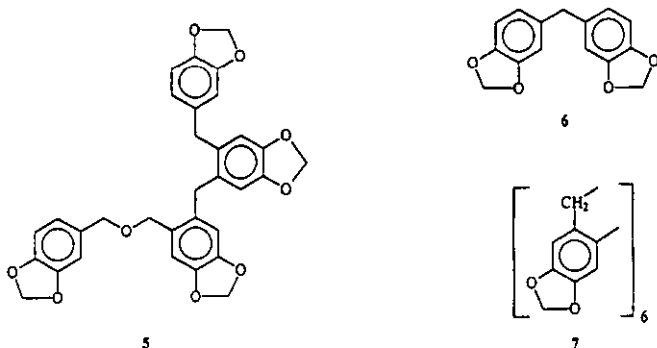
All melting points were determined with a Fisher–Johns apparatus and are uncorrected. ^1H NMR spectra were measured with a Varian Gemini (300 MHz) and a Bruker Mod. ASX300, (PROF 4 mm, CPMAS, $t = 25^\circ\text{C}$). The chemical shifts are expressed in ppm downfield from tetramethylsilane, used as the internal standard. Mass spectra experiments were acquired on a JEOL JMS AX505HA mass spectrometer. Thin layer chromatography was performed using Merck precoated *tlc* plates (silica gel 60 F254, 0.25 mm).

4. Oligomerization of piperonyl alcohol (**1**) with TAFF

4.1. General procedure

A suspension with 300 mg of **1**, 15 ml of methylene chloride or tetrahydrofuran and 1.2 g of TAFF (1:4 w/w ratio) was stirred vigorously at room temperature, until disappearance of the substrate during 6 h. The advancement of the reaction was monitored by *tlc*. Then the clay was isolated by filtration through celite and washed with several solvents. The combined filtrates were dried on anhydrous Na_2SO_4 and solvent evaporated under vacuum; the residue was chromatographed on a silica gel column using *n*-hexane/ethylacetate 7:3 as the eluent, affording **3–6** (*vide supra*). Finally, **2** was isolated 5% from the corresponding extraction of the solid residue with boiling DMSO.

Treatment of 1 with TAFF 1:1 w/w ratio, only ether 3 (19%), oligomers 4 (16%) and 5 (6%) were obtained. This alcohol with 1:4 clay w/w ratio: ether 3 (8%), oligomers 4 (13%), 5 (6%), biphenylmethane 6 (4%) and 2 (5%) were isolated.



5. Formation of trimethylenedioxyorthocyclophane (2) with HCl/1,4-dioxane

5.1. General procedure

A total of 456 mg of 1 was vigorously stirred at room temperature in the presence of 30 ml of concentrated HCl and 10 ml of 1,4-dioxane. The advancement of the reaction was determined by *tlc* until the disappearance of the substrate during 6 h and the appearance of a white powder. The resulting mixture was filtered in hot, the solid obtained was washed with *n*-hexane, CHCl_3 and EtOH, then it was dried under vacuum. Finally, 2 was isolated 372 mg (92.5%) as white amorphous powder; mp, decompose over 300°C; highly insoluble in common solvents; slightly soluble (hot) in DMSO.

Acknowledgements

We want to thank R. Garduño Monroy for technical assistance, F. Pérez-Flores and L. Velasco for obtaining the mass spectra, A. Gutierrez and R. Gaviño for running the NMR data. Contract/grants sponsor: DGAPA-UNAM; Contract/grants number: PAPIIT-IN-215598, PAPIIT-IN-500597 and CONACyT 25267-A are also appreciated.

References

- [1] A. Collet, *Tetrahedron* 43 (1987) 5725.
- [2] M.P. Carmody, M. Sainsbury, R.F. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1980) 2013.
- [3] E.R. Krajniak, R. Ritchie, W.C. Taylor, *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 687.
- [4] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, *Yokugaku Zasshi* 89 (1969) 638.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

