

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

UNAM
POSGRADO 

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUIMICAS

SINTESIS FORMAL TOTAL DE β -CUPARENONA

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

P R E S E N T A :
Q. DAVID VALDEZ PADILLA

ASESOR: M. en C. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET



MEXICO, D.F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

JURADO ASIGNADO:

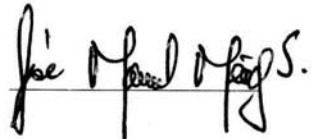
PRESIDENTE: DR. EUGENE BRATOEFF TITEFF.
VOCAL: DR. HECTOR JAIME SALGADO ZAMORA.
SECRETARIO: DR. FRANCISCO YUSTE LOPEZ.
PRIMER SUPLENTE: DR. SERGUEI FOMINE.
SEGUNDO SUPLENTE: DR. RENE MIRANDA RUVALCABA.

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

División de Estudios de Posgrado. Departamento de Química Orgánica.
Edificio B. Lab. 201. Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:

M. en C. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET.



SUSTENTANTE:

Q. DAVID VALDEZ PADILLA



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: DAVID VALDEZ PADILLA

FECHA: 12-1-04

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por todo el apoyo en todos estos años.

A los M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, M. en C. Margarita Romero Avila, M. en C. Blas Flores Pérez y la Dra. Elena Guadalupe Ramírez López por la dedicación y apoyo para la realización de esta tesis.

Por su apoyo académico y personal al Dr. Eugene Bratoeff.

A mis compañeros y amigos del los laboratorios 201 del departamento de Química Orgánica y 125 del departameto de Farmacia, por el apoyo que me brindaron durante el proceso de este trabajo.

A los miembros de H. Jurado por la disposición para realizar y hacer las sugerencias que hacen una mejor tesis.

A los miembros de la USAI:

Al M. en C. Oscar Salvador Yáñez Muñoz, QFB., Rosa Isela del Villar Morales, Q. Irene Audelo Méndez y la Q. Alejandrina Acosta Huerta por los espectros de RMN^1 y C^{13} ; a la Q. Marisela Gutiérrez Franco por los espectros de Infrarrojo; a la Q. Georgina Lisci por los espectros de masas de baja y alta resolución; a la QFB. Margarita Guzmán Villanueva, a Nayeli López Balbiux y a Yeni Islas Fonseca por los análisis elementales.

A la Sra. Josefina Betancourt Peña por la elaboración de las cromatoplacas.

ACRONIMOS Y ABREVIATURAS

acac	Acetilacetato
AcOH	Acido acético
Bu	Butilo
<i>c</i>	Cuarteto
ccf	Cromatografía en capa fina
<i>d</i>	Doblete
d	Débil
o-DCB	Orto dicianobenceno
DIBALH	Hidruro de diisobutilaluminio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Et	Etilo
HMPA	Hexametilfosforamida
HMPT	Triamida de hexametilfósforo
i-Pr	Isopropil
t-BuOK	Terbutóxido de potasio
LDA	Diisopropilamido de litio
m	Moderada
Me	Metilo
NMO	N-óxido de N-metilmorfolina
PB	Pico Base
PCC	Cloro cromato de piridinio
PDC	Dicromato de piridinio
<i>q</i>	Quinteto
<i>s</i>	Singulete
<i>sp</i>	Septeto
<i>t</i>	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TMSCl	Cloruro de trimetilsilicio
TMSOTf	Triflato de trimetilsililo
p-tol	p-tolilo
p-TsCl	Cloruro de p-toluensulfonilo
v	Variable
φ	Fenilo

INDICE

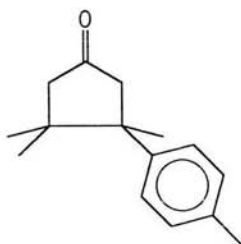
<i>INTRODUCCION</i>	<i>1</i>
<i>OBJETIVO</i>	<i>2</i>
<i>ANTECEDENTES</i>	<i>3</i>
<i>ANALISIS RETROSINTETICO</i>	<i>20</i>
<i>ESQUEMA GENERAL DE SINTESIS</i>	<i>21</i>
<i>DISCUSION</i>	<i>22</i>
<i>RESULTADOS</i>	<i>26</i>
<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>	<i>46</i>
<i>CONCLUSIONES</i>	<i>53</i>
<i>ESPECTROS</i>	<i>54</i>

Introducción

La β -cuparenona, es un sesquiterpeno aislado por Chetty y Dev¹ del aceite esencial de "Mayur pankhi". Aunque su origen botánico no es del todo claro, si es *Thuja orientalis* o *Thuja compacta*, así mismo se ha aislado o detectado de un gran número de aceites esenciales².

El esqueleto base de este compuesto, común en los sesquiterpenos aislados de plantas del orden *cuprasales*³, consta de una ciclopentanona tetrasustituida con un centro quiral y ha sido blanco de numerosos esfuerzos para sintetizarla, tanto en su forma recémica como enantioméricamente pura.

En este trabajo se presenta la síntesis total formal de la β -cuparenona racémica. Para el diseño de la ruta de síntesis se hizo uso del análisis retrosintético, aproximación analítica que parte de la molécula que deseamos construir (molécula objetivo) y que por una serie de desconexiones simples es posible determinar los materiales de partida.



(\pm)- β -CUPARENONA

¹ Chetty S., Dev G. L., *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 73.

² Rzedowski J., *Ciencia*, **1976**, 26, 126.

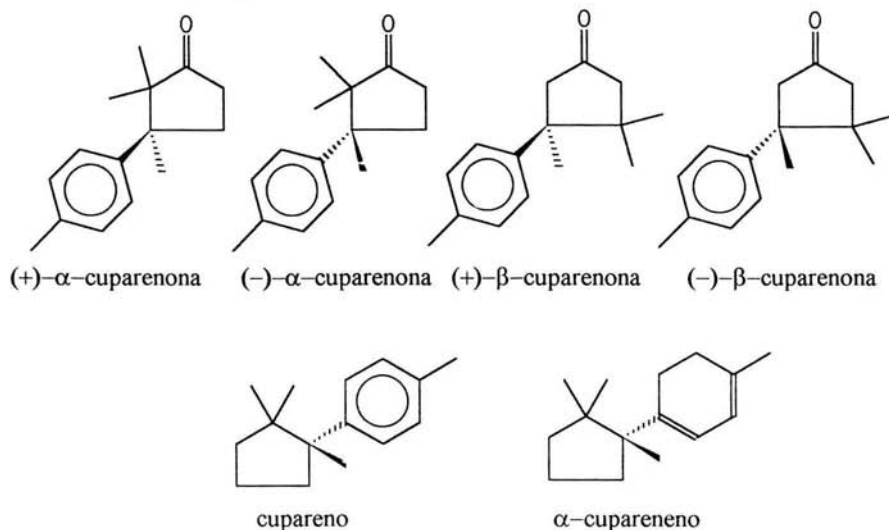
³ Benesova V., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1976**, 3812.

Objetivo

Llevar a cabo la síntesis total formal de la (\pm)- β -cuparenona mediante una ruta que presente algunas ventajas sobre las ya descritas en la literatura.

Antecedentes

Los cuparenos, representados en Esquema 1, son sesquiterpenos bicyclicos producidos por plantas del orden de los *cupresales*. Están ampliamente distribuidos en varias especies de la familia de *cupressaceae*, tales como *Chamaecyparis thujoides*, *Biota orientalis*, *Thwopsis dolobrata* y en el género *widdringtonia*⁴. El primero de ellos, en ser aislado y caracterizado fue el cupareno en 1958^{4a}.



Esquema 1

En los últimos años, algunos investigadores han descrito el aislamiento de cuparenos de especies de otras familias de plantas, entre ellas: *Radula javanica* (*Hepaticaceae*) e *Illicium dunnianum* (*Illiciaceae*)^{5,6}.

La característica principal de estos compuestos es su estructura de un anillo de ciclopentano con dos centros cuaternarios adyacentes⁴. Por otro lado, De Mayo y Saun informaron en 1974, que algunos de estos sesquiterpenos presentaban actividad biológica⁷ por lo que el interés sintético de estas moléculas se vio incrementado, aunado al desafío de preparar un sistema cíclico estéricamente congestionado.

En la literatura se encuentra descrita la metodología para la obtención de la clase de compuestos aquí mencionados. A continuación se describen algunas que son específicas para la β -cuparenona.

⁴ a) Enzell, C, Erdtman H, *Tetrahedron*, **1958**, *4*, 361. b) Enzell C, *Acta Chem. Scand.*, **1960**, *14*, 81. c) Tomita B, Hirose Y, Nakatsuka T, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *7*, 843.

d) Dauben WG, Oberhansli P, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 315.

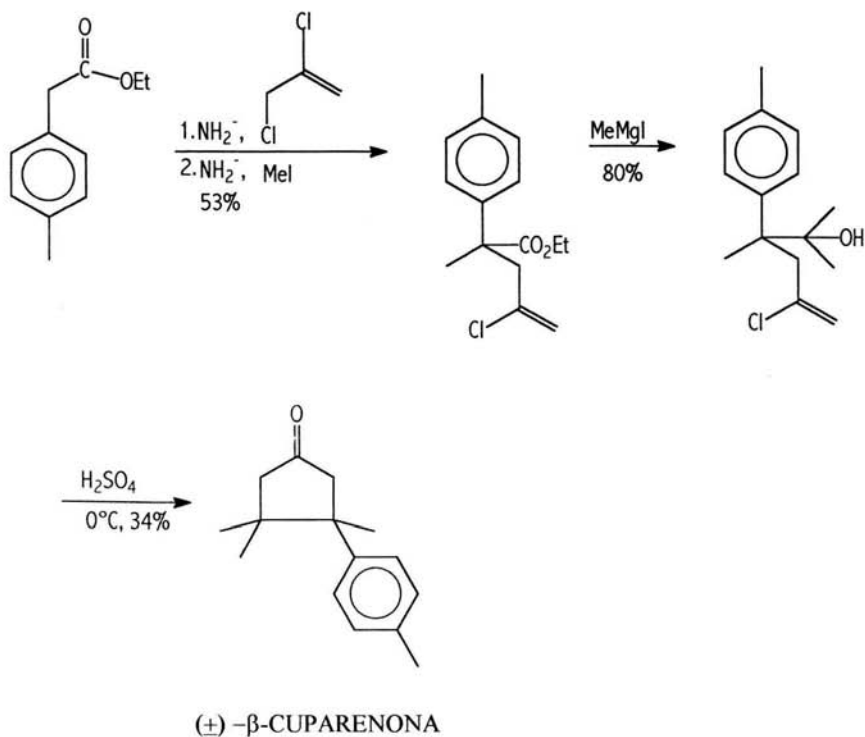
⁵ Asakava Y, Kondo K, Tori M, *Phytochemistry*, **1991**, *30*, 325.⁶

⁶ Sy L, Brown GD, *Phytochemistry*, **1998**, *47*, 301.

⁷ De Mayo P, Suau R, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1974**, 2559.

Antecedentes

La primera síntesis total de la (+)- β -cuparenona se debe a Lansbury y Hilfiker⁸ quienes utilizaron una anillación de cloroolefinas como paso clave. Esta síntesis, se presenta en el esquema 2.



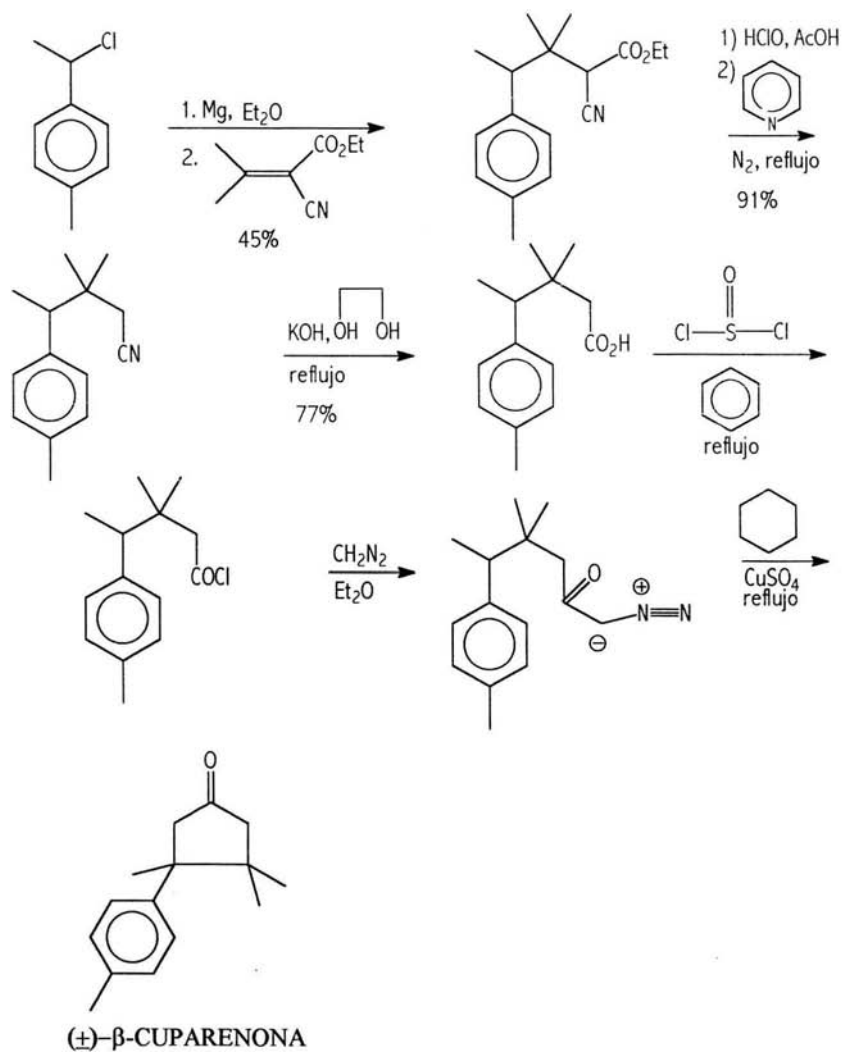
Esquema 2

⁸ a) Lansbury PT, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 74.

b) Lansbury PT, Nienhouse EJ, Scharf DJ, Hilfiker FR, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5649.

Antecedentes

A su vez Ramachandra y Krishna utilizaron la reacción de inserción de un cetocarbeno⁹, generado a partir de una diazocetona y sulfato cúprico.

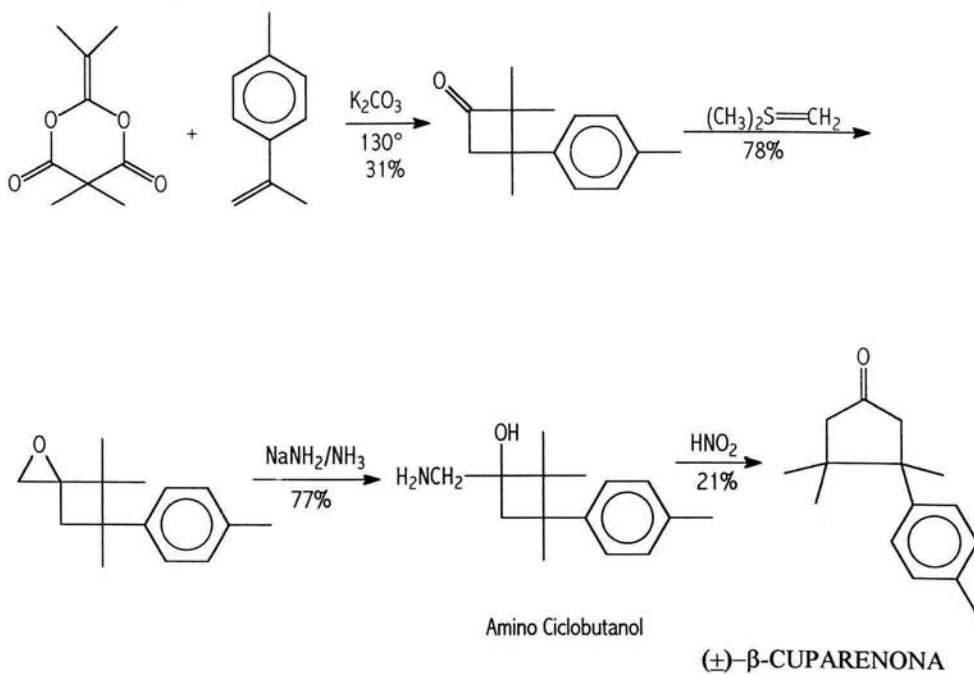


Esquema 3

⁹ Ramachandra B, Mane K, Rao GS, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1973, 16, 1806.

Antecedentes

La siguiente síntesis se realizó mediante una cicloadición [2+2] y una expansión de anillo de Demjanov-Tiffeneau del amino ciclobutanol. La síntesis fue parcialmente regioselectiva, produjo la mezcla de (+)- α y (+)- β -cuparenona en una proporción de 2:1 y fue informada por Pierre Leriverend¹⁰, esquema 4.

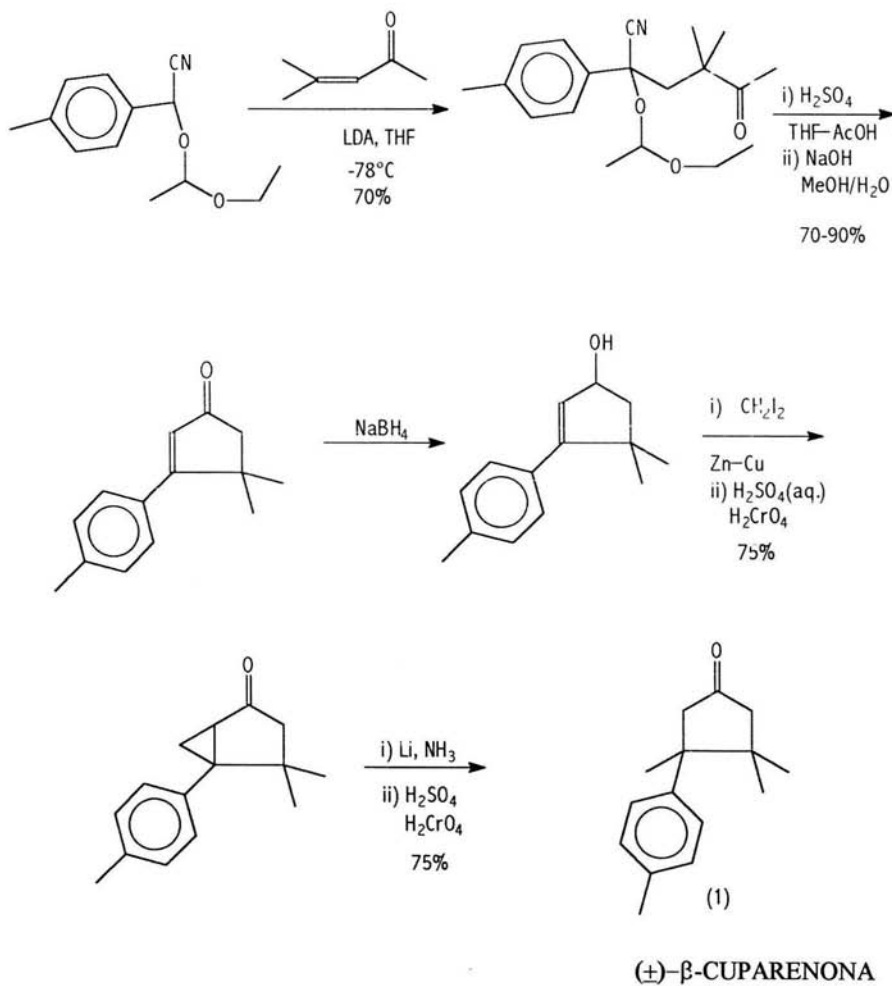


Esquema 4

¹⁰ Leriverend P, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 12, 3498.

Antecedentes

Otra propuesta de síntesis de la (\pm)- β -cuparenona (1) fue hecha por Casares y Maldonado¹¹, quienes utilizaron el método de cianohidrina protegida de Stork, esquema 5.



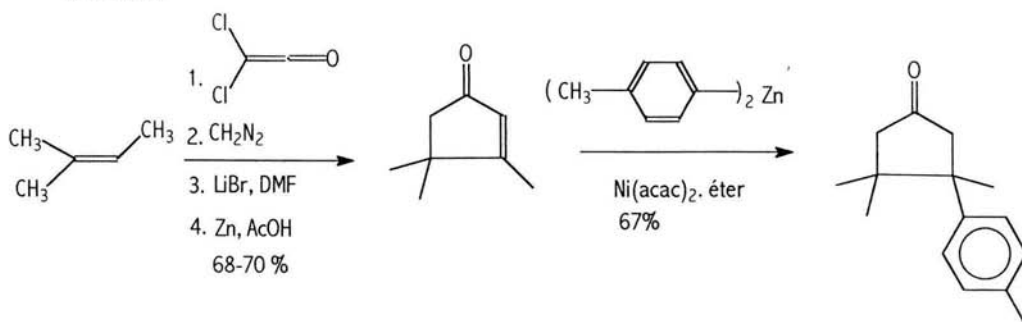
Esquema 5

¹¹ Casares A, Maldonado LA, *Synth. Commun.*, 1976, 6(1), 11.

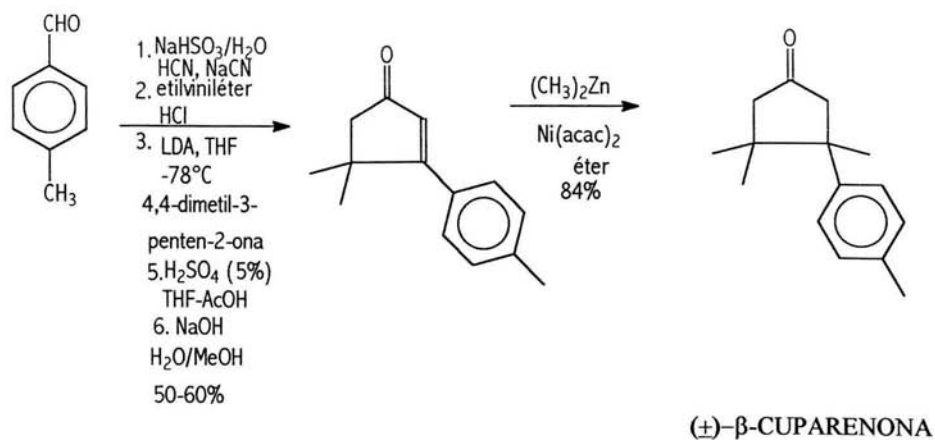
Antecedentes

En las dos síntesis realizadas por Andrew E. Greene y Jean Louis Luche, se utilizan reactivos organometálicos¹², esquema 6 y 7.

1a. Síntesis.



2a. Síntesis.

