

10524

18



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

“Reacción de Perezona en medio seco y con una arcilla bentonítica”

297975

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA  
P R E S E N T A

ALEJANDRA FLORES CRESPO

ASESOR: Dr. J. GUILLERMO PENIERES CARRILLO

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO DE MÉXICO

2001.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE  
MEXICO

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**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 TESIS:

"Reacción de Perezona en medio seco y con una arcilla bentonítica".

que presenta la pasante: Floras Crespo Alejandra  
con número de cuenta: 8940592-7 para obtener el título de :  
Química Farmacéutica Bióloga

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 14 de junio de 2001

PRESIDENTE Dr. J. Guillermo Penieres Carrillo

VOCAL Dra. Olivia García Mellado

SECRETARIO C. José G. García Estrada

PRIMER SUPLENTE C.F.B. Alberto Ramírez Murcia

SEGUNDO SUPLENTE C.F.B. Benjamín Velazco Bejarano

## Agradecimientos

### **A Dios**

Por brindarme la oportunidad de superarme y tener paciencia para este paso.

### **Al Dr. Memo**

Por su infinita paciencia y apoyo durante los malos y buenos tiempos. Y por ser el mejor maestro.

### **Al Dr. Cecilio**

Por brindarme un espacio y apoyo.

### **A Doña Juana**

Que me ha hecho sentir como su hija y ayudarme siempre.

### **A los sinodales**

Por su colaboración

## Dedicatorias

### A mis padres\*

Mauro y Juana, que siempre  
quisieron lo mejor para mi,  
en donde estén, esto es para  
Ustedes.

### A mis hermanos

Martha, Raúl, Meche, Mauro,  
Lucy y Vicky: Por que son mis  
mejores  
amigos, los quiero mucho.

### A ti Sergio

Por tu apoyo y amor  
constantes que hacen  
que mi vida sea muy, muy  
Feliz. Por hacerme  
Sentir todo este  
amor por ti.

### A mi bebé

Que te siento en mi  
y me das esperanza  
para seguir luchando en  
la vida.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I

OBJETIVOS	2
HIPÓTESIS	2
INTRODUCCIÓN	3

## CAPÍTULO II

GENRALIDADES	6
ANTECEDENTES	6
PIPITZOL	9
SÍNTESIS	10
REACCIONES DE CICLOADICIÓN	12
REACCIONES SIGMATRÓPICAS	14
BENTONITA	15
ESTRUCTURA	16
COMPOSICIÓN QUÍMICA	18
EMPLEO EN REACCIONES QUÍMICAS	20

## CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	22
METODOLOGÍA GENERAL	24

## CAPÍTULO IV

RESULTADOS	28
------------	----

## CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
-------------------------	----

## CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES	42
--------------	----

## CAPÍTULO VII

REFERENCIAS	44
APÉNDICE	48

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN



## OBJETIVOS

### Objetivo general

- ◆ Llevar a cabo la transformación química de la Perezona usando una arcilla Bentonítica para la formación de  $\alpha$  Y  $\beta$ -pipitzol.

### Objetivos particulares

- ◆ Utilizar una vía alterna para la síntesis de pipitzoles.
- ◆ Usar la radiación infrarroja como una fuente de energía en una reacción química.
- ◆ Llevar a cabo una reacción sin el uso de disolventes.
- ◆ Aplicar técnicas de purificación (cromatografía en columna) y caracterización estructural (RMN, IR, EM).
- ◆ Formación de un derivado químico del pipitzol.
- ◆ Usar la bentonita como catalizador con carácter de ácido Lewis.

## HIPÓTESIS

Es posible utilizar la arcilla bentonítica como ácido Lewis, catalizador y medio de reacción para síntesis de pipitzoles partiendo de la perezona como materia prima.

## INTRODUCCIÓN

Un aspecto importante de la química orgánica, que representa el motivo fundamental en la que descansa la industria química, es la síntesis de compuestos orgánicos que es un proceso por el cual una sustancia se produce en el laboratorio a partir de átomos o moléculas más simples que estén disponibles de preferencia comercialmente, y mediante el procedimiento más eficiente y conveniente posible.

Ya sea por necesidad o simple reto, muchos investigadores se han enfocado a esta área, y su importancia abarca desde la simple curiosidad de crear un compuesto químico con fines de investigación hasta compuestos de importancia comercial o farmacológico (aplicaciones farmacéuticas), como agentes de control natal (hormonas), insecticida, detergentes, y una amplia gama de usos que el avance en la tecnología exige.

Por otro lado, muchos compuestos químicos algunos de ellos metabolitos secundarios, obtenidos de plantas o animales se han utilizado como parte de la medicina tradicional; tal es el caso de la perezona contenida en la raíz del pipitzáhuac<sup>1</sup>, que nuestros antepasados utilizaron con fines purgantes, y en la actualidad se han desarrollado estudios con efectos citotóxicos en células cancerígenas.

En el presente trabajo se efectúa una transformación de la perezona mediante la utilización de una arcilla bentonítica de origen nacional,

empleando energía infrarroja en ausencia de disolvente en la mezcla de reacción, como un método alternativo para la obtención de los correspondientes pipitzales.

## CAPÍTULO II

### GENERALIDADES

## ANTECEDENTES

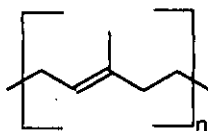
Muchas veces hemos notado que al triturar hojas de plantas se presenta un olor fuerte, esto se debe a la liberación de una mezcla de compuestos volátiles llamados terpenoides. Este tipo de sustancias presentan la estructura básica del isopreno <sup>2</sup>, el cual tiene 5 átomos de carbono (I). Para su biosíntesis, las plantas unen al menos dos unidades moleculares de éste.



(I)

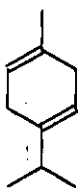
De acuerdo al número de unidades de isopreno que contiene la estructura, los terpenos se clasifican como hemi-(C<sub>5</sub>), mono-(C<sub>10</sub>), sesqui-(C<sub>15</sub>), di- (C<sub>20</sub>), sester- (25), trit- (30), tetra- (40) y politerpenos (C<sub>5n</sub>).

Los terpenoides se pueden aislar de fuentes vegetales y animales. Es notorio que los terpenos tienen esqueletos carbonados construidos por unidades de isopreno unidas entre sí de un modo regular. El caucho es un ejemplo claro de un politerpeno debido a que se encuentra formado por un número *n* de unidades de isopreno.

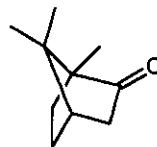


**Caucho natural  
(II)**

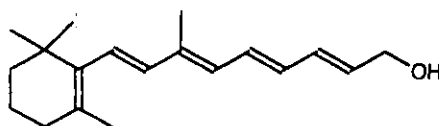
Entre otros ejemplos de terpenos tenemos al  $\gamma$ -terpineno (III) que se encuentra en el aceite de cilantro; al alcanfor (IV), y la vitamina A (V).



**(III)**

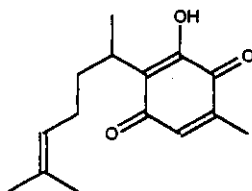


**(IV)**



**(V)**

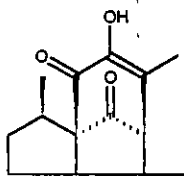
Un sesquiterpeno muy estudiado es la perezona (VI), se aisló por primera vez en 1852 de la raíz del pipitzáhuac por el Dr. Leopoldo Río de la Loza<sup>3</sup>. Esta planta era utilizada por nuestros antepasados con fines medicinales.



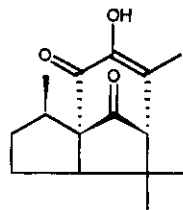
(VI)

## PIPITZOL

Por otro lado, la perezona una vez aislada se ha sometido a varias reacciones, así por ejemplo desde fines del siglo pasado se sabía que cuando la perezona se calienta en un tubo de ensaye se da una transformación a una sustancia que se le llamo "pipitzol". En 1952<sup>4</sup> se logró la separación de dos sustancias que se designaron como  $\alpha$ -pipitzol (VIIa) y  $\beta$ -pipitzol (VIIb).