- [5] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, *Chem. Abstr.* 71 (1969) 70384t.
- [6] C.A. Ferscher, M.T. Bogert, *J. Org. Chem.* 4 (1939) 71.
- [7] M. Martínez, P. Arroyo, F. Lara, G. Espinosa, S. Hernández, M.I. Chavez, M. Salmón, R. Cruz-Almanza, *Tetrahedron* 53 (1997) 17633.
- [8] R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 126 (1997) 161.
- [9] M. Vargas, G.A. Arroyo, R. Miranda, J.M. Aceves, B. Velasco, F. Delgado, *Heterocycl. Commun.* 4 (1998) 21.
- [10] M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Miranda, M. Martínez, *J. Mol. Catal.* 104 (1995) L127.
- [11] A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, *J. Mol. Catal.* 104 (1995) L5, and cites therein.
- [12] M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño, A. Cabrera, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 5797.
- [13] J. Cancrill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6993.
- [14] A.S. Lindsey, *J. Chem. Soc.* (1965), 1685.
- [15] T. Garofano, A. Oliverio, *Ann. Chim.* 47 (1957) 896.
- [16] T. Garofano, A. Oliverio, *Chem. Abstr.*, 52, 2826g.
- [17] A. Oliverio, C. Casinovi, *Ann. Chim. (Rome)* 42 (1952) 168.
- [18] A. Arcoletto, T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)* 46 (1956) 934.
- [19] A.S. Lindsey, *Chem. Ind. Lond.* (1963), 823.
- [20] H. Erdtman, F. Haglid, R. Ryhage, *Acta Chem. Scand.* 18 (1968) 1249.
- [21] T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)* 48 (1958) 125.
- [22] R. Grahams-Cooks, CID: collision induced dissociation, *J. Mass Spectrom.* 30 (1995) 1215.
- [23] G.I. Birnbaum, D.D. Klung, A. Ripmeester, J.S. Tse, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 3258.
- [24] R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 3591.

PROMOCIÓN CATALÍTICA DEL ALCOHOL PIPERONÍLICO A TRIMETILENDIOXIORTOCICLOFANO, MEDIANTE UNA ARCILLA BENTONÍTICA O POR ÁCIDO CLORHÍDRICO.

René Miranda^a, Jorge Escobar^a, Francisco Delgado^b, Manuel Salmón^c, Armando Cabrera^c.

^aDepartamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

^bDepartamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plán de Ayala, Casco de Santo Tomás, México, D. F. CP 11340.

^cInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D. F.

RESUMEN. La ciclooligomerización del alcohol piperonílico (**1**) proporcionó trimetilendioxiortociclofano (**2**), un producto nuevo, el cual fue promovido por la acción catalítica de una arcilla bentonítica comercial, tonsil actisil FF, así como por ácido clorhídrico en 1, 4-dioxano. La estructura de **2** fue establecida por los experimentos de RMN ¹H, ¹³C y HMQC (DMSO-d₆ y en estado sólido), y por los datos de espectrometría de masas correspondientes (IE, CID y HR).

Palabras clave: Catálisis Heterogénea; Arcilla Bentonita; Trimetilendioxiortociclofano; Oligomerización; Análogos del Ciclotriveratrilenos.

1. INTRODUCCIÓN.

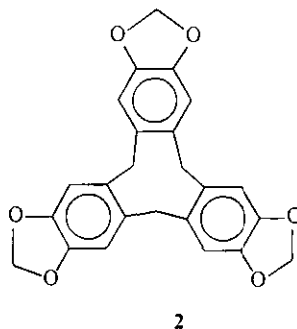
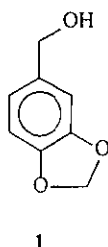
Los ciclotriveratrilenos CVT y sus análogos [1] son obtenidos por autocondensación de los alcoholes bencilicos con grupos electrodonadores vía sustitución electrofílica aromática; a este respecto existen varios reportes sobre la síntesis de tri, tetra, penta y hexaortociclofanos [2-8].

Como parte de nuestra línea de investigación [9-11], una tierra bentonítica comercial ¹ ha sido empleada como un agente catalítico activo interesante, además y de interés particular para este trabajo, previamente describimos la oligomerización lineal y cíclica del alcohol 3, 4, 5-trimetoxibencilo a su correspondiente análogo de ciclotriveratrilenos [12]. Esta clase de compuestos son estructuras interesantes puesto que proporcionan cavidades para la inclusión de especies huéspedes [13].

