

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

INTERACCIONES HIDROGENO-HIDROGENO
A LARGA DISTANCIA A TRAVES DE
EPOXIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA EL QUIMICO

. EDUARDO DIAZ TORRES

MEXICO, D. F.

1973



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.

ESTE TRABAJO SE REALIZO EN EL
INSTITUTO DE QUIMICA,
EN EL DEPARTAMENTO DE
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

DIR. DR. JÉSUS ROMO A.

INTRODUCCION

Es mundialmente aceptada la gran importancia en la resolución de diferentes tipos de problemas, la ayuda prestada por la técnica espectrométrica llamada RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR. Su utilización en la elucidación de problemas orgánicos tales como análisis estructural^(a) o bien análisis que involucran isomería geométrica^(b) o problemas en análisis conformacional^(c).

En todos estos casos es de excepcional valor la medición de la magnitud de la constante de acoplamiento ya que de ella dependen la gran mayoría de las asignaciones hechas en cada caso especial.

Con la adquisición de técnicas novedosas tal como son las llamadas Doble y Triple Resonancia, la versatilidad de la Resonancia Magnética Nuclear es todavía mayor y con ello su ya de por sí amplia difusión, se acentúa permitiendo por medio de un espectro de RMN y lograr un gran número de datos que nos ayuden a esclarecer un determinado problema químico.

-
- (a) Structure and Stereochemistry of Zexbrevin, a 3(2H) Furanone Germacranolide*. A. Romo de Vivar, C. Guerrero, E. Díaz y A. Ortega. Tetrahedron. Vol.26, p.1657 (1970).
- (b) Multiple NMR Analysis of the Affinin. J. Correa y S. Roquet. Organic Magnetic Resonance, 1971, Vol. 3 p. 1
- (c) La Conformación de la Helenalina Deducida de su Espectro de Resonancia Magnética Nuclear*. P. Joseph-Nathan, E. Díaz. Rev. Latinoamer.Quím. Vol. 2, p. 54 (1971).

T E O R I A

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protones, directamente unidos a anillos de epóxidos han sido intensamente estudiados, desde el punto de vista de sus desplazamientos químicos, comparados con aquellos éteres cíclicos similares en anillos de cuatro, cinco y seis miembros.²

Los efectos de protección causados por el grupo epóxido, también han sido previamente establecidos.³ Solamente una pequeña cantidad de artículos^{4,5} han prestado atención a los acoplamientos a larga distancia entre protones separados por 4 ligaduras σ .

Los espectros a 60 MHz de epóxidos de metilenos exocíclicos derivados de metilen-ciclohexanos relativamente simples⁴ no establecen una correlación entre los desplazamientos químicos de los protones del metileno y las llamadas naturaleza pseudo-ecuatorial o pseudo-axial del grupo.

El ancho de la señal de resonancia a la altura media, debida al singulete del oxometileno (en comparación al ancho de la señal del TMS interno), fue encontrado⁴ ser mucho más grande en las posiciones pseudo-axiales (1.23 - 1.61 Hz); que en aquellos localizados en posiciones ecuatoriales (0.14 - 0.16 Hz).

se estableció que
Las diferencias observadas ~~fueron establecidas~~ que se debían a acoplamientos a larga distancia con los protones de los metilenos vecinos de los anillos del ciclohexano sobre las bases de cálculos teóricos.⁶

Para epóxidos de metilenos exocíclicos en el cual los medios magnéticos que lo rodean son menos simétricos, los patrones de acoplamiento fueron bastante más complejos, originando sistemas AB debidos a la no equivalencia de los protones del oxometileno.

Resumiendo, el ancho de la señal del doblete encontrado a campo alto del sistema AB, exhibe anchura entre (0.81 y 1.41 Hz), los cuales son valores intermedios relativos a los datos previamente descritos.⁴ El doblete situado a campo más bajo muestra⁵ una anchura de la señal para el metileno pseudoaxial (2.14-3.50 Hz), mucho más grande que el metileno localizado pseudo-ecuatorial (0.94-1.46 Hz). De este estudio a 60 MHz se nos sugirió la existencia de acoplamientos adicionales a larga distancia.

En el presente trabajo, con la ayuda de los experimentos de desacoplamiento de "spin" homonucleares llevados a cabo a 100 MHz nos gustaría mostrar la importancia de los acoplamientos a larga distancia para protones directamente unidos a epóxidos y comparar esos acoplamientos con las interacciones ya bien establecidas y conocidas como interacciones alílicas y homoalílicas.²⁻⁷

Varios sesquiterpenos aislados de plantas recolectadas en México, así como algunos de sus derivados, se han escogido para ilustrar el presente trabajo; debido a la complejidad de esas moléculas, la utilidad de nuestras observaciones es claramente mostrada. Los argumentos generales para la interpretación de los espectros de protones de esta serie de compuestos⁶ fue descrita varios años antes y no será

repetida aquí.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear del epóxido (I) derivado de la ivalina⁹ muestra un sistema AB ($J_{AB} = 4.5$ Hz), a 2.68 y 2.58 ppm, respectivamente, para los protones del oxometileno. Las señales del protón A muestran todavía acoplamiento adicionales $J = 1.5$ de interacciones con los protones de los metilenos en C₃ ó C₅. La magnitud de este acoplamiento muestra que el grupo metileno del espiro epóxido es localizado en una posición pseudo-axial de acuerdo con la esperada epoxidación estereoselectiva de la ivalina del lado menos impedido (alfa) de la molécula.