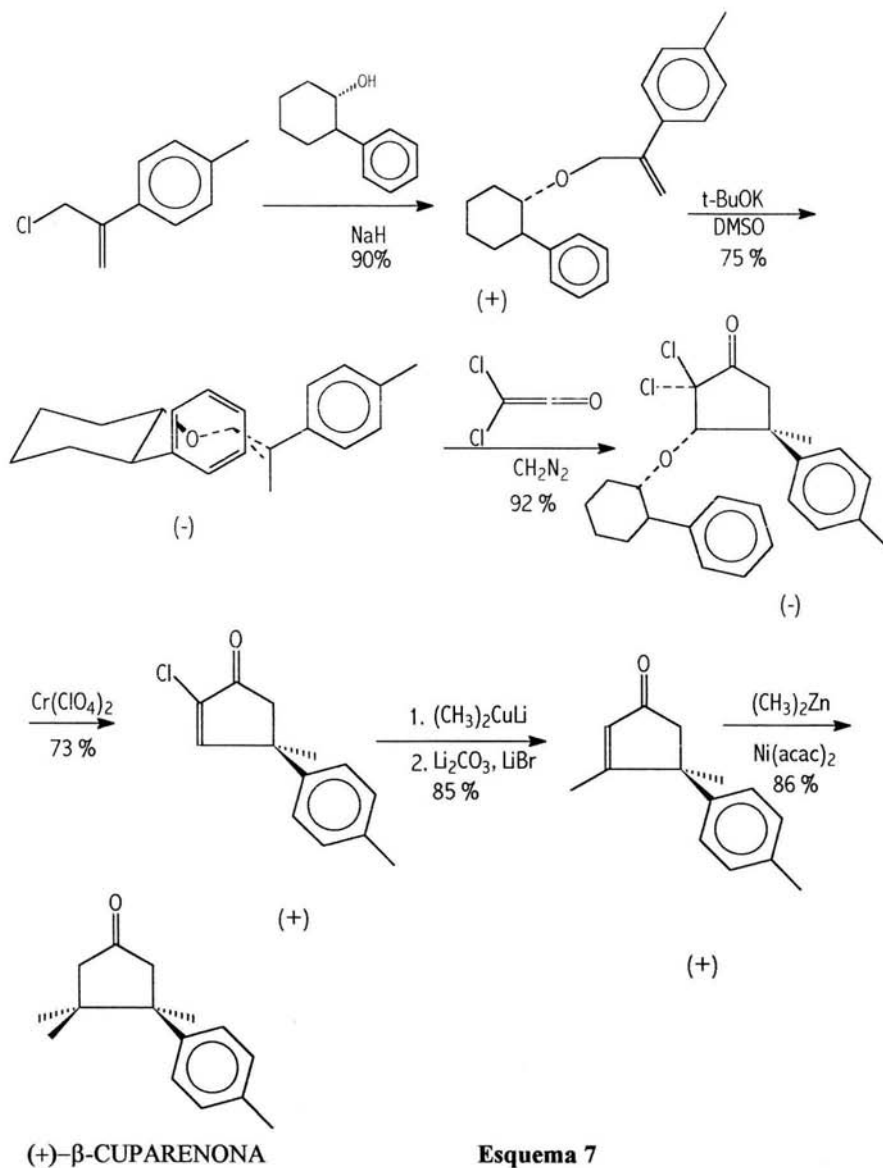


Esquema 6

¹² Greene EG, Lansard JP, Luche JL, Petrier C, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 931.

Antecedentes

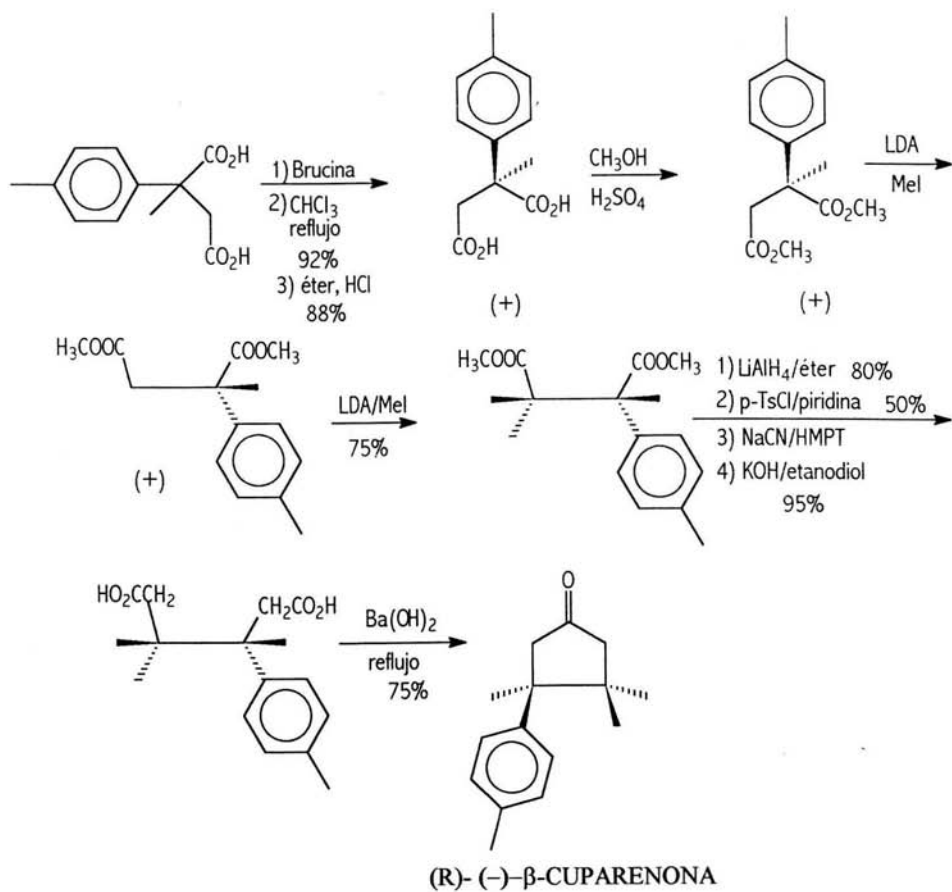
Greene¹³ utilizó una cicloadición [2+2] con una cetena en la síntesis asimétrica de (+)-β-cuparenona, esquema 7.



¹³ Greene EG, Charbonnier F, Luche MJ, Moyano A, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4752.

Antecedentes

La siguiente síntesis fué llevada a cabo por Rao¹⁴. El diácido racémico de partida se resolvió con brucina para dar el diácido quiral indicado en el esquema 8:

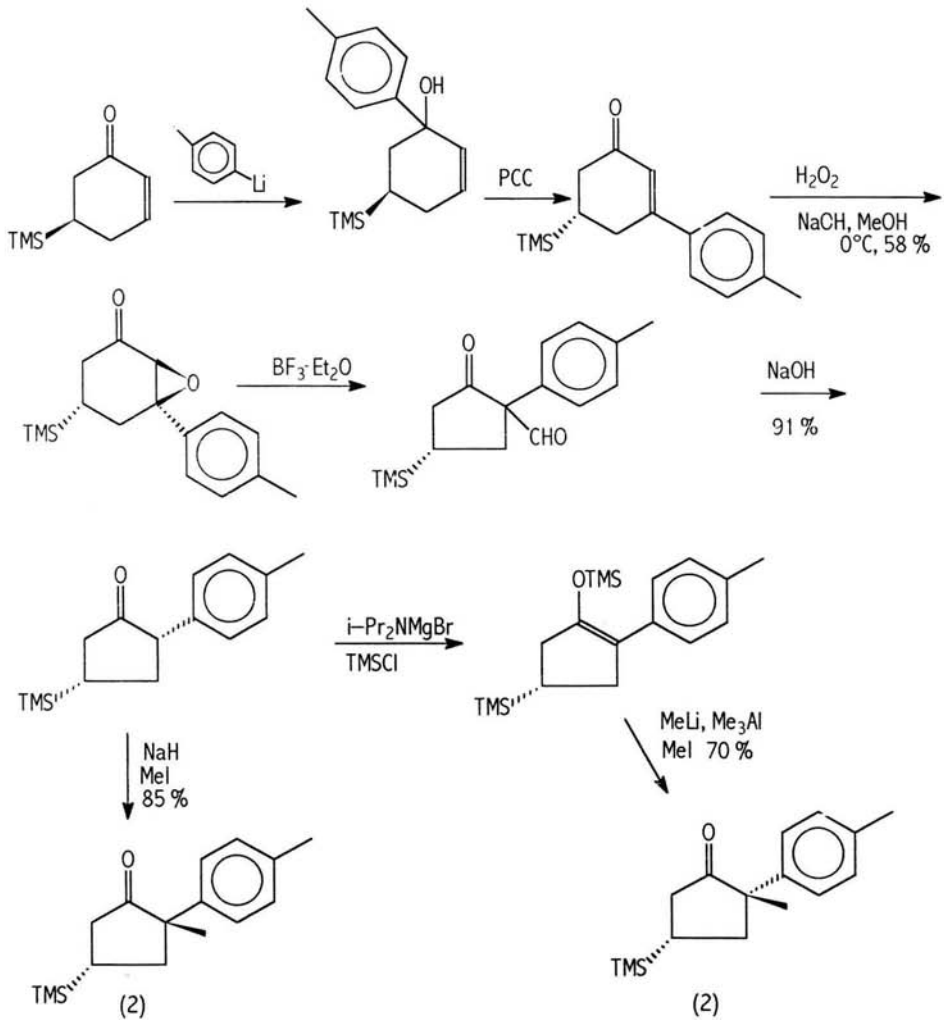


Esquema 8

¹⁴ Milind M, Gharpure AS, Rao GS, *Synth. Commun.*, 1989, 19, 679.

Antecedentes

Otra ruta de síntesis de la β -cuparenona fue realizada por Asaoka¹⁵ y colaboradores, quienes recurrieron a la transposición de un epóxido catalizada por un ácido de Lewis con contracción del anillo de ciclohexanona, esquema 9, 1a. parte.

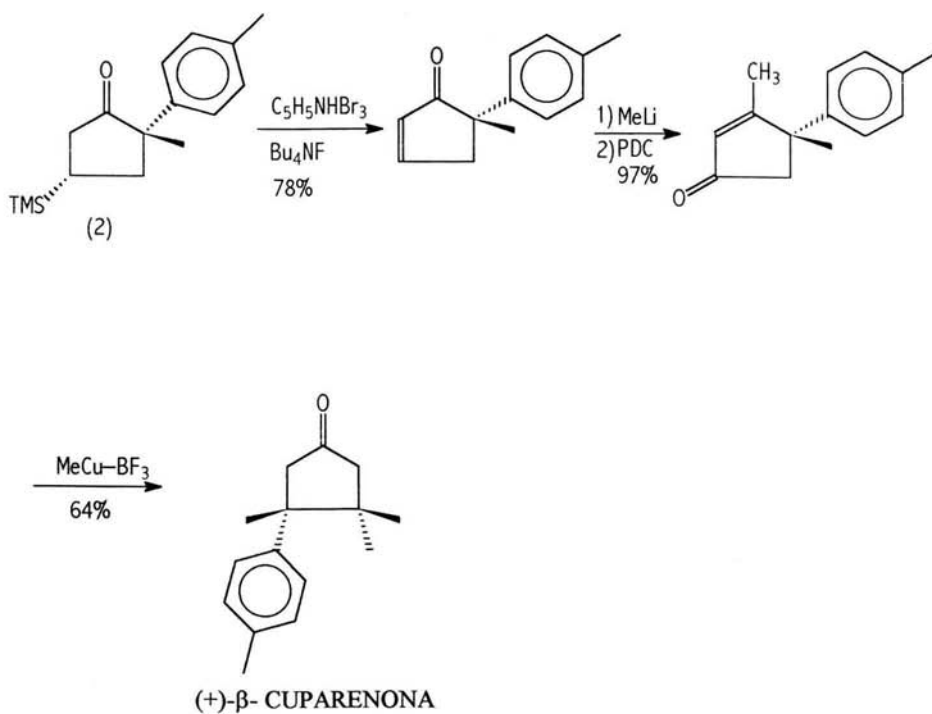


Esquema 9 1a. parte

¹⁵ Asaoka M, Hayashibe S, Sonoda S, Takei H, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31(33), 4761.

Antecedentes

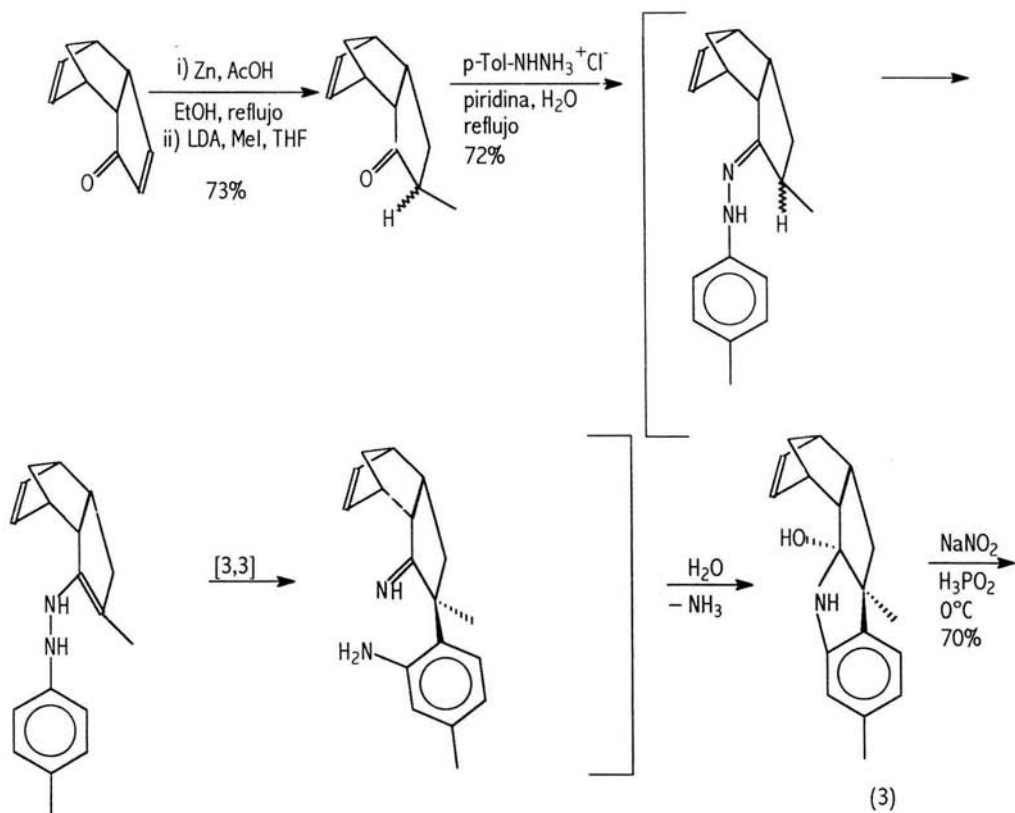
La síntesis se concluyó del intermediario (2) de acuerdo con el esquema 9, 2a. parte, obteniéndose la (+)- β -cuparenona.



Esquema 9 2a. Parte

Antecedentes

El método de Takano es una síntesis enantiocontrolada¹⁶ que parte de un compuesto tricíclico, el cual es reducido y después alquilado. La enamina derivada de la hidrazona sufre una reacción de Cope que es el paso clave para formar el enantiómero deseado (3), esquema 10, 1a. parte.

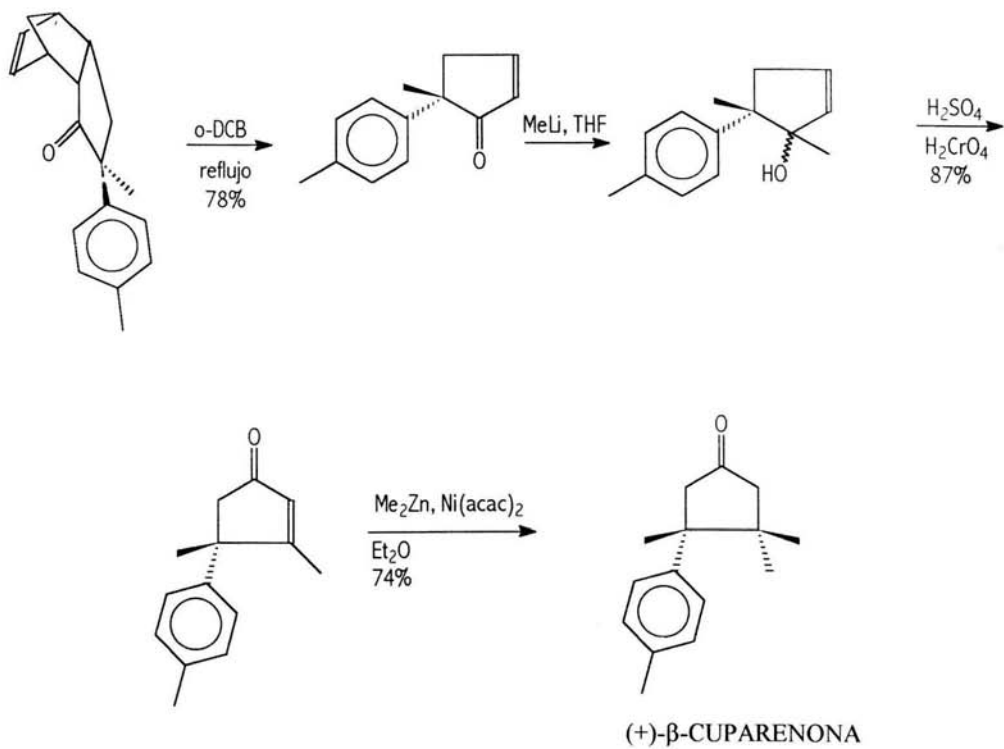


Esquema 10 1a. Parte

¹⁶ Takano S, Moriya M, Ogasawa K, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33 (3), 329.

Antecedentes

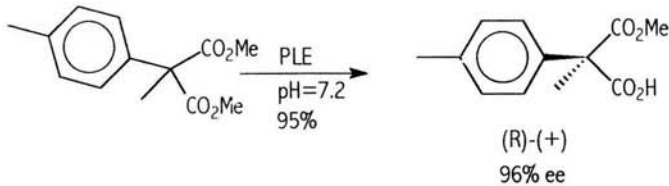
El producto de la reacción de Cope experimenta consecutivamente, una reacción de retro Diels-Alder, una metilación, una oxidación de Jones y una metilación conjugada para producir la (+)- β -cuparenona.



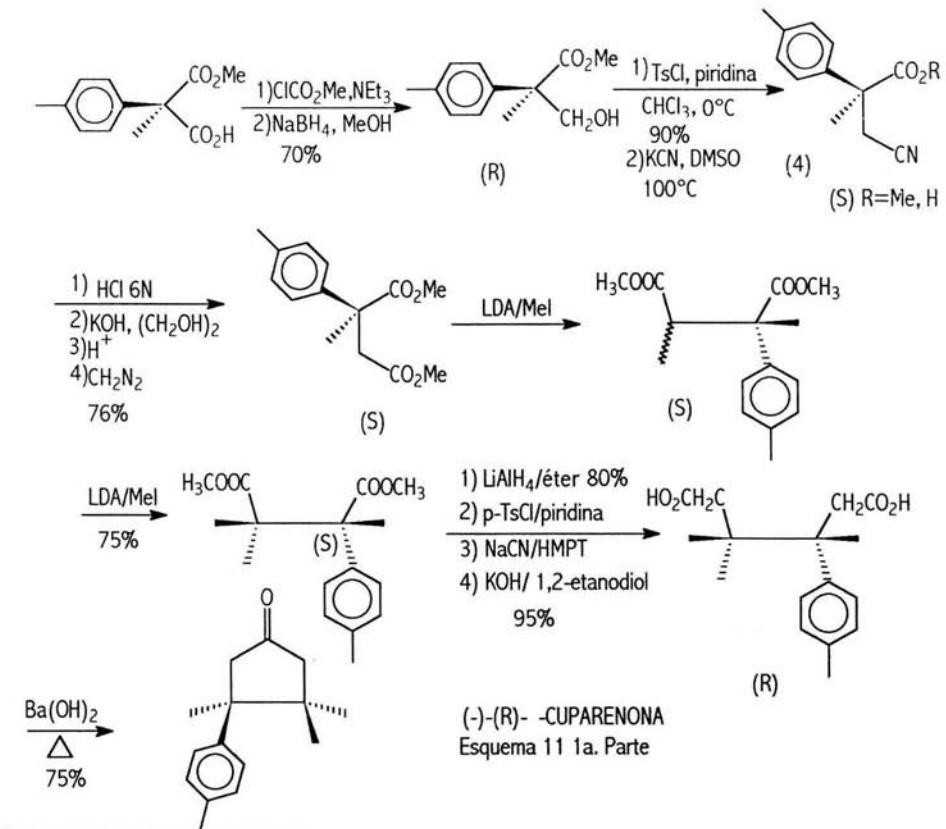
Esquema 10 2a. Parte

Antecedentes

Fadel y Rao¹⁷ obtuvieron los enantiómeros (R) y (S) de la β-cuparenona, partiendo del 2-metil-2-p-tolilmalonato de metilo y mediante una hidrólisis enzimática con la enzima (PLE) esterasa de hígado de puerco obtuvieron el correspondiente monoácido quiral que es la materia prima de partida.



Por una serie de pasos, el ácido carboxílico se homologó y se transformó al diéster con diazometano. A partir de éste siguieron la ruta propuesta por Rao¹⁴ para la construcción de la (-)-(R)-β-cuparenona.

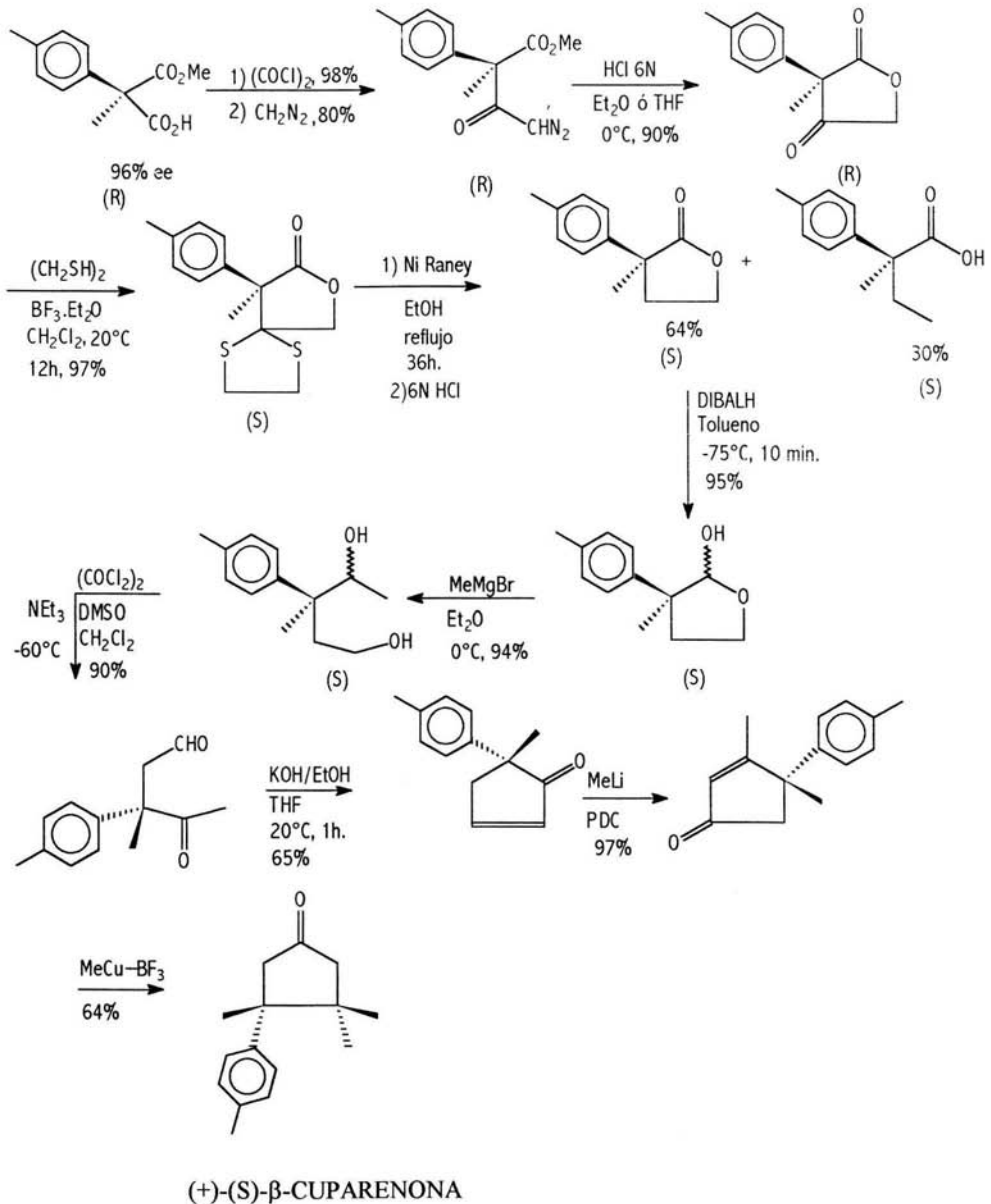


¹⁷ a) Canet JL, Fadel A, Salaun J, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3463.

b) Milind M, Rao AS, *Synth. Commun.*, **1989**, *19*, 679.