En este trabajo, estudiamos el comportamiento de **1** bajo la influencia de la arcilla y también por medio de condiciones ácidas fuertes (HCl/1, 4-dioxano) para llevar a cabo la formación de trimetilendioxiortociclofano (ciclotripiperotrileno, CPT) **2**. Al final de los experimentos, se aisló la molécula objetivo y de manera cuantitativa cuando se empleó HCl.

*Autor para correspondencia. *F:ESC-UNAM; correo - electronico garroyo@servidor.unam.mx, Fax (525) 6232037

¹ Tonsil Actisilo FF (TAFF), arcilla bentonítica mexicana comercial de Tonsil Mexicana S. A. de C. V., Ciudad de México a \$0 95 Dlls./kg. Según la fluorescencia de rayos-X, su composición es la siguiente (en %): SiO₂, 74.5; Al₂O₃, 9.3; MnO, 0.4; Fe₂O₃, 1.3; CaO, 4.0; K₂O, 0.4; TiO₂O, 9.7 (110°C). La arcilla mostró un área superficial específica de 190 m²/g. se obtuvo una distancia interfacial típica de una montmorillonita 15 A^o (2θ = 7). Cuando se realizaron los termodifragramas de rayos-X, se encontró que la estructura laminar es inestable arriba de 150°C. También el cuarzo y la cristobalita son componentes importantes en la arcilla.



Es conveniente mencionar que Collet, en una revisión de cicloveratrilenos y criptofanos [1], así como en un reporte previo por Lindsey [14] incluyeron la estructura de **2** sintetizada por un grupo italiano [15, 16]. Sin embargo, después de una vasta investigación en la literatura así como por el estudio de los artículos originales de varios autores [7, 8, 13, 14, 17-21], concluimos que la estructura asignada fue resultado de una mala interpretación de los datos reportados. Así, el propósito del presente trabajo es también ofrecer dos procedimientos catalíticos para la síntesis en un paso de CPT, así como su completa caracterización por métodos físicos y espectroscópicos. Asimismo, es conveniente mencionar que en estudios previos resultaron inútiles diversos intentos para obtener **2** bajo varias condiciones [8], donde en un solo caso se formó el compuesto **7** por condensación de 6 moles de **1**, adicionando diarilmetano **6** [15, 16].

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los experimentos realizados con bentonita y el alcohol piperonílico condujeron a los siguientes resultados: Cuando **1** se trató con la arcilla en proporción 1:1 p/p empleando como disolventes al diclorometano o al tetrahidrofurano, a temperatura ambiente durante 4 h, se aislaron los compuestos **3-5** en 19, 16 y 6% de rendimiento, respectivamente. Sin embargo, cuando se modificó la relación a 1:4 p/p usando los mismos disolventes, además de **3-5** (27%) y **6** (4%), se aisló una nueva molécula **2** en un 5% de rendimiento. Así, como se esperaba por el empleo de la arcilla para promover la ciclooligomerización de **1** a cicltripiperotrileno, el precursor fue **3** como se reportó previamente [7, 8]. En este punto, interesantemente se observó que cuando **1** se trató con una mezcla de HCl/1, 4-dioxano 3:1 v/v a temperatura ambiente, el material resultante fue consumido totalmente (6 h) detectándose por cromatografía en capa fina, bajo estas condiciones se aisló **2** en un 92.5%. En una serie de experimentos similares, el sustrato fue tratado con HCl/1, 4-dioxano en diferentes proporciones, produciendo la molécula deseada en rendimientos

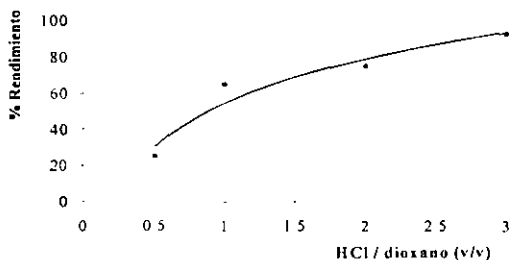
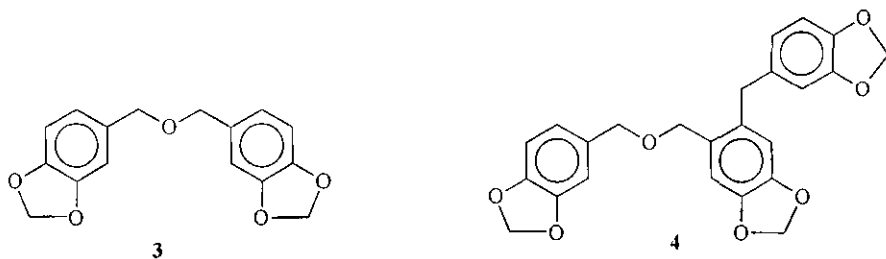