(VII a)

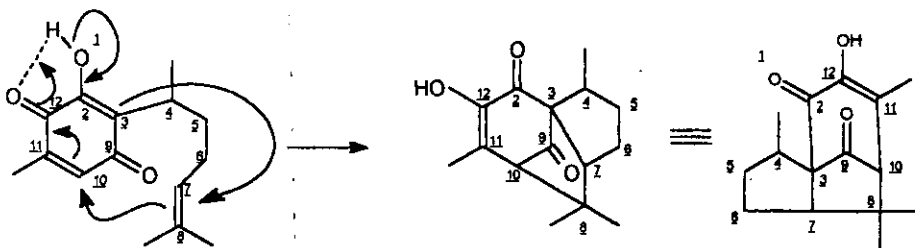


(VIIb)

Woodward y Hoffman<sup>5</sup> proponen un mecanismo (1) para la transformación de la perezona a los como una reacción de cicloadición tipo [4+2], en la que simultáneamente ocurre un cambio sigmatrópico de orden (1,9).

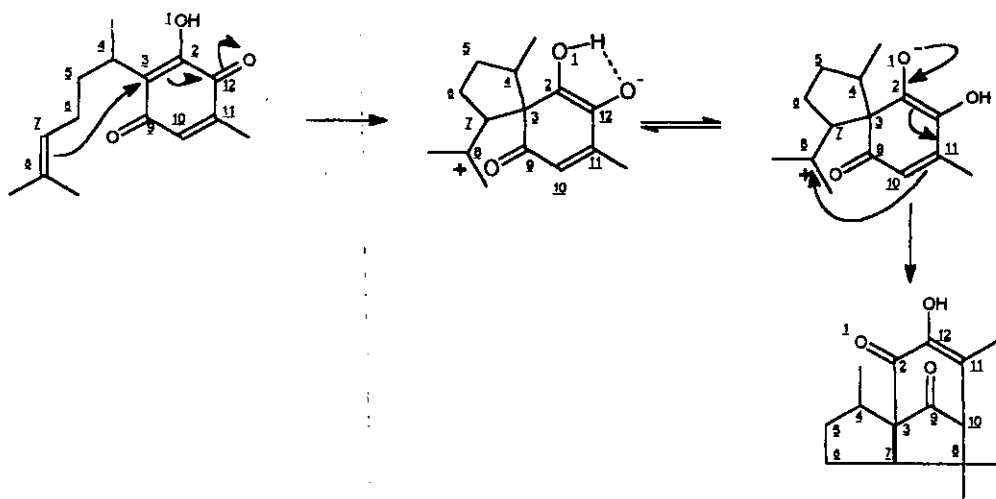


Esquema 1

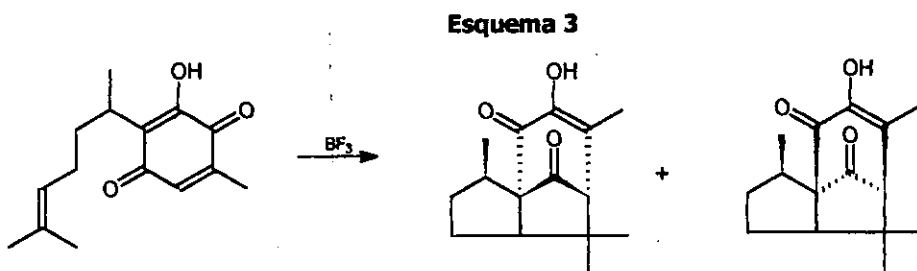


Sin embargo, a parte de este proceso se puede proponer también una adición tipo Michael interna (2), en la que la doble ligadura se adiciona sobre uno de los carbonilos  $\alpha,\beta$ -insaturados de la quinona, originando un carbocatión terciario.

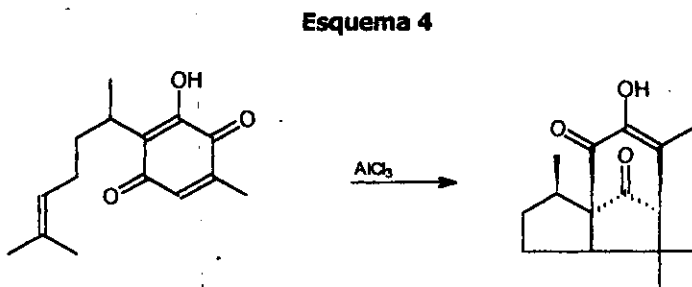
Esquema 2



En otra investigación para lograr la síntesis de pipitzoles (**3**), realizada por P.J. Nathan (1986) <sup>6</sup> utiliza un ácido Lewis ( $\text{BF}_3$ ) como catalizador para obtener una mezcla de  $\alpha$  y  $\beta$ -Pipitzol.



En 1985 Basurto et al.<sup>7</sup> realizaron una investigación en la cual lograron estereocontrolar los productos de reacción ( $\alpha$  y  $\beta$ -Pipitzol) (**4**) de acuerdo al sustrato y las condiciones de reacción utilizando también un ácido Lewis como el  $\text{AlCl}_3$ .

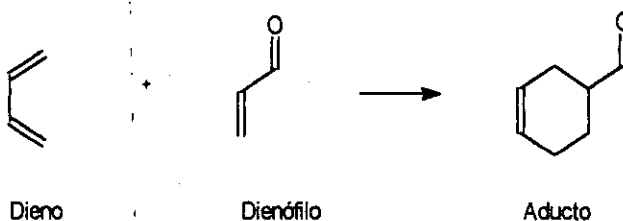


## REACCIONES DE CICLOADICIÓN

La vía más importante para llegar a formar anillos de diferentes tamaños es por medio de un tipo importante de reacciones a las que se les llama cicloadiciones<sup>8</sup>.

Los químicos clasifican las reacciones de cicloadición en base al número de electrones  $\pi$  que contiene cada componente. La reacción de dos alquenos para formar un ciclohexeno se denomina cicloadición [4+2]. Un ejemplo de estas reacciones es la conocida reacción de Diels-Alder (5), que es una cicloadición [4+2], puesto que la reacción comprende un sistema de 4 electrones  $\pi$  aportados por el dieno y 2 electrones  $\pi$  aportados por el dienófilo:

Esquema 5



como se puede observar en este tipo de reacción se combinan dos moléculas insaturadas para generar un compuesto cíclico, y en la que se emplean electrones  $\pi$  para establecer dos enlaces  $\sigma$  nuevos.

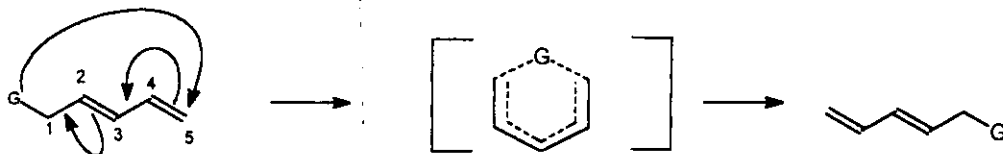
## REACCIONES SIGMATRÓPICAS

Una reacción en la que migra un grupo con su enlace  $\sigma$  dentro de un sistema  $\pi$  (un eno o un polieno) se llama reacción sigmatrópica **(6)**.

La migración se acompaña por un desplazamiento de enlaces  $\pi$ . Por ejemplo:

Esquema 6

### Reacción [1,5] sigmatrópica



El "5" de la designación [1,5] se refiere al número del carbono, al cual el grupo G migra (el terminal de la migración). El número "1" no se refiere al origen de la migración, sino especifica que el enlace del grupo migratorio es con el mismo átomo, tanto en el reaccionante, como en el producto.

## BENTONITA

Existen materiales naturales, arenosos y de poro fino que se les llama arcillas y poseen plasticidad con el agua. Estos materiales están compuestas por sílice, alúmina y agua, frecuentemente con cantidades apreciables de hierro, álcalis y tierras alcalinas. Por lo que suele definírseles como una materia natural que tiene la composición química de un aluminosilicato y, por lo general, está mezclada con una cantidad definida de arena y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico al mezclarse con una cantidad apropiada de agua<sup>9</sup>.

La Bentonita es una arcilla formada por la descomposición de la ceniza volcánica; este término fue primeramente aplicado por Knight<sup>10</sup>, aunque posteriormente se modificó para las arcillas producidas por la alteración de cenizas volcánicas *in situ*<sup>11,12</sup>.

Los componentes de la Bentonita hacen variar su color<sup>13</sup>, la más abundante es la de color amarillo, teniendo muy frecuentemente apariencia encerada. La definición más aceptada en la actualidad para la Bentonita es la proporcionada por Wright<sup>14</sup>: "Bentonita es todo aquel suelo que contiene más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas, estando presentes otros minerales como la kaolinita, la illita, y la beidelita".