El metilo angular en C-10 prohíbe la epoxidación por el lado superior (beta). El acoplamiento adicional observado, el cual proponemos designar como "interacción epoalífica" desaparece al efectuar doble resonancia sobre los protones del metileno en C₃ localizados en 1.83 ppm. También durante este experimento de irradiación, la señal del H-2 a 4 ppm se simplifica notablemente (ver espectro No. 1).

Observaciones similares han sido hechas para el epóxido de la dihidroivalina⁸ en el cual $J_{AB} = 4.5$ Hz, $\nu_a = 2.71$ ppm y $\nu_b = 2.60$ ppm. Resumiendo, $J_{epoal} = 1.5$ Hz. La multiplicidad del protón A desaparece por irradiación a 1.98 ppm. Este resultado permite efectuar la asignación estereoquímica como se muestra en 2.

Los protones del oxometileno del epóxido 3, derivado de la histerina,¹⁰ aparecen como 2 dobletes a 2.95 y 2.61 ppm. $J_{AB} = 4$ Hz, en la cual los picos de la señal a campo bajo muestran multiplici-

dad adicional en forma de dobletes ; $J_{\text{epoal}} = 1.5 \text{ Hz}$.

Este acoplamiento desaparece al irradiar la zona de 2.00 ppm. El espiro epóxido es ahora fusionado a un anillo de 7 miembros y el grupo oxometileno debe ser otra vez pseudo-axial. Esto está también de acuerdo con el control estérico proporcionado por metilo angular β en el C-5.

En el espectro de Resonancia Magnético Nuclear de bahía I (4)¹¹ y dihidrobahía I (5),¹¹ los grupos oxometileno, muestran un patrón de acoplamiento AB muy claro, es decir, no muestran acoplamientos adicionales. [(4). $J_{AB} = 4.5 \text{ Hz}$, $\nu_a = 2.66 \text{ ppm}$ y $\nu_b = 2.63 \text{ ppm}$; y (5). $J_{AB} = 4.5 \text{ Hz}$, $\nu_A = 2.62 \text{ ppm}$ y $\nu_B = 2.58 \text{ ppm}$]. Esto sugiere que el grupo oxometileno es pseudo-ecuatorial.

La estereoquímica de ambas moléculas, excepto el C-1 y C-10, es conocida de estudios anteriores.¹¹ De nuestro trabajo deducimos que las configuraciones de esos 2 centros asimétricos pueden ser establecidas mediante el espectro de Resonancia Magnética Nuclear.

La construcción de modelos Dreiding, de los cuatro posibles compuestos para varias de las combinaciones, C-1 y C-10, muestran que cada estereoisómero tiene 2 conformaciones favorecidas dado que la lactona fusionada TRANS permite más flexibilidad conformacional que una lactona fusionada CIS, tal como sucede en 3.

De las ocho posibilidades, solamente la conformación marcada como 14, es completamente consistente con las observaciones de

RMN . Esto es basado en la naturaleza de las señales del oxometileno (vide supra) y el hecho de que los protones en C-7 y C-8 son cis alfa. La señal de H-8 aparece en el espectro de RMN de (4), a 4.42 ppm y en (5) a 4.02 ppm, como cuartetos de intensidades relativas 1:3:3:1. Esos patrones de acoplamiento se originan de la sobreposición parcial de dos tripletes de intensidades relativas 1:2:1. En otras palabras, las constantes de acoplamiento entre H-8 y sus protones vecinos, (el protón en C-7 y los protones en el C-9 son de magnitud similar ($J = 3.5$ Hz), indicando ángulos dihedros de aproximadamente 55° , los cuales son solamente compatibles con la estereofórmula (14). El desplazamiento químico entre los protones del metileno en C-9 es muy grande con respecto a la constante de acoplamiento gem. Una conformación similar no descrita es deducida para bahía I (4). Es importante dar a conocer que la estereoquímica en el C-1, debería a priori ser establecida del valor de la constante de acoplamiento entre C-1 y C-5. Sin embargo, estas señales no pueden ser observadas adecuadamente debido a la sobreposición con las señales de otros protones.

Los ejemplos previamente descritos de acoplamiento a larga distancia, que involucran a grupos espiroxometilenos y los experimentos de doble resonancia a 100 MHz, permiten la confirmación definitiva de la presencia de interacciones epoaiflicas similares a aquellas sugeridas previamente.^{4,5} Es mucho más interesante analizar los acoplamientos epoaiflicos y epohomoaiflicos presentados en compuestos en los cuales las dos uniones del átomo de oxígeno están fusionadas al

anillo.