Figura 1. Obtención de CPT usando varias proporciones de HCl/1, 4-dioxano (v/v): 456 mg (1 mmol) de **1**; 5, 10, 20 y 30 ml de HCl y 10 ml de 1, 4-dioxano: 6 h. Cada punto es el promedio de tres eventos.

bajos (Fig. 1). Además, fueron inútiles otros experimentos donde los tiempos de reacción eran cortos (1-5 h), puesto que no se obtuvo la molécula de interés. Después de estos resultados, consideramos que las condiciones óptimas corresponden a una proporción 3:1 de HCl-1, 4-dioxano (v/v) durante 6 h a temperatura ambiente.



Consecuentemente, la oligomerización del alcohol piperonílico, como fue reportada por Cruz-Almanza [8], procedió mediante el éter **3** como intermediario, usando la arcilla bentonítica, y cuando se usó el ácido mineral HCl en 1, 4-dioxano, el compuesto **2** provino de un ion carbenio, seguido por una sucesiva sustitución electrofílica aromática, produciendo el compuesto de interés.

En otras palabras, cuando se usó la arcilla, la reacción procedió por vía interlamilar, la cual promovió la formación de oligómeros abiertos (impedimento estérico), este último y la alta concentración del alcohol piperonílico produjo principalmente el precursor **3**. Esto es, en presencia de un medio ácido fuerte, se permitió la formación de estas especies, y sin "restricción de cavidad", la reacción procedió por un carbocatión proporcionando a **2**.

La molécula nueva fue elucidada según los datos de alta resolución de los principales fragmentos, originados por EMIE, así como por los picos hijos-CID para esos iones (Tabla 1), correspondientes a la porción de ortociclofano; además, cabe mencionar que el ion molecular **a** conduce directamente a los fragmentos **b-d**.

Tabla 1. Iones hijos de los fragmentos principales generados por datos de alta resolución y linked-scans de la molécula 2.

Fragmento	Asignación	Composición	m/z observado (% ar)	Iones hijos (m/z) ^a
a	M ⁺	C ₂₄ H ₁₈ O ₆	402.1093 (98.5)	387, 372, 267
b	[M-CH ₃] ⁺	C ₂₃ H ₁₅ O ₆	387.0836 (33.5)	357, 329, 299, 267
c	[M-CH ₂ O] ⁺	C ₂₃ H ₁₆ O ₅	372.0978 (32.7)	355, 344, 313, 202
d	[M-C ₈ H ₇ O ₂] ⁺	C ₁₆ H ₁₁ O ₄	267.0646 (100)	332, 215

^a Adquirido por CID (Linked-scans a B / E constante)

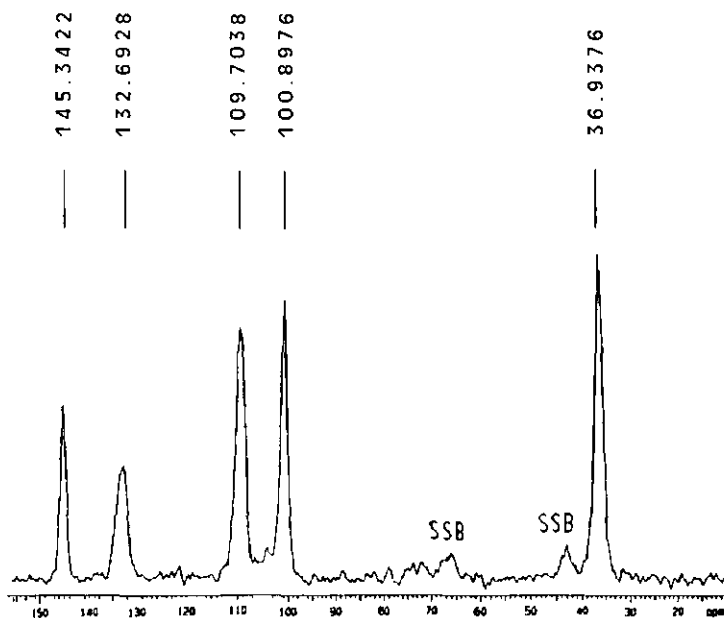


Figura 2. CP-MAS, ¹³C NMR (estado sólido) del CPT.