Antecedentes

El enantiómero (S) de la β-cuparenona fué sintetizado de la siguiente manera (esquema 11, 2a. parte).

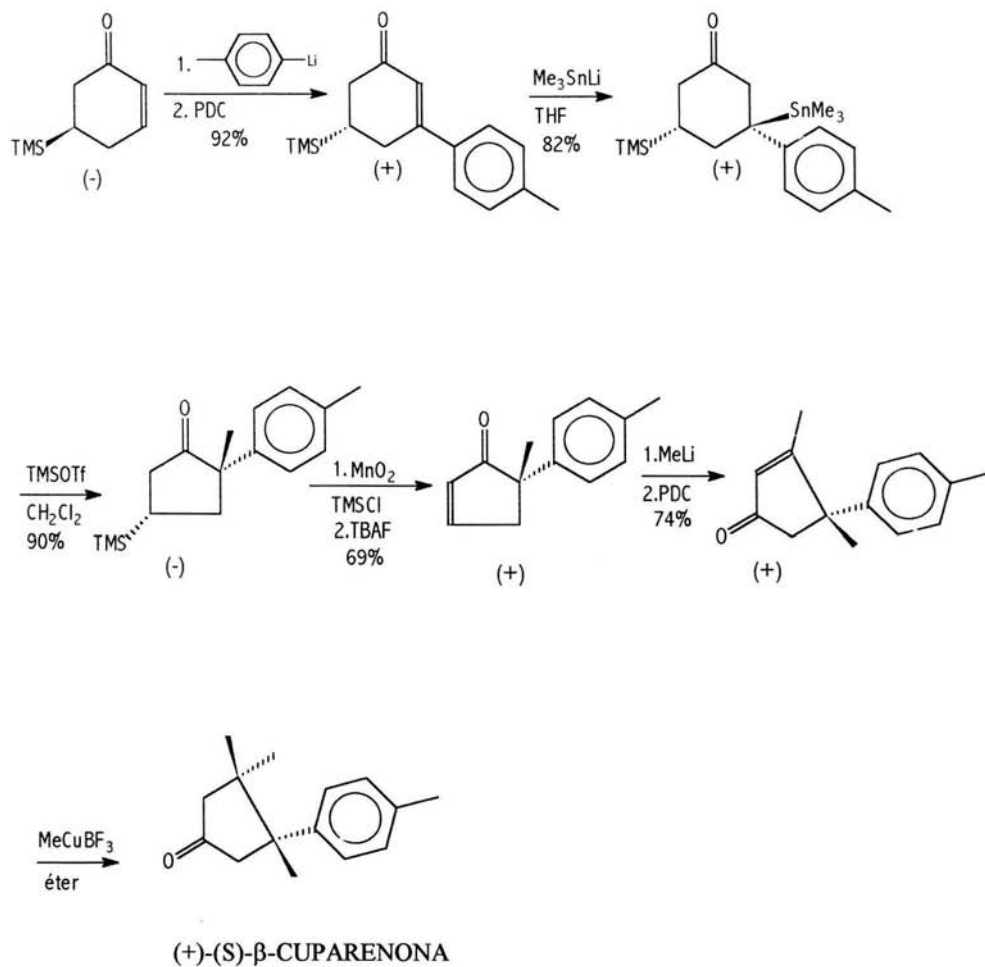


Esquema 11

2a. Parte

Antecedentes

La síntesis siguiente fue realizada por Tadashi Sato¹⁸ a partir de una ciclohexanona, y utiliza una contracción de anillo para formar el anillo de ciclohexanona, esquema 12.

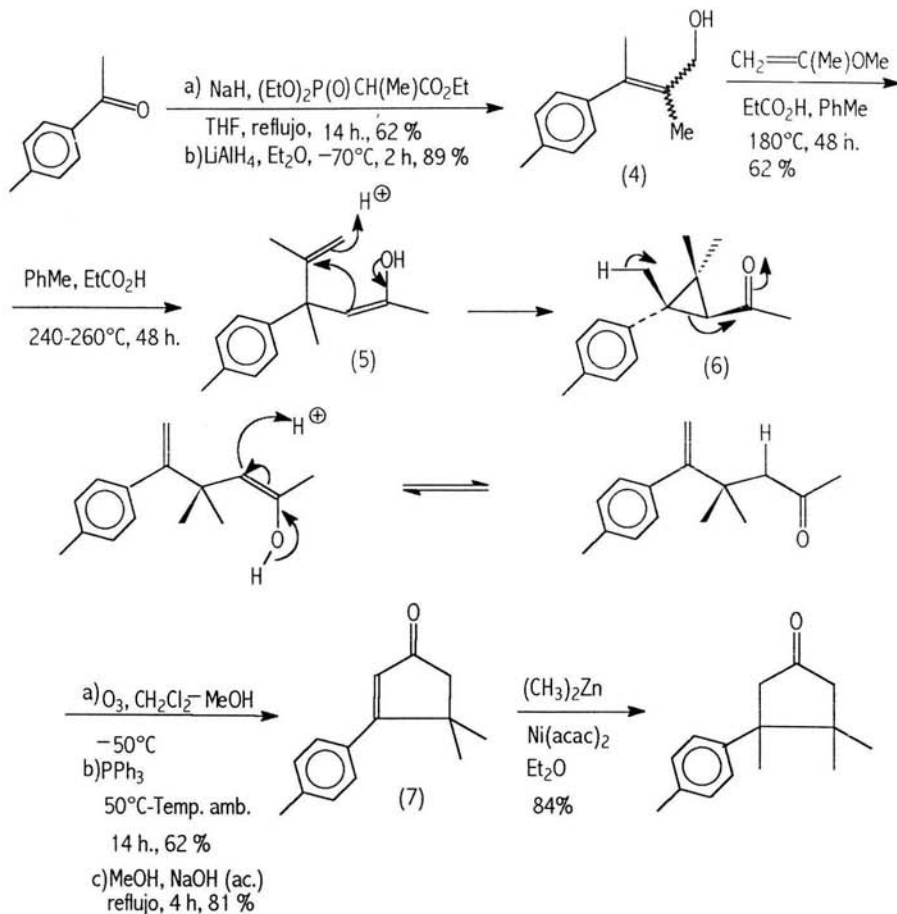


Esquema 12

¹⁸ Sato T, Hayashi M, Hayata T, *Tetrahedron*, 1992, 48(20), 4099.

Antecedentes

Srikrishna¹⁹ utiliza una transposición de Claisen como paso clave en la preparación de β -cuparenona.



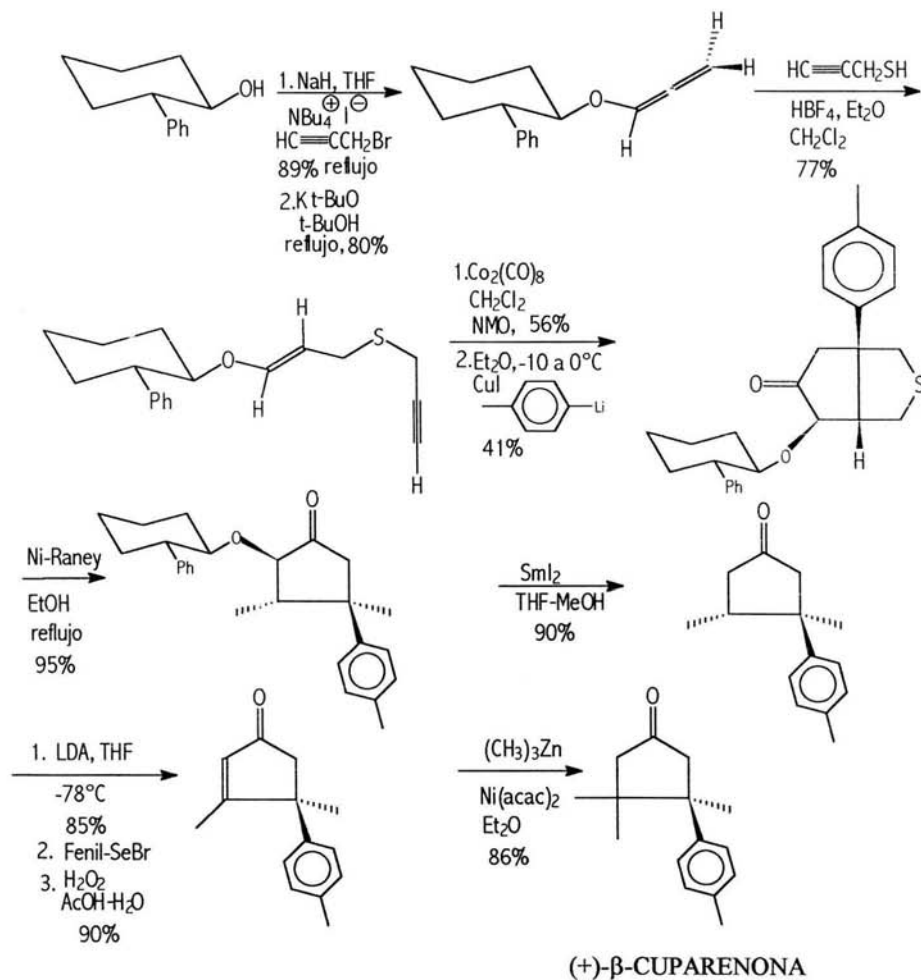
β -CUPARENONA

Esquema 13

¹⁹ Srikrishna A, Krishnan K, Venkateswarlu S, Kumar P, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1995, 16, 2033.

Antecedentes

Finalmente, la síntesis asimétrica de la (+)- β -cuparenona presentada a continuación fue realizada por Jaime Castro²⁰ y colaboradores, quienes hicieron uso de un auxiliar quiral. De su ruta destaca en ella una reacción intramolecular de Pauson-Khand, esquema 14.

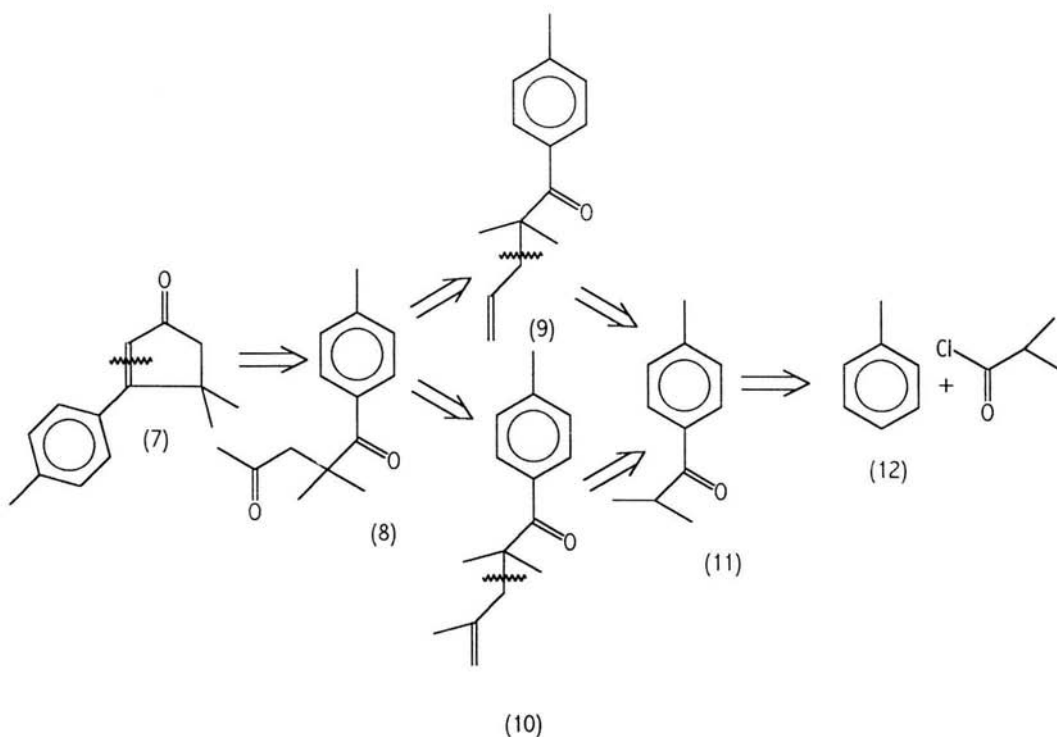


Esquema 14

²⁰ Castro J, Moyano A, Pericas A, Rierai A, Andrew EG, Alvarez A, Piniella JF, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 9016.

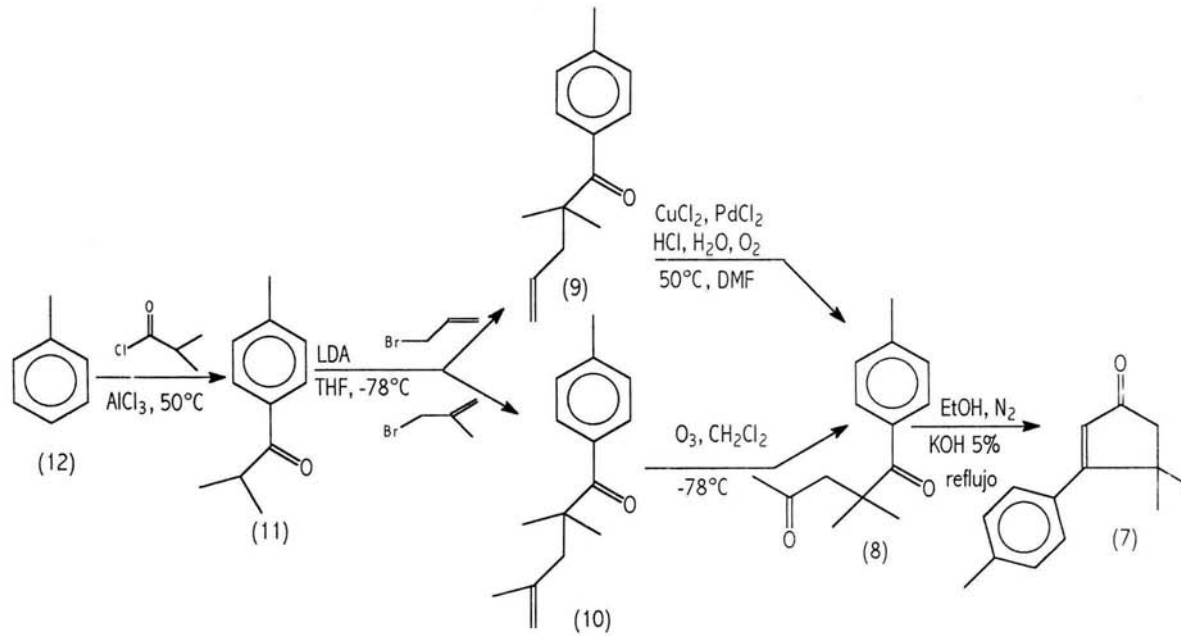
Análisis Retrosintético

Dado que la β -cuparenona se ha preparado a partir del ciclopenteno (7)^{11,12} nuestro análisis retrosintético comienza con el ciclopenteno (7). Si la enona (7) se desconecta en el doble enlace C=C conduce a la dicetona (8), por lo que (7) sería el resultado de una condensación aldólica intramolecular de (8). Se pensó entonces que el compuesto 1,4-dicarbonílico podría provenir tanto de la pentenona (9) como de la pentenona (10), mediante una reacción de oxidación sobre el enlace doble C=C. Para la obtención de las enonas (9) y (10) consideramos la desconexión en el carbono α al carbonilo, como se indica en el esquema 15, debido a la relativa facilidad de generar un carbanión en la cetona (11). El uso del haluro de alqueno apropiado nos permitiría tener a la pentenona (9) ó (10). La cetona (11) se puede obtener fácilmente a partir del tolueno y cloruro de isobutanoilo, mediante una acilación del tipo Friedel y Crafts.



Esquema 15

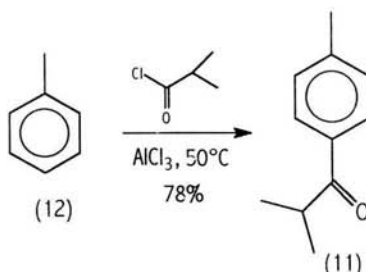
Esquema General de Síntesis



Esquema 16

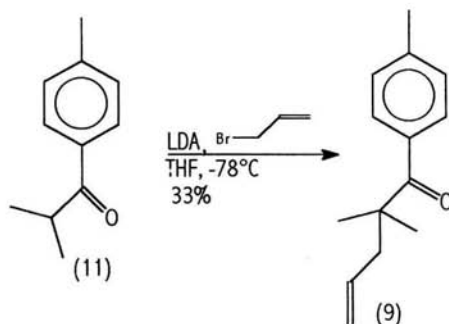
Discusión

De acuerdo al análisis retrosintético planteado se pudo establecer el esquema general de síntesis (esquema 16). El tolueno se trató con cloruro de isobutanoilo, usando triclورو de aluminio como catalizador, siguiendo la técnica descrita²¹. El rendimiento obtenido para la cetona (11) fue del 78%



Esquema 17

El compuesto carbonílico (11) se alquiló con dos bromuros de alqueno distintos, con la finalidad de seleccionar de entre los dos productos de alquilación obtenidos, cual sería el mejor sustrato para conseguir el grupo cetónico a partir de un doble enlace. Así, la pentenona (9), se obtuvo generando el carbanión de la cetona (11) con diisopropil amídico de litio a -78°C en THF y posterior adición del bromuro de alilo. El bajo rendimiento del 33% obtenido en la conversión, se debió probablemente a la inestabilidad del carbanión terciario generado.

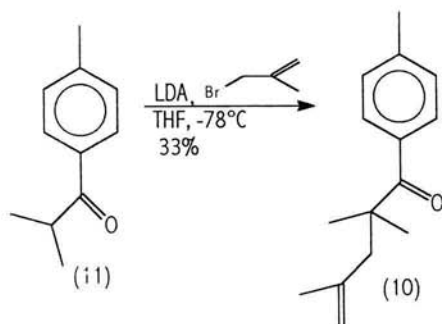


Esquema 18

²¹ Arthur I Vogel's, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth edition, Longman Scientific & Technical, 1989, 1008.

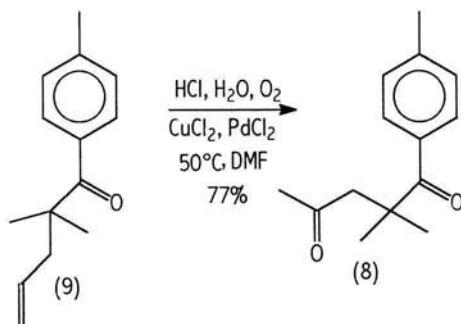
Discusión

La pentenona (10), se obtuvo al alquilar el carbanión de la cetona (11) con bromuro de isobutenilo. El rendimiento también fue bajo, 33%, comprobándose así la dificultad de obtener el intermediario carbaniónico terciario.



Esquema 19

Aún con los rendimientos bajos en esta etapa, se contaba con dos compuestos que tenían en su estructura un alqueno para transformarlo a carbonilo. En este sentido la olefina de la pentenona (9) se oxidó a la dicetona (8) correspondiente por el método de Wacker-Tsuji²², usando cloruro de paladio (II) y cloruro cúprico. El rendimiento fue moderado, 77%.



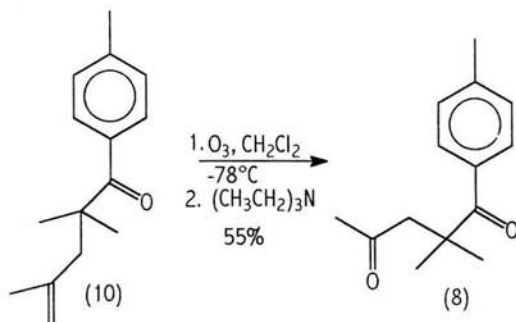
Esquema 20

²² Smidt J, Hafner W, Jira R, Sedlmeier J, Sieber R, Ruttinger R, Kojer H, *Angew. Chem.*, **1959**, *71*, 176.

Tsuji J, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 2679.

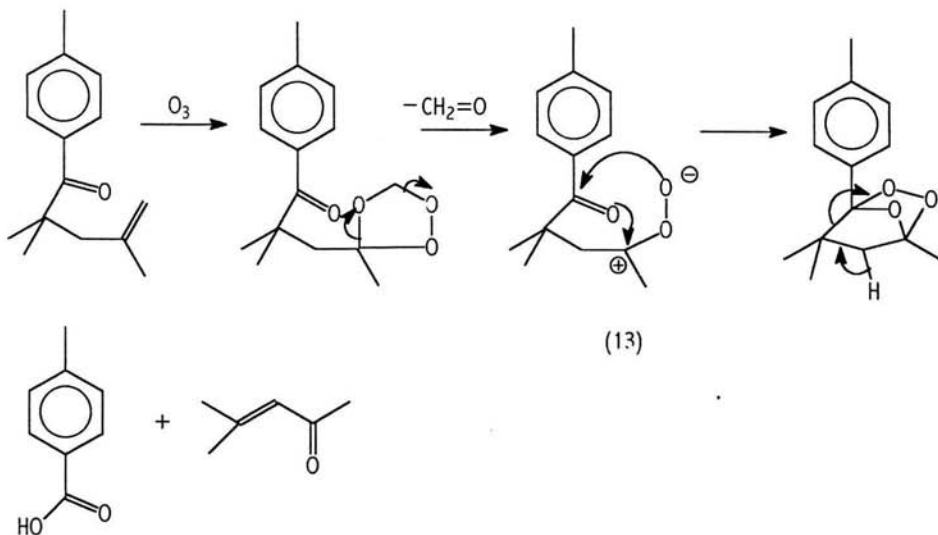
Discusión

La formación del grupo carbonilo a partir de la olefina del compuesto (10) se llevó a cabo por una reacción de ozonólisis usando las condiciones clásicas.