Tres representantes adecuados de compuestos en los cuales un epóxido es fusionado al anillo de seis miembros, teniendo también un grupo metilo insertado sobre uno de los carbonos del epóxido. Estos compuestos son: acetato de epoxidouglanina (7)^{12, 13} (recientemente también descrita como acetato de ludovicina-A),¹⁴ acetato de epoxisantamarina (8)^{12, 15, 16} y dihidroepoxisantamarina (9).¹² En todas esas moléculas, acoplamientos epoalíficos fueron observados.

El espectro de RMN del compuesto (7), muestra un triplete relativamente no resuelto ($J = 2$ Hz) a 2.90 ppm para el protón del epóxido en el C-3, el cual corresponde a la parte X de un sistema ABX en el cual la parte A y la parte B son debidas a las señales del metileno en C-2, aproximadamente a 2.25 ppm (espectro No. 2). El ensanchamiento adicional del protón H-3 es debida a una interacción q con el protón en el C-1, observándose un triplete ($J = 3$ Hz) centrado a 4.53 ppm.

Irradiación de la señal colocada en 2.90 ppm, trae como consecuencia la afinación del triplete colocado en 4.53, mientras que la irradiación de esta última señal trae una mejoría en la resolución del protón en C-3 (espectro No. 2).

Una irradiación q similar, es mostrada en el espectro de RMP del compuesto semejante llamado acetato de douglanina (6), en el cual la irradiación del protón olefínico en el C-3 a 5.31 ppm permite una adecuada observación de los acoplamientos de la señal del H-1 a 4.66

ppm y los protones del metileno del C-2 (espectro No. 3). Por lo tanto, los protones en el C-1, C-2 y C-3, en el acetato de douglanina (6) y en su epóxido (7), forman un sistema de cuatro protones acoplados entre sí, en el cual la interacción entre H-1 y H-3 es pequeña.

De la anchura de la señal antes y después de la irradiación, es observado que esta interacción es probablemente debida al llamado arreglo¹⁷ en "M" o "W", el cual es más pequeño en el epóxido (7) que en su compuesto similar (6) (ver espectros 2 y 3), y en otras olefinas con sustituyentes similares.¹⁸

Los experimentos de doble resonancia en los espectros de RMN discutidos anteriormente, sugieren la presencia de interacciones epoalíficas y epohomoalíficas.

Ahora discutiremos algunos ejemplos adicionales partiendo del acetato de epoxidouglanina (7). La irradiación del singulete en 1.52 ppm asignado al metilo en C-4, aumenta la resolución en la señal del protón H-3 a 2.90 ppm y también para las señales de los protones del metileno en C-2 colocados en 2.25 ppm. Una vez más la presencia de una interacción epoalífica entre el grupo irradiado y el protón del epóxido, así como una interacción epohomoalífica entre el metileno del C-2 y el metilo en el C-4, son observadas.

La irradiación simultánea en las frecuencias del H-1 y el grupo metilo en el C-4, produce un triplete bien definido para el protón del epóxido a 2.90 ppm.

El acetato de epoxidouglanina (7) difiere del acetato de epoxi

santamarina (8) en la estereoquímica en el C-1. En este último compuesto el hidrógeno H-1 es axial y por lo tanto el acoplamiento J_{1-2} debido al arreglo conformacional en "W", presente en (6) y en (7) no se encuentra presente en (8).

Uno de los protones del metileno del C-2 del acetato de epoxisantamarina (8) aparece como un doblete de doblete centrado en 2.54 ppm, pero sobrepuesto con la señal del protón alílico en el C-7. El otro protón del grupo metileno está oculto aproximadamente en 1.75 ppm. El protón del epóxido aparece como un doblete ancho centrado a 3.02; tanto la señal de H₂ como la de H₃ son algo anchas.

Las interacciones epoalílicas y epohomoalílicas descritas en el compuesto (8) desaparecen al irradiar el metilo en C₄ en 1.49 ppm. Esto puede ser visto en el espectro 4, donde el protón de H₂ a 2.54 ppm, es realmente una señal octuple, o sea doblete de doblete de doblete. ($J_{2-3} = 1$, $J_{2-3'} = 6.5$, $J_{2-2'} = 15$ Hz). Este análisis nos permite asignar la señal observada en 1.75 ppm al protón ecuatorial del metileno en C-2 dado que H₁ muestra una señal doble de doble ($J_{1-2} = 6.5$ y $J_{1-2'} = 10.5$ Hz) centrada a 4.70 ppm; al mismo tiempo puede ser visto que el protón del epóxido en 3.02 se muestra ahora como doblete ($J_{2-3} = 1$ Hz, $J_{3-2'} = 3.5$ Hz).