Como se esperaba, el CPT un trimero C₃ en conexión con sus congéneres, debe tener una conformación de corona rígida, como se estableció en sus análogos por cristalografía de rayos-X [23], y por el espectro de RMN ¹H, el cual mostró un característico sistema AB para el enlace metileno [24]. Con respecto a 2, el espectro de RMN ¹H desplegó dos señales doblete de un sistema AB a δ_A 4.723 ($J = 13.7$ Hz) y δ_B 3.451 ($J = 13.7$ Hz), tales señales corresponden a los protones diastereotópicos del metileno pero, en particular, el primer desplazamiento químico perteneció a los protones

localizados en el "centro" de la corona. También, otro sistema AB δ_A 5.895 ($J = 1.0$ Hz) y δ_B 5.77 ($J = 1.0$ Hz) asignados a los protones del grupo dioximetileno presente, así como un singulete a 7.001, debido a los dos protones equivalentes del benceno. Además de los análisis de RMN ^1H y ^{13}C (Fig. 2), la estructura de **2** fue confirmada por los correspondientes experimentos de HMQC (Tabla 2, Fig. 3).

Tabla 2. Datos de HMQC de CPT.

Asignación ^a	Correlación $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ δ (ppm)
C-4, 4'	AB 4.723 y 3.451 / 36.937
C-5	AB 5.895 y 5.77
C-2, 2'	7.001 / 109.703
C-3, 3'	---
C-1, 1'	---

^a Ver Figura. 3

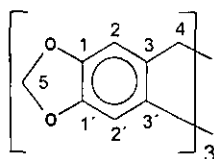


Figura 3

3. FASE EXPERIMENTAL.

3.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

Todos los puntos de fusión fueron determinados con un aparato Fisher-Johns y no fueron corregidos. Los espectros de RMN ^1H fueron realizados en un equipo Varian Gemini (300MHz) y en un Bruker Mod. ASX300, (PROF 4 mm, CPMAS, $t = 25^\circ\text{C}$). Los desplazamientos químicos están expresados en ppm a partir de tetrametilsilano, usado como referencia interna. Los espectros de masas fueron adquiridos en un espectrómetro de masas JEOL JMS AX505HA. La cromatografía en capa fina se realizó usando placas preempacadas *tlc* de Merck (gel de sílice 60 F254, 0.25 mm).

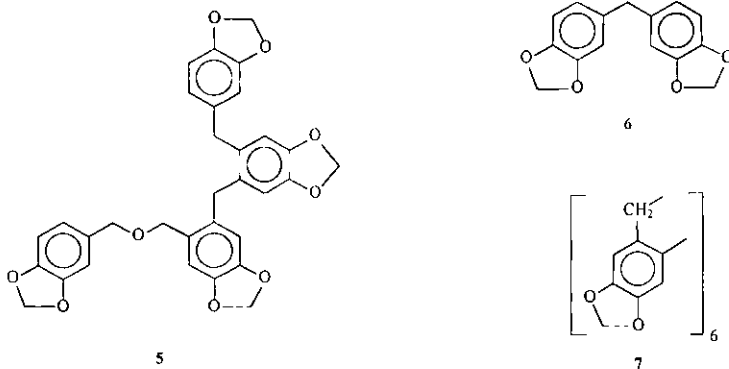
4. OLIGOMERIZACIÓN DEL ALCOHOL PIPERONÍLICO (1) CON TAFF.

4.1. PROCEDIMIENTO GENERAL.

Una suspensión con 300 mg de **1**, 15 ml de cloruro de metileno o tetrahydrofurano y 1.2 g de TAFF (1:4 p/p) fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente, durante 6 h hasta que desapareció el sustrato. El avance de la reacción fue monitoreado por *tlc*. Luego la arcilla fue aislada por filtración a través de celita y se lavó con varios disolventes. Los filtrados combinados fueron secados sobre Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se evaporó en vacío; el residuo fue cromatografiado en una columna de gel de sílice usando como eluyente un sistema 7:3 *n*-hexano / acetato de etilo, del cual se obtuvo **3-6** (vide supra).