Esquema 21

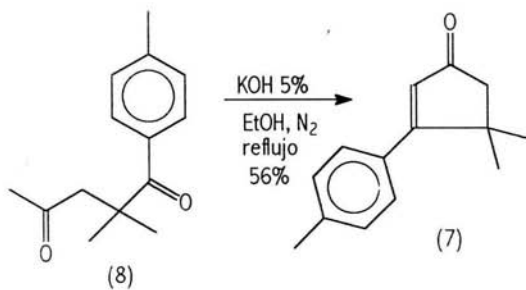
El rendimiento fue moderado, 55%, debido probablemente a la reacción de óxido de carbonilo (13), sobre la cetona presente y una posterior ruptura del ozónido formado.



Esquema 22

Discusión

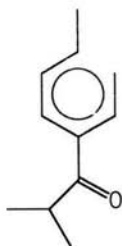
Una vez que se contaba con el material suficiente, se procedió a realizar una reacción tipo aldólica sobre la dicetona (8), obteniéndose la molécula objetivo, la ciclopentanona (7), con un rendimiento del 56%.



Esquema 23

Resultados

1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (11)



(11)

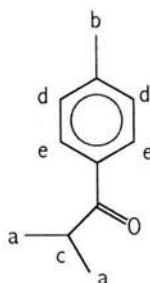
Tabla 1.1, I.R.

Frecuencias Características de Absorción Infrarroja (cm^{-1}) de 11 (Espectro 1).

Enlace	Asignación	Intervalo
C-H	-CH ₃	2971 m, 2872 d
C-H	-CH ₃	1465 d, 1406 d
Gem dimetilo	(CH ₃) ₂ CH-	1349 m
C-H	Aromático	3030 d, 829 d, 745 d
C=O	C=O	1680 m
C=C	Aromático	1606 m

Resultados

1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (11)



(11)

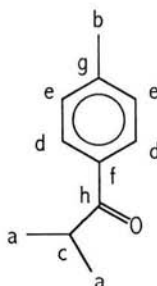
Tabla 1.2, RMN ^1H 300 MHz, (CDCl_3 , ppm)

Desplazamientos Químicos Protónicos Característicos de (11) (Espectro 2).

Asignación	Tipo de Protón	# de Hidrógenos y multiplicidad	δ ppm	J (Hz)
a	$-\text{CH}_3$	6, d	1.21	6.9
b	$\phi-\text{CH}_3$	3, s	2.39	
c	$-\text{CH}$	1, sp	3.52	6.9
d	Aromático	2, d	7.25	8
e	Aromático	2, d	7.85	8

Resultados

1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (11)



(11)

Tabla 1.3, RMN ^{13}C 75 MHz, (CDCl_3 , ppm)

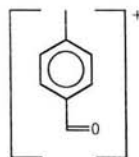
Desplazamientos de ^{13}C Característicos de (11) (Espectro 3).

Asignación	Tipo de Carbono	δ ppm	Desplazamiento Químico Teórico. δ ppm
a	-CH ₃	19.7	16.4
b	ϕ -CH ₃	21.5	20.9
c	-CH	35.1	41
d	Aromático	128.3	128.5
e	Aromático	129.2	129.1
f	Aromático	133.5	134.4
g	Aromático	143.4	142.1
h	C=O	204.1	220.7

Resultados

Datos Caraterísticos de Masas de (11) (Espectro 4).

MS [EI⁺] m/z: 162 (M⁺, 15 %), 119 (PB, 100 %).



[M⁺ - 43] *fragmento*

Datos Caraterísticos de Masas de Alta Resolución de (11) (Espectro 5).

MSHR: C₁₁ H₁₄ O

Observado: 162.1059

Calculado: 162.1045

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona (9)

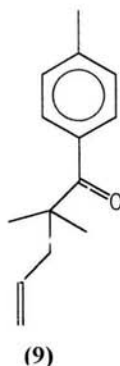


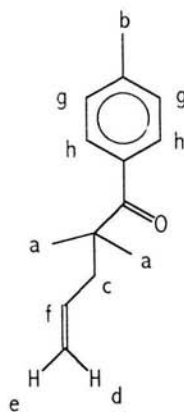
Tabla 2.1, I.R.

Frecuencias Características de Absorción Infrarroja (cm^{-1}) de 9 (Espectro 11).

Enlace	Asignación	Intervalo
C-H	-CH ₃ , -CH ₂	2928 m -2926 d
C-C	-CH ₃	1467 d, 1385 d
C=C	Aromático	1607
C-H	Aromático	3075 d, 826 d, 754 d
C=O	C=O	1671 m
Gem dimetilo	-C(CH ₃) ₂	1386 d, 1237 d, 1207 d

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona (9)



(9)

Tabla 2.2, RMN ^1H 300 MHz, (CDCl_3 , ppm)

Desplazamientos Químicos Protónicos Característicos de (9)(Espectro 12).

Asignación	Tipo de Protón	# de Hidrógenos y multiplicidad	δ ppm	J Hz
a	$-\text{CH}_3$	6, s	1.33	
b	$\phi-\text{CH}_3$	3, s	2.38	
c	$-\text{CH}_2$	2, d d d	2.49	7.2, 1.2, 1.2
d	$\text{CH}_2=$	1, d d d d	4.97	14.7, 10.2, 10.2, 7.2,
e	$\text{CH}_2=$	1, d d d d	5.03	7.2, 7.2, 1.8 1.8
f	$\text{CH}=\text{}$	1, d d d d	5.70	14.7, 10.2, 7.2, 7.2
g	Aromático	2, d	7.2	8.3
h	Aromático	2, d	7.63	8.3

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona (9)

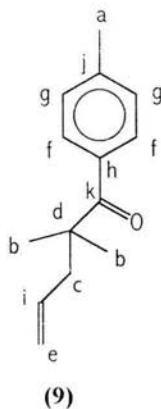


Tabla 2.3, RMN ^{13}C 75 MHz, (CDCl_3 , ppm)

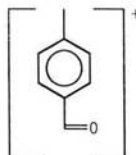
Desplazamientos de ^{13}C Característicos de (9) (Espectro13).

Asignación	Tipo de Carbono	δ ppm	Desplazamiento Químico, Teórico, ppm
a	$\phi\text{-CH}_3$	21.4	20.9
b	-CH_3	25.8	21.4
c	-CH_2	45	40.4
d	C	47	46
e	$\text{CH}_2=$	117.9	114.5
f	Aromático	128.1	128.5
g	Aromático	128.7	129.1
h	Aromático	134.2	134.4
i	CH=	135.9	138
j	Aromático	141.4	142.1
k	C=O	207.7	203.3

Resultados

Datos Característicos de Masas de (9) (Espectro 14).

MS [EI⁺] m/z: 202 (M⁺, 10 %), 119 (PB, 100 %).



[M⁺ - 83]

fragmento

Datos Característicos de Masas de Alta Resolución de (9) (Espectro 15).

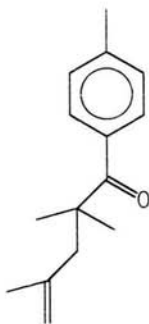
MSHR: C₁₄H₁₈O

Observado: 202.1358

Calculado: 202.1346

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona (10)



(10)

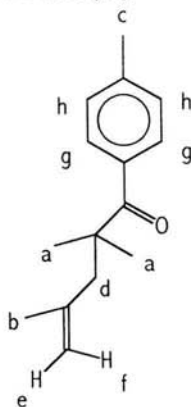
Tabla 3.1, I.R.

Frecuencias Características de Absorción Infrarroja (cm^{-1}) de 10 (Espectro 6).

Enlace	Asignación	Intervalo
C-H	Aromático	3074 d, 826d ,756 d
C-H	-CH ₃	2968 m ,2962 m
C=O	C=O	1671 m
C=C	CH ₂ = CH-	1607 m
C-C	-CH ₃	1467 d
Gem-dimetilo	-C(CH ₃) ₂	1386 d

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona (10)



(10)

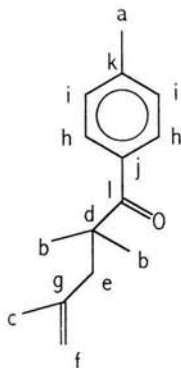
Tabla 3.2, RMN ^1H 300 MHz, (CDCl_3 , ppm)

Desplazamientos Químicos Protónicos Característicos de (10) (Espectro 7).

Asignación	Tipo de Protón	# de Hidrógenos y multiplicidad	δ ppm	J Hz
a	-CH ₃	6, s	1.33	
b	-CH ₃	3, dd	1.62	2.1, 1.2
c	ϕ -CH ₃	3, s	2.38	
d	-CH ₂	2, d	2.57	1, 4
e	=CH ₂	1, ddd	4.64	3, 2.1, 0.9
f	=CH ₂	1, ddd	4.81	3, 1.5
g	Aromático	2, d	7.19	8.1
h	Aromático	2, d	7.66	8.4

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona (10)



(10)

Tabla 2.3, RMN ^{13}C 75 MHz, (CDCl_3 , ppm)

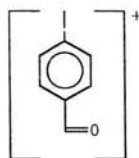
Desplazamientos de ^{13}C Característicos de (11) (Espectro 8).

Asignación	Tipo de Carbono	δ ppm	Desplazamiento Químico Teórico, δ ppm
a	$\phi\text{-CH}_3$	21.4	20.9
b	-CH_3	24.2	21.7
c	-CH_3	26.8	23.6
d	C	47.4	43.5
e	CH_2	48.5	47.3
f	$=\text{CH}_2$	114.4	107.1
g	$=\text{CH}$	128.3	128.5
h	Aromático	128.7	129.1
i	Aromático	135.8	134.4
j	Aromático	141.4	142.1
k	Aromático	142.5	147.4
l	C=O	208.1	203.3

Resultados

Datos Característicos de Masas de (10) (Espectro 9).

MS [EI⁺] m/z: 216 (M⁺, 18 %), 119 (PB, 100 %).



[M⁺ - 97] *fragmento*

Datos Característicos de Masas de Alta Resolución de (10) (Espectro 10).

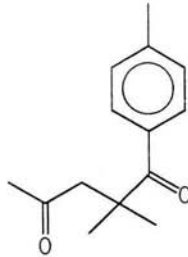
MSHR: C₁₅ H₂₀ O

Observado: 216.1519

Calculado: 216.1514

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8)



(8)

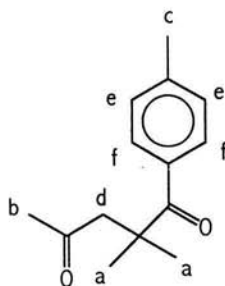
Tabla 4.1, I.R.

Frecuencias Características de Absorción Infrarroja (cm^{-1}) de (8) (Espectro 16).

<i>Enlace</i>	<i>Asignación</i>	<i>Intervalo</i>
C-H	-CH ₃	2971 m, 2962 m
C-C	-CH ₃	1470 m, 1361m
C-H	Aromático	968 m
C-H	Aromático	826 m, 753 m
C=C	Aromático	1608 m
C=O	C=O	1714 m, 1673 m
Gem-dimetilo	-C(CH ₃) ₂	1384 m

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8)



(8)

Tabla 4.2, RMN ^1H 300 Mhz, (CDCl_3 , ppm)

Desplazamientos Químicos Protónicos Característicos de (8) (Espectro 17).

Asignación	Tipo de Protón	# de Hidrógenos y multiplicidad	δ ppm	J (Hz)
a	$-\text{CH}_3$	6, s	1.38	
b	$-\text{CH}_3$	3, s	2.1	
c	$\phi-\text{CH}_3$	3, s	2.37	
d	$-\text{CH}_2$	2, s	2.94	
e	Aromático	2, d	7.18	8.7
f	Aromático	2, d	7.55	8.1

Resultados

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8)

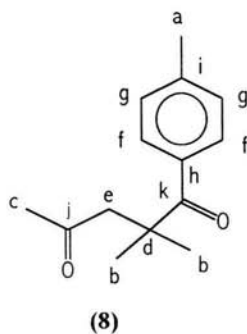


Tabla 4.3, RMN ^{13}C 75 MHz, (CDCl_3 , ppm)

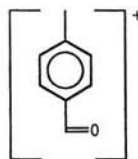
Desplazamientos de ^{13}C Característicos de (8) (Espectro 18).

Asignación	Tipo de Carbono	δ ppm	Desplazamiento Químico Teórico, δ ppm
a	$\phi\text{-CH}_3$	21.4	20.9
b	-CH_3	26.7	20.8
c	-CH_3	30.3	25.1
d	C	45.6	39.6
e	-CH_2	54.8	50.2
f	Aromático	127.6	128.5
g	Aromático	128.7	129.1
h	Aromático	136.4	134.4
i	Aromático	140.8	142.1
j	C=O	206.4	203.3
k	C=O	208.8	207.1

Resultados

Datos Caraterísticos de Masas de (8) (Espectro 19).

MS [EI⁺] m/z: 208 (M⁺, 29 %), 119 (PB, 100 %).



[M⁺ - 99]

fragmento

Datos Caraterísticos de Masas de Alta Resolución de (8) (Espectro 20).

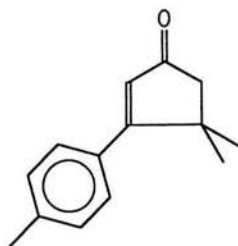
MSHR: C₁₄ H₁₈ O₂

Observado: 218.1307

Calculado: 218.1314

Resultados

3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona (7)



(7)

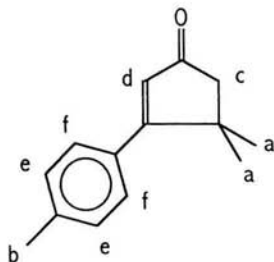
Tabla 5.1, I.R.

Frecuencias Características de Absorción Infrarroja (cm^{-1}) de (7) (Espectro 21).

<i>Enlace</i>	<i>Asignación</i>	<i>Intervalo</i>
C-H	-CH ₃ , -CH ₂	2960 d, 2926 d
C-H	Aromático	2869 d
C=O	C=O	1691 m
C=C	Aromático	1610 d
C-C	Aromático	1464 d
C-H	Aromático	857 d, 817 d, 725 d

Resultados

3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona (7)



(7)

Tabla 5.2, RMN ^1H 300 MHz, (CDCl_3 , ppm)

Desplazamientos Químicos Protónicos Característicos de (7) (Espectro 22).

Asignación	Tipo de Protón	# de Hidrógenos y multiplicidad	δ ppm	J (Hz)
a	$-\text{CH}_3$	6, s	1.43	
b	$\phi-\text{CH}_3$	3, s	2.39	
c	$-\text{CH}_2$	2, s	2.48	
d	$=\text{CH}$	1, s	6.17	
e	Aromático	2, d	7.23	8.1
f	Aromático	2, d	7.4	8.4

Resultados

3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona (7)

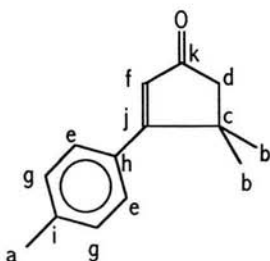


Tabla 5.3, RMN ^{13}C 75 MHz, (CDCl_3 , ppm) (7)

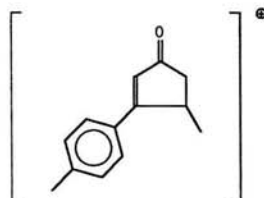
Desplazamientos de ^{13}C Característicos de (7) (Espectro 23).

Asignación	Tipo de Carbono	δ ppm	Desplazamiento Químico Teórico, δ ppm
a	$\phi\text{-CH}_3$	21.3	20.9
b	-CH_3	28	28
c	C	43.5	33.2
d	-CH_2	53.7	57.7
e	Aromático	127.8	126.1
f	=CH	128.7	111.8
g	Aromático	129.2	129.1
h	Aromático	131	131.9
i	Aromático	139.9	136.9
j	=C-	183	166.5
k	C=O	207.1	197.6

Resultados

Datos Caraterísticos de Masas de (7) (Espectro 24).

MS [EI⁺] m/z: 200 (M⁺, 90 %), 185 (PB, 100 %).



[M⁺ - 15]

fragmento

Datos Caraterísticos de Masas de Alta Resolución de (7) (Espectro 25).

MSHR: C₁₄H₁₈O₂

Observado: 200.1201

Calculado: 200.1179

Parte Experimental

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrófotometro Perkin-Elmer® (FTIR1605). Las determinaciones se hicieron en película. Las unidades se expresaron en cm^{-1} .

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrofotómetro Varian® Unity Nova empleando un frecuencia de 300 MHz para los espectros de hidrógeno y de 75 MHz para los de carbono 13 utilizando tetrametilsilano como referencia interna y CDCl_3 como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) de las señales están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). Se utilizó el programa ACD Labs para determinar los desplazamientos químicos teóricos de ^{13}C .

Los espectros de masas de baja y alta resolución fueron realizados en un espectrómetro JEOL(JMSSX 102A) doble sector de geometría inversa. La técnica empleada en todos los casos fue Impacto Electrónico por detección de iones positivos (EI^+); con esta técnica se da el valor de m/e del ión molecular (M^+), el pico base (100%), y todo el espectro de fragmentación de la molécula. El programa de temperatura para la sonda de introducción directa fue de 20°C hasta 300°C , con una velocidad de calentamiento de 16°C por minuto. La cámara de ionización se colocó a un temperatura de 300°C . El intervalo de masas utilizado fue de 33 a 800 UMA y el estandar de calibración que se utilizó fue perfluoroqueroseno.

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en capa fina de gel de sílice GF 254 tipo 60 de Merk® y cromatografía Flash utilizando sílica-gel Merk® 60 (230-400 msh). Las mezclas de disolventes utilizados se indican entre paréntesis, así como las proporciones que se utilizaron en cada caso.

El monitoreo de las reacciones se determinó cualitativamente por cromatografía en capa fina (ccf) utilizando placas de vidrio de 5.0×1.0 cm cubiertas con sílica-gel 60 GF-254 Merck® como adsorbente y como revelador vapores de yodo o lámpara de luz ultravioleta (UVSL-25). Los reactivos cloruro de paladio (II), cloruro cuproso, dimetilformamida, tricloruro de aluminio (sublimado previamente), n-butil litio y la diisopropilamina fueron de marca Aldrich. El THF utilizado fue previamente destilado y secado sobre sodio metálico, empleando benzofenona como indicador. El n-butil litio fue valorado previamente con ácido difenilacético. Se usó un ozonizador marca POLYMETRICS®, INC. de Colorado Springs. Co. U.S.A., Model-T-816, serial-3303.

Parte Experimental

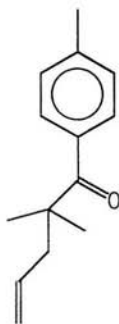
1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (11). En un matraz redondo provisto de agitación magnética, refrigerante y atmósfera de nitrógeno se colocó 0.67 g de tricloruro de aluminio anhidro (5×10^{-3} mol) Enseguida se agregaron 2 ml de tolueno y 0.4 ml de cloruro de isobutanoilo (4.2×10^{-3} moles). La mezcla de reacción se calentó a 50°C (utilizando un baño de aceite) por 4 horas manteniendo la agitación. Posteriormente se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo con agitación durante 20 horas. Entonces a la mezcla de reacción se le añadió 3 ml de ácido clorhídrico al 37 %. La fase acuosa fue extraída con tolueno (2 x 20 ml). La fase orgánica fue lavada con agua (2 x 20 ml) y con 20 ml de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25 %. Las fases orgánicas fueron reunidas y secadas con cloruro de calcio y sulfato de sodio anhidros. El disolvente se eliminó al vacío, dando 0.641 g de un aceite café, que se purificó por cromatografía flash eluyendo con hexano, obteniéndose 0.528 g de (11) como un aceite (78 % de rendimiento).



(11)

Parte Experimental

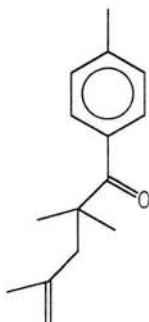
1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona (9). Un matraz redondo seco, provisto de septum y agitación magnética, fue purgado con nitrógeno y mantenido posteriormente bajo esta atmósfera. Entonces se colocó 4 ml de THF seco, el sistema se enfrió a -78°C usando un baño de hielo seco-acetona. Después se adicionó 1.3 ml de diisopropilamina (9.29×10^{-3} moles), enseguida se agregó 4.2 ml de n-butil litio (1.98 M en hexano, 8.31×10^{-3} moles) y la mezcla se dejó agitando por 30 minutos para completar la formación del diisopropil amido de litio. Se agregó gota a gota 1 g de 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (6.17×10^{-3} moles) disuelta en 1 ml de THF y después de agitar la mezcla por otros 30 minutos a -78°C se añadió gota a gota 0.7 ml de bromuro de alilo (6.78×10^{-3} moles) disuelto también en 1 ml de THF. Se continuó la agitación a -78°C para posteriormente permitir que alcanzara la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación por 16 horas. A la mezcla se le añadió agua y después se extrajo con acetato de etilo (10 x 20 ml), la fase orgánica fue secada con cloruro de calcio y sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó al vacío, dando 1.8 g de un residuo café viscoso, que se purificó en ccf. de gel de sílice, eluyendo con hexano/éter 98/2, obteniéndose 0.433 g de un aceite (33 % de rendimiento).



(9)

Parte Experimental

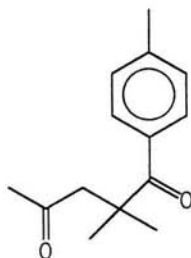
1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona (10). Un matraz redondo seco, provisto de septum y agitación magnética, fue purgado con nitrógeno y mantenido posteriormente bajo esta atmósfera. Entonces se colocó 5 ml de THF seco, el sistema se enfrió a -78°C usando un baño de hielo seco-acetona. Después se adicionó 1.3 ml de diisopropil amina anhidra (9.29×10^{-3} moles), y enseguida se agregó 4.2 ml de n-butil litio (1.98 M en hexano, 8.31×10^{-3} moles). La mezcla se dejó agitando por 30 minutos a -78°C para completar la formación del diisopropil amiduro de litio. Se agregó entonces 1.3 g de 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona (8.31×10^{-3} moles) disuelta en 1 ml de THF; después de agitar la mezcla durante 30 minutos a -78°C se añadió gota a gota 0.8 ml de bromuro de isobutenilo (9.14×10^{-3} moles) disuelto también en 1 ml de THF. Se continuó con la agitación a -78°C , para posteriormente permitir que alcanzara la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación por 16 horas. A la mezcla se añadió agua y después se extrajo con acetato de etilo (10 x 20 ml), la fase orgánica fue secada con cloruro de calcio y sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó al vacío dando 1.1 g de un residuo café viscoso, que se purificó en ccf de sílice gel de eluyendo con hexano/éter, 98/2, obteniéndose 0.332 g de (10) (33% de rendimiento).