La composición y cantidad de montmorillonitas varía en los diferentes tipos de bentonitas, dependiendo del lugar de origen. Este tipo de arcillas se localizan principalmente en Estados Unidos de Norteamérica, Italia, Nueva Zelanda, África del Norte, Argentina, Inglaterra, Alemania, en la zona de la antigua Unión Soviética y Canadá<sup>13,15</sup>. En México, la Bentonita se extrae principalmente de los estados de Tlaxcala, Morelos, Durango y Puebla.

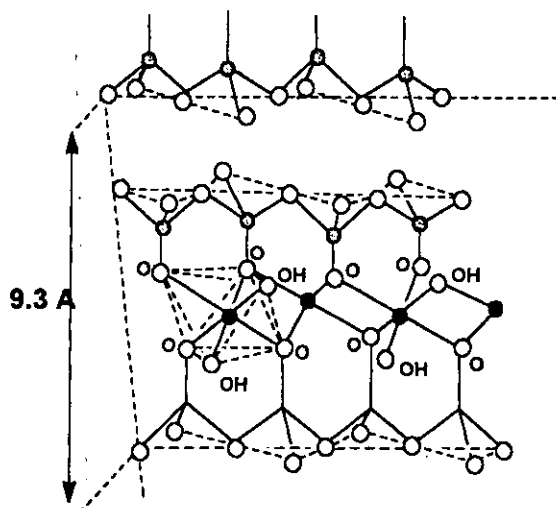
## ESTRUCTURA

El principal componente de una Bentonita, la montmorillonita, es un filosilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna, existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa<sup>16</sup>.

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$ . Ambas unidades presentan un

átomo central. Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio; (figura 1).



- Oxígeno
- ⊕ Silicio
- Aluminio

**Figura 1. Estructura parcial de una montmorillonita.**



## COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química del Actisil FF (nombre comercial de la bentonita) se ha determinado mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. Tabla 1.

Tabla 1<sup>17</sup>. Composición de la Bentonita

COMPONENTE	PORCENTAJE
SiO <sub>2</sub>	63.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.70
MgO	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.93
CaO	1.53
K <sub>2</sub> O	3.16
TiO <sub>2</sub>	0.59
MnO	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13
H <sub>2</sub> O	9.48

El área superficial de esta arcilla es de 161.074 m<sup>2</sup>/g, presenta un volumen promedio de poro de 0.3235 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro promedio de poro de 77.0873 Å, determinados mediante una isoterma de BET con nitrógeno; además, tiene una acidez total calculada por termodesorción de amoníaco de 12.107 micromoles/mg, así como un tamaño de partícula de 325 mallas.

Además, mediante la misma técnica se logró detectar trazas de los metales que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Trazas de metales.

METAL	ppm	METAL	ppm
V	282	Sr	497
Cr	74	Y	22
Co	11	Zr	159
Ni	25	Ba	422
Cu	20	Nb	9
Rb	130	Pb	8
Zn	79	As	3

## EMPLEO DE LA BENTONITA EN REACCIONES QUÍMICAS

El uso de la bentonita, en una amplia gama de reacciones químicas<sup>18-35</sup>, demuestra la gran versatilidad de la misma como catalizador.

Existen diversos antecedentes de su empleo, en nitración aromática<sup>18</sup>, reacciones de bromación<sup>19</sup>, oxidación de dihidropiridinas<sup>20</sup>, síntesis de nitrilos<sup>21</sup>, apertura de epóxidos<sup>22</sup>, reacciones de condensación<sup>23</sup>, obtención de ditiolanos<sup>24</sup>, etc., mismas que son descritas por López Cortes<sup>36</sup> en su trabajo de investigación.

## CAPÍTULO III

# PARTE EXPERIMENTAL

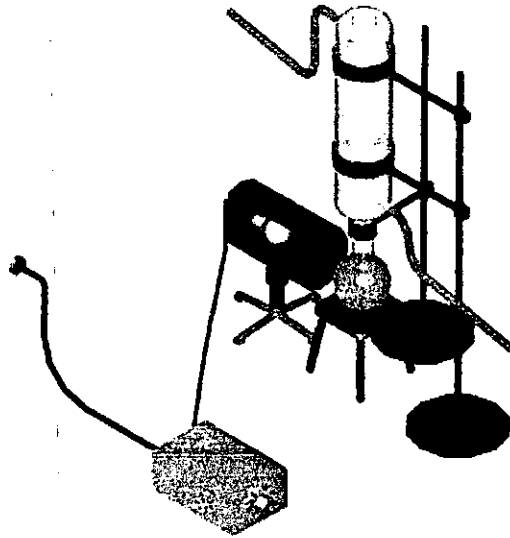
## PARTE EXPERIMENTAL

### REACTIVOS Y APARATOS.

Para llevar a cabo la síntesis de pipitzol en este trabajo se utilizó Perezona extraída de la *Perezia hebedada* en 2000, recolectada en la Sierra Tarahumara, Chihuahua.

Una lámpara de luz infrarroja Osram 250 W, como fuente de energía. Figura 2.

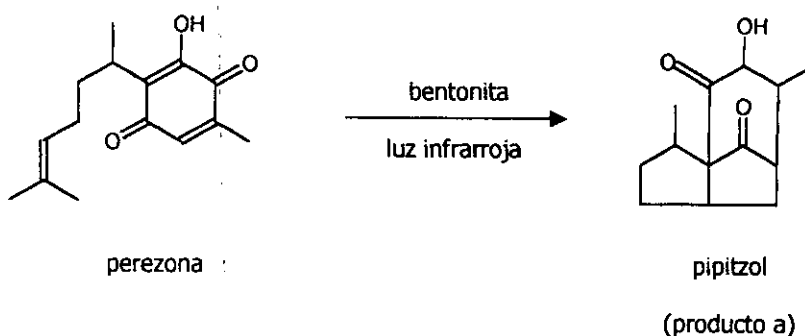
Para obtener los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se utilizó un aparato Varian ST 200 y 300 MHz, utilizando como referencia interna al tetrametilsilano y disolventes deuterados. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer 283B (pastilla). Los espectros de masa se generaron en un Espectrómetro Hewlett Packard modelo 5958B, usando la técnica de impacto electrónico.



**Figura 2. Equipo de irradiación de energía infrarroja.**

## METODOLOGÍA GENERAL

**Esquema 7**



Para llevar a cabo la reacción se colocaron 200 mg de perezona en un matraz de bola conectado a un intercambiador de calor para proporcionar reflujo (figura 2). Se irradió con luz infrarroja por 15 minutos, tiempo óptimo para la mayor conversión a los productos.

El avance de la reacción se siguió por medio de cromatografía en capa fina en intervalos de 3 minutos, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo 30 ml. La separación de los compuestos se realizó por cromatografía en columna (empleando gradientes de hexano/acetato de etilo: 70/30).

El producto purificado se sometió a una serie de estudios espectroscópicos para su caracterización:

Espectrometría de Masas (IE)

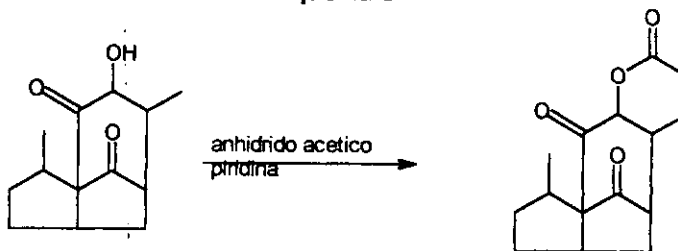
Resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  y  $\text{C}^{13}$ )

Espectrofotometría de Infrarrojo

Punto de fusión

Se efectuó una reacción de acetilación con el producto de reacción (mezcla de pipitzoles), según la técnica utilizada por Penieres et al.<sup>17</sup>, obteniendo la mezcla de acetato de pipitzol en un rendimiento del 90%: la acetilación se realizó con 5 ml de anhídrido acético y 0.6 ml de piridina a temperatura ambiente, durante 3 horas, extrayendo el producto con acetato de etilo, lavando con acetato de cobre y agua.

**Esquema 8**



Pipitzol (producto a)

acetato de pipitzol (producto b)



La cuantificación del rendimiento de las reacciones se realizó mediante la determinación del peso seco neto de producto.