Finalmente, **2** fue aislado en un 5 % de la correspondiente extracción del residuo sólido con DMSO caliente.

En el tratamiento de **1** con TAFF en una proporción 1:1 p/p, sólo fueron obtenidos el eter **3** (19 %) y los oligomeros **4** (16 %) y **5** (6 %). De este alcohol en una proporción 1:4 p/p con la arcilla fueron aislados el eter **3** (8 %), los oligomeros **4** (13 %) y **5** (6 %) bifenilmetano **6** (4 %) y **2** (5 %).



5. FORMACIÓN DE TRIMETILENDIOXIORTOCICLOFANO (**2**) CON HCl / 1,4-DIOXANO.

5.1. PROCEDIMIENTO GENERAL.

Una cantidad de 456 mg de **1** fueron agitados vigorosamente a temperatura ambiente en presencia de 30 ml de HCl concentrado y 10 ml de 1,4-dioxano. El avance de la reacción fue determinado por *tlc* hasta la desaparición del sustrato durante 6 h y la aparición de un polvo blanco. La mezcla resultante fue filtrada en caliente, el sólido obtenido fue lavado con *n*-hexano, CHCl₃ y EtOH, y luego fue llevado al vacío hasta sequedad. Finalmente, fueron aislados 372 mg de **2** (92.5 %) como polvo blanco amorfo, el punto de fusión con descomposición por arriba de 300°C; muy insoluble en disolventes comunes; ligeramente soluble en DMSO caliente.

AGRADECIMIENTOS.

Queremos agradecer a R. Garduño Monroy por su asistencia técnica, F. Pérez-Flores y L. Velasco por la obtención de los espectros de masas, A. Gutierrez y R. Gavilño por la realización de los espectros de RMN. También consideramos a los patrocinadores contrato/beca: DGAPA-UNAM; número de contrato/beca: PAPIIT-IN-215598, PAPIIT-IN-500597 y CONACYT 25267-A.

REFERENCIAS.

- [1] A. Collet, *Tetrahedron* **43** (1987) 5725.
- [2] M. P. Carmody, M. Sainsbury, R. F. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1980) 2013.
- [3] E. R. Krajniak, R. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **26** (1973) 687.
- [4] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, *Yokugaku Zasshi* **89** (1969) 683.
- [5] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, *Chem. Abstr.* (1969) 70384i.
- [6] C. A. Ferscher, M. T. Bogert, *J. Org. Chem.* **4** (1939) 71.
- [7] M. Martínez, P. Arroyo, F. Lara, G. Espinosa, S. Hernández, M. I. Chávez, M. Salmón, R. Cruz-Almanza, *Tetrahedron* **53** (1997) 17633.
- [8] R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **126** (1997) 161.
- [9] M. Vargas, G. A. Arroyo, R. Miranda, J. M. Aceves, B. Velasco, F. Delgado, *Heterocycl. Commun.* (1998) 21.
- [10] M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Miranda, M. Martínez, *J. Mol. Catal.* **104** (1995) L127.
- [11] A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, *J. Mol. Catal.* **104** (1995) L5, and cites therein.
- [12] M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño, A. Cabrera, *Tetrahedron Lett.* **35** (1994) 5797.
- [13] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6993.
- [14] A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.* (1965) 1685.
- [15] T. Garofano, A. Oliverio, *Ann. Chim.* **47** (1957) 896.
- [16] T. Garofano, A. Oliverio, *Chem. Abst.*, **52** 2826g.
- [17] A. Oliverio, C. Casinovi, *Ann. Chim. (Rome)* **42** (1952) 168.
- [18] A. Arcolecio, T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)* **46** (1956) 934.
- [19] A. S. Lindsey, *Chem. Ind.* (1963) 823.
- [20] H. Erdtman, F. Haglid, r. Ryhage, *Acta Chem. Scand.* **18** (1968) 1249.
- [21] T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)* **48** (1958) 125.
- [22] R. Grahams-Cooks, CID collision induced dissociation, *J. Mass Spectrom.* **30** (1995) 1215.
- [23] G. I. Birnbaum, D. D. Klung, A. Ripmeester, J. S. Tse, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 3258.
- [24] R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 3591.