(10)

Parte Experimental

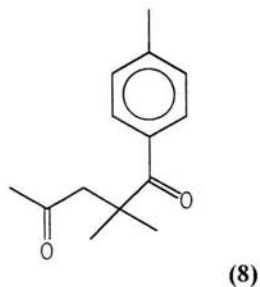
1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8). En un aparato para burbujear gases se colocaron 0.314 g de 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona (**10**) (1.45×10^{-3} moles) disuelta en 50 ml de diclorometano seco, se enfrió a -78°C y se hizo pasar una corriente de ozono a través de la disolución hasta que se obtuvo una coloración azul, aproximadamente 6 minutos. Después se burbujeo nitrógeno por unos minutos para eliminar el exceso de ozono en la mezcla de reacción. Entonces se agregó 0.2 ml trietilamina a -78°C , la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Pasado este tiempo el disolvente se eliminó al vacío, obteniéndose un residuo café, 0.250 g, el cual se purificó por ccf eluyendo con hexano/acetato de etilo, 9/1, obteniéndose 155 mg de (**8**), 55 % de rendimiento.



(8)

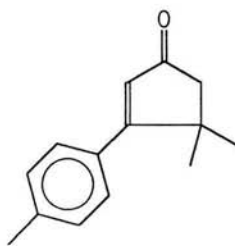
Parte Experimental

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8). En un matraz redondo provisto de agitación magnética se colocó 71.2 mg (7.2×10^{-4} moles) de cloruro cúprico y 46 mg (2.6×10^{-4} moles) de cloruro de paladio (II) disueltos en 1.8 ml de dimetilformamida, 0.2 ml de agua y 0.2 ml de ácido clorhídrico (2 N) bajo atmósfera de oxígeno. La mezcla de reacción se calentó a 50°C utilizando un baño de aceite por dos horas con agitación. Después, se agregó gota a gota 100 mg de 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona (9) (5×10^{-4} mol) disuelto en 0.2 ml de dimetilformamida, se mantuvo a 50°C y con agitación por 4 horas más para finalmente permitir que alcanzara la temperatura ambiente. La mezcla se agitó a esta temperatura por otras 15 horas. Entonces a la mezcla de reacción se le adicionó 10 ml de ácido clorhídrico (2 N), la fase acuosa fue extraída con acetato de etilo (5×10 ml), la fase orgánica fue secada con cloruro de calcio y sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó al vacío dando 0.387 g de un residuo café, que se purificó por cromatografía flash en hexano/acetato de etilo 9/1, obteniéndose 83 mg de 2,2-dimetil-1-(4-metilfenil)-1,4-pentanodiona (8), como un aceite (77% de rendimiento).



Parte Experimental

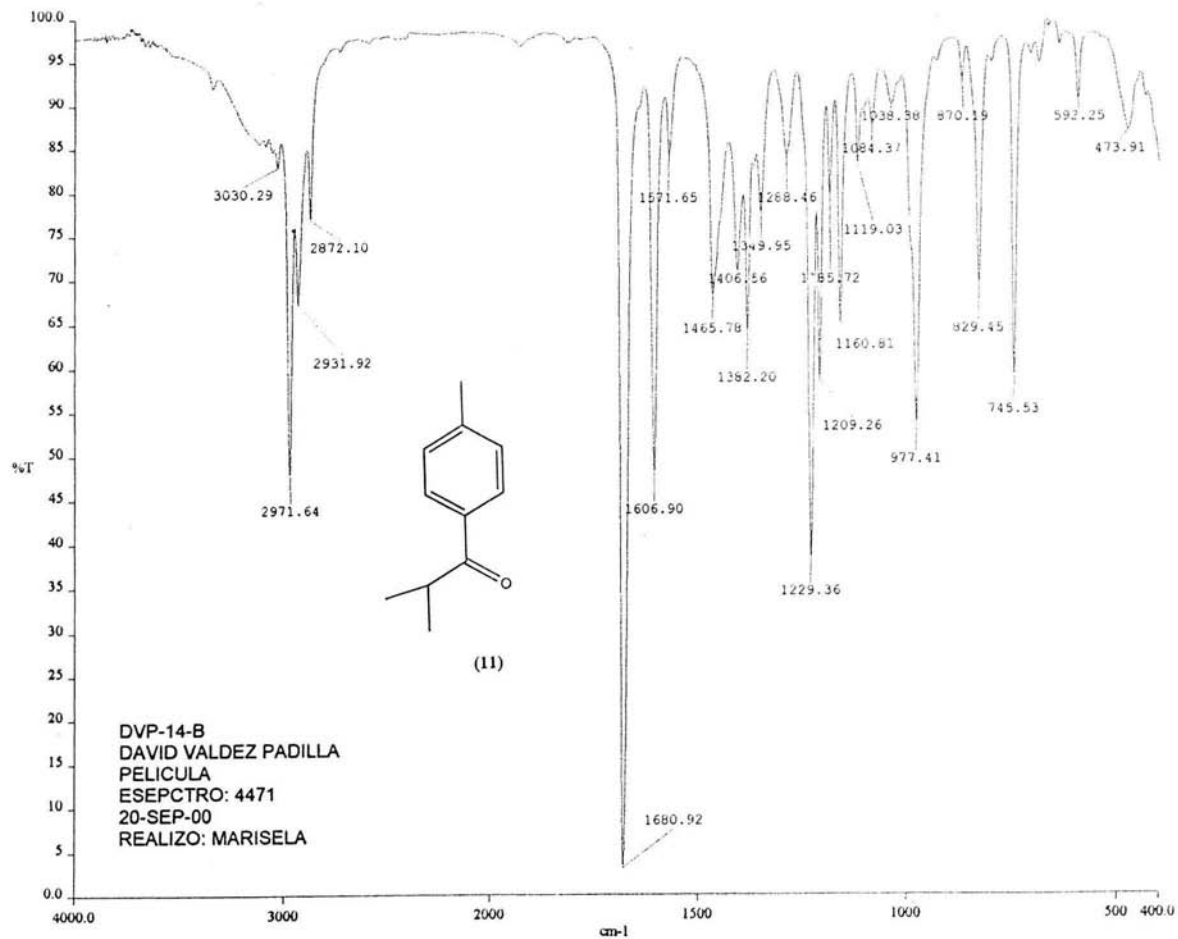
3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona (7). En un matraz redondo provisto de refrigerante, agitación magnética y canasta de calentamiento se colocaron 342 mg (1.5×10^{-3} moles) de 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona (8), 10 ml de una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 5 % y 0.25 ml de etanol. La mezcla se colocó en atmósfera de nitrógeno, se calentó a reflujo por 5 horas con agitación, para finalmente permitir que alcanzara la temperatura ambiente, manteniéndose a esta temperatura con agitación durante 15 horas. Pasado este tiempo a la mezcla se le agregó una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5 % hasta pH neutro, la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (10 x 50 ml), la fase orgánica se secó con cloruro de calcio y sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó al vacío dando un residuo café, el cual se purificó por cromatografía flash en hexano/acetato de etilo 9/1 obteniéndose 175 mg de 4,4-dimetil-3-(4-metilfenil)-2-ciclopenten-1-ona (7), (56 % de rendimiento).



(7)

Conclusiones

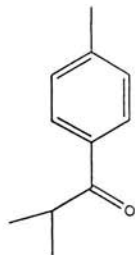
- 1) Se obtuvo la 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona, intermediario clave en la obtención de la (\pm)- β -cuparenona, mediante dos rutas utilizando reacciones prácticas y sencillas, por lo que este trabajo constituye una nueva síntesis total formal de este sesquiterpeno.
- 2) El primer paso de la reacción fue la acilación de Friedel Crafts para obtener el derivado **(11)** el rendimiento de esta reacción fue alto (78 %). Por lo anterior y considerando que se partió del tolueno que es una materia prima económica y muy comercial, se puede concluir que el primer paso de la síntesis es asequible y redituable.
- 3) En el segundo paso de esta síntesis se llevó a cabo la alquilación del producto **(11)** con dos diferentes reactivos, el bromuro de alilo (vía a) y el bromuro de isopropenilo (vía b), para obtener los intermediarios **(9)** (rendimiento 33 %) y el **(10)** (rendimiento del 33 %) respectivamente. La finalidad de este análisis en la síntesis fue encontrar el mejor método para obtener el alquil derivado adecuado para su transformación al compuesto **(8)**. Por lo anterior se consideró que la vía a (producto 9) es aplicable a la síntesis formal de la (\pm)- β -cuparenona **(1)**.
- 4) El derivado **(9)**, bajo condiciones de Wacker, se transformó en el compuesto **(8)** con un rendimiento del 77%. La ozonólisis de **(10)** produjo **(8)** con 55% de rendimiento.
- 5) La obtención del producto **(7)** se llevó a cabo por la condensación intramolecular del derivado **(8)**. El rendimiento de esta reacción fue satisfactorio (55%).
- 6) La obtención del intermediario **(8)** mediante la oxidación de Wacker presentó un rendimiento total del 21% (vía a) que es mayor que el rendimiento presentado cuando se obtuvo el intermediario **(8)** por ozonólisis (vía b 11%). De lo anterior se concluye que la vía a es más redituable para la síntesis del producto **(8)**.



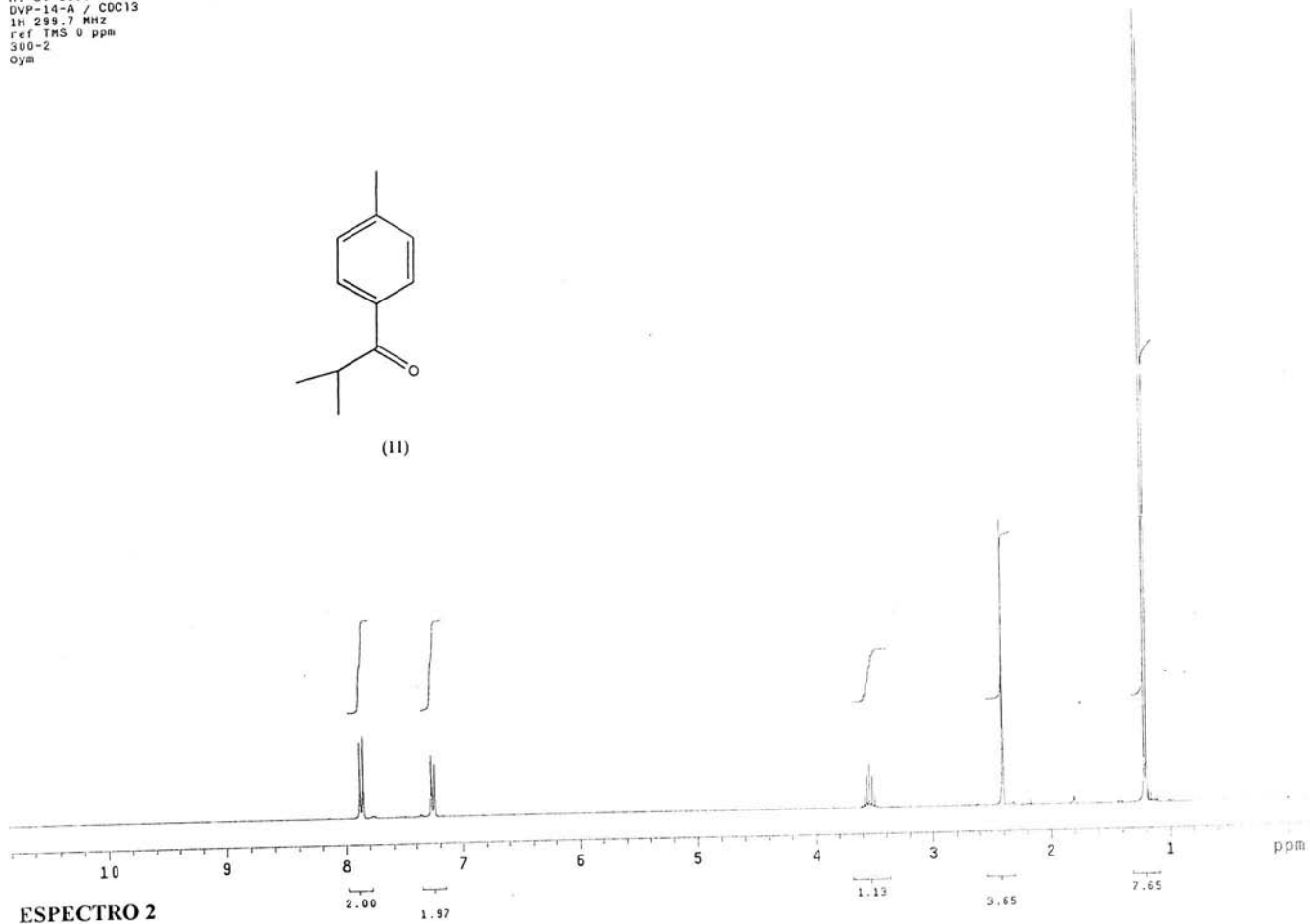
a:\spectra\4471.sp

ESEPECTRO 1 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona

USAI
20 septiembre 2000
M. C. Jose Manuel Mendez / David Valdez
DVP-14-A / CDC13
1H 299.7 MHz
ref TMS 0 ppm
300-2
oym

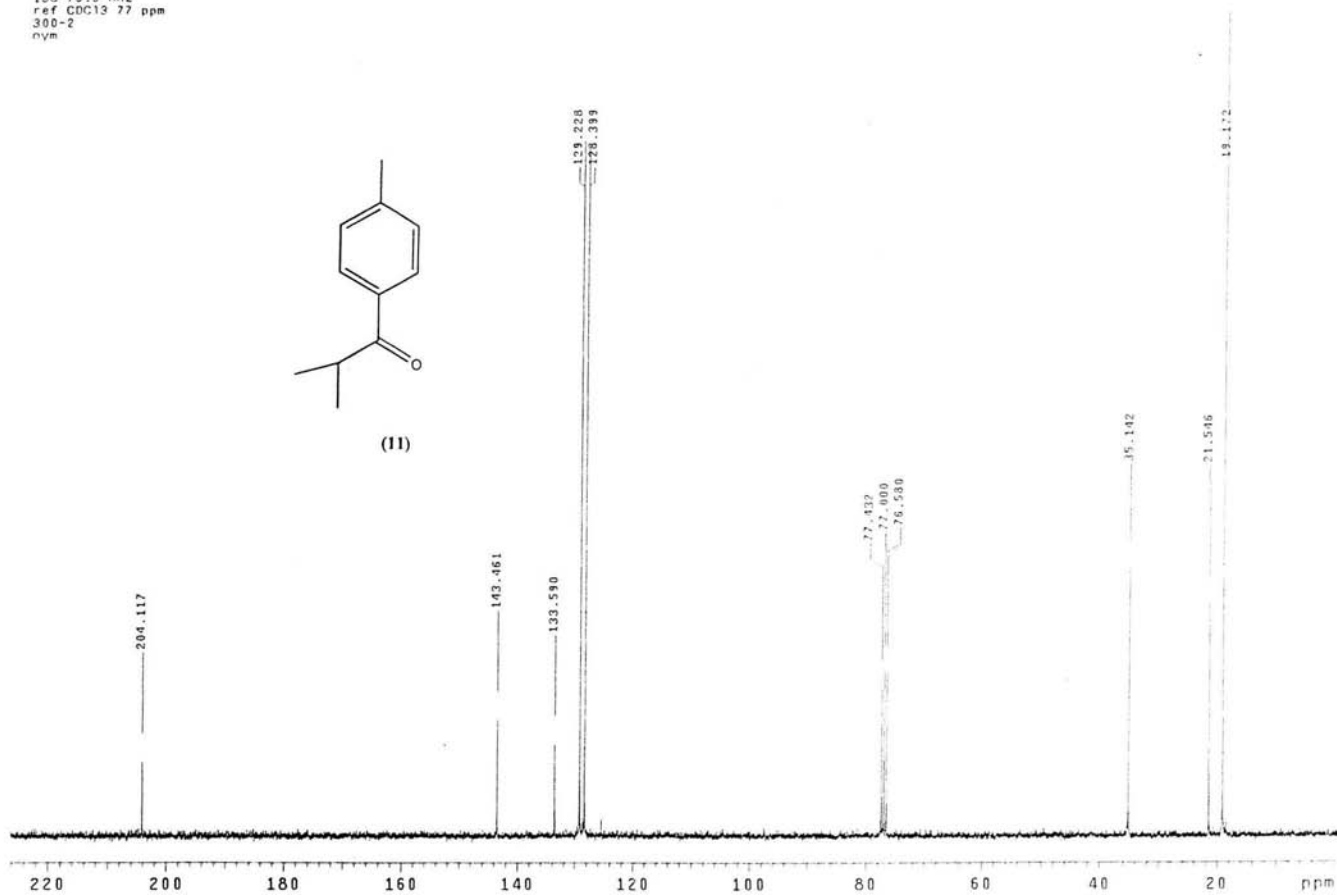
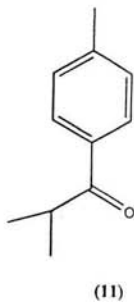


(11)



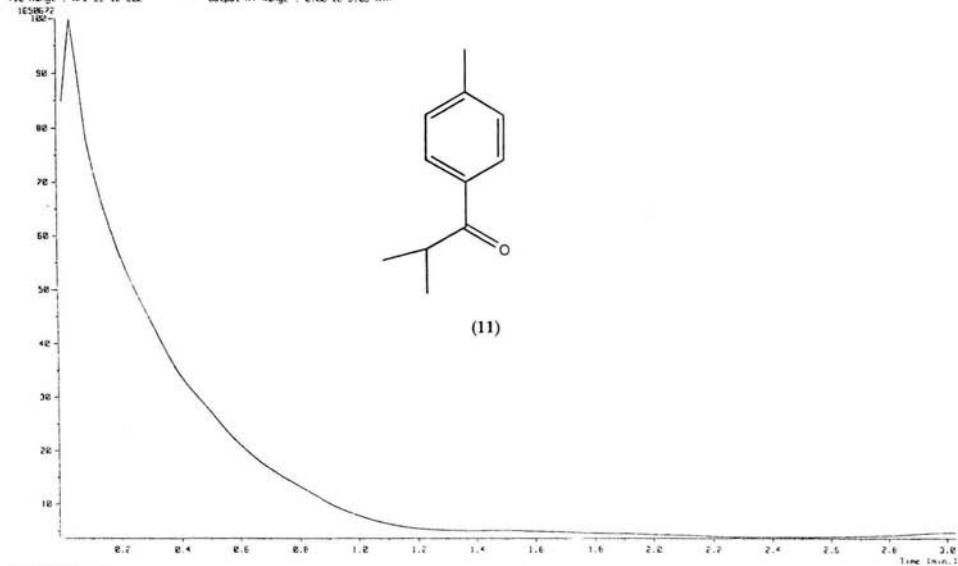
1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona

USAI
20 septembre 2000
M.C. Jose Manuel Mendez / David Valdez
DVP-14-A / CDC13
13C 75.5 MHz
ref CDC13 77 ppm
300-2
nvm

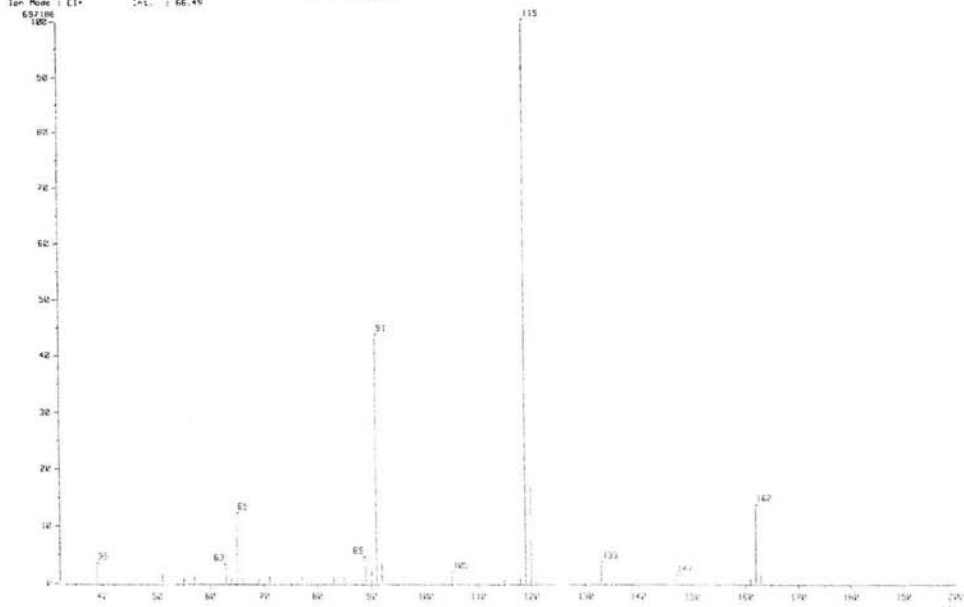


ESPECTRO 3 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona

[TIC]
 Date : 072006_DWP-146_000 Date : 23-May-18 15:23
 Sample:
 Note : USP, Fac. de Quimica, UNPM
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Ion Source : Normal Ion (MF-Linear)
 TIC Range : m/z 33 to 833 Output RT Range : 0.00 to 3.00 min



[Mass Spectrum]
 RT : 0.03 min Scan : 11.33 Temp : 6.4 deg.C
 Ion Mode : EI+ Int. : 66.45



ESPECTRO 4 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona:

[Elemental Composition]

Data : OT3349 DVP-14A_002 Date : 04-Jun-101 18:33
 Sample: Default parameters for B scan high-resolution
 Note : Current control, internal scan
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.11 min Scan#: 2
 Elements : C 40/1, H 40/1, O 10/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -1.0 - 20.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S.	Composition
162.1059	5.5	+8.9 / +1.4	5.0	C 11 H 14 O

[Theoretical Ion Distribution]