---

---

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

## RESULTADOS

De acuerdo con la reacción planteada (esquema 7), se aisló un producto **a** cuya caracterización se muestra en las tablas 6,7 y 8. Utilizando valores de referencia bibliográfica y correlación con los datos de la materia prima<sup>37</sup>.(tablas 3, 4, y 5 ).

a) Perezona. Cristales anaranjados

Punto de fusión experimental: 102.1 °C

Punto de fusión informado: 102-103 °C

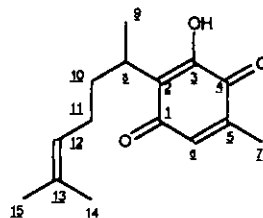


Tabla 3. Infrarrojo. Perezona

Número de onda Informado (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda Experimental (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3400	3415	-OH C <sub>3</sub>
1750	1753	C=O C <sub>1,4</sub>
1642	1639	C=C C <sub>5,6</sub>
1660	1654	C=C C <sub>12,13</sub>

Tabla 4. RMN  $^1\text{H}$ . Perezona

Desplazamiento Informado (ppm)	Tipo de señal	Desplazamiento Experimental (ppm)	Asignación
7.19	simple	7.254	O-H
6.47	cuádruple	6.468	H <sub>6</sub>
5.03	Triple de triple	5.05	H <sub>12</sub>
3.03	múltiple	3.045	H <sub>8</sub>
2.06	doble	2.077	H <sub>7</sub>
---	múltiple	1.7-1.92	H <sub>10</sub> y H <sub>11</sub>
1.62	simple	1.629	H <sub>15</sub> (H <sub>14</sub> )
1.51	simple	1.517	H <sub>14</sub> (H <sub>15</sub> )
1.19	doble	1.196	H <sub>9</sub>

Tabla 5. RMN  $^{13}\text{C}$ . Perezona

Carbono	Desplazamiento (ppm)		Carbono	Desplazamiento (ppm)	
	Experimental	Informado		Experimental	Informado
C <sub>1</sub>	187.4	187.1	C <sub>10</sub>	34.17	34.2
C <sub>4</sub>	184.34	184.0	C <sub>8</sub>	29.39	29.3
C <sub>3</sub>	151.03	150.9	C <sub>11</sub>	26.08	26.6
C <sub>5</sub>	140.60	140.3	C <sub>15</sub>	25.76	25.6
C <sub>6</sub>	135.94	135.6	C <sub>9</sub>	18.29	18.2
C <sub>13</sub>	131.50	131.1	C <sub>14</sub>	17.70	17.5
C <sub>2</sub>	124.64	124.3	C <sub>7</sub>	14.76	14.6
C <sub>12</sub>	124.52	124.3			

b) Producto **a** . cristales blanco-amarillentos.

Punto de fusión experimental: 139.8°

Punto de fusión informado: 140.5°

Rendimiento 75%

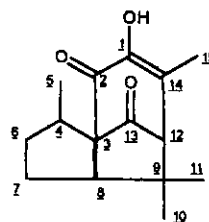


Tabla 6. Infrarrojo. Producto **a**

Número de onda Informado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Numero de onda Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3450	3387	-OH ( $\text{C}_1$ )
1760	1745	-C=O ( $\text{C}_{13}$ )
1670	1667	-C=O ( $\text{C}_2$ )
1635	1634	-C=C ( $\text{C}_{1,14}$ )

Tabla 7. RMN  $^1\text{H}$ . Producto **a**.

Desplazamiento Informado (ppm)	Tipo de señal	Desplazamiento Experimental (ppm)	Asignación
6.3	simple	6.05	O-H
2.83 ( $\alpha$ ) y 2.77 ( $\beta$ )	simple	2.82	$\text{H}_{12}$
2.06	simple	2.05	$\text{H}_{15}$
----	múltiple	1.43-1.56	$\text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$
1.37	doble	1.375	$\text{H}_5(\alpha)\beta$
1.36	doble	1.35	$\text{H}_5(\beta)$
1.07	simple	1.064	$\text{H}_{11} (\text{H}_{10})$
1.04	simple	1.01	$\text{H}_{10} (\text{H}_{11})$

Tabla 8. RMN  $^{13}\text{C}$ . Producto **a**.

Carbono	Desplazamiento calculado (ppm)	Carbono	Desplazamiento calculado (ppm)
C <sub>1</sub>	144.721	C <sub>9</sub>	38.355
C <sub>2</sub>	194.109	C <sub>10</sub>	26.096
C <sub>3</sub>	75.000	C <sub>11</sub>	25.653
C <sub>4</sub>	34.966	C <sub>12</sub>	68.500
C <sub>5</sub>	17.905	C <sub>13</sub>	204.064
C <sub>6</sub>	37.424	C <sub>14</sub>	127.476
C <sub>7</sub>	26.485	C <sub>15</sub>	14.981
C <sub>8</sub>	57.592		

Una vez purificado y caracterizado el producto **a**, se le sometió a una reacción de acetilación, de la cual se extrajo un segundo producto (**b**) cuya caracterización se muestra a continuación.

c) Producto **b**. Cristales amarillo claro.

Punto de fusión experimental: 104 °C

Punto de fusión informado: 103-105°

Rendimiento 90 %.

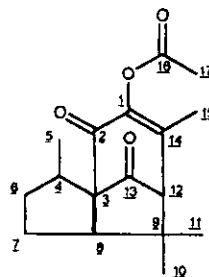


Tabla 9. Infrarrojo. Producto **b**.

Número de onda Informado (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda Experimental (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional Asignación
1758	1756	C=O (C <sub>16</sub> )
1685	1690	C=C (C <sub>2</sub> )
1680	1685	C=O (C <sub>13</sub> )
1640	1640	C=O (C <sub>14</sub> )

Tabla 10. RMN <sup>1</sup>H. Producto **b**.

Desplazamiento Informado (ppm)	Tipo de señal	Desplazamiento Experimental (ppm)	Asignación
2.83 (α) y 2.77(β)	simple	2.82	H <sub>12</sub>
2.06	simple	2.05	H <sub>15</sub>
---	simple	2.022	H <sub>16</sub> (α,β)
---	simple	1.98	H <sub>16</sub> (α,β)
1.37	doble	1.375	H <sub>5</sub> (α)
1.36	doble	1.35	H <sub>5</sub> (β)
1.07	simple	1.064	H <sub>11</sub> (H <sub>10</sub> )
1.04	simple	1.01	H <sub>10</sub> (H <sub>11</sub> )



Tabla 11. RMN  $^{13}\text{C}$ . Producto **b**.

Carbono	Desplazamiento calculado (ppm)	Carbono	Desplazamiento calculado (ppm)
C <sub>1</sub>	144.721	C <sub>10</sub>	26.096
C <sub>2</sub>	194.109	C <sub>11</sub>	25.653
C <sub>3</sub>	75.000	C <sub>12</sub>	68.500
C <sub>4</sub>	34.966	C <sub>13</sub>	204.064
C <sub>5</sub>	17.905	C <sub>14</sub>	127.476
C <sub>6</sub>	37.424	C <sub>15</sub>	14.981
C <sub>7</sub>	26.485	C <sub>16</sub>	168.528
C <sub>8</sub>	57.592	C <sub>17</sub>	20.234
C <sub>9</sub>	38.355		

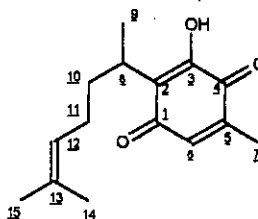
# CAPÍTULO V

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

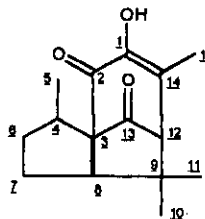
De acuerdo con el planteamiento de la reacción y con base a los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos que se obtuvieron es posible corroborar que corresponden a las estructuras planteadas:

a) Perezona:  
 fórmula molecular:  $C_{15}H_{20}O_3$   
 peso molecular: 248 g/mol



b) Producto a: Pipitzol (mezcla)

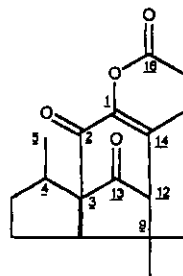
fórmula molecular:  $C_{15}H_{20}O_3$   
 peso molecular: 248 g/mol



c) Producto b: Acetato de pipitzol. (mezcla)

Fórmula molecular:  $C_{17}H_{22}O_4$

Peso molecular: 290 g/mol



Se encuentra reportado que la mezcla de los pipitzoles presenta un punto de fusión de  $141^{\circ}\text{C}$ <sup>39</sup>. Para el presente trabajo, el producto de la reacción de la perezona en la arcilla, presentó un punto de fusión experimental de  $139.8^{\circ}\text{C}$ , lo que sugiere la presencia de ambos pipitzoles. Y dado que se tomó este compuesto para la reacción subsiguiente el producto **b** es una mezcla de ambos acetatos.