Las interacciones epoalílicas, epohomoalílicas y la vicinal de H₂ con H₃ son observadas y corroboradas con los experimentos de irradiación incluidas en el espectro 4. Puede observarse que bajo condiciones de triple resonancia los picos de H₃ son todavía algo anchos

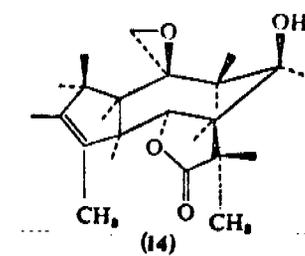
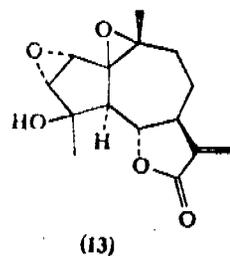
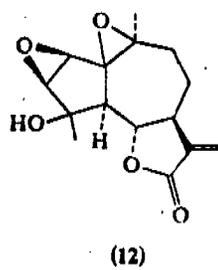
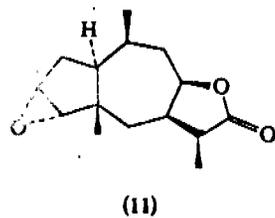
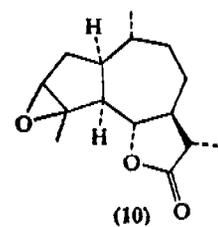
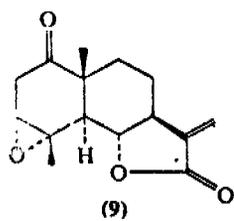
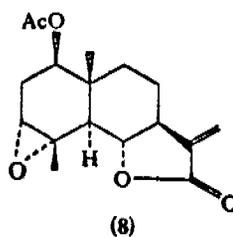
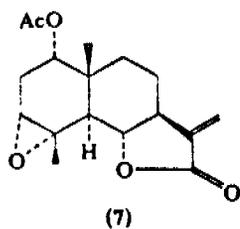
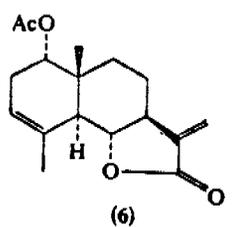
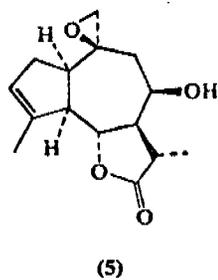
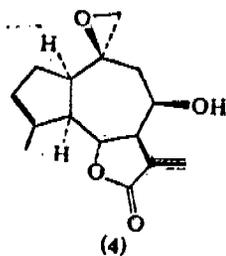
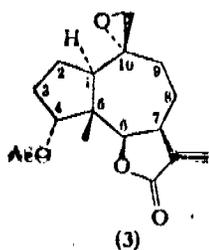
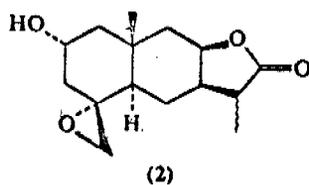
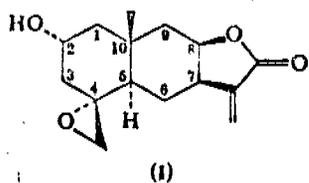
lo cual sugiere que una débil interacción existe también entre H-3 y el protón axial H-5.

La evidencia para las interacciones epoalflicas y epohomoalflicas en el epóxido de dehidrosantamarina (9) ha sido obtenido en forma similar por irradiación de los protones del metileno en el C-4. El protón del epóxido a 3.25 y los protones del grupo metileno en C₂ son parte de un sistema ABX ($J_{AB} = 19$, $J_{ax} = 1.5$, $J_{AB} = 4.5$ Hz). En el cual H_B aparece a 2.91 ppm y H_A a 2.71 ppm. La magnitud del acoplamiento gem es similar al valor encontrado para el metileno central en cetonas β,γ-no saturadas, las cuales muestran una analogía adicional entre dobles ligaduras y sus correspondientes epóxidos.

Cuando el epóxido y el grupo metilo son localizados sobre un anillo de cinco miembros en lugar de un anillo de ciclohexano, como en todos los casos anteriormente ilustrados, la interacción epoalflica puede ser también observada.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de tetrahidroestafiatina (10)¹⁹ muestra para el epoxiprotón del C-3 un singulete a 3.29 ppm con un ancho de la señal de 3.0 Hz.

Una vez que la irradiación a la frecuencia del metilo en C-4 a 1.54 ppm, la altura de señal del protón del C-3 aumenta un 25%, mientras que la anchura de la señal disminuye a 2.4 Hz. Esto es muy importante puesto que la señal antes de la irradiación tenía 39 mm de altura y con un ancho medio de 3.0 Hz, dando una área relativa de 117 mm².



Durante la irradiación el área es todavía 117.6 mm^2 (49 mm de altura con un ancho de 2.4 Hz), lo cual demuestra que nosotros tenemos razón en afirmar que la observación involucra una interacción y no el caso bien conocido como efecto de Overhauser (NOE).