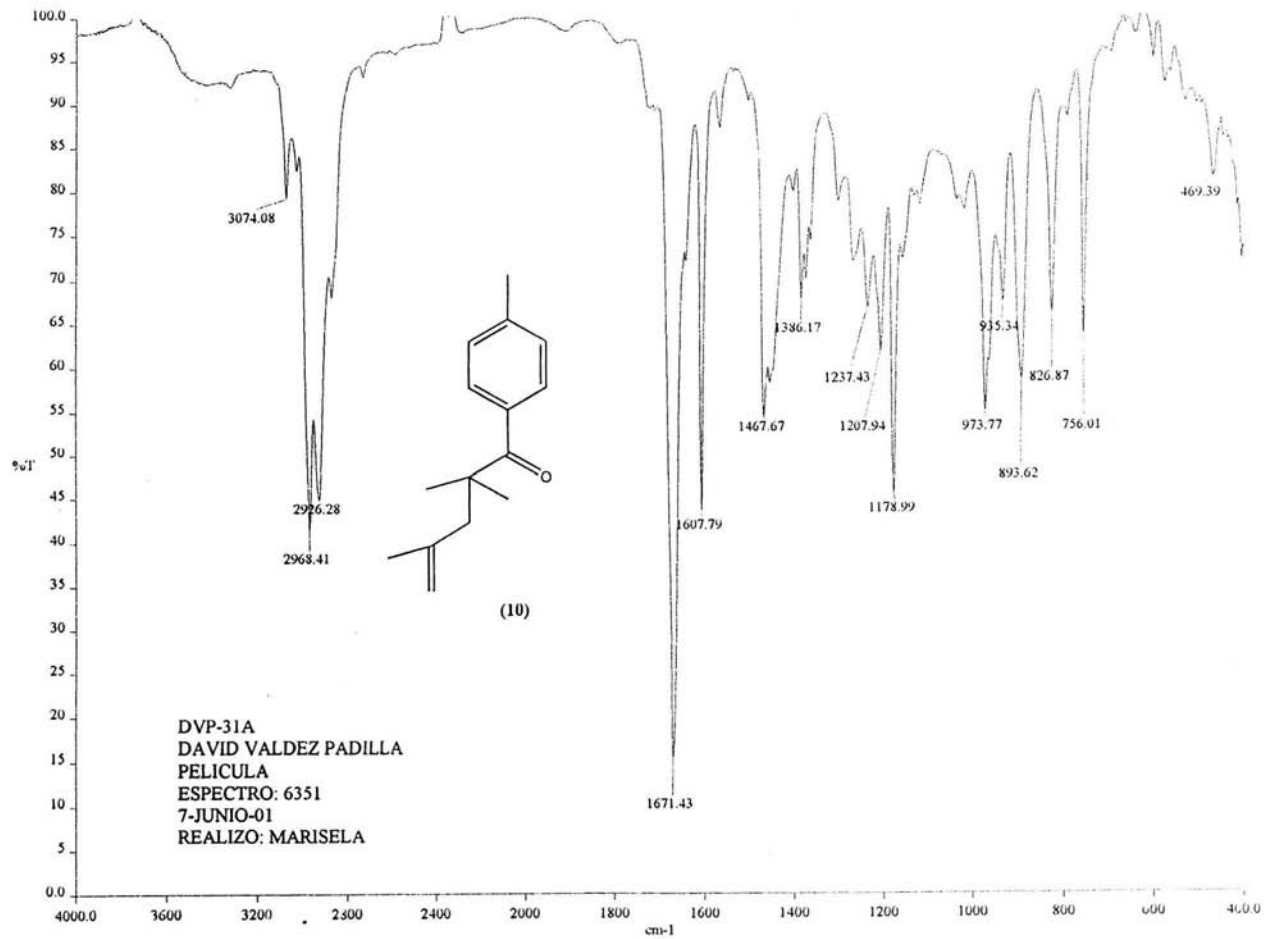
Molecular Formula : C11 H14 O
 (m/z 162.1045, MW 162.2316, U.S. 5.0)
 Base Peak : 162.1045, Averaged MW : 162.2324 (a), 162.2332 (w)

m/z	INT.	
162.1045	100.0000	*****
163.1079	12.4827	*****
164.1107	0.9115	*
165.1134	0.0494	
166.1163	0.0020	



(11)

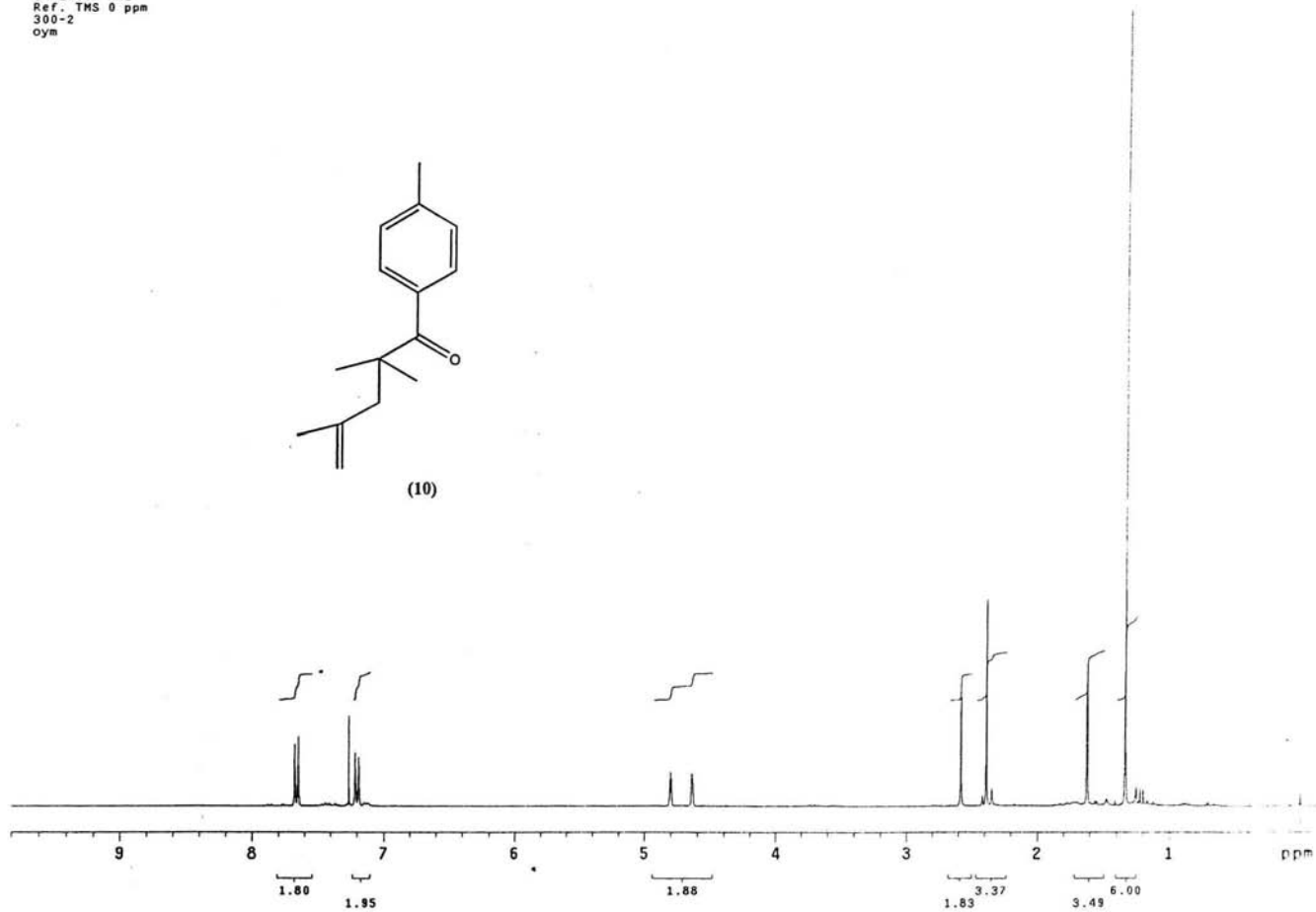
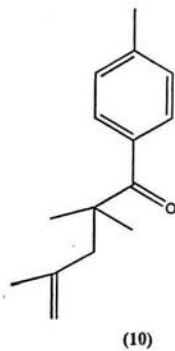
ESPECTRO 5 1-(4-metilfenil)-2-metil-1-propanona



DVP-31A
 DAVID VALDEZ PADILLA
 PELICULA
 ESPECTRO: 6351
 7-JUNIO-01
 REALIZO: MARISELA

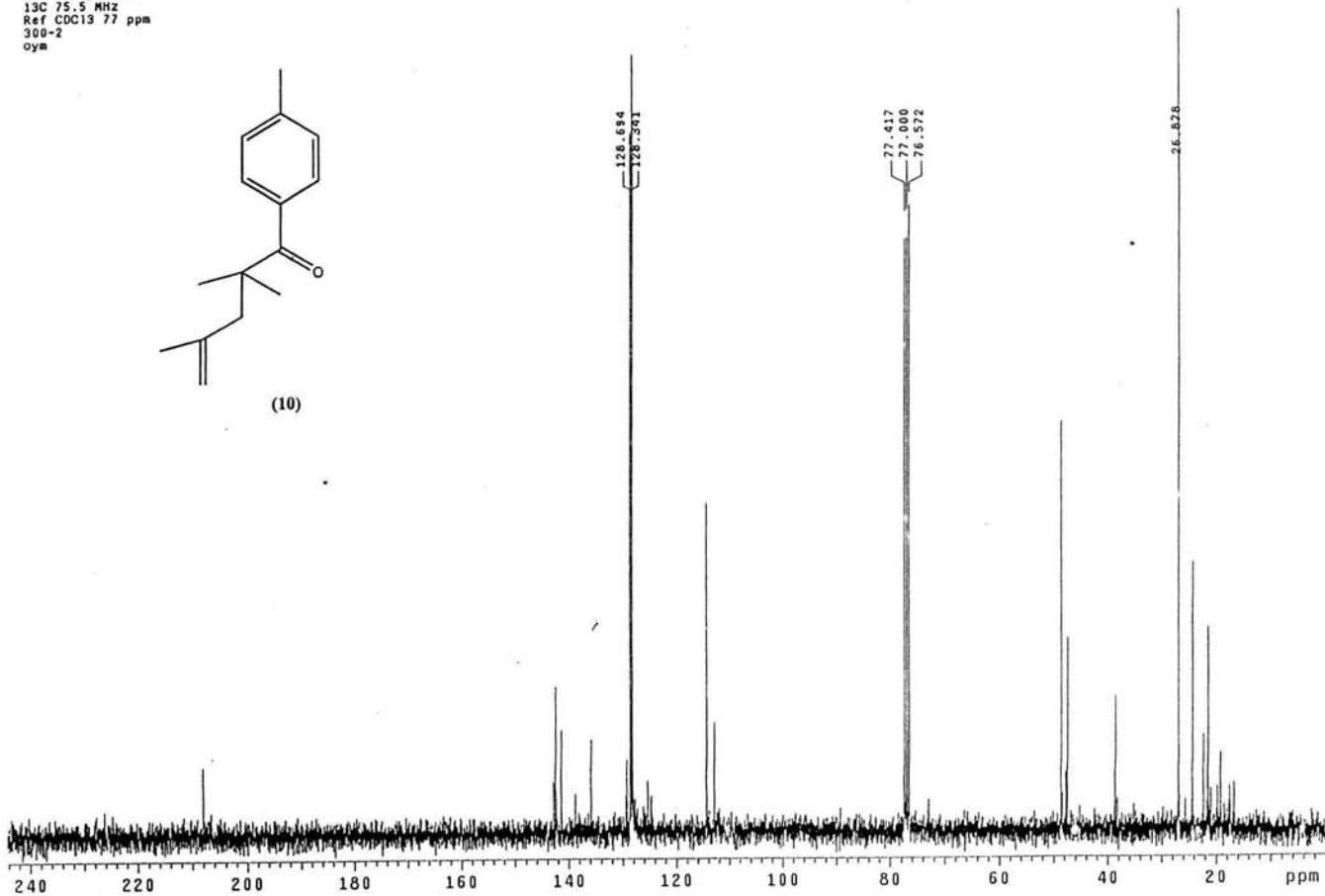
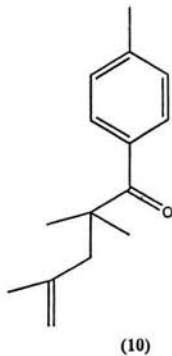
a:\spectra\6351.sp
ESPECTRO 6 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona

USAI
14 Junio 2001
M. C. Blas Flores / David Valdez
DVP-31A / CDCl3
1H 299.7 MHz
Ref. TMS 0 ppm
300-2
oym



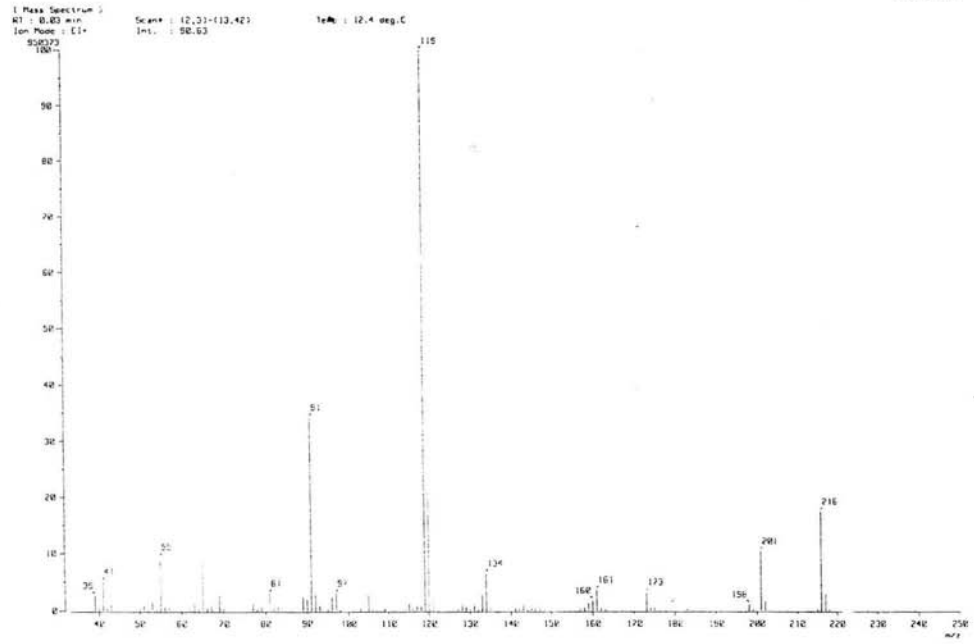
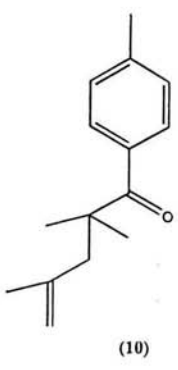
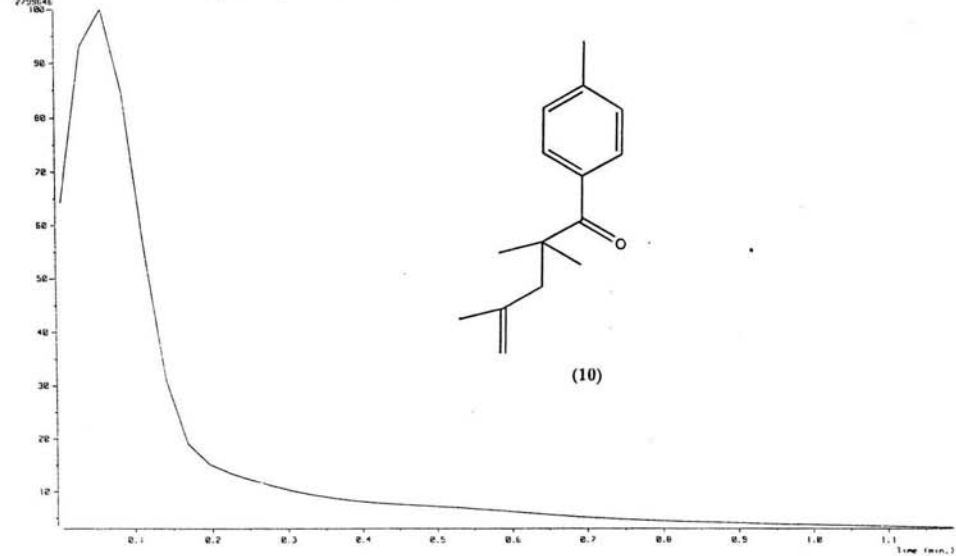
ESPECTRO 7 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona

USAI
5 octubre 2000
M.C Jose M. Mendez / David Valdez
DVP-16A / CDC13
13C 75.5 MHz
Ref CDC13 77 ppm
300-2
oym



ESPECTRO 8 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona

TIC)
 Date : 073367_097-210_000 Date : 05-Jun-01 17:45
 Sample:
 Note : USA1, F.A.O. de Guimaraes, UNIC.
 Index : DIRECT Ion Mode : E1+
 Ion Source : Normal Ion (W-linear)
 TIC Range : m/z 33 to 300 Output RT Range : 0.00 to 1.10 min
 2739646



SPECTRO 9 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona

[Elemental Composition]

Data : OT3390 DVP-31A_001 Date : 12-Jun-101 17:21
 Sample: Default parameters for B scan high-resolution
 Note : Current control, internal scan
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.52 min Scan#: 6
 Elements : C 40/1, H 40/1, O 10/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -1.0 - 20.0

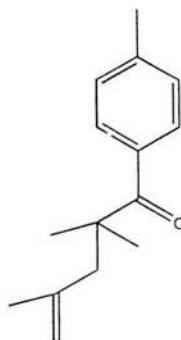
Observed m/z	Int%	Err[ppm / mmu]	U.S. Composition
216.1519	3.3	+2.2 / +0.5	6.0 C 15 H 20 O

[Theoretical Ion Distribution]

Molecular Formula : C15 H20 O

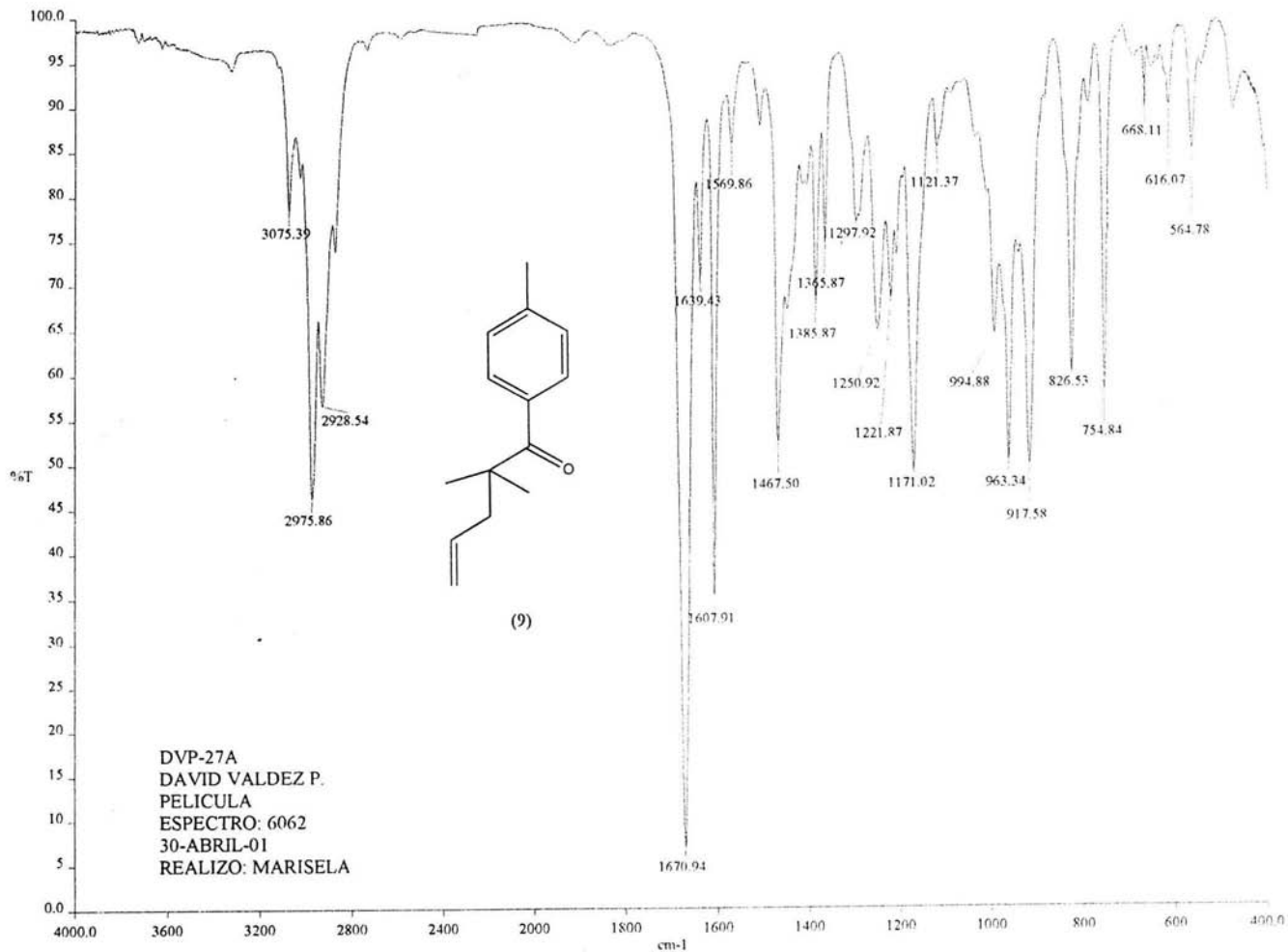
(m/z 216.1514, MW 216.3232, U.S. 6.0)
 Base Peak : 216.1514, Averaged MW : 216.3244 (a), 216.3252 (w)

m/z	INT.	
216.1514	100.0000	*****
217.1548	17.0217	*****
218.1579	1.5564	*
219.1608	0.1011	
220.1637	0.0050	
221.1667	0.0002	



(10)

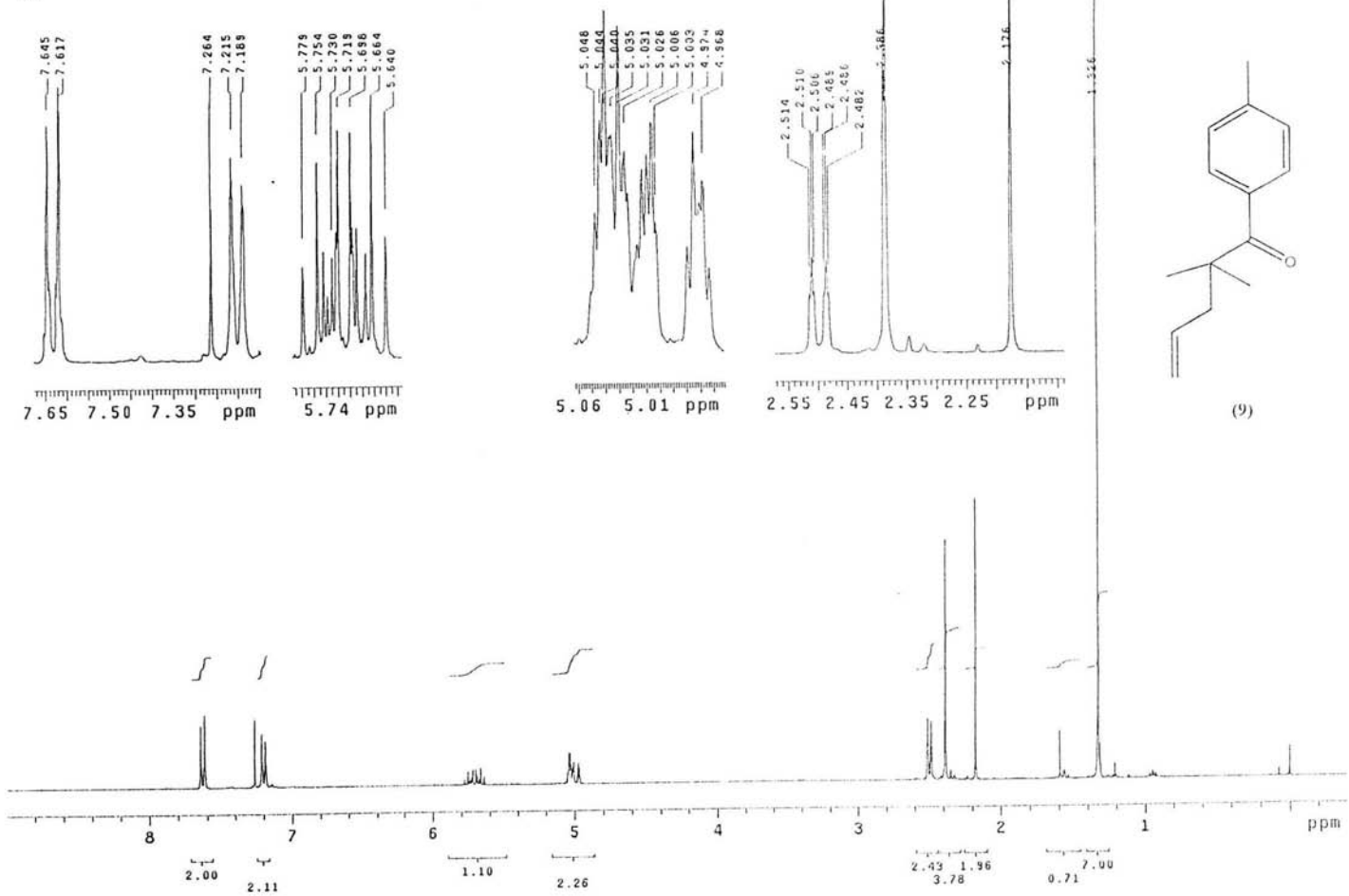
ESPECTRO 10 1-(4-metilfenil)-2,2,4-trimetil-4-penten-1-ona



a:\spectra\6062.sp

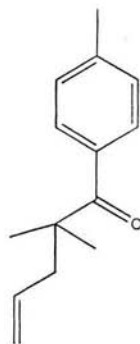
ESPECTRO 11 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona

USA1
 26/abr11/2001
 M.C. Blas Flores/David Valdez
 UVP-27A/CUC13
 1H 300.2 MHz
 Ref. TMS 0 ppm
 300-1
 rdm

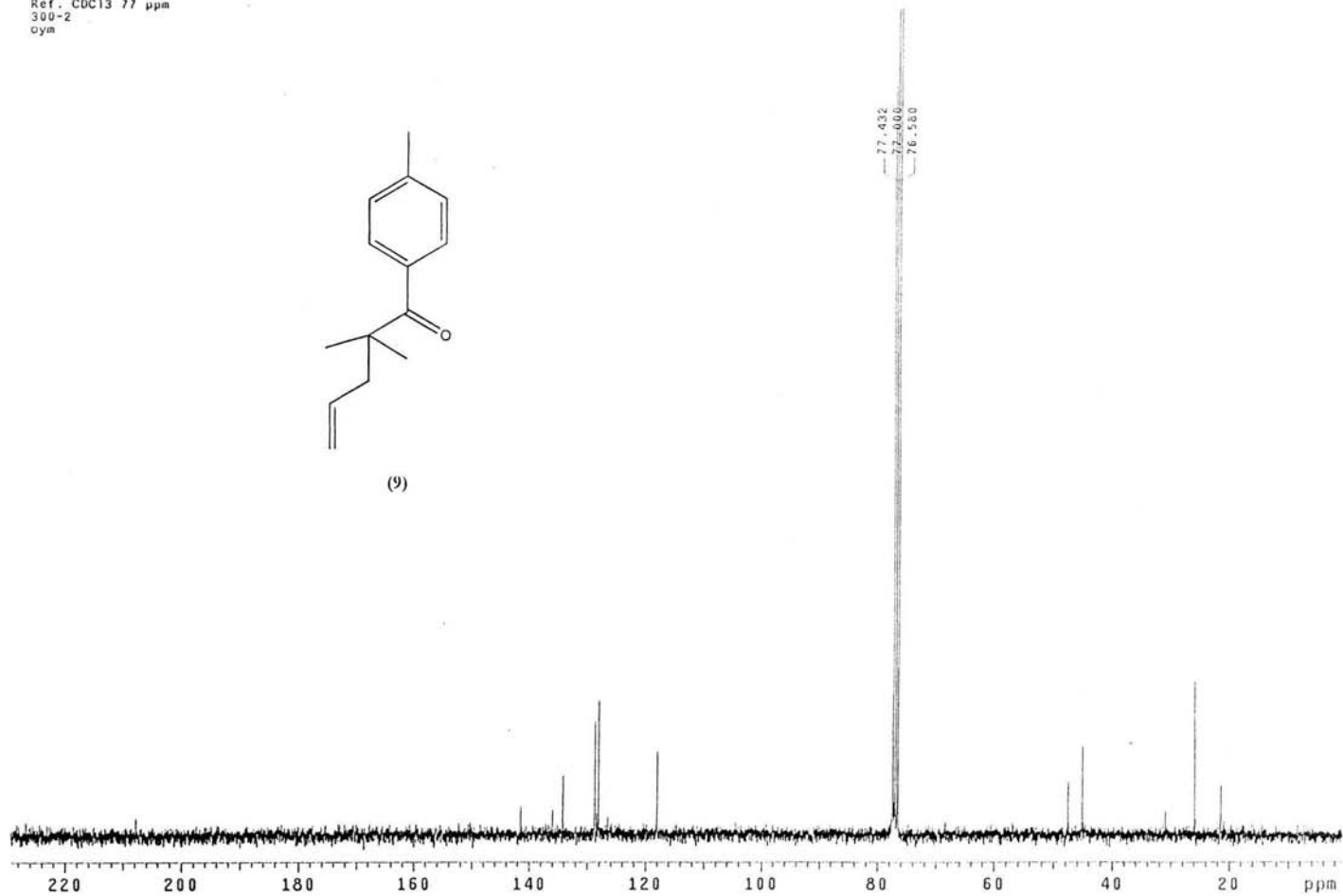


ESPECTRO 12 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona

USAI
6 marzo 2001
M. C. Jose M. Mendez / David Valdez
DVP-20C / CDCl3
13C 75.5 MHz
Ref. CDCl3 77 ppm
300-2
cym

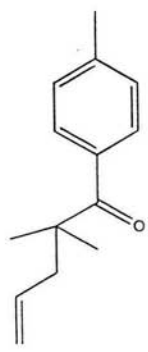
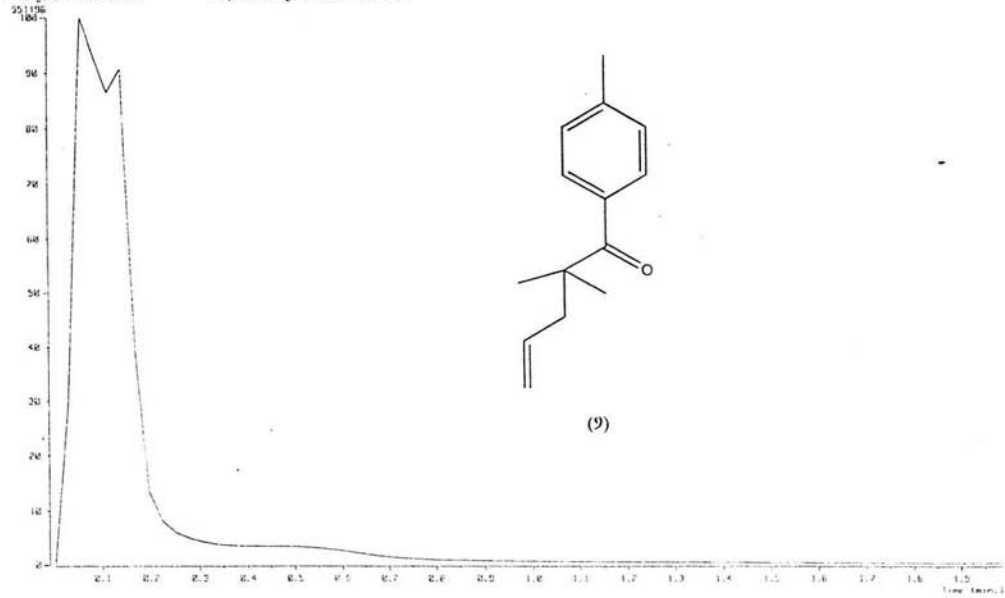


(9)

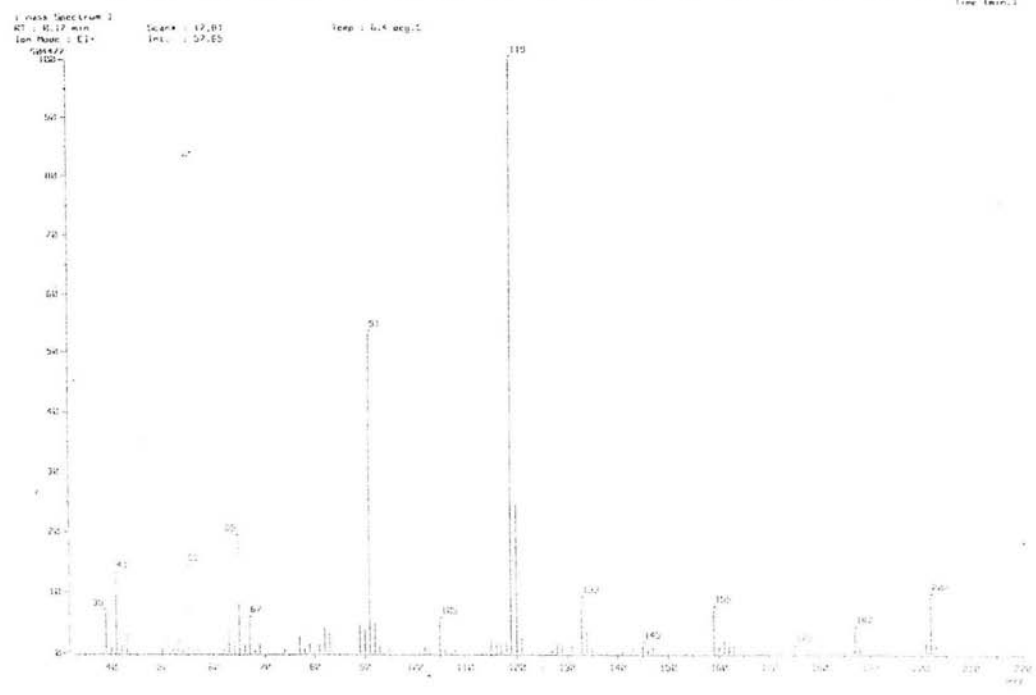


ESPECTRO 13 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona

IC 2
 # : 014833_DVP-33_07 Date : 14-Feb-10 10:38
 File:
 Note : USP1, Fac. de Química, IZAP.
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Ion Source : Normal Ion (M+Linear) Output RT Range : 0.00 to 1.00 min.
 Run Range : 0.00 to 0.99
 201106



(9)



ESPECTRO 14 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona

[Elemental Composition]

Data : OT4887 DVP-33_001 Date : 06-Jun-102 01:20
 Sample: Default parameters for B scan high-resolution
 Note : Current control, internal scan
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.21 min Scan#: 3
 Elements : C 30/0, H 20/0, O 5/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 10mmu if m/z < 1000, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -1.0 - 20.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S.	Composition
202.1346	6.0	-6.0 / -1.2	6.0	C 14 H 18 O

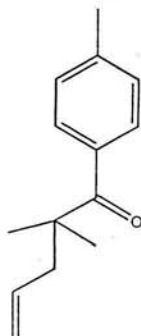
[Theoretical Ion Distribution]

Molecular Formula : C14 H18 O

(m/z 202.1358, MW 202.2963, U.S. 6.0)

Base Peak : 202.1358, Averaged MW : 202.2974 (a), 202.2982 (w)

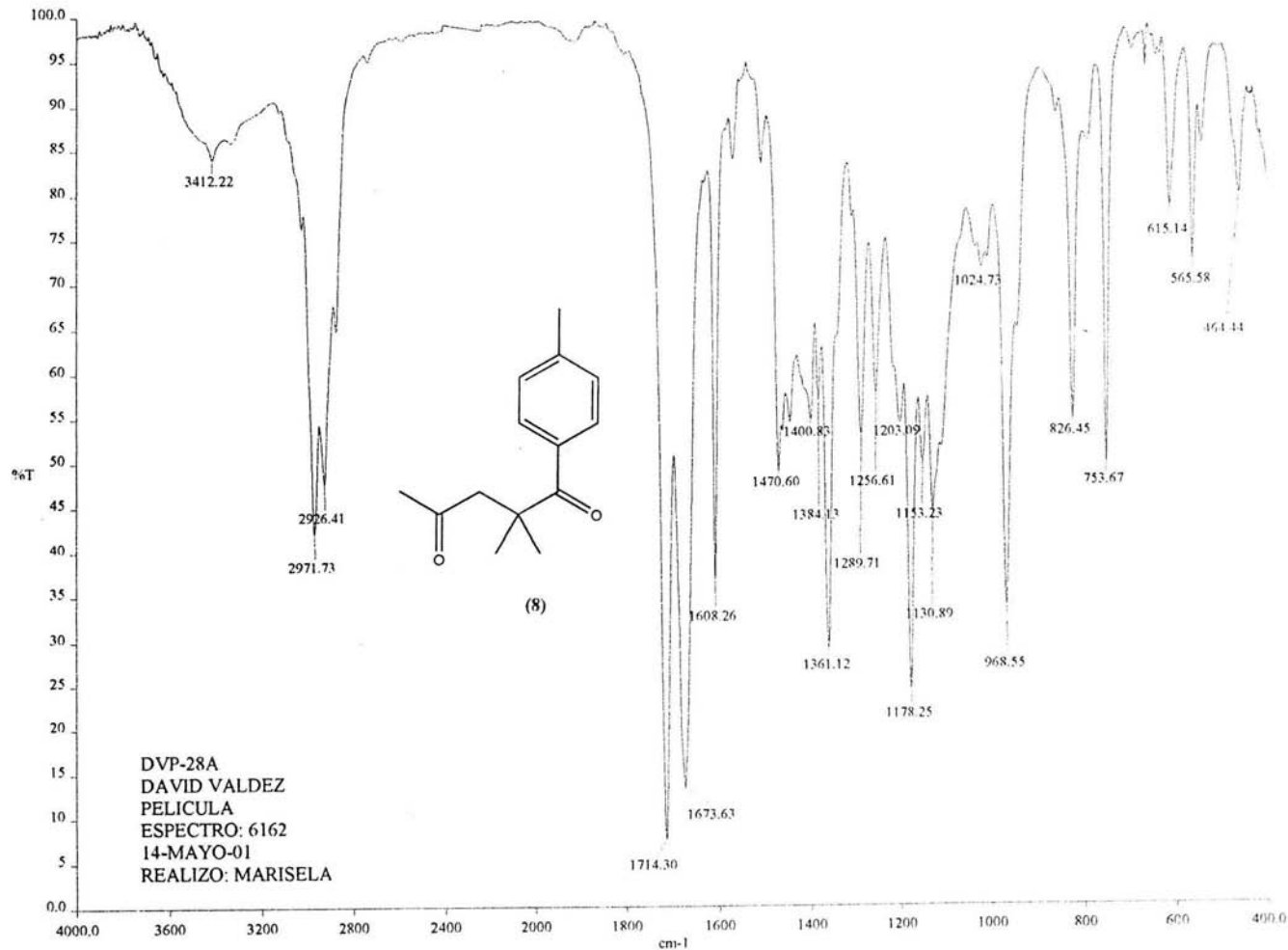
m/z	INT.	
202.1358	100.0000	*****
203.1392	15.8794	*****
204.1422	1.3746	*
205.1450	0.0854	
206.1479	0.0040	
207.1510	0.0001	



(9)

ESPECTRO 15

1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-4-penten-1-ona

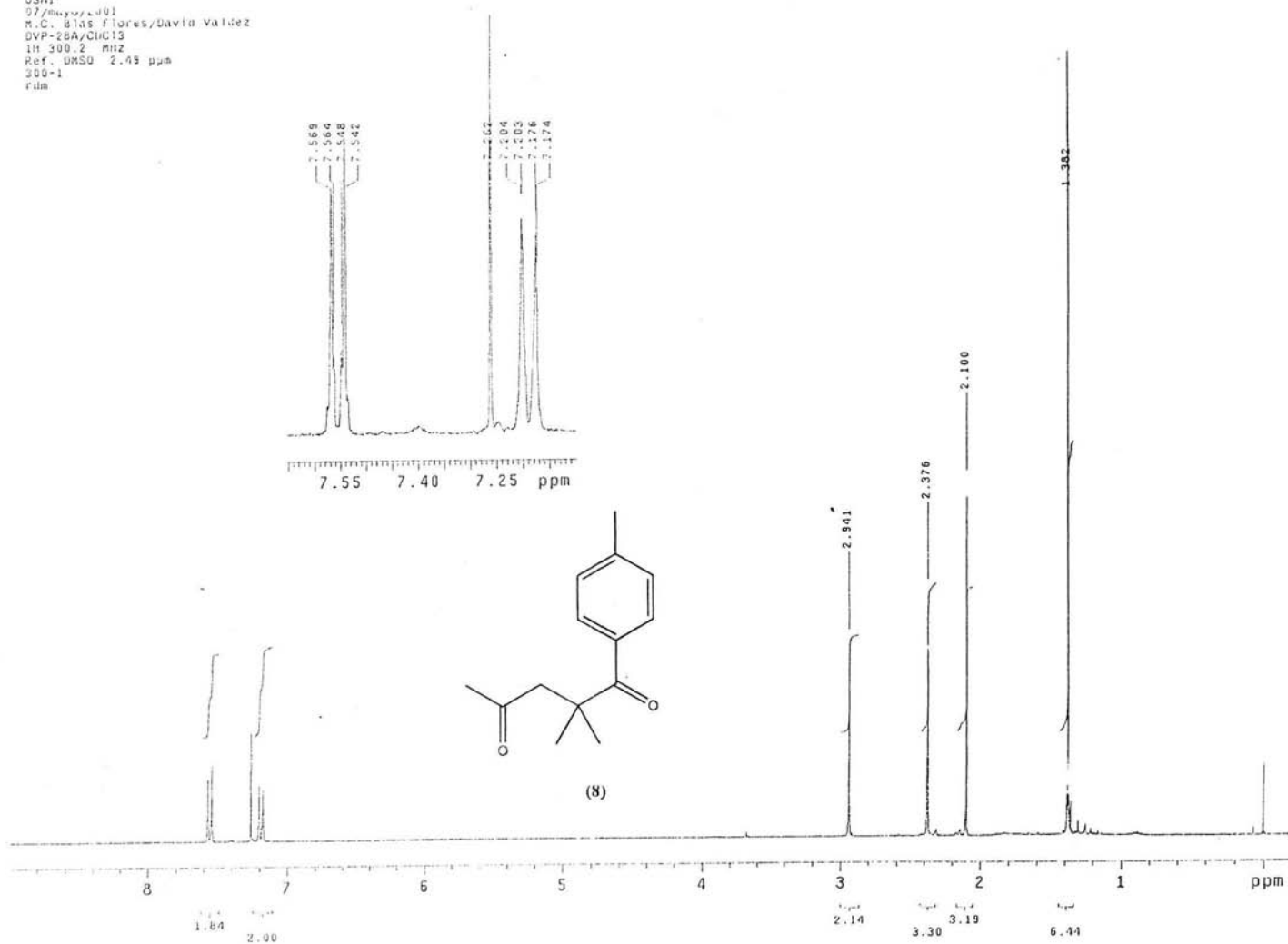


DVP-28A
 DAVID VALDEZ
 PELICULA
 ESPECTRO: 6162
 14-MAYO-01
 REALIZO: MARISELA

a:\spectra\6162.sp

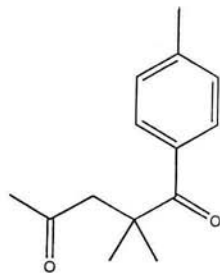
ESPECTRO 16 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona

USA1
97/may/1991
M.C. Blas Flores/Davin Valdez
DVP-26A/CIC13
In: 500.2 mhz
Ref. DMSO 2.49 ppm
300-1
rim

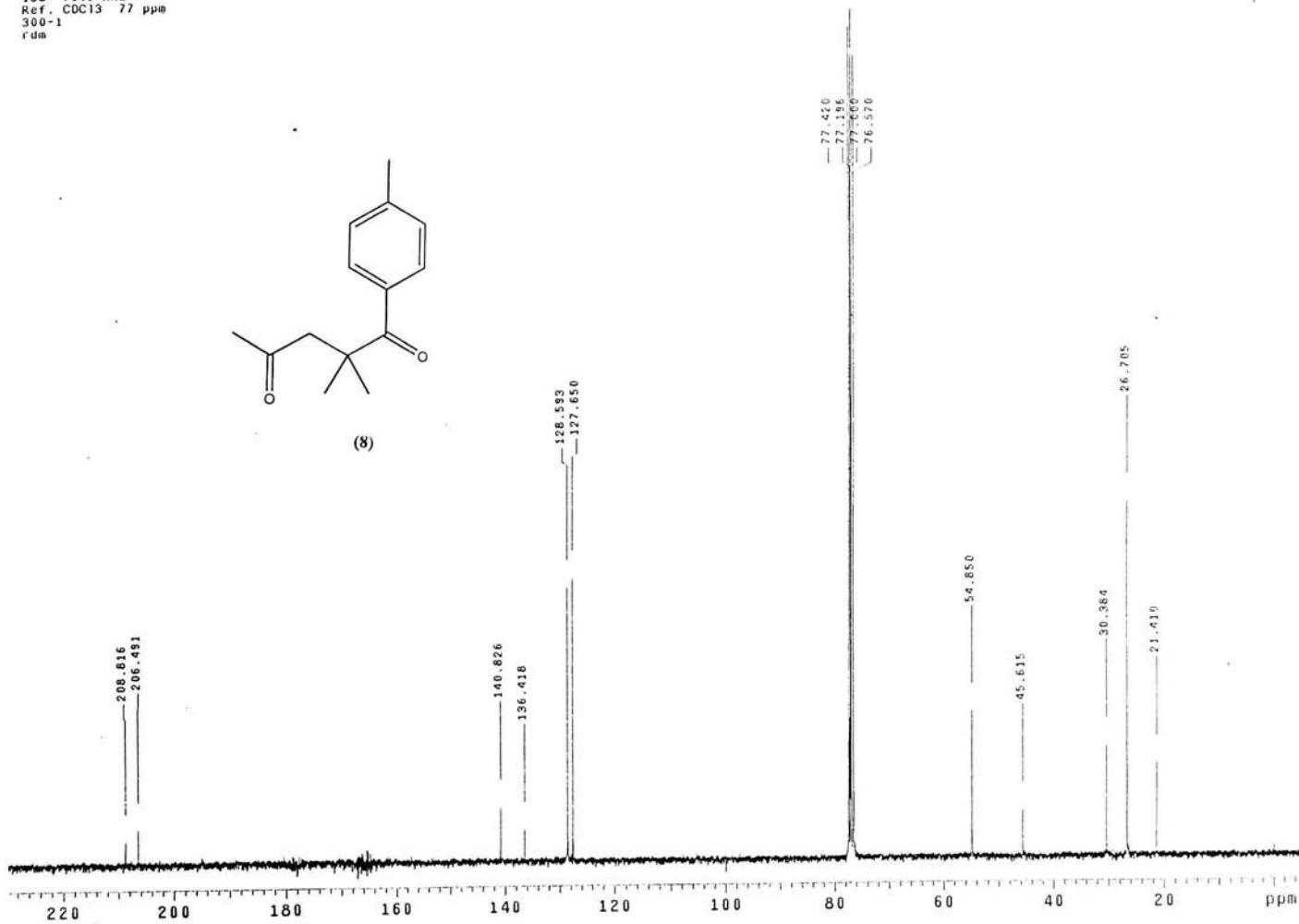


ESPECTRO 17 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona

USA1
07/MAYO/2001
M.C. Jose M. Mendez S./David Valdez
DVP-28A/CDC13
13C 75.5 MHz
Ref. CDC13 77 ppm
300-1
r dm