Como podemos observar en las tablas de resultados, las bandas de infrarrojo obtenidas experimentalmente corresponden a las reportadas bibliográficamente, sin embargo, con esta técnica solo es posible diferenciar el acetato de pipitzol por la ausencia de la banda del hidroxilo sustituido, mientras que la perezona y los pipitzoles presentan los mismos grupos funcionales como son los carbonilos asignados a las bandas  $<1700$

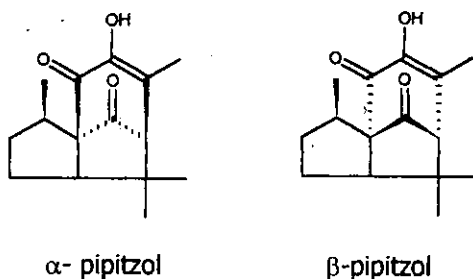
$\text{cm}^{-1}$  para aquellos que están conjugados y  $>1700 \text{ cm}^{-1}$  para los aislados; y la banda en  $3300 \text{ cm}^{-1}$  para el grupo hidroxilo.

Con los espectros de masas podemos corroborar que los productos obtenidos son los que esperábamos dado que el ion molecular que se observa es el que corresponde a la masa molecular de las estructuras presentadas, sin embargo, también con esta técnica solo podemos diferenciar al acetato de pipitzol, pues su ion molecular es de  $M/z$  290; la perezona y los pipitzoles presentan un ion molecular semejante y es  $M/z$  248.

En cuanto a RMN  $^1\text{H}$ , de igual forma que en los resultados anteriores por correlación bibliográfica<sup>40</sup> se determinaron que las estructuras correspondieran a las planteadas. Mediante esta técnica si podemos establecer ciertas diferencias entre las estructuras de la perezona, los pipitzoles y los acetatos de pipitzol, así, la señal que corresponde a los protones vinílicos de la perezona ( $\text{H}_{12}$ ) se presenta en 5.05 ppm y la señal en 6.46 ppm que corresponde al  $\text{H}_6$ , estas señales están ausentes en el espectro de los pipitzoles y nos indica que este lado de la cadena de la perezona y los dobles enlaces participan en la formación de la pipitzoles. Ahora bien, las señales simples que se presentan en 1.51 y 1.62 ppm en la tabla 4 de la perezona, se asignaron a los metilos vinílicos ( $\text{H}_{14}$  y  $\text{H}_{15}$ ) y se observa que para los pipitzoles aparecen dos señales simples en 1.04 y 1.07 ppm asignadas a  $\text{H}_{10}$  y  $\text{H}_{11}$ . También es notorio que estas dos estructuras poseen dos señales semejantes en 2.04 ppm que en la perezona corresponde al  $\text{H}_7$  del metilo sustituyente en el anillo quinolínico, mientras que para los pipitzoles esta

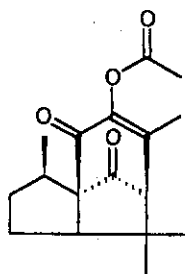
señal con semejante desplazamiento en 2.05 ppm, corresponde al  $H_{15}$  y si observamos estas dos señales corresponden a los metilos vinílicos de cada estructura. Estas estructuras también presentan un grupo metilo sobre un carbono secundario, para la perezona la señal de este se encuentra en 1.19 ppm, y para los pipitzoles ligeramente desplazada a 1.37 ppm para el **alfa** y 1.35 para el **beta**. Por último la señal del protón del hidroxilo de la perezona se observa en 7.25 ppm, mientras que para los pipitzoles se presenta en 6.09 ppm.

En la tabla 7 que corresponde a los pipitzoles se puede observar que se incluyen señales que corresponden al  $\alpha$ -pipitzol y al  $\beta$ -pipitzol, esto nos lleva a confirmar que se obtuvo la mezcla de estos productos, ya que según datos bibliográficos, presentan desplazamientos semejantes pero no iguales.

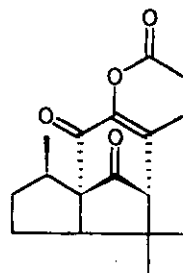


Las señales encontradas en esta técnica son muy semejantes para el acetato de pipitzol y el pipitzol; sin embargo, el acetato no muestra la señal para el protón del hidroxilo y si muestra un singulete en 1.98 ppm

asignado a H<sub>17</sub> para los protones del metilo del grupo acetato. Además se observa una mayor definición de señales que diferencian a los estereoisómeros acetato de  $\alpha$  y  $\beta$ -pipitzol.



Acetato de  $\alpha$ -pipitzol



Acetato de  $\beta$ -pipitzol

En cuanto a RMN <sup>13</sup>C se calculó teóricamente por medio de tablas<sup>38</sup> los desplazamientos para los pipitzoles y los acetatos y comparados con los espectros correspondientes y las señales corresponden a las estructuras planteadas. Los desplazamientos de perzona son datos obtenidos bibliográficamente<sup>37</sup> y comparados con los experimentales.

## CAPÍTULO VI

## CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de la mezcla de pipitzales mediante una forma alterna a partir de la perezona, comprobando la alta utilidad de la arcilla bentonítica como catalizador y como soporte de reacción, lo que provocó la realización de la reacción sin el uso de disolventes, lo que implica un bajo costo del método y menor toxicidad.

Se sintetizó un derivado químico del pipitzol (acetato de pipitzol), lo que permitió verificar la primer reacción de perezona.

La utilización de la luz infrarroja en esta reacción dio buenos resultados como fuente alternativa.

Dados los resultados de la experimentación es posible afirmar que la arcilla bentonítica de origen nacional actúa como un buen medio de reacción y catalizador en la reacción de la perezona para la obtención de pipitzales.

## CAPÍTULO VII

## REFERENCIAS

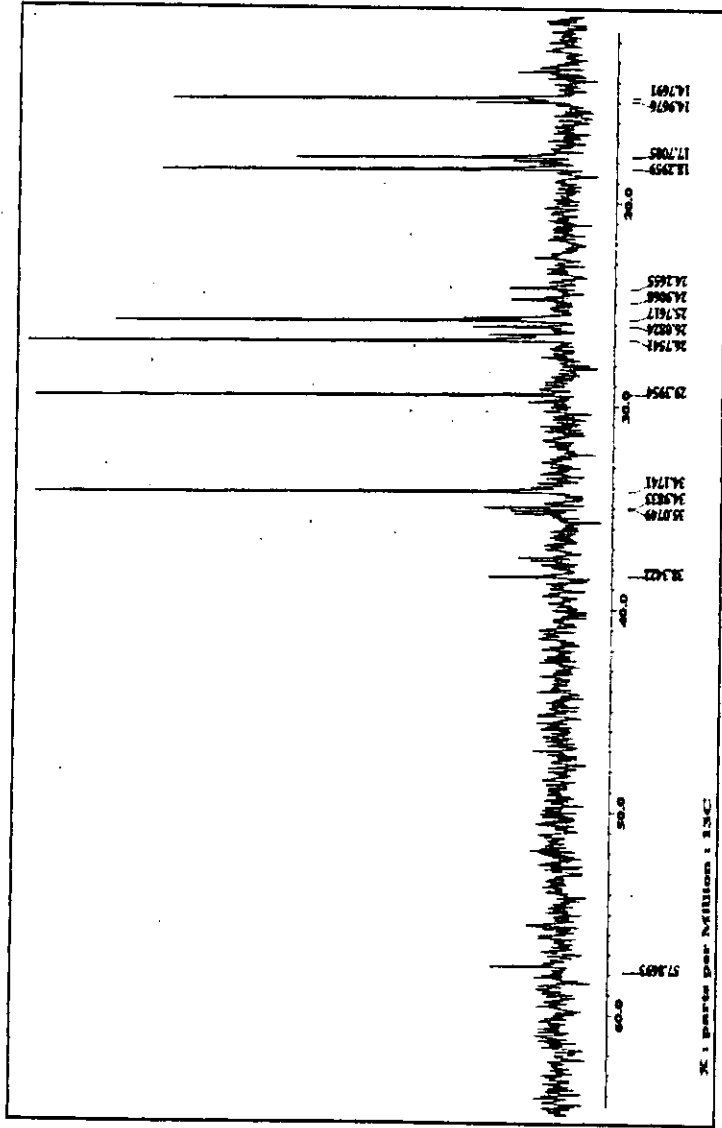
## BIBLIOGRAFÍA

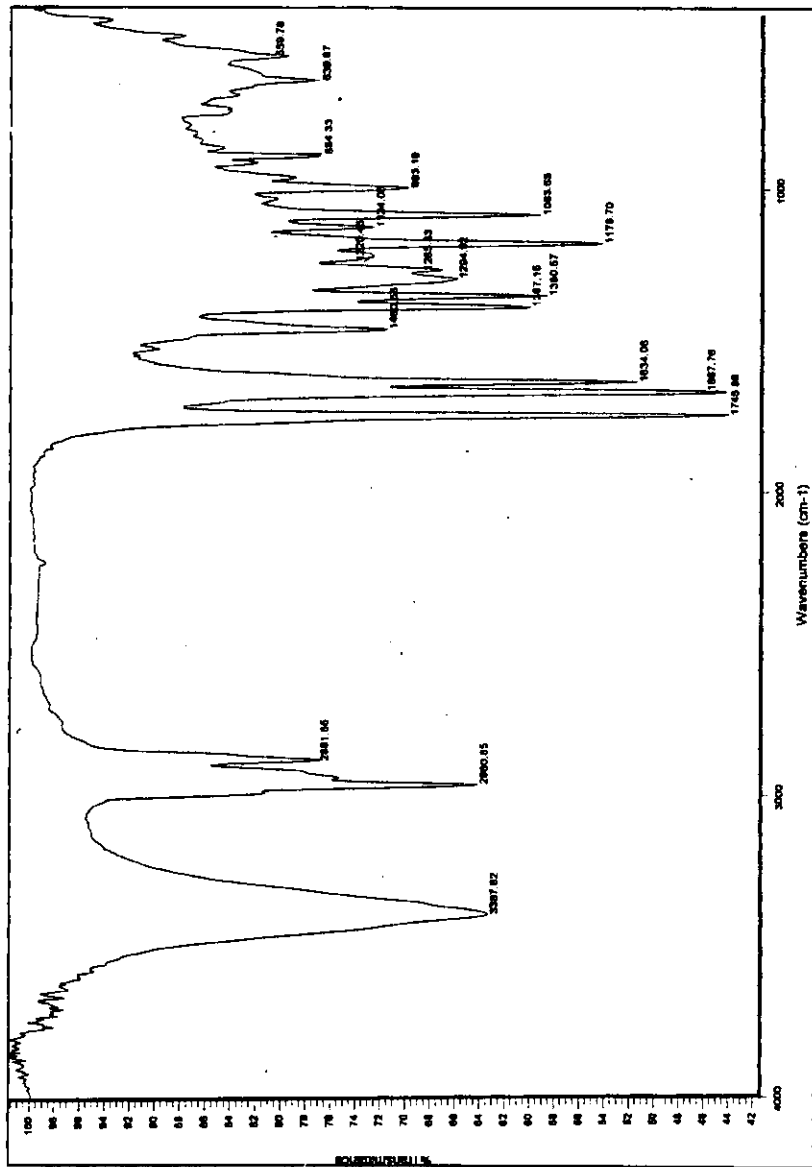
1. Martínez J.R. *Medicina Tradicional*. Editores Mexicanos Unidos. México D.F. 1980. Pag. 38-40.
2. Vollhardt K.P. *Química Orgánica*. Ediciones Omega México 1987. Pag. 134.
3. Leopoldo Río de la Loza, Disertación presentada a la academia de medicina, México, octubre 30, 1852.
4. F. Walls, J. Padilla, P. Joseph-Nathan, F. Giral y J. Romo, *Tetrahedron Letters*, 1577 (1965).
5. Pl. A. Plattner, A. Fürst, A. Eschenmoser, W. Keller, H. Kläne, St. Meyer y M. Rosner, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1845 (1953).
6. P. Joseph-Nathan, M. E. Garibay y R. L. Santillan., *J. Org. Chem.*, **52**, 5 (1987).
7. F. Basurto, R. Yañez, S. Avila. , *Tetrahedron* **41**, 12 (1985).
8. Morrison R., Boyd R. *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano. México D.F., 1985. Pag. 1178-80.
9. A. B. Searle, "REFRACTORY MATERIALS". Griffin. Londres, 1924. Pag. 55.
10. W. C. Knight, Eng. *Mining J.*, **66**, 491 (1898)
11. C.S. Ross and E. V. Shannon, *J. Am. Ceram. Soc.* **9**, 77 (1926).
12. D.F. Hewett , J. Wahs, *Acad. Sci.* **7**, 196 (1917).
13. R.W. Grim, "*Clay Mineralogy*", 2° Ed., Mc Graw Hill, New York, 1968, pag. 139.
14. P.C. Wright, *J. Geol. Soc.*, **15**, 347 (1968).

15. W. A. Deer, R. A. Howie and T. Zussmn, "*An Introduction to the Rock-Forming Minerals*", Longman, London, 1966, pag. 329.
16. J. M. Domínguez, A. Montoya, L. P. Galán, L. A. Gómez, O. Guzmán and I. Shiffer, *Rev. Del Instituto Mexicano del Petróleo*, **23**, 52 (1991).
17. J. G. Penieres Carrillo. "Síntesis de compuestos heterocíclicos asistida por una arcilla Bentonítica en ausencia de disolventes", Tesis Doctoral, Facultad de Química. UNAM, 1999.
18. T. Kameo, O. Manabe, *Chem. Lett.*, 33 (1972).
19. J.G. García, "Mono-Nitración de Fenoles con Acido Nítrico Soportado en una Arcilla Bentonítica", Tesis de Licenciatura, FES-C, UNAM, 1993.
20. M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **21**, 619 (1991).
21. C. Alvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Marquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137 (1991).
22. S. Chiapa, "*Desalquilación Oxidativa de 1,4-Dihidropiridinas con Carbonato de Plata Soportado en Tonsil*", Tesis de Licenciatura, FES-C, UNAM, 1991.
23. F. Delgado, A. C. Cano, J. Alvarado, C. Alvarez, O. García, L. Velasco, H.Rudler, *Synth. Commun.*, **22**, 2125 (1992).
24. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Alvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
25. A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, **29**, 635 (1989).
26. M. Kawai, Monaka, *Bull. Chem. Soc, Jpn.*, **61**, 1237 (1988).
27. M. Kawai, Monaka, *Bull. Chem. Soc, Jpn.*, **61**, 2157 (1988).

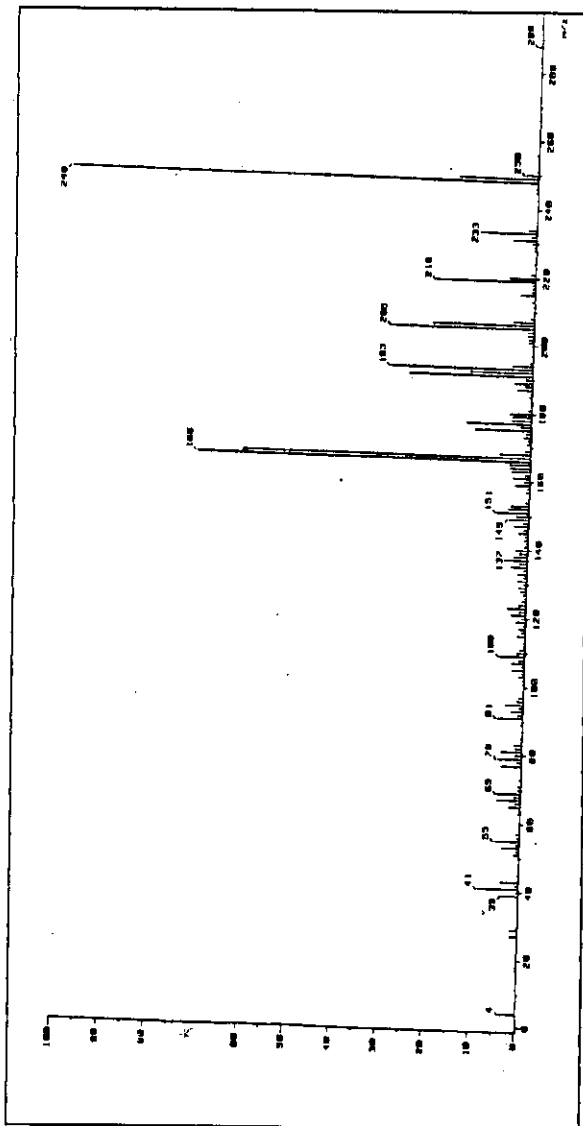
28. R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153 (1989).
29. B. Labiad, D. Villemin., *Synth. Commun.*, **19**, 31 (1989).
30. C. Alvarez, A. C. Cano, V. Rivera, C. Marquez, *Synth. Commun.*, **17**, 279, (1987).
31. C. Cano, F. Delgado, A. A. Córdoba, C. Márquez, C. Alvarez, *Synth. Commun.*, **18**, 2051, (1988).
32. R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **21**, 144, (1990).
33. R. Cruz Almanza, F. J. Pérez-Flores, M. Avila, *Synth. Commun.*, **20**, 1125, (1990).
34. A. Cabrera, N. Rosas, C. Márquez, M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, R. Lozano, *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 127, (1991).
35. O. García, F. Delgado, A. Cano, C. Alvarez, *Tet. Lett.*, **34**, 623, (1993).
36. J. G. López, "Una Síntesis Rápida y económica de Difenilmetanos, Bifenilos y Análogos Respetivos", Tesis de Licenciatura, FES-C, UNAM, 1997.
37. M. Del C. Anzures y Bolaños, "Importancia de las plantas medicinales en la historia de México". Taller de herbolaria en México; UNAM, México, 1984.
38. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la Elucidación Estructural de los Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos, 2ª. Ed., Alhambra, Barcelona, 1985.
39. C. Sirvent. Pedro Joseph\_Nathan: Imagen y obra escogida. UNAM, México, 1984.
40. F. Walls, J. Padilla, P. Joseph-Nathan, F. Giral, J. Romo, *Tet. Lett.*, **21**, 1577, (1965).

ESPECTRO 4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  $^{13}\text{C}$   
PEREZONA



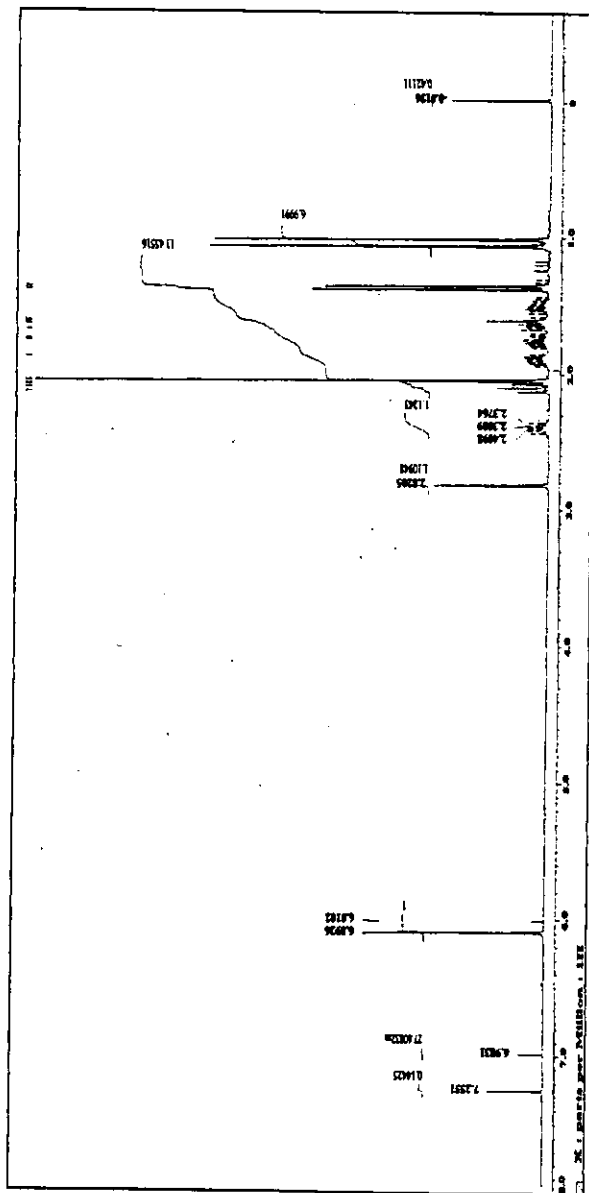
ESPECTRO 5. INFRARROJO  
PIPIZOL

ESPECTRO 6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS  
PIPITZOL

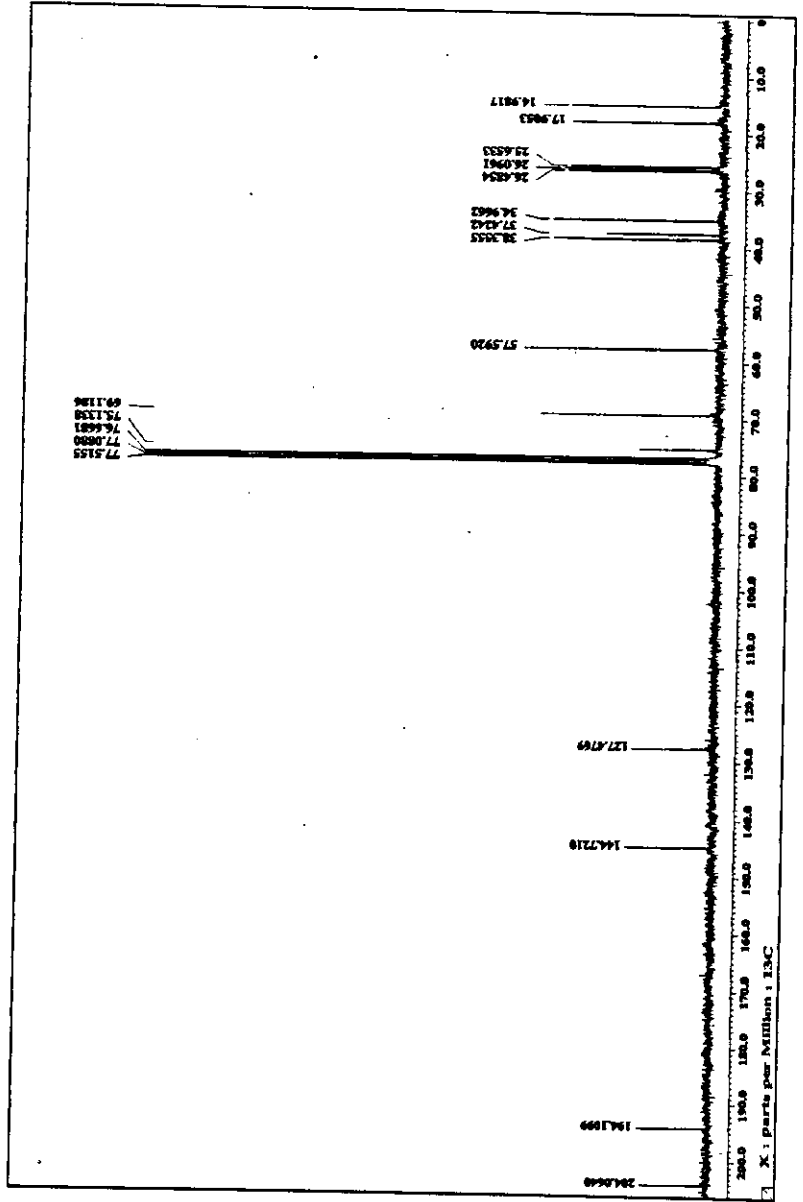


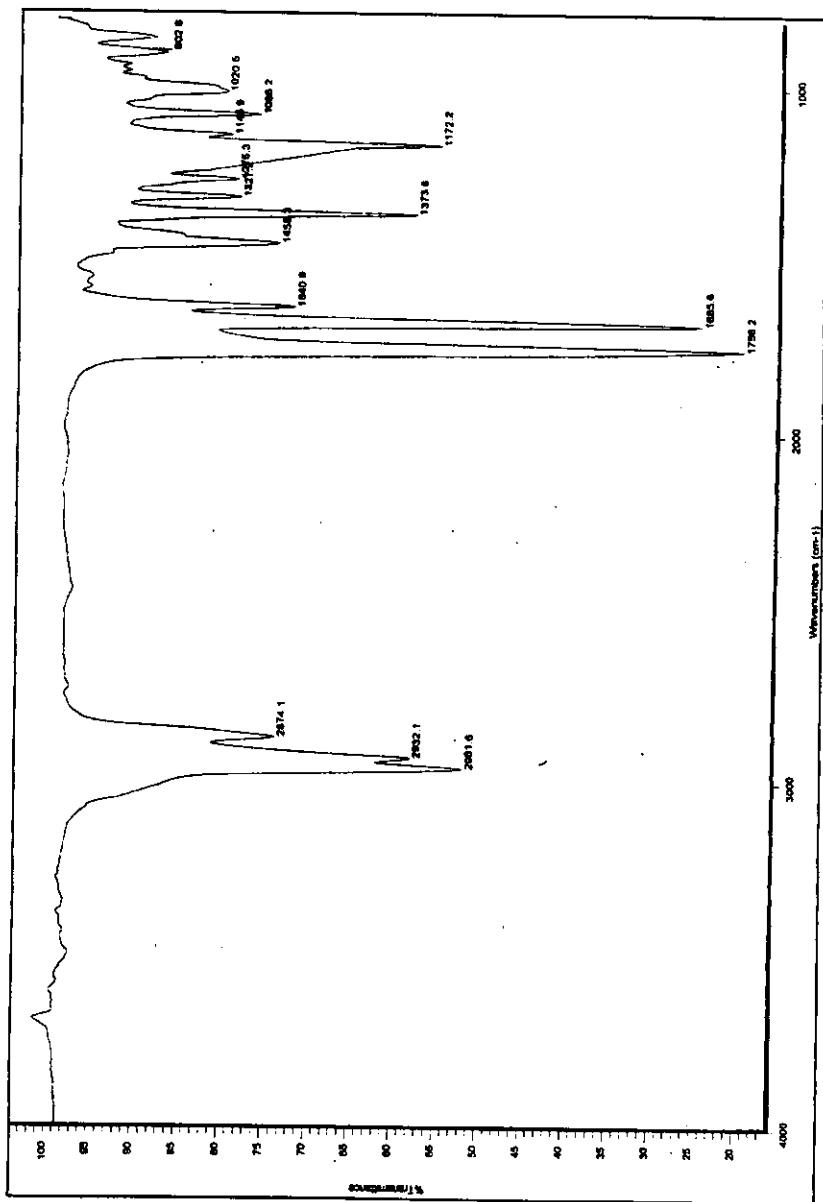


ESPECTRO 7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  $^1\text{H}$   
PIPITZOL

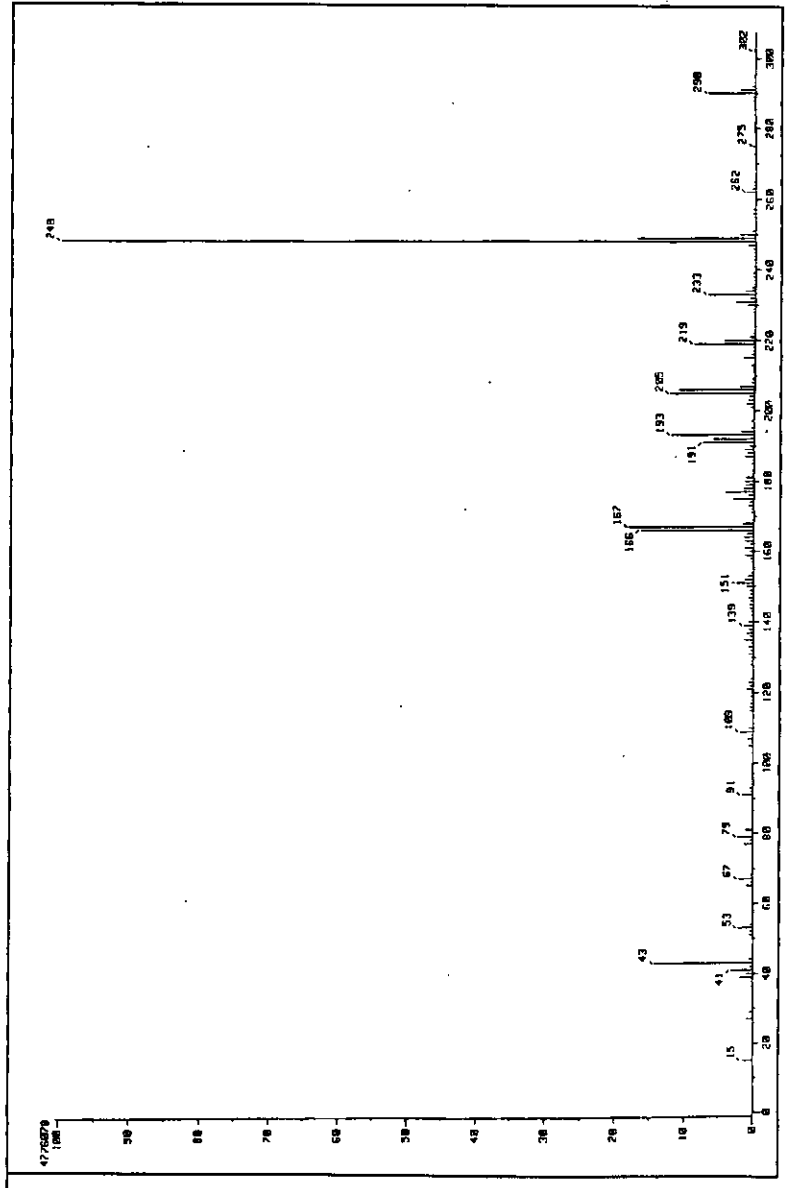


ESPECTRO 8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  $^{13}\text{C}$ .  
PIPITZOL

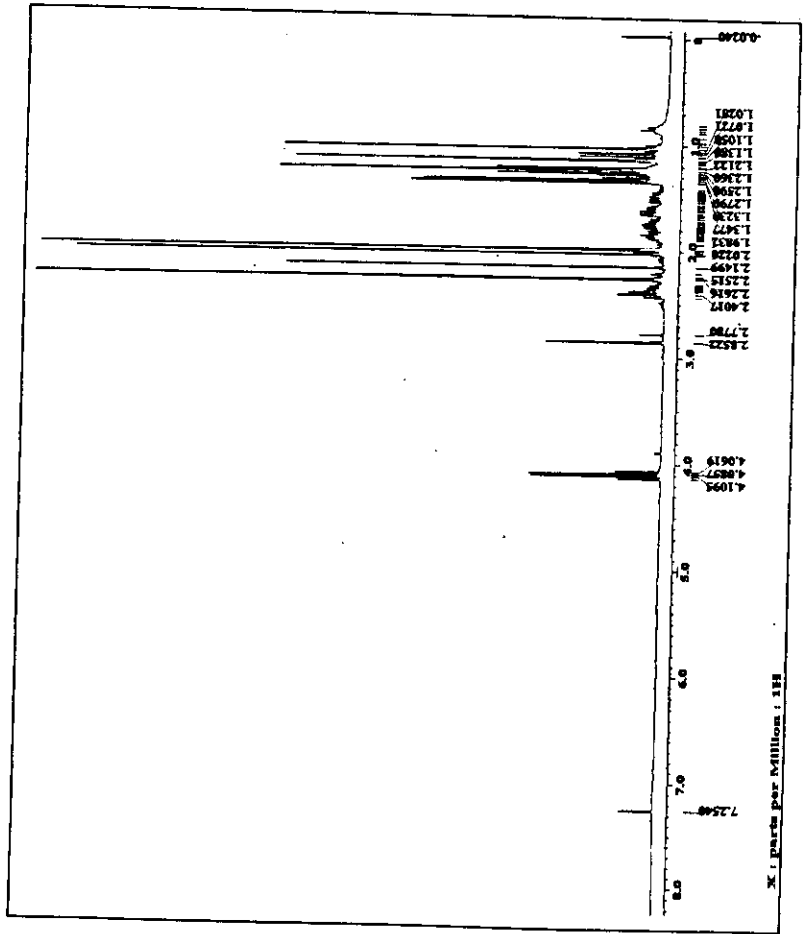


ESPECTRO 9. INFRARROJO  
ACETATO DE PIPITZOL

ESPECTRO 10. ESPECTROMETRÍA DE MASAS  
ACETATO DE PIPITZOL



ESPECTRO 11. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  $^1\text{H}$ .  
ACETATO DE PIPITZOL



ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

ESPECTRO 12. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  $^{13}\text{C}$ .  
ACETATO DE PIPITZOL