Sin embargo, es muy difícil decidir si esta forma es un acoplamiento real o es un proceso de acoplamiento virtual, que es observada en aquellos casos en la cual solamente una afinación de la señal o pérdida de acoplamientos más pequeños que 0.5 Hz, ocurren durante los experimentos de múltiple resonancia.

Para compuestos olefínicos esto es generalmente aceptado²⁰ que los acoplamientos reales dependen de la estereoquímica mientras que los acoplamientos virtuales, los cuales son debidos a los efectos de los electrones π son independientes de la configuración.

Asumiendo que los mismos argumentos podrían ser utilizados para los epóxidos, es posible pensar cualitativamente que el mecanismo de acoplamiento real debería ser más importante en las interacciones epialílicas, mientras que el acoplamiento virtual debería predominar en las interacciones epohomoalílicas, dado que estas últimas son generalmente observadas con magnitud similar, mientras que las interacciones epoalílicas parecen ser dependientes de la configuración.

Observaciones posteriores han sido hechas en epoxidhidrocurmaneno (11)^{21, 22} en el cual ningún grupo metilo es localizado sobre los carbonos del epóxido. Los protones en C-3 y C-4 aparecen como dobletes ($J = 3 \text{ Hz}$) centrados en 3.34 y 2.98, respectivamente. La

señal debida al H-3 presenta pequeñas multiplicidades adicionales debidas a los protones del metileno en C-2.

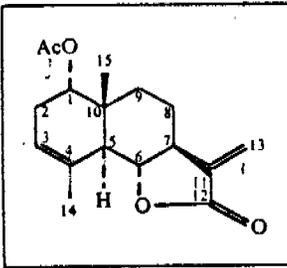
Esas interacciones desaparecen por irradiación simultánea en 1.94 y 1.60 ppm, la cual proporciona una observación de un doblete fino y claro a 3.34 ppm. Al mismo tiempo el doblete asignado para H-4 se agudiza, demostrando la existencia de una interacción epocéflica entre los hidrógenos del C-2 y H-4.

La mayoría de las observaciones concernientes a esos tipos de interacción a larga distancia han sido observadas en los espectros de RMP de Chrysarteminas A (12)¹² y (B).¹⁴ Evidencia para interacciones débiles a través de 6 ligaduras σ han sido obtenidas. Los espectros 5 y 6 (determinados en soluciones de DMSO-d₆) son de las lactonas 12 y 13, respectivamente. Irradiación del metilo en C-10 causa una notable afinación de la señal del H-2 la cual sugiere un acoplamiento epohomoalílico, acoplamiento casi imperceptible sobre la señal del H-2 (interacción ⁶J).

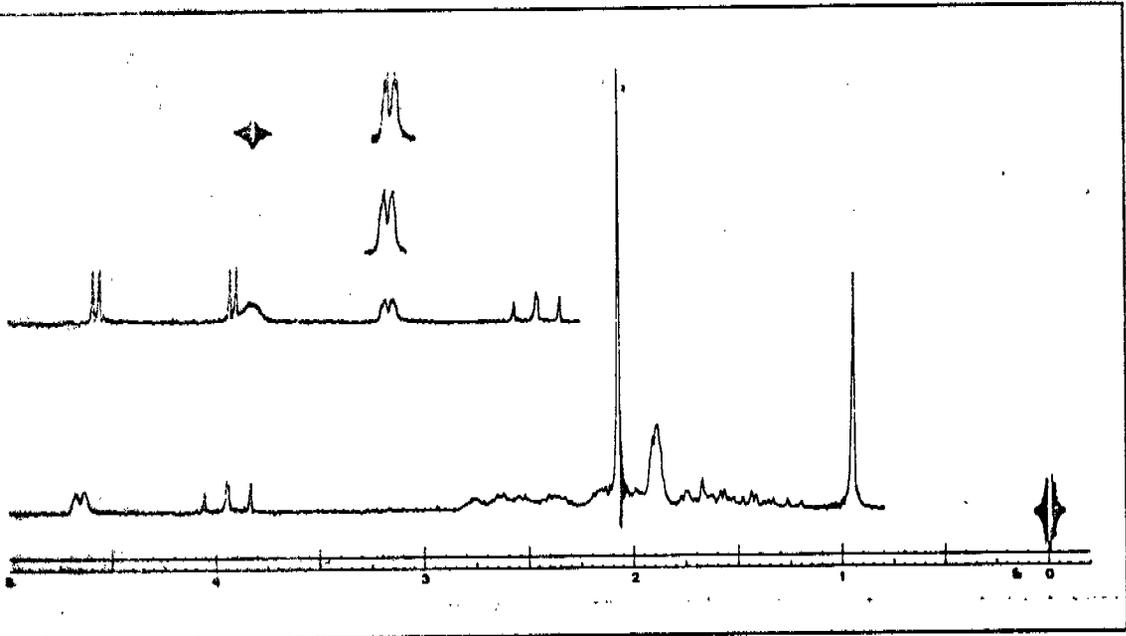
Irradiación en el metilo del C-4 muestra que la señal del H-3 se afina debido a la relación configuracional de tipo "W".¹⁴

Irradiación de los protones del metilo en C-9 nos muestra que las señales de H-2 y H-3 cambian ligeramente, pero experimentos de triple resonancia que involucran irradiación simultánea del metilo en C-10 y el metileno C-9 resultan en una reducción significativa del ancho de las señales no solamente de H-2 sino también de H-3. Las señales óptimas de los protones del epóxido obtenidos para varios desacoplamientos son mostrados en la Fig. 1.

Formula: $C_{17}H_{22}O_4$



Spectra No.3

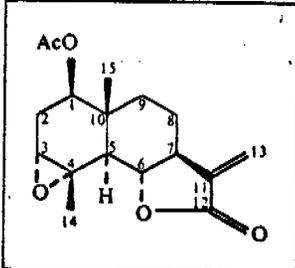


δ_1	4.66		
δ_{2-3}	5.31	J_{1-2}	1.4
δ_6	3.95	$J_{1-2'}$	4.5
δ_{13}	6.08 and 5.42	J_{5-6}	3.0
δ_{14}	1.89	J_{6-7}	1.0
δ_{15}	0.95	J_{7-13}	3.2
δ_{AcO}	2.08	$J_{7-13'}$	3.2

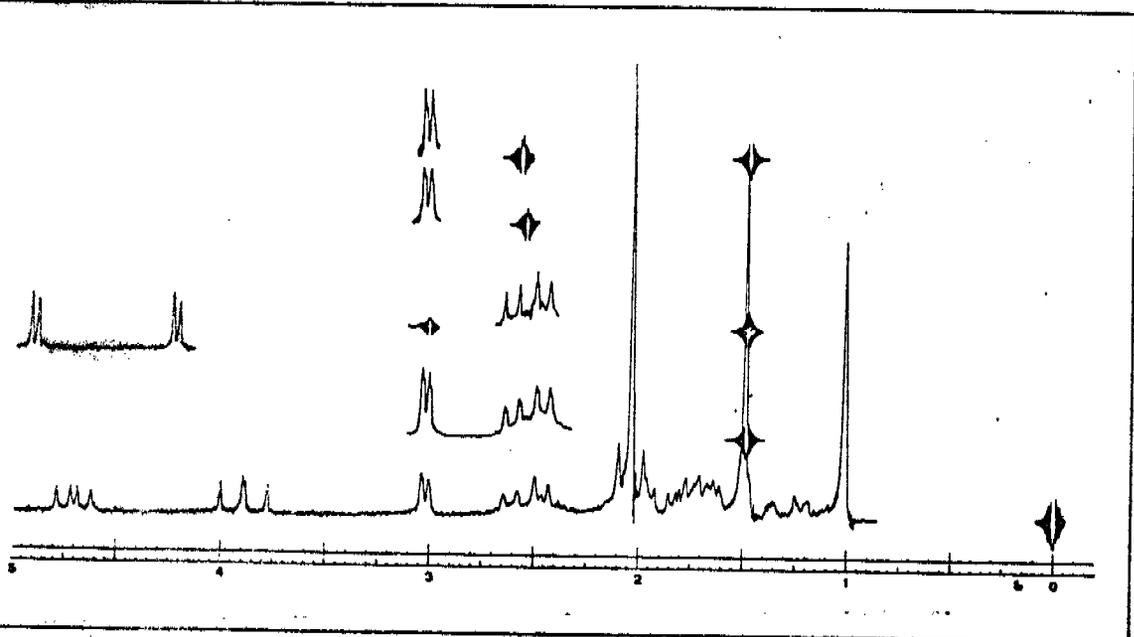
CDCl₃

Douglianin acetate

Formula: $C_{17}H_{22}O_5$



Spectra No.4

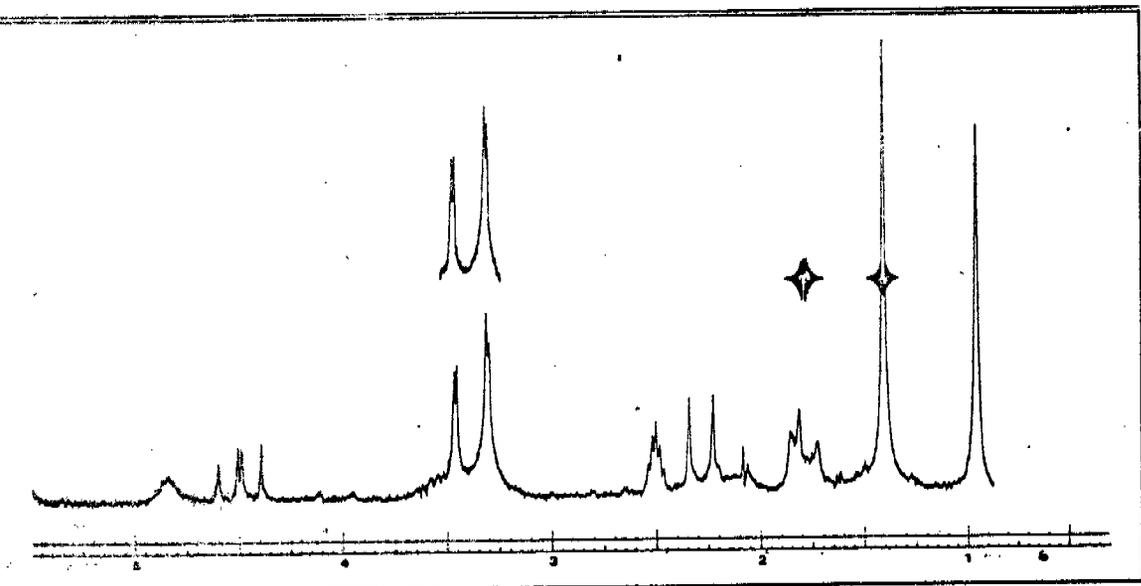
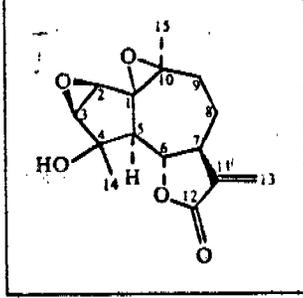


δ_1	4.70	J_{1-2}	6.6
δ_2	2.54	$J_{1-2'}$	10.0
$\delta_{2'}$	ca. 1.75	$J_{2-2'}$	14.8
δ_3	3.02	J_{2-3}	1.1
δ_6	4.89	$J_{2-3'}$	3.5
δ_7	ca. 2.50	J_{5-6}	11.8
δ_{13}	6.09 and 5.42	J_{6-7}	10.5
δ_{14}	1.49	J_{7-13}	3.0
δ_{15}	1.01	$J_{7-13'}$	3.0
δ_{AcO}	2.04		

CDCl₃

Formula: $C_{15}H_{18}O_5$

Spectro No. 5

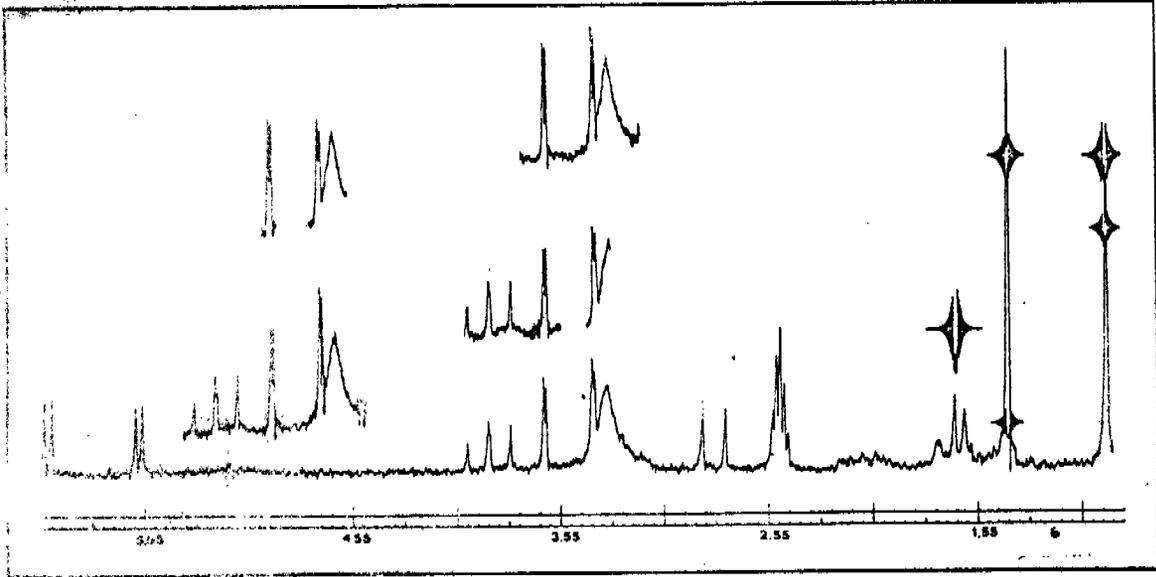
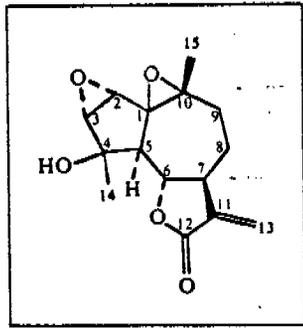


δ_2	3.30	
δ_3	3.47	
δ_5	2.81	J_{2-3} 1.2
δ_6	4.50	J_{5-6} 12.3
δ_7	ca. 3.50	J_{9-10} 9.5
δ_{14}	0.96	
δ_{13}	1.41	DMSO-d ₆

Chrysarctemin A

Formula: $C_{15}H_{18}O_5$

Spectro No. 6



δ_2	3.39	
δ_3	3.62	J_{2-3} 1.2
δ_5	2.81	J_{5-6} 11.1
δ_6	3.90	J_{6-7} 9.1
δ_7	ca. 3.30	J_{7-13} 3.1
δ_{13}	6.02 and 5.58	J_{7-13} 3.1
δ_{14}	0.93	
δ_{15}	1.41	DMSO-d ₆

Chrysarctemin B

PARTE EXPERIMENTAL

A menos que otra cosa se puntualice, todos los espectros de RMP, fueron obtenidos en soluciones de deuteriocloroformo conteniendo tetrametil silano (TMS), como referencia interna, en un espectrómetro Varian HA-100, operado en barrido de frecuencia y a la temperatura ambiente del "PROBE".

El TMS interno fue usado para la llamada "fijación de la señal" en el espectrómetro. Los experimentos de desacoplamiento de "spin" se hicieron utilizando dos audio osciladores Hewlett-Packard modelos 200-AB y 200-CD.

Los anchos de las señales fueron medidos en los espectros corridos a 500 Hz de anchura de barrido, con la ayuda de un lente Bausch and Lomb, calibrado en 0.1 mm.

Las muestras utilizadas fueron proporcionadas por los Doctores A. Romo de Vivar y J. Romo (UNAM) a quienes estoy agradecido.

CONCLUSIONES

Experimentos de doble y triple RMN hechos a 100 MHz, demuestran la existencia de acoplamientos a larga distancia H-H, a través de epóxidos.

En una serie de sesquiterpenos conteniendo epóxidos, interacciones entre protones separados hasta 6 ligaduras σ , fueron detectadas.

Esas interacciones pueden tener orígenes similares a los bien conocidos acoplamientos alílicos y homoalílicos, encontrados en compuestos con dobles ligaduras, aunque estos son de mayor magnitud que los que ocurren en sistemas epoxidados.

Se propone que se llamen a estas interacciones, epoalílicas y epohomoalílicas.

Algunos acoplamientos son observados directamente, mientras que en otros casos, solamente un incremento en la resolución es vista durante los experimentos de desacoplamiento.

La estereoquímica de algunos centros asimétricos de los compuestos estudiados son deducidos de los espectros.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. Díaz y P. Joseph-Nathan. Spectrochim.Acta 25A, 1547 (1969).
- 2.- P. Joseph-Nathan y E. Díaz. Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Limusa-Wiley, México, D. F., 1970.
- 3.- K. Tori, K. Kitahouoki, Y. Takano, H. Tanida y T. Tsuji. Tetrahedron Letters 559 (1964).
- 4.- R. G. Carlson y N. S. Behn. J.Org.Chem. 32, 1363 (1967).
- 5.- L. J. T. Andrews, J. M. Coxon y M. P. Hartshorn. J.Org.Chem. 32, 1363 (1967).
- 6.- M. Barfield. J.Chem.Phys. 41, 3825 (1964).
- 7.- S. Sternhell. Quart.Rev. (London) 23, 236 (1969).
- 8.- E. Díaz, P. Joseph-Nathan, A. Romo de Vivar y J. Romo. Bol.Inst. Quím.Univ.Nacl.Autón.Méx. 17, 122 (1965).
- 9.- W. Herz y G. Hogenauer. J.Org.Chem. 27, 905 (1962).
- 10.- A. Romo de Vivar, E. A. Bratoeff y T. Ríos. J.Org.Chem. 31, 673 (1966).
- 11.- A. Romo de Vivar y A. Ortega. Can.J.Chem. 47, 2849 (1969).
- 12.- J. Romo, A. Romo de Vivar, R. Treviño, P. Joseph-Nathan y E. Díaz. Phytochem., 9, 1615 (1970).
- 13.- S. Matsueda y T. A. Geissman. Tetrahedron Letters. 2159 (1967).
- 14.- K. H. Lee y T. A. Geissmann. Phytochemistry 9, 403 (1970).
- 15.- A. Romo de Vivar y H. Jiménez. Tetrahedron 21, 1741 (1965).
- 16.- H. Yoshioka, W. Renold, N. H. Fischer, A. Higo y T. J. Mabry.

Phytochemistry 9, 823 (1970).

- 17.- N. S. Bhacca y D. H. Williams. Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Illustrations from the Steroid Field, Holden-Day, San Francisco, 1964, p. 115.
- 18.- P. Joseph-Nathan, Ma. P. González y E. Díaz. Rev.Soc.Quím. Méx. 13, 57 (1969).
- 19.- F. Sánchez-Viesca y J. Romo. Tetrahedron 19, 1285 (1963).
- 20.- P. Albriktsen, A. V. Canliffe y R. K. Harris. J.Magn.Resonance 2, 150 (1970)
- 21.- J. Romo, P. Joseph-Nathan y G. Siade. Tetrahedron 22, 1499 (1966).
- 22.- J. Romo, P. Joseph-Nathan, A. Romo de Vivar y C. Alvarez. Tetrahedron 23, 529 (1967).