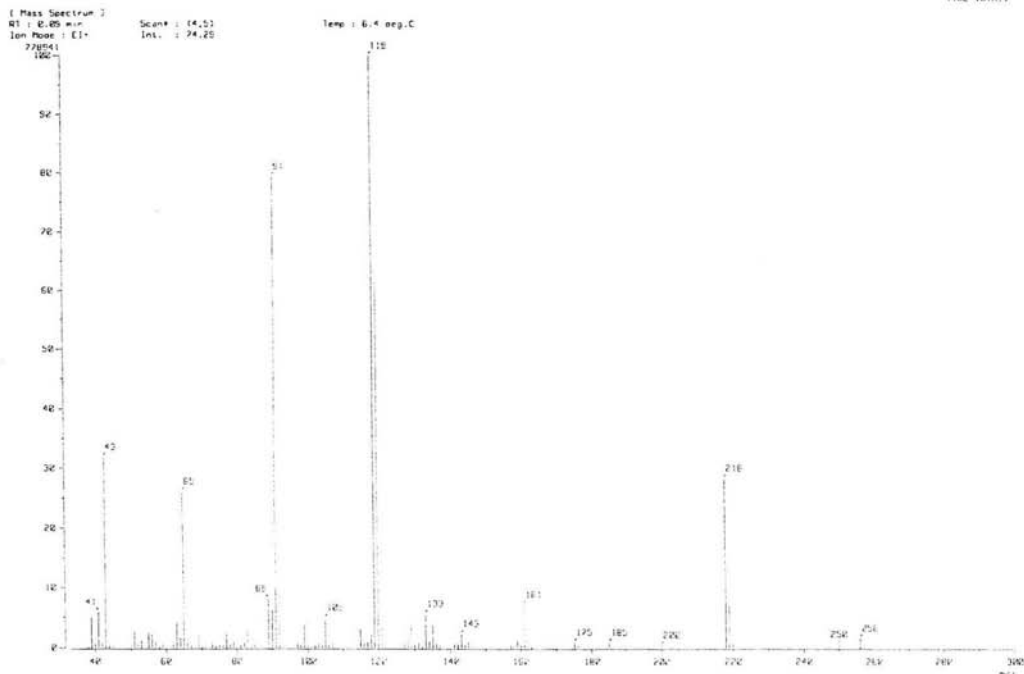
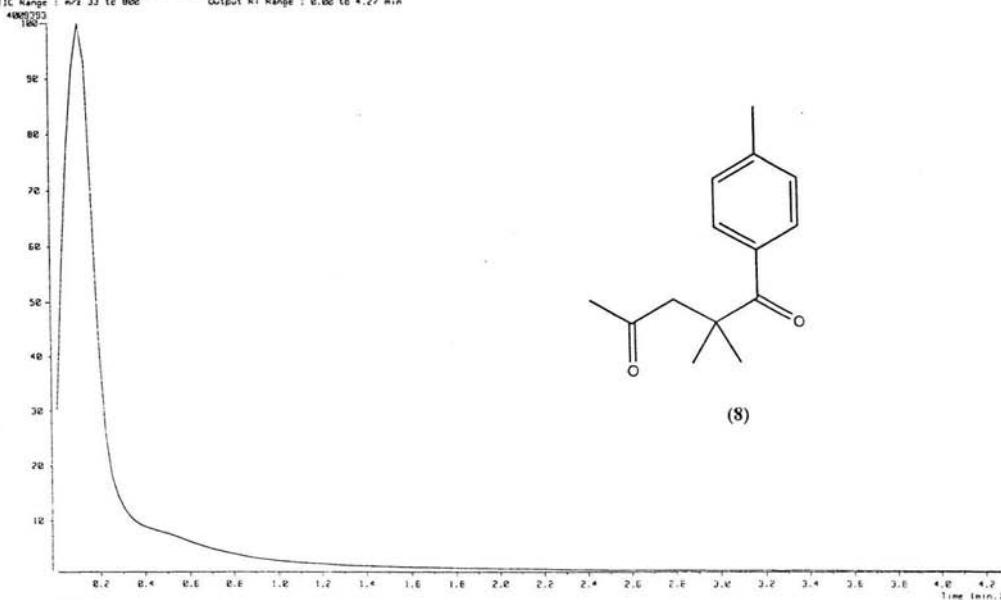


(8)



ESPECTRO 18 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona

[TIC]
 Data : 013247_DMP-28P_002 Date : 07-May-18 15:10
 Sample :
 Note : USP, Fac. de Química, UNFM.
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Ion Species : Normal Ion [M+Linear]
 TIC Range : m/z 33 to 300 Output RT Range : 0.00 to 4.27 min



ESPECTRO 19 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona

[Elemental Composition]

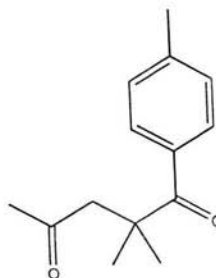
Data : OT3285_DVP-28A_001 Date : 28-May-101 22:31
 Sample: Default parameters for B scan high-resolution
 Note : Current control, internal scan
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.63 min Scan#: 7
 Elements : C 30/1, H 30/1, O 5/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -1.0 - 20.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S.	Composition
218.1314	2.8	+3.3 / +0.7	6.0	C 14 H 18 O 2

[Theoretical Ion Distribution]

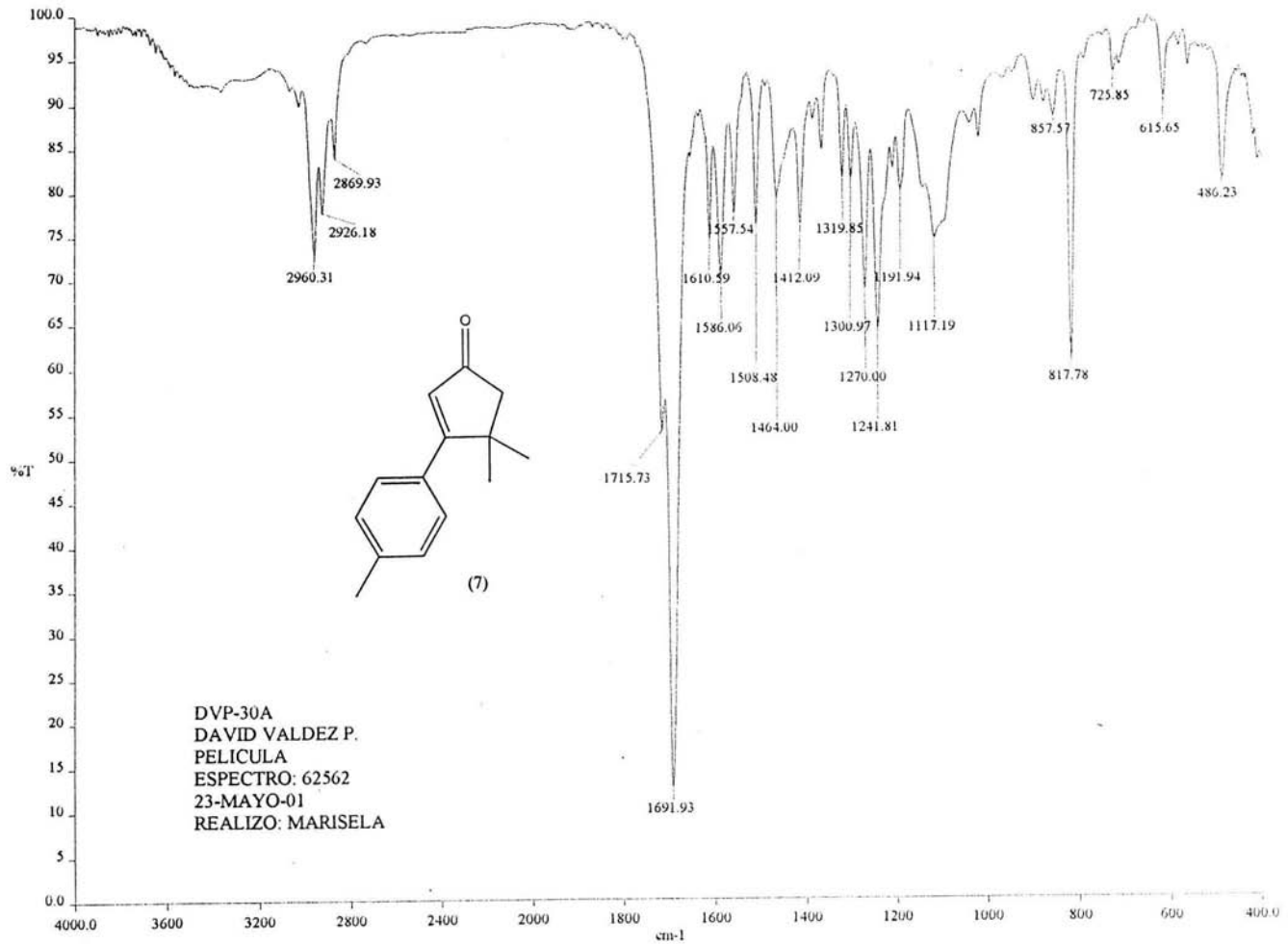
Molecular Formula : C14 H18 O2
 (m/z 218.1307, MW 218.2957, U.S. 6.0)
 Base Peak : 218.1307, Averaged MW : 218.2967(a), 218.2975(w)

m/z	INT.	
218.1307	100.0000	*****
219.1341	15.9175	*****
220.1369	1.5812	*
221.1395	0.1177	
222.1423	0.0068	
223.1450	0.0003	



(8)

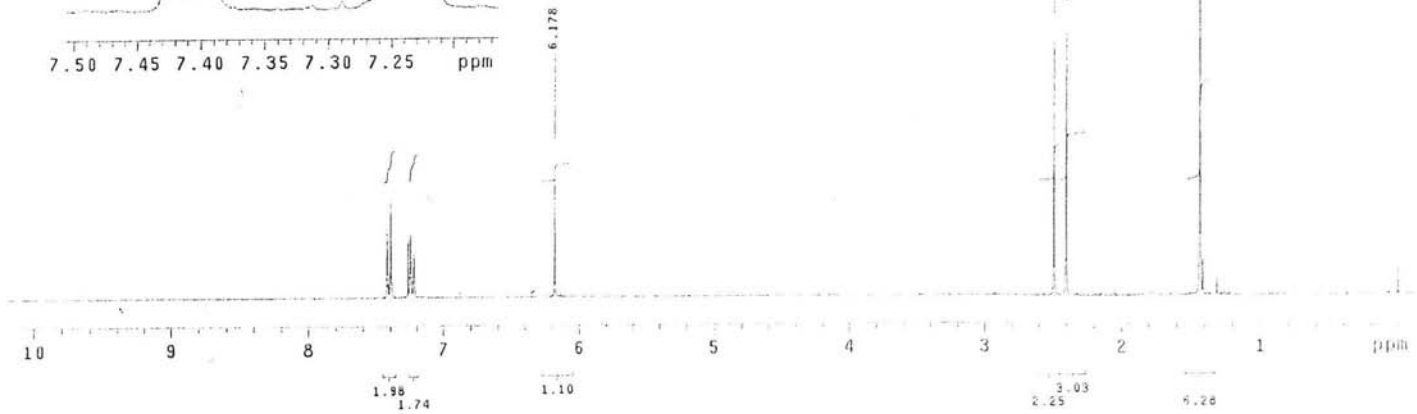
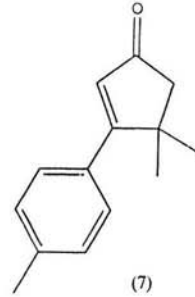
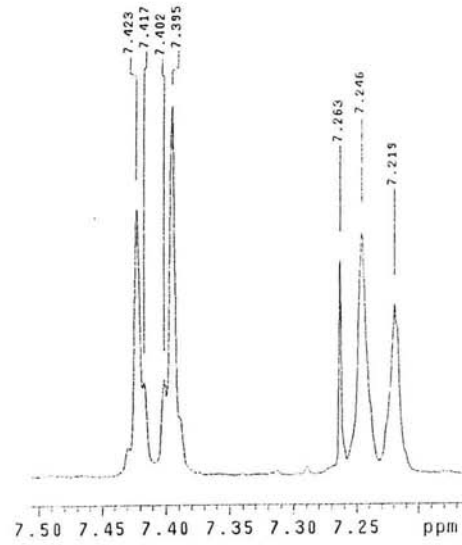
ESPECTRO 20 1-(4-metilfenil)-2,2-dimetil-1,4-pentanodiona



a:\spectra\6262.sp

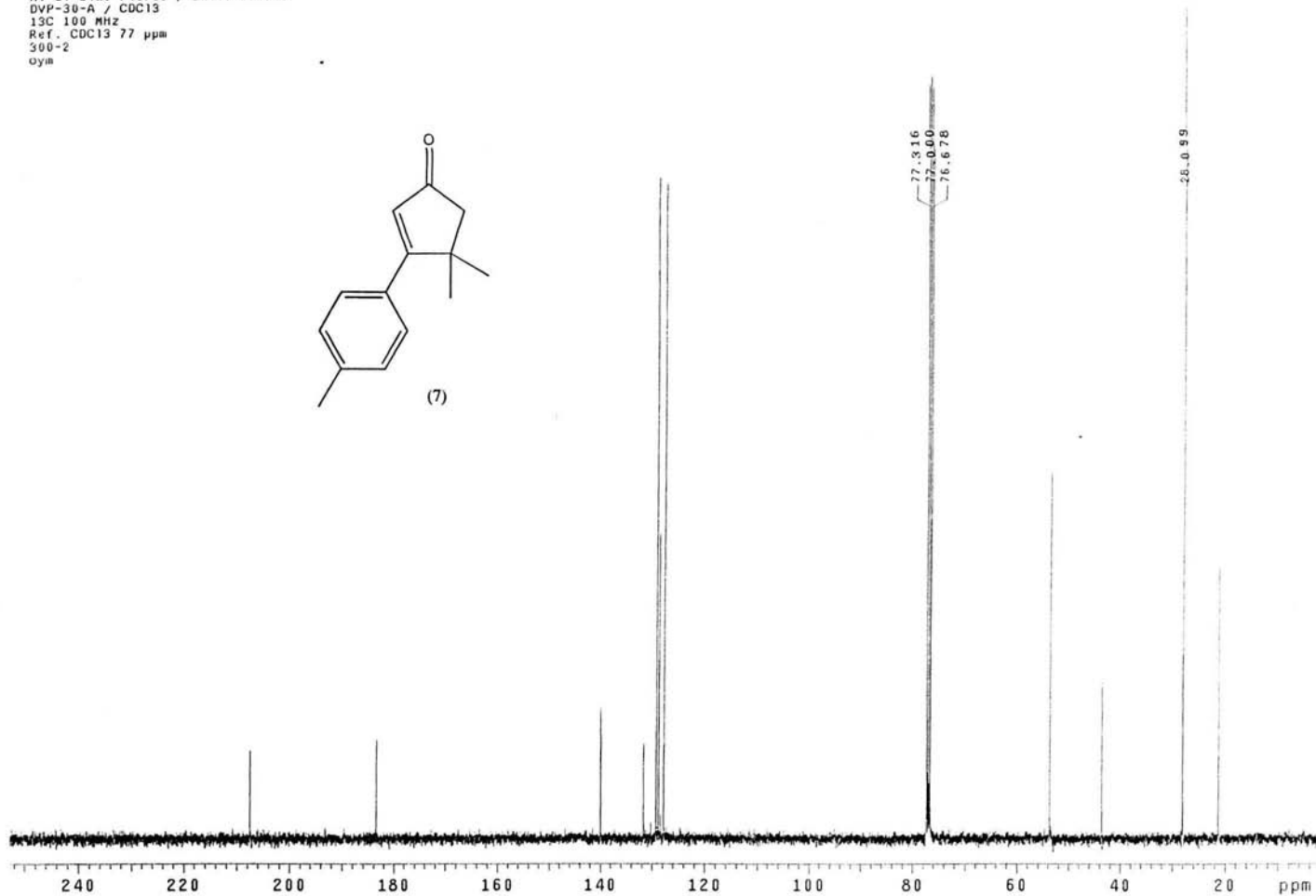
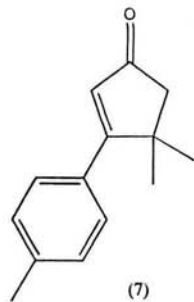
ESPECTRO 21 3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

M. C. Blas Flores / David Valdez
DVP-30-A / CDCl3
1H 299.7 MHz
ref. TMS 0 ppm
300-1
cym



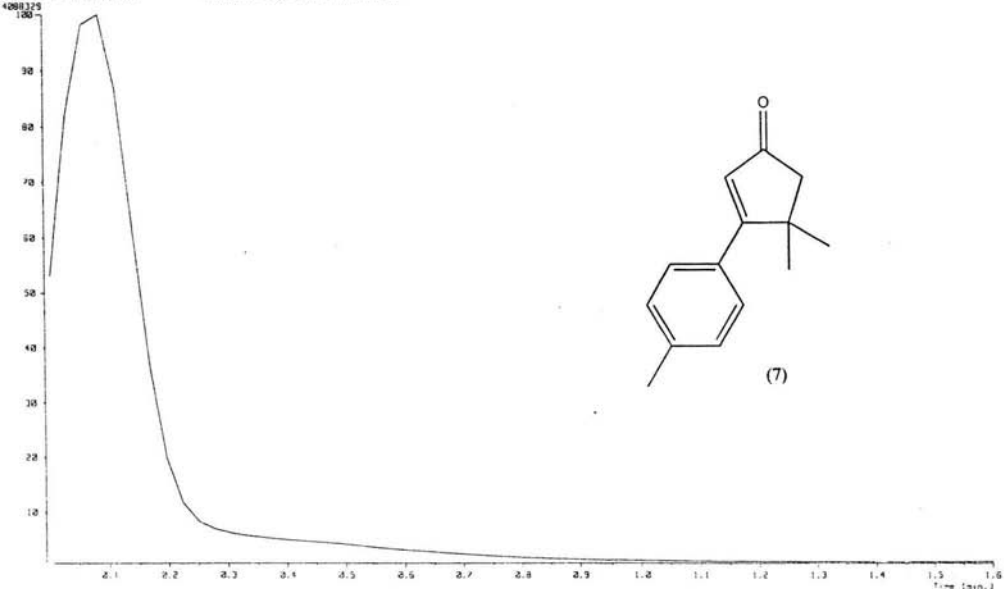
ESPECTRO 22 3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

-USA1
25 mayo 2001
N. C. Blas Flores / David Valdez
DVP-30-A / CDCl3
13C 100 MHz
Ref. CDC13 77 ppm
300-2
oym

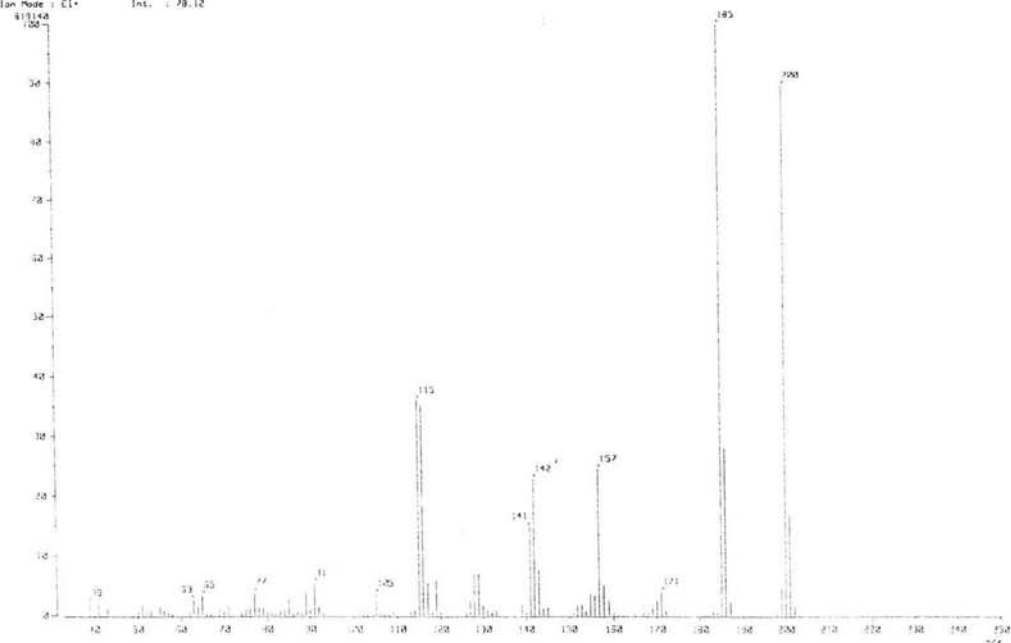


ESPECTRO 23 3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

TIC 1
 Data : 013294_DVP-3091_003 Date : 23-May-01 11:44
 Sample:
 Note : UGR1, Fac. de Quimica, UNRN. Ion Mode : EI+
 Inlet : Direct
 Ion Species : Normal Ion (M⁺-Linear)
 TIC Range : m/z 33 to 900 Output RT Range : 0.00 to 1.50 min



Mass Spectrum 1
 RT : 0.06 min Scan# : 13,43-(17,501-120,50) Time : 12.2 deg.C
 Ion Mode : EI+ Int. : 79.12



ESPECTRO 24 3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

[Elemental Composition]

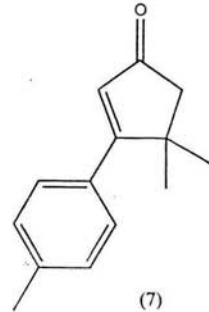
Data : OT3348_DVP-30_001 Date : 04-Jun-101 20:09
 Sample: Default parameters for B scan high-resolution
 Note : Current control, internal scan
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.31 min Scan#: 4
 Elements : C 40/1, H 40/1, O 10/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -1.0 - 20.0

Observed m/z	Int%	Err[ppm / mmu]	U.S.	Composition
200.1179	34.8	-11.0 / -2.2	7.0	C 14 H 16 O

[Theoretical Ion Distribution]

Molecular Formula : C14 H16 O
 (m/z 200.1201, MW 200.2804, U.S. 7.0)
 Base Peak : 200.1201, Averaged MW : 200.2814(a), 200.2823(w)

m/z	INT.	
200.1201	100.0000	*****
201.1235	15.8494	*****
202.1265	1.3699	*
203.1294	0.0850	
204.1323	0.0040	
205.1353	0.0001	



ESPECTRO 25 3-(4-metilfenil)-4,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona