

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO FOTOQUIMICO DE LA PIRAZOLINA  
DE LA O-METIL PEREZONA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO  
ACADEMICO DE DOCTOR EN

CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA EL QUIMICO

IGNACIO SALAZAR SANDOVAL.



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.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

PARTE TEORICA.

RESULTADOS Y DISCUSION.

PARTE EXPERIMENTAL.

CONCLUSIONES.

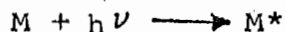
BIBLIOGRAFIA.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO  
DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIOU  
NAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA  
DIRECCION DEL DR. FERNANDO WALLS.

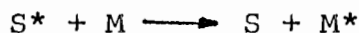
CON SINCERO AGRADECIMIENTO AL DOCTOR  
FERNANDO WALLS A., POR SU VALIOSA AYU -  
DA EN EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO ASI -  
COMO EN MI VIDA PROFESIONAL.

## INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

En términos generales una reacción fotoquímica<sup>1</sup> se representa por la promoción de una molécula M hasta un estado excitado M\* cualquiera como consecuencia de la absorción de un quantum de luz.



O bien por la transferencia de energía de un sensibilizador S en estado excitado, a una molécula en estado basal.



Seguido de la descomposición de M\*  $\longrightarrow$  productos

El proceso fotoquímico primario.- Este proceso comprende una serie de eventos, que comienzan con la absorción de un fotón por una molécula y termina con cualquiera de las siguientes posibilidades: La desaparición de esa molécula o su conversión a un estado tal, que su reactividad no es mayor comparada con aquellas moléculas similares en equilibrio térmico en sus alrededores.

En el proceso primario existen comúnmente una gran variedad de trayectorias de degradación de la energía electrónica de excitación, éstas trayectorias químicas incluyen transposiciones intramoleculares<sup>2</sup>, la formación de radicales libres y de moléculas excitadas las cuales pueden reaccionar posteriormente. Uno de los principales problemas en fotoquímica es la difícil predicción de los productos estables de una fotoreacción ya que estos pueden provenir del producto original excitado o bien de transposiciones ocurridas durante el proceso fotoquímico a diversas entidades formadas. Por-

esto el establecimiento de un posible mecanismo resulta también difícil, de manera que para tratar de elucidar estos problemas se -- han desarrollado varias técnicas, de entre las cuales podemos citar las siguientes<sup>3</sup>; Fotolisis en matrices rígidas, fotolisis de flash, marcas isotópicas, atrapadores de radicales libres, fotosensibilizadores, y métodos cinéticos y espectroscópicos tales como IR, EM, ERS, RMN.

De cualquier manera la descripción de un mecanismo de fotolisis está basado en general en una descripción razonable de especies excitadas, las cuales se pueden comparar por extrapolación -- con algunos ejemplos descritos en la literatura o bien pueden ser producto de una investigación nueva, pero lo que debe quedar plenamente establecido es el hecho de que los razonamientos en los cuales se plantea un mecanismo se basa en que las transformaciones moleculares siempre van a través de un proceso continuo de redistribución de electrones y que todos estos cambios ocurren de tal manera que las entidades formadas van siempre por el camino de menor energía, al igual que en los procesos químicos.

Los mecanismos que estén plenamente establecidos así como -- los que se propongan, deben discutirse en función de los dos procesos fundamentales de excitación<sup>4</sup> electrónica que son:

$n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  . En el caso de la excitación  $n \rightarrow \pi^*$

se proponen cuatro pasos básicos que se pueden enunciar como:

- 1.- Excitación  $n \rightarrow \pi^*$
- 2.- Proceso continuo de redistribución electrónica del estado exci

tado (este se le llama también de reenlace).

3.- Movimiento electrónico  $\pi^* \rightarrow n$

4.- Proceso de redistribución electrónica continua de la especie formada.

Para el tipo de excitación  $\pi \rightarrow \pi^*$  no resulta tan sencillo establecer las posibles entidades formadas, así como la discusión -- desde el punto de vista mecanístico, comparado con la excitación  $n \rightarrow \pi^*$  ya que aquí se tiene que un electrón de un orbital de enlace de baja energía, en el estado basal se promueve hasta un orbital molecular de alta energía del mismo sistema  $\pi$ . En donde -- los dos orbitales incluidos en el proceso tienen la misma energía, extensión y orientación espacial, como consecuencia el cambio de -- redistribución electrónica es más difícil de precisar.

#### DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS INDUCIDOS

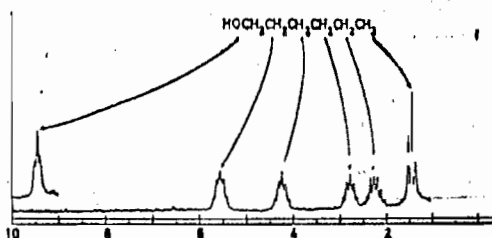
Uno de los problemas más grandes en el análisis de espectros de R M N especialmente de productos naturales, es el que muchos de los protones de éstas estructuras producen su señal de resonancia en regiones similares originando dificultades en la interpretación de dichos espectros. Por lo tanto se ha tenido que recurrir a varias técnicas con objeto de solucionar este problema. Una de las primeras que se utilizaron fué el uso de aparatos de mayor resolución, posteriormente el desplazamiento químico inducido por disolventes tales como el benceno  $d_6$  y la piridina  $d_5$  pero en este caso los desplazamientos son muy pequeños (del orden de 0.1ppm) lo cual no es de mucha utilidad. Posteriormente se utilizaron comple-



jos de metales de transición como por ejemplo de Niquel y Cobalto<sup>5</sup>.

Recientemente se han utilizado complejos de Lantánidos como el tris dipivaloil metanato de Europio (III) (Eu (DPM)3) para inducir desplazamientos paramagnéticos en los protones. Dicho desplazamiento se puede explicar a través de interacciones de contacto y pseudocontacto, lográndose en algunos casos desplazamientos químicos de hasta 347 Hz.

Por ejemplo Sanders y Williams<sup>6</sup>, aplicaron el Eu(DPM)3 a compuestos tales como el alcohol bencílico y el n-hexanol produciendo desplazamientos notorios y simplificando el problema de la caracterización de los protones. Así, el n-hexanol en CCl<sub>4</sub> muestra la señal de resonancia de los protones de los metilenos como un singulete entre 1.2 y 1.7 ppm, pero después de agregar el complejo, el espectro se torna completamente analizable como se muestra en la siguiente figura:



El desplazamiento por pseudocontacto, está dado por la siguiente ecuación:<sup>7</sup>  $\Delta\delta^l = (3 \cos \sigma \theta_1 - 1) / (1/R_1^3)$  donde  $\Delta\delta^l$ , es el incremento del desplazamiento en partes por millón del protón  $l$ .

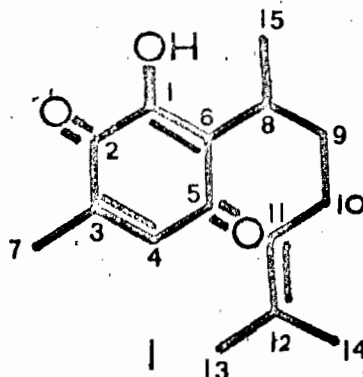
si es el desplazamiento químico del protón  $l$  con respecto al TMS;  $k$  representa un conjunto de constantes;  $\theta_1$  es el ángulo --

formado por el Vector Eu- O y el eje X del enlace C—O.

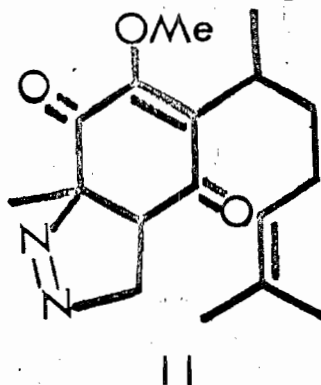
$R_1$  es la distancia entre el protón y Eu.

## ANTECEDENTES

La perezona, aislada de perezia Adnata, (una compuesta muy abundante en la parte central de México), es una substancia cuya estructura ha sido plenamente establecida<sup>8</sup>, como una benzoquinona sesquiterpénica (I)

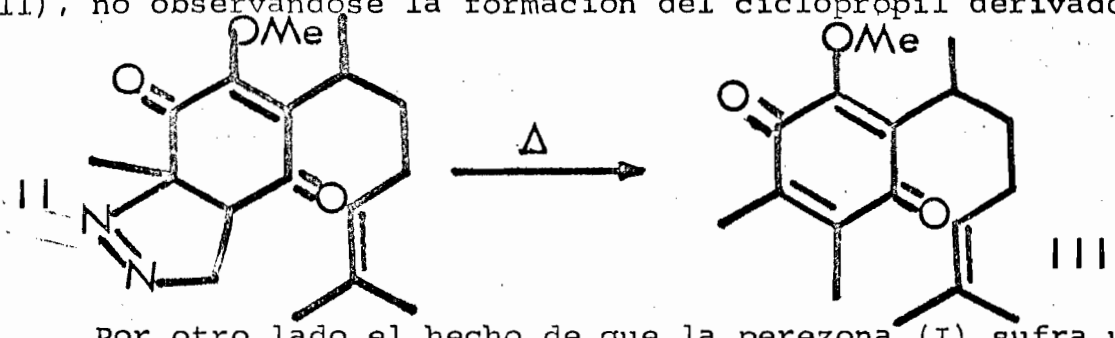


Este compuesto, presenta en el anillo quinoide una gran reactividad a una gran variedad de reacciones químicas, incluyendo reacciones térmicas y fotolíticas. Así por ejemplo se sabe que es susceptible de producir la pirazolina, al ser tratada con exceso de diazometano; metilando a la vez el enol presente en la molécula, para dar como producto final la pirazolina de la O-Metil perezona (II).

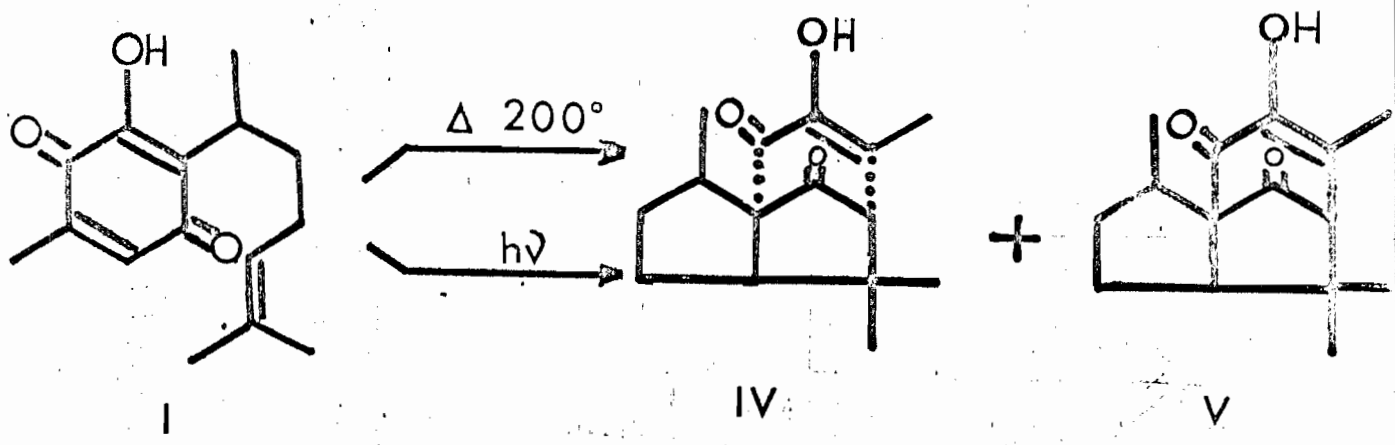


Por otra parte se ha descrito en la literatura<sup>9</sup> que las pirazolinas son derivados bastante inestables y que al ser tratados ya sea térmica o fotolíticamente, se descomponen perdiendo nitrógeno<sup>10</sup> y dejando como productos de ésta descomposición ciclopropanos o grupos metilo.

En el caso de la pirazolina de la O-metil perezona (II) ésta se descompone térmicamente, para dar la C, O dimetil perezona - (III), no observándose la formación del ciclopropil derivado.



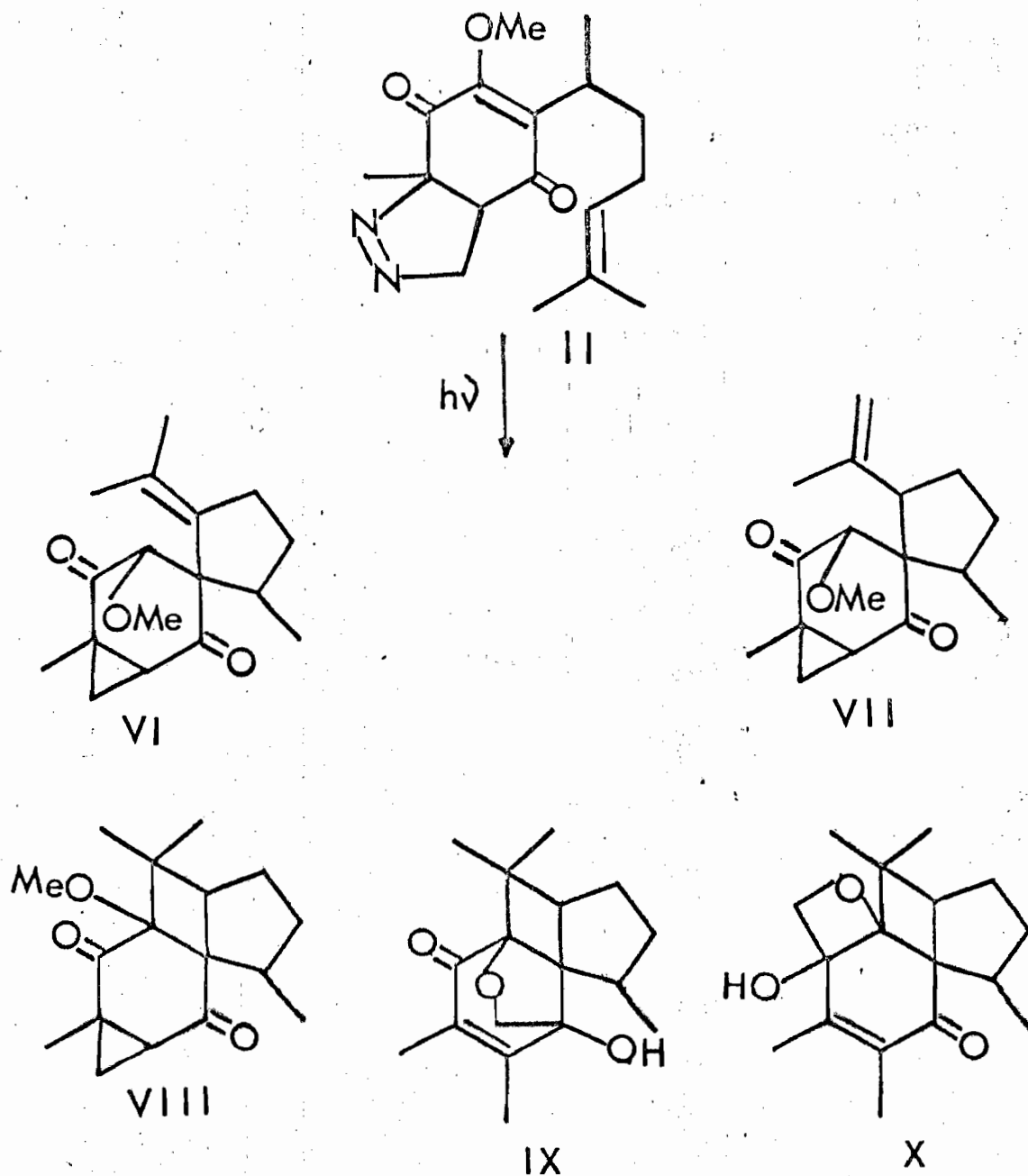
Por otro lado el hecho de que la perezona (I) sufra una interesante transposición sigmatrópica (1,9) tanto térmica como foto-lítica<sup>8</sup> para dar una mezcla de  $\alpha$  y  $\beta$  pipitzoles (IV) y (V) respectivamente, nos hizo considerar la posibilidad de irradiar (II). Así al combinarse en ésta substancia la labilidad fotoquímica de la pi-razolina, con su semejanza estructural a la perezona, esperábamos obtener productos diferentes a los obtenidos térmicamente.<sup>8</sup>



## PARTE TEORICA

En éste trabajo se describe el estudio fotoquímico de la pirazolina de la O metil perezona (II) y posteriormente se describen los datos que nos permitieron asegurar sus esctructuras a 5 de los compuestos obtenidos en esta reacción.

Como se puede observar, en estas cinco substancias, se presentan nuevos e interesantes sistemas de anillación, como es el caso de los compuestos (VI) y (VII) que son tricíclicos y para (VIII), (IX) y (X) que son tetracíclicos.



De éstos productos de fotólisis, el componente principal es el compuesto (VIII), que por ser el más abundante fué el primero -- que se separó y posteriormente se determinó su estructura por medios espectroscópicos, así como por algunas reacciones químicas preparando varios derivados, los cuales se discutirán con más detalles en el transcurso de éste trabajo.

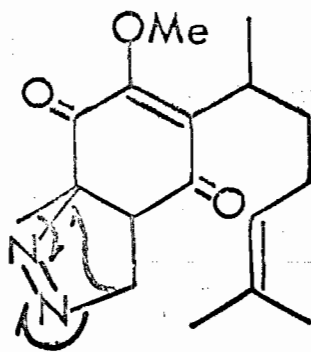
Una vez que la estructura de éste producto fué determinada, sirvió como modelo para el establecimiento de las estructuras de los demás compuestos.

La estructura del compuesto VIII resulta interesante, pues se pudo establecer que los grupos metoxilo y ciclopropano están orientados en relación  $\beta$  uno con respecto al otro. Puesto que no se aísla el isómero con esos grupos trans, la estereoselectividad de la fotociclización se debe a efectos estéricos por parte del anillo de ciclopropano ó de la pirazolina.

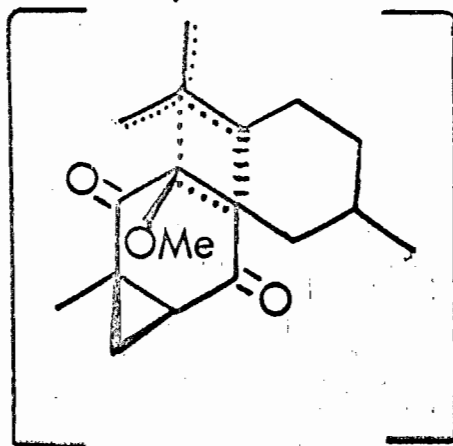
La presencia de los fotoproductos (VI) y (VII) en la mezcla de reacción es también interesante pues parece indicar que la formación de (VIII), no es una adición concertada ( $2\pi + 2\pi$ ) sino que va a través de un biradical, de tal manera que la recombinación del biradical produce (VIII), mientras que (VI) y (VII) resultarán de una abstracción de H por parte del radical, a través de un estado de transición de 4 y 6 miembros<sup>11</sup> respectivamente como se muestra en el esquema 2.

El hecho de que (VI) se haya obtenido en menor proporción -- que (VII) está de acuerdo con la generalización de que los estados-

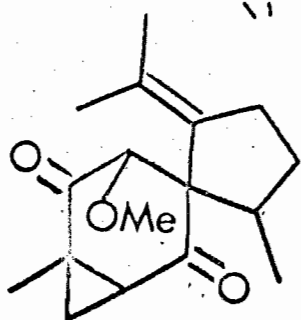




II

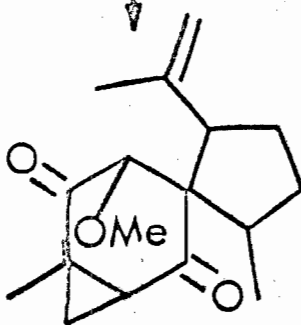


Migración  
1,4 de H



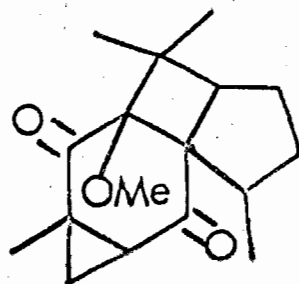
VI

Migración  
1,6 de H



VII

Recombinación



VIII



de transición de 6 miembros son más favorecidos que los de 4.

La formación de los productos (IX) y (X) resultan de una interesante fotoreacción en la cual el grupo metoxilo ataca a uno u otro de los grupos carbonilo presentes en la molécula. Esta reacción es muy importante y similar a un patrón observado en la formación de oxetanos<sup>12</sup>, por medios fotoquímicos. El isomero (IX) que es el que se encuentra en mayor proporción en la mezcla, se pudo obtener puro por cristalización fraccionada, pero (X) siempre se obtuvo como una mezcla con (IX).

Al principio se pensó que (IX) sería el único producto de inserción del grupo  $\text{OCH}_3$  al carbonilo, por ser su formación más fa

vorecida que la del oxetano correspondiente, sin embargo aunque -- las características químicas, cromatográficas, y espectroscópicas de la mezcla de productos de inserción, parecían corresponder a un producto puro, la presencia de (X) en esta mezcla fué claramente -- demostrada por RMN.

Originalmente se pensó en que se trataba de un estereoisómero de (IX) o sea que la formación del éter cíclico de cinco miembros había ocurrido en las dos formas posibles, una de ellas atacando al grupo metoxilo por arriba generando el producto con el -- puente oximetilénico  $\beta$  o bien debajo dando el estereoisómero  $\alpha$ . Sin embargo esta suposición se tuvo que descartar posteriormente, -- debido a que en todos los otros productos aislados de la irradiación, el grupo metoxilo está en una orientación espacial  $\beta$ , lo -- cual imposibilita la formación del éter  $\alpha$ . Por lo tanto se consideró la posibilidad de que el grupo metoxilo hubiera atacado al carbonilo más cercano para dar el oxetano (X).

Para tratar de certificar la existencia de este producto se trató de separarlo de su mezcla con (IX) de diferentes maneras, por ejemplo por cromatografía en columna, cromatoplasmas preparativas de sílice desarrolladas varias veces y cromatografía en fase de vapor, tanto en la mezcla, como de algunos derivados pero todos los intentos fueron infructuosos, pues lo más que se llegó a lograr era enriquecer esta mezcla del producto deseado (X).

La única manera por la cual se logró la completa caracterización de este producto fué mediante el uso de reactivos de desplazamiento

miento en RMN. Al tratar esta mezcla con cantidades sucesivas de -- un reactivo de desplazamiento químico como lo es el tris dipivaloil metanato de Europio III, se llegó a obtener un espectro en el que las señales para ambos compuestos, se encontraban perfectamente separadas (fig. 2). Esto permitió la caracterización de (X) y mediante la integración de las señales se determinó su proporción relativa, que es de aproximadamente 30: 70 para (IX) y (X) respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La irradiación con luz ultravioleta de la pirazolina de la-O-metil perezona (II) en solución bencénica diluida y utilizando un filtro pyrex da como productos principales (VI), (VII), (VIII), (IX) y (X), los cuales se separaron por una combinación de cromatografía en columna y cristalización fraccionada.

En el espectro de masas el producto principal de fotólisis (VIII) muestra m/e 276, pero como resulta que, todos los productos de la fotoreacción son isómeros, y como la fragmentación de ellas es muy similar, resulta difícil hacer asignaciones estructurales por medio de esta técnica.

Sin embargo se puede lograr su caracterización por medio de las otras técnicas espectroscópicas. Así, tenemos que en su espectro de RMN, muestra un singulete en 3.02 tres hidrógenos, debido a un grupo metoxilo unido a un carbón que tiene que ser trisubstituído pues no se observa ninguna otra señal a campo bajo que pudiera atribuirse al protón unido al mismo carbón que el grupo metoxilo; señales múltiples entre 2.50 y 1.55 que corresponden a los hidrógenos de los grupos metinos, metilenos y del ciclopropano. Aparentemente dos de los protones del ciclopropano se encuentran a campo bajo relativamente, debido a la protección que les proporcionan la anisotropía magnética<sup>13</sup>, de los grupos carbonilo y el metoxilo vecinos. Dicho efecto se pone de manifiesto en los compuestos (XVI) y (XVII), donde se eliminan estos grupos; en el caso de (XVI) ambos carbonilos y en (XVII) el grupo metoxilo y uno de los carboni-

los, esto es suficiente para que se pierda, el efecto mencionado, y que los protones del ciclopropano aparezcan a campo más alto como es de esperarse para este tipo de hidrógenos; tal observación se discutirá con más detalle posteriormente. El singulete en 1.30 fué asignado al grupo metilo unido al anillo de tres miembros; en 1.00 presenta un singulete de seis protones debido al grupo gem di metilo y en 0.82 se observa un doblete ( $J=7\text{Hz.}$ ) cuya área bajo la curva integra para tres protones y que corresponde al metilo secun dario.

Para poder caracterizar y asignar los protones del ciclopropano fué necesario la adición del reactivo de desplazamiento - - -  $\text{Eu(DPM)}_3$  y de experimentos de doble y triple resonancia. La discusión más completa y detallada de los cambios observados en los protones del ciclopropano se discuten en el caso del compuesto (XII).

Otros datos adicionales que soportan la existencia del anillo de tres miembros son: la señal simple en  $1690\text{ cm}^{-1}$ ; en el infrarrojo, y el dato de U.V. que muestra una  $\lambda$  máx, 220 nm ( $\epsilon, 2200$ ) que están de acuerdo con los datos descritos en la literatura para este tipo de cetonas conjugadas con un anillo de tres miembros<sup>14</sup>.

El producto (IX) es un sólido cristalino, el cual muestra en su espectro de masas un ión molecular en  $m/e$  276, además en su fragmentación se observa la pérdida de formaldehído<sup>15</sup>, lo que sugiere la presencia del grupo oximetileno. Por otro lado los datos de RMN indican la presencia de un alcohol terciario, así como la ausencia del grupo metoxilo.

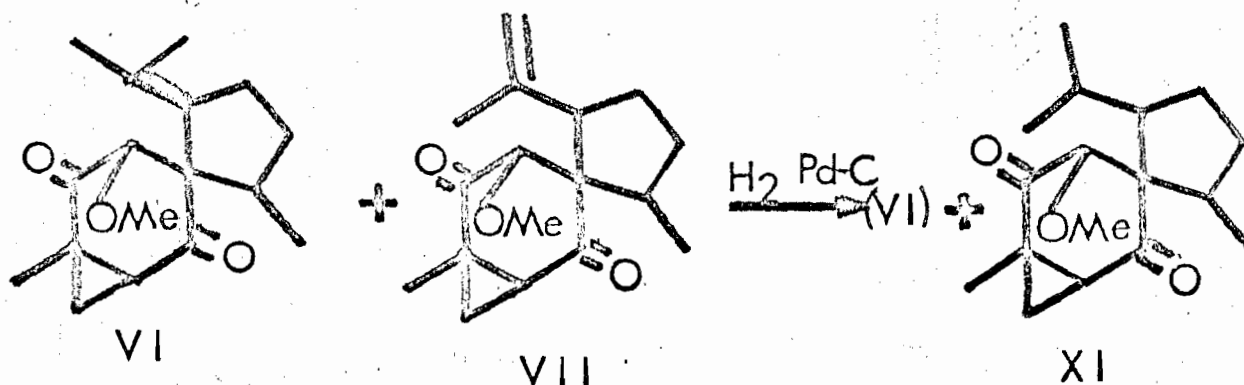
La asignación de las bandas en el infrarrojo se hicieron de la siguiente manera: 3550 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  (hidroxilo asociado y no -- asociado respectivamente), 1645  $\text{cm}^{-1}$  carbonilo conjugado y en --- 1150  $\text{cm}^{-1}$  la vibración correspondiente al C-O del eter. En su es-- pectro de RMN se confirma la presencia del grupo oximetileno pues-- se observa un sistema AB ( $J=6\text{Hz}$ ) en 4.50 ppm que es característi-- co para éste tipo de agrupamiento<sup>16</sup>. La señal en 2.10, intercam-- biable con  $\text{D}_2\text{O}$ , se ha asignado al protón hidroxílico, en 1.93 se -- encuentra un singulete que integra para seis protones, y que des-- pués de la adición de  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  se separa en dos singuletes de tres protones cada uno asignados a los metilos vinílicos; en 1.29 y 1.02 hay dos singuletes que integran para tres protones, asignados al - grupo gem dimetilo, como se ve no son equivalentes pues uno de --- ellos está más desprotegido que el otro por el grupo carbolino en - C - 2. En 1.13 un doblete ( $J=7\text{ Hz}$ ) que integra para tres protones, asignado al metilo secundario.

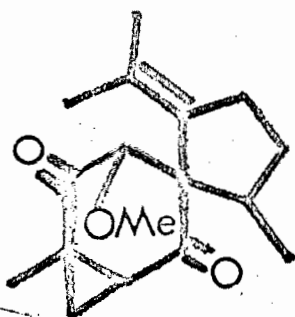
Como el compuesto (X) no se pudo obtener puro los espectros de masas, IR, UV, así como el análisis elemental se determinaron - de la mezcla y no se nota diferencia al compararlos con los del -- compuesto (IX) puro. Como ya se mencionó anteriormente su presen-- cia se hizo evidente al observar el espectro de RMN de la mezcla, - después de adicionar a ésta 40 mg. del reactivo de desplazamiento, - (comparense los espectros en la fig. 2 y en la fig. 3 respectiva-- mente).

La asignación de las señales para este compuesto son las si

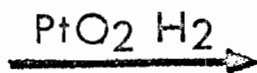
güentes: Un sistema AB ( $J=7\text{Hz}$ )<sup>17</sup> centrado en 5.73 ppm; en 1.49 y 1.32 dos singüetes que integran para tres hidrógenos cada uno - - asignados a los metilos geminales; en 1.25 tres hidrógenos como un doblete ( $J=7\text{Hz}$ ) para el grupo metilo secundario.

De las fracciones menos abundantes de la cromatografía, que se obtuvieron, cuando el eluyente empleado fué benceno-acetato de estilo 95:5 se obtuvo una mezcla de los productos isoméricos (VI)- y (VII), de los cuales (VII) se pudo obtener puro por cristaliza-- ción fraccionada. Como el producto (VI) se encontraba en menor pro-- porción no fué posible separarlo puro de esta mezcla; sin embargo, la hidrogenación de esta mezcla en condiciones suaves permite sa-- turar el doble enlace terminal del compuesto (VII) sin tocar el en-- lace tetra-substituido del producto (VI), de manera que la mezcla resultante (XI) y (VI) es ahora más fácil de separar en cromatopla-- cas preparativas de sílice. Una vez separados, ambos productos fue-- ron también caracterizados por sus constantes espectroscópicas. La hidrogenación de (VII) puro, produce también (XI). Y de igual mane-- ra se puede llegar al compuesto puro (XI) si (VI) se hidrogena en ácido acético y utilizando  $\text{PtO}_2$  como catalizador. Con lo cual se -- comprueba la naturaleza isomérica del doble enlace entre (VI) y -- (VII).





VI



XI

El producto (VII) como se había mencionado es el más abundante, presenta en su espectro de RMN las siguientes señales: en 5.00 ppm dos singuletes anchos, los cuales se asignaron a los dos protones del metileno terminal; en 4.05 un singulete ancho para el proton del metino que es la base del metoxilo. Este hidrógeno presenta un acoplamiento a larga distancia con  $H_z$  cuya señal aparece en 1.45; -- entre 2.04 y 0.95 se encuentran señales múltiples asignadas a protones de metinos y metilenos y sobrepuestos a las del anillo del ciclopropano; en 1.64 un singulete ancho tres hidrógenos para el metilo vinílico. Para los productos (VI) y (XI) los datos están de acuerdo con las estructuras propuestas; una lista completa de éstos se incluye en la parte experimental.

Como una muestra adicional de la presencia del ciclopropano se efectuó la reducción selectiva, de uno de los grupos carbonilo, - para poder observar la interacción del protón base del oxihidrilo resultante con los protones del ciclopropano, ya que dichas interacciones serían por fuerza diferentes dependiendo del monoalcohol que se obtuviese. La reducción con borohidruro de sodio produce una mezcla

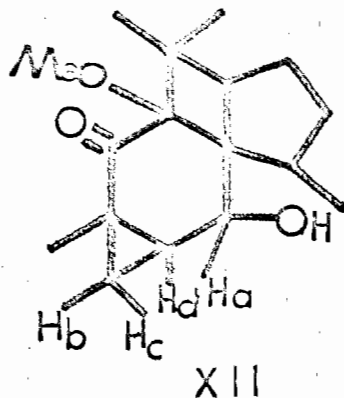


de los alcoholes (XII) y (XIII), los cuales se pudieron separar por cromotoplasmas preparativas.

Del espectro de RMN del compuesto (XII) el cual es el isómero más abundante se pudieron sacar conclusiones más interesantes -- que las esperadas normalmente pues se pueden hacer las primeras inferencias de estereoquímica del producto, incluyendo la configuración del alcohol resultante. Todo lo anterior se logró después de adicionar a la muestra 35 mg de  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  y por experimentos de doble y triple resonancia sobre las señales correspondientes (como se presenta gráficamente en la fig. 5).

Los datos experimentales son los siguientes: En el IR, (3500, 3400 y 1670  $\text{cm}^{-1}$ ), en su espectro de masas presenta un ión molecular  $^+ (\text{M}-18=260)$ . En RMN, después de la adición de  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , en 4.41 un protón como un singulete ancho que corresponde a la base del alcohol  $\text{H}_a$ ; en 2.63 se encuentra  $\text{H}_b$ , como un triplete ( $J=7 \text{ Hz}$ ); 1.61 como un doblete de dobletes la señal que corresponde a  $\text{H}_c$ , ( $J_{bd}=5\text{Hz.}$ ,  $J_{cd}=9 \text{ Hz.}$ );  $\text{H}_d$  se halla en 1.21 como un sistema de ocho señales cuyas constantes de acoplamiento son: ( $J_{ad}=2$ ,  $J_{cd}=9$ ,  $J_{bd}=5\text{Hz.}$ ). De los datos anteriores se propone que el alcohol resultante tiene configuración

$\beta$  ya que el valor para la constante de acoplamiento entre  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_d$  es de 2 Hz., lo cual corresponde a un ángulo diedro entre los protones mencionados <sup>18</sup> de  $60^\circ$  cumpliendo con la configuración indicada.



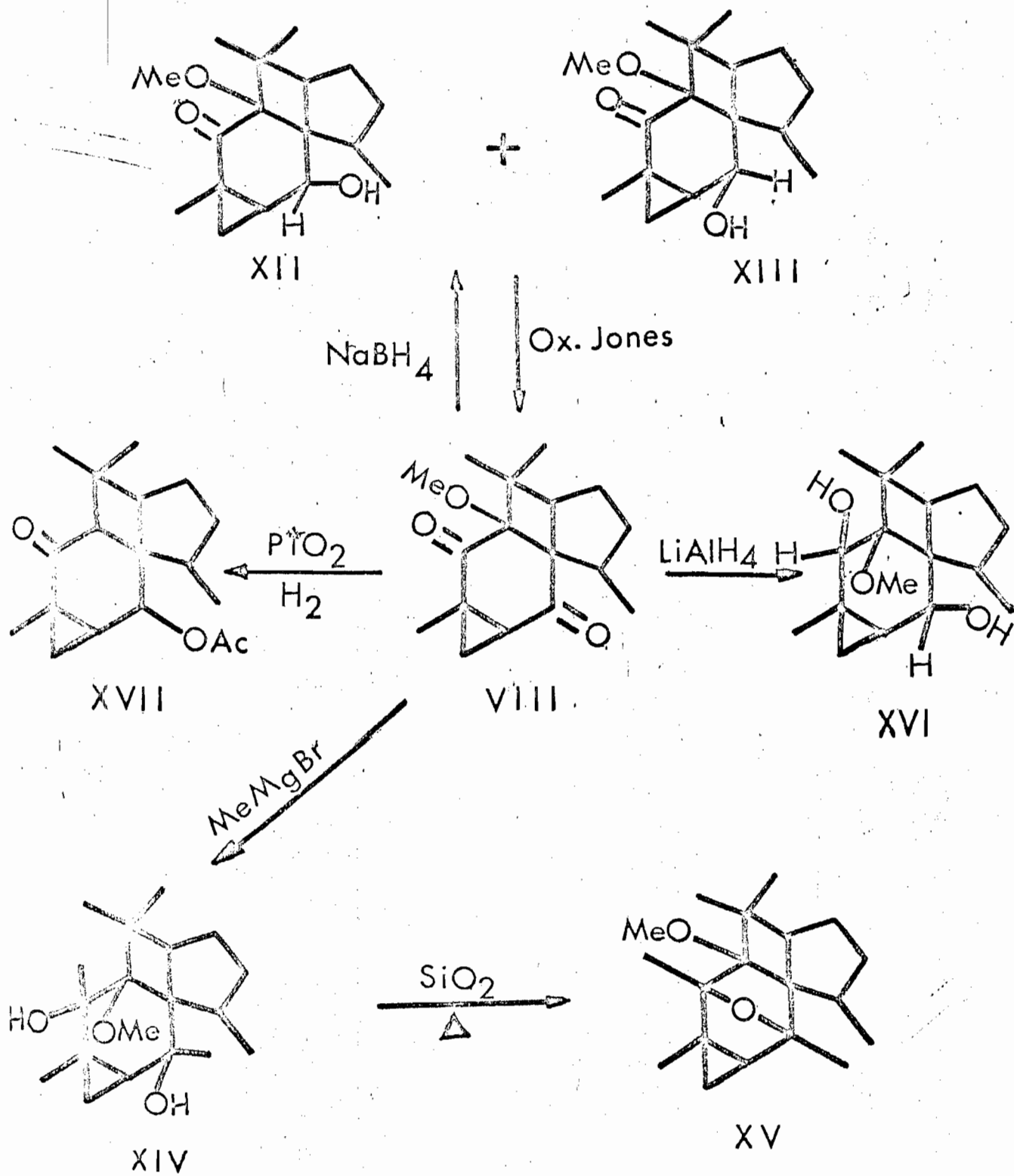
Los datos de D.C. que se discutirán posteriormente esán de acuerdo con ésta configuración.

Por otro lado las predicciones para el curso estérico de la reducción, indican que se debe obtener en mayor proporción el alcohol estéricamente más impedido. Como el grupo metoxilo y el anillo de ciclopropano son de configuración beta, entonces el ataque se verá favorecido por la parte  $\alpha$  de la molécula para dar el alcohol  $\beta$ .

De cualquier manera el estereoisómero (XII) se obtiene de la reducción aunque en menor proporción. Ambos productos al ser tratados con anhídrido acético y piridina, generan los correspondientes monoacetatos (XII a) y (XIII a) respectivamente, éstos productos fueron también caracterizados por sus constantes espectroscópicas.

El que los compuestos (XII) y (XIII) son solo epímeros en el grupo alcohólico se demostró porqué la oxidación con reactivo de Jones de ambos alcoholes en mezcla o por separado, regeneran el producto original (VIII).

El tratamiento del producto (VIII) con exceso de bromuro de metil-magnesio produce un nuevo compuesto identificado como el diol (XIV), el cual al tratar de purificarlo en cromatoplasmas preparativas de sílice se descompuso, en otro producto menos polar. De acuerdo



do con los datos espectrocópicos obtenidos para ésta substancia se le asignó la estructura (XV), cuya formación a partir de (XIV) se puede explicar fácilmente como una deshidratación inducida por la sílice.

En resumen los datos espectroscópicos para el producto (XIV) son los siguientes: IR (3550, 3460  $\text{cm}^{-1}$  de OH asociado y no asociado respectivamente), 1150  $\text{cm}^{-1}$  vibración C - O; en su espectro de masas no se observa el ión molecular solamente un fragmento que corresponde ( $M^+ - 18 = 290$ ); en RMN muestra señal en 3.32 tres hidrógenos para el grupo O-CH<sub>3</sub>; entre 2.5 y 1.4 señales múltiples de los protones de los metinos metilenos y el ciclopropano; 1.45 y 1.30 -- dos singulestes tres hidrógenos, para los metilos unidos al mismo átomo de carbón que soporta los alcoholes; 1.02 singulete metilo sobre el anillo del ciclopropano.

Para el producto (XV) se observaron los siguientes datos más importantes: IR  $\nu$  máxima 1100  $\text{cm}^{-1}$  vibración C-O; en su espectro de masas, m/e 290; RMN 3.25 un singulete tres hidrógenos grupo O - CH<sub>3</sub> entre 2.00 ppm y 1.25 señales de los hidrógenos de los metinos, metilenos y ciclopropano 1.45 un singulete seis hidrógenos para los metilos sobre el anillo tetrahydrofuránico; 1.19 singulete seis hidrógenos para los metilos geminales.

Este mismo compuesto (XV) se puede obtener con buen rendimiento, si una solución metanólica de (XIV) se pone a ebullición en presencia de sílice por unos cuantos minutos. Este experimento prueba además que es efectivamente la sílice quien deshidrata el diol -

(XIV). Se trató también de obtener productos similares utilizando bromuro de fenilmagnesio, pero no se logró aislar nunca ningún producto que indicara que se formaron los correspondientes dioles, o los productos deshidratados, ya que siempre se obtuvieron mezclas difíciles de separar.

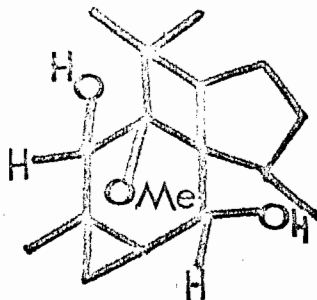
Posiblemente las mezclas resulten de un ataque incompleto de los reactivos por razones estéricas.

La reducción de (VIII) con  $\text{LiAlH}_4$  produce el diol (XVI), el cual no puede deshidratarse de manera similar al diol (XIV) para dar un anillo de tetrahidrofurano ni aún en condiciones más drásticas, utilizando agentes deshidratantes más enérgicos, tales como A.P.F.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc. Tampoco se pudieron hacer derivados tales como: acetatos, xantatos, mesilatos, etc., recuperándose siempre la materia prima.

El diol (XVI) presenta en IR  $\nu$  máxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y en su espectro de masas, no se logra observar el ión molecular, sin embargo muestra un pico  $m/e$  ( $\bar{M} - 18 = 262$ ).

En el espectro de RMN del diol (XVI) los protones del anillo de ciclopropano se pueden ahora observar claramente a campos altos, pues al desaparecer los dos grupos carbonilo, desaparece con ellos la influencia anisotrópica que éstos ejercían sobre los mencionados protones, de tal manera que en éste compuesto se hallan con la misma multiplicidad que en el alcohol (XII), pero con diferentes desplazamientos químicos; encontrándose Hd, Hb y Hc en 0.5, 0.9 y 1.25 ppm respectivamente, además se pueden observar las señales de los protones correspondientes a los hidrógenos base de éstos alcoholes.

En el caso de Ha, éste sigue manteniendo su patrón de acoplamiento similar observado en el monoalcohol (XII); pero se presenta además un singulete para un hidrógeno en 4.95 asignado a He, base del otro alcohol. Su multiplicidad está de acuerdo con la estructura propuesta pues no existe ningún otro protón cercano con el cual pudiera interaccionar.



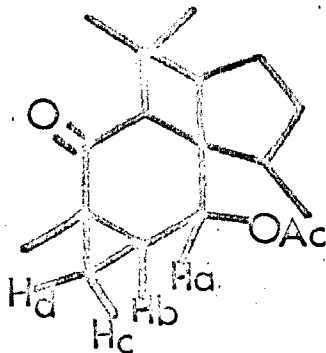
XIV

Como hasta ahora sólo se habían tenido evidencias espectroscópicas de la presencia del anillo de tres miembros, se pensó en -- efectuar algunas reacciones químicas que dieran una información adicional al respecto. Para ello se efectuaron varios intentos de hidrogenación, tratando de abrir el ciclopropano, pero ninguno de ellos -- dió resultado, pues siempre se recuperó el producto original. Sin -- embargo, cuando las condiciones de hidrogenación empleadas fueron de tres atmósferas de presión con  $PtO_2$  como catalizador y ácido acético como disolvente con unas gotas de  $HClO_4$ , se obtuvieron cambios notables. Pasados en sus constantes espectroscópicas al producto aislado de ésta reacción se les asignó la estructura (XVII), en la que se puede observar que el ciclopropano sigue aún sin alterarse; pero en cambio el grupo metoxilo se hidrogenolizó y el grupo carbonilo -- menos impedido se redujo y acetiló in situ, dando el correspondiente

monoacetato.

El producto (XVII) presenta las siguientes señales en el infrarrojo  $\nu$  máxima 1720 y 1740  $\text{cm}^{-1}$ ; en masas  $m/e = 290$ .

En RMN presenta las siguientes señales de las cuales se puede inferir que el grupo acetoxi tiene también configuración beta.



Esto se confirma porque Ha, se encuentra en 5.12 ppm como un doblete ( $J=7\text{Hz.}$ ); Hb como un d,d,d ( $J_{ab}=7.0$ ;  $J_{bc}=5.5$ ,  $J_{bd}=9\text{Hz.}$ ) en 1.15; la señal de Hd es un doblete de dobletes en 0.24 ppm y para Hc la misma multiplicidad pero en 0.40 ppm. ( $J_{cd}=5.5\text{Hz.}$ ). De los experimentos de doble y triple resonancia efectuados sobre algunas de estas señales se observaron los siguientes cambios; cuando Ha se somete a doble resonancia, Hb cambia a; d,d, y si se efectúa además la triple resonancia sobre; Hc o Hd; entonces Hb se simplifica hasta un doblete.

El producto (XVII) se obtuvo cuando todo el proceso de reacción de hidrogenólisis, se efectuó a temperatura ambiente, pues se observó que cuando la reacción se calentó, ocurrieron cambios dando productos isoméricos del producto original, de los cuales aún no se ha podido establecer su estructura.

Basados únicamente en los datos espectroscópicos, todavía --

quedaba cierta duda acerca de si el ciclopropano y el grupo metoxilo se encontraban en una relación espacial Cis o trans uno con respecto al otro. Para poder aclarar tal situación se recurrió a los datos de Dicroísmo Circular, que se obtuvieron del monoalcohol (XII) y del producto de hidrogenólisis (XVII), ya que (VIII) por ser una dicetona no es el adecuado para obtener buena información éste tipo de técnica espectroscópica.

Es bien conocido que las ciclopropil cetonas siguen la llamada regla del octante inverso,<sup>19</sup> de la cual se puede derivar información de su configuración, por el análisis del signo y magnitud del efecto de Cotton.<sup>20</sup> Así, los valores encontrados para los compuestos (XII) y (XVII) fueron los siguientes:

(Espectros en las figuras 7 y 8)

Compuesto (XII)	$\Delta \theta$	300	=	-1.88	$\Phi$	300MEOH	=	-	6200
Compuesto (XVII)	$\Delta \theta$	293	=	-0.67	$\Phi$	293MEOH	=	-	2200

Construyendo modelos Drieding y de acuerdo con los datos<sup>21</sup> anteriores, se puede deducir que el efecto de Cotton para el compuesto (XII) es más fuertemente negativo, porque el grupo metoxilo, cae precisamente en el cuadrante negativo, y su contribución es mayor, comparado con el efecto del H que presenta el compuesto (XVII), en el cual el metoxilo no existe. Estos datos juntos con las evidencias -- obtenidas de RMN nos llevan a la conclusión de que el grupo metoxilo y el ciclopropano efectivamente están en configuración cis  $\beta$  ; por lo tanto se puede proponer la siguiente estereoquímica para ambos -- compuestos,



## PARTE EXPERIMENTAL

Los Analisis fueron determinados por el Dr. Franz Pascher, - Bonn (Alemania), los puntos de fusión no estan corregidos y se utilizó para su determinación un aparato Fisher Jones. Los espectros de ultravioleta fueron medidos en un espectrofotómetro de: Ultravioleta-visible, Perkin Elmer 202 en soluciones de etanol al 95%. - Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectro-fotómetro, de infrarrojo Perkin-Elmer 521 en soluciones de cloroformo, a menos que se especifique lo contrario.

Los espectros de RMN fueron determinados en los instrumentos Varian A60a y Varian HA-100. Todos los desplazamientos químicos están reportados en (ppm) unidades  $\delta$  al tetrametilsilano (TMS), el cual se utilizó como referencia interna; disolvente empleados se especifican en el espectro. Para los experimentos de doble y triple resonancia, se usaron dos audioosciladores Hewlet Packard, - modelos 200AC y 200AB.

El reactivo de desplazamiento empleado fue el Eu (DPM)<sub>3</sub> obtenido de Alfa Inorganics, los espectros de masas fueron medidos con un espectrómetro Hitachi Perkin Elmer RMU-6D. Los de Dicroísmo circular fueron obtenidos en un aparato Bendix dichrograph en soluciones de metanol en Syntex por una cortesía del Dr. Pierre Crabbé. Las irradiaciones fueron realizadas en recipientes Pyrex, con una lámpara de cuarzo M.B.H. Hanau 4A 220V. Las cromatografías se efectuaron en sílice grace G-222 y para las cromatoplasas se utilizó - sílice G- Merck de 10-40 micras reveladas en sulfato cérico al 10%

en  $H_2SO_4$  o con una solución de 2,4 di nitro fenil hidrazina o con los dos reactivos uno después del otro revelando una franja en el centro de la placa.

#### Perezona (I)

Fue obtenida de los extractos hexánicos de las raíces de *perezia Cuernavacana*<sup>8</sup> colectadas en las cercanías de Cuernavaca Mor. del extracto hexánico de raíz seca y molida (4,5 Kg.), se obtuvieron 80g. de la perezona (I).

#### Pirazolina de la 0-metil perezona (II)

Una cantidad de 5 g. de perezona se disolvieron en eter anhidro en un matraz de 200 ml, se enfrió a  $5^\circ$  y se le agregó una solución de diazometano en eter, el cual fue obtenido de 24 g. de diazald,<sup>22</sup> procurando que en la mezcla de reacción hubiese un exceso de éste. La reacción se dejó reposar durante dos horas a temperatura ambiente después de éste tiempo se evaporó el éter con una corriente de nitrógeno seco, para dar 6.1 g. de un aceite café que se identificó como la pirazolina de la 0-metil perezona (II).

#### Irradiación de la perezona (I)

La perezona (I) 3 g. disueltos en benceno se fotolizaron aproximadamente durante 30 h. después de este tiempo se evaporó el disolvente, obteniendo un aceite café, donde cristalizó un producto que posteriormente se cristalizó de acetona-hexano, el sólido cristalino fue identificado posteriormente, como una mezcla de 130 mg. de  $\alpha$  y  $\beta$  pipitzoles, que ya no se siguió trabajando.

Tratamiento térmico de la pirazolina de la o metil perezona (II).

A lg. de 0- metil perezona (II) se les trató a 100° en un aparato apropiado<sup>23</sup> para destilación a presión ordinaria, de tal manera que se efectúa el tratamiento térmico y se destila en la misma operación; el producto obtenido fue un aceite amarillo caracterizado como la di O,C metil perezona (III)

FOTOLISIS DE LA PIRAZOLINA DE LA O-METIL PEREZONA

Una solución becénica (200 ml.) de 5 g. de la pirazolina de la O metil perezona se fotolizaron durante 24 h. a 8° en atmósfera de nitrógeno seco. Esta misma reacción se llevó a cabo 16 veces más.

El residuo obtenido, el evaporar el benceno de de las reacciones, se cromatografió en una columna de 10 cm. de diámetro con 1.5 kg. de silicagel. Esta se eluyó con benceno, y con mezclas de benceno acetato de etilo. Cuando la relación de ésta mezcla 95:5 se obtuvieron 7 g. del producto (VIII), los cuales después de recristalizarse de éter-etílico-pentano presenta un punto de fusión de 80-82°; análisis elemental encontrado para: C, 73.5; H, 8.7; O, 17.3% calculado para  $C_{17}H_{24}O_3$ ; C, 73.9; H, 8.6; O, 17.2%;  $n_D^{20}$  1.476; IR.  $\nu_{\text{máx}}$ . 1690, 1120,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{máx}}$ . 220 nm ( $\epsilon$  .2200) RMN. 3.30 (S) 3H metoxilo, de 2.5 a 1.45 señales múltiples de metinos, metilenos y protones de ciclopropano; 1.30 (S) 3H metilo terciario; 1.05 (S) 6H gem dimetilo; 0.82 (d) (J = 7Hz.) 3H metilo secundario.

metilo secundario.

PRODUCTO (IX)

De las fracciones de la cromatografía eluidas con benceno-- acetato de etilo 80:20 se obtuvieron 3g. aproximadamente de un acei-- te del cual cristaliza el producto (IX) mezclado con (X), repeti-- das cristalización de éter etílico-pentano permiten obtener (IX) - puro: p.f. 80-82° Análisis encontrado C,73.8; H,8.7; O,17% calcula-- do para  $C_{17}H_{24}O_3$ ; C,73.9; H,8.5; O,17.4; m/e = 276; IR  $\nu$  máx. - 2550, 1645, 1150  $cm^{-1}$   $\lambda$  máx. 236 nm ( $\epsilon$  3200). RMN un sistema -- AB centrado en 4.5 ppm ( $J=6Hz$ ), una señal en 2.10 un proton hidro-- xilico intercambiables con  $D_2O$ , entre 2.62 y 1.70 señales de los-- protones de metinos metilenos; 1.92 (s) 6H metilos vinílicos; 1.29 (s) y 1.02 (s) 3H cada uno, metilos geminales; 1.13 (d) ( $J=7Hz$ ) me-- tilo secundario.

DETERMINACION DEL COMPUESTO (X)

Este producto no se puede aislar puro, solo en mezcla con -- (IX), pero puede ser cuanteadado y caracterizado por RMN, utilizando un reactivo de desplazamiento. Primero se determinó el espectro -- normal en  $CDCl_3$  y 40 mg de muestra y después se agregó 42 mg. de  $Eu(DPM)_3$  ( $6.02 \times 10^{-4}$ ) moles. Al comparar los espectros antes y -- después de la adición del reactivo de desplazamiento, se puede ha-- cer un análisis más claro de cada una de las señales presentes, -- como se puede observar en las figuras 2 y 3.

PRODUCTO HIDROGENADO (XI)

Este producto se obtuvo, tanto de la hidrogenación de la --

COMPUESTOS (VI) y (VII)

De las fracciones eluidas con benceno 90 acetato de etilo<sup>10</sup> - se obtuvieron los productos (VI) y (VII) como 1.7 g. de mezcla la cual después de repetidas cristalizaciones fraccionadas de éter -- etílico hexano, se logró obtener 0.880 g. de compuesto (VI) puro. - p.f. 100° Análisis elemental encontrado; C, 73.16; H, 8.6; O, 17.4%; calculado para C<sub>17</sub> H<sub>24</sub> O<sub>3</sub>; C, 73.8; H, 8.7; O, 17.3; m/e 276; IR  $\nu$  - máx. 1705, 1580, 990 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda$  máx; 210 nm ( $\epsilon$  .3100). Espectro de - RMN 5.05 (s) 1H y 4.96 (s) 1H metileno terminal; 4.05 (s) 1H base de metoxilo; de 2.25 a 1.42 señales de metinos metilenos y protones de ciclopropano; 1.69 (s) 3H metilo vinílico, 1.35 (s) 3H metilo terciario; 0.99 (d) (J=7Hz) 3H metilo secundario.

COMPUESTO (VII)

Como éste producto no se pudo separar de su mezcla con (VI) se hidrogenaron a presión atmosférica, 100 mg. de ésta, en acetato de etilo se filtró sobre celita y el disolvente se evaporó al rotovapor posteriormente el residuo se cromatografió en placas de sílice obteniéndose 60 mg. del producto (XI) y aproximadamente 40mg. del compuesto (VIII), con el doble enlace tetrasustituido inalterado.

El compuesto (VII) mostró las siguientes características: - Análisis encontrado C, 73.7; H, 8.06; O, 17.2%; calculado para C<sub>17</sub> H<sub>24</sub> O<sub>3</sub>; C, 73.4; H, 9.3; O, 17.3; m/e = 276; IR.  $\nu$  máx., 2830. - 1705, 1695, 990 cm<sup>-1</sup> RMN. 4.15 (s) 1H base de OCH<sub>3</sub>; 3.35 (s) 3H, -- OCH<sub>3</sub>; 1.75 (s) y 1.59 (s) 6H metilos vinílicos; 1.10 (d) (J = 7Hz)

mezcla de (VI) y (VII) (ver arriba), como de la hidrogenación del producto (VI) puro, De los datos espectroscópicos, se puede observar que están de acuerdo con la estructura propuesta.

Después de recristalizar de éter etílico-hexano, éste compuesto presenta las siguientes constantes: p.f. 91-92<sup>o</sup>; Análisis encontrado C, 73.4; H, 9.3; O, 17.3% calculado para C<sub>17</sub> H<sub>26</sub> O<sub>3</sub>; C, 73.3- H, 9.4; O, 17.2; m/e = 278; IR,  $\nu_{\text{máx.}}$  2830, 1705, 1685, 990 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{máx.}}$  205 nm ( $\epsilon$  2900). RMN, 3.39 (S) 1H base de metoxilo, 3.42 (S) 3H, O-CH<sub>3</sub>; entre 2.56 y 1.45 señales múltiples de los protones de metinos metilenos y del ciclopropano; 1.25 (d) (J=7Hz) 6H grupo isopropilo; 1.10 (S) 3H metilo secundario; 0.9 (d) (J= 7Hz) metilo secundario.

#### MONOALCOHOLES (XII) y (XIII)

Estos alcoholes, fueron obtenidos cuando 100 mg. del compuesto principal de fotólisis (VIII) se redujeron con 60 mg. de borohidruro de sodio en metanol a T.A. durante 2 h. Al cabo de este tiempo, se adicionó unas gotas de agua con HCl, y se extrajo la mezcla con acetato de etilo y después de evaporar el disolvente, el producto sólido se purificó y se separaron en cromatoplasmas preparativas de sílice, obteniendo 60 mg. de (XII) y 35 de (XIII). Las características del alcohol (XII) son las siguientes: p.f. 126-127<sup>o</sup>. Análisis encontrado: C. 73.2; H, 9.3; O, 17.1% calculado para C<sub>17</sub> H<sub>26</sub> O<sub>3</sub>; C, 73.5; H, 9.2; O, 17.3; m/e- (M<sup>+</sup>-18=260) IR.  $\nu_{\text{máx.}}$  3500, 3400 y 1670 cm<sup>-1</sup>; espectro de RMN; 4.41 (S) ancho para Ha; 3.82 (S) 3H, O-CH<sub>3</sub>; 2.63 Hb; 1.61 Hc; Hd en 1.50; y 1.39 2 (S)

3H cada uno para los metilos geminales; 1.21 (S) 3 H metilo (terciario); 1.0 (d) metilo secundario. Para el compuesto (XIII) se observa; p.f. 105-106°; análisis encontrado: C, 73.4; H, 9.40; O, 17.2%, calculado para C<sub>17</sub> H<sub>26</sub> O<sub>3</sub>; C, 73.1; H, 9.2; O, 17.4; m/e (M<sup>+</sup>-18=260); IR,  $\nu$  máx. 3550 y 3460, 2.870, 1695 cm.<sup>-1</sup>. RMN; 4.02 (S) ancho base OH los protones del ciclo propano Hd en 1.53; Hb. 2.42; y Hc. 1.55 ppm.

#### OXIDACION DE LOS MONOALCOHOLES (XII) y (XIII)

Los dos alcoholes tanto en mezcla, así como por separado de disolvieron en acetona y se les agregó reactivo de Jones, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 5°. El curso de la misma se controló por cromatografía en placa delgada, cuando ya no detectó más el producto original, se eliminó el exceso de reactivo adicionando metanol. El producto de reacción se extrajo con acetato de etilo. Se evaporó el disolvente y la substancia una vez purificada por sublimación a 0.5 mm Hg y 60° se identificó por espectros copia como el producto (VIII).

#### MONOACETATOS (XIIa y XIII a)

Ambos alcoholes por separado se disolvieron en anhídrido acético y piridina, calentándose al baño de vapor durante 24 hrs. al cabo de éste tiempo se evaporaron al vacío los excesos de los reactivos y los correspondientes acetatos se separaron por cromatografía y posteriormente se purificaron por destilación. Los dos productos también caracterizados por sus constantes espectroscópicas.

COMPUESTOS (XIV)

A 100 mg. del compuesto (VIII) se les disolvió en 15. ml. - de tetrahidrofurano, agregandole gota a gota un exceso de bromuro de metil magnesio, disuelto en éter durante 20 minutos, produciendo el diol (XIV) que no se pudo purificar porque se descompone. IR- 3550, 3460, 1150  $\text{cm}^{-1}$ ; m/e ( $M^+ = 18 = 290$ ), en 3.32 (S),  $\text{OCH}_3$  3H. entre - 2.5 y 1.4 señales de metinos y ciclopropanos; 1.45 y 1.30 2(S) 3H- cada uno metilos base del alcohol. (los espectros se determinaron del producto crudo).

PRODUCTO DESHIDRATADO (XV)

La mezcla de la reacción de Grignard Anterior, se hirvió en metanol con silica gel durante 30 minutos, observandose que todo el producto (XIV) que se puso a reaccionar se transformó; obteniendose 55 mg. del compuesto (XV). p.f. 71-72°. Análisis encontrado:- C, 78.4; H, 10.2; 0.16.8% calculado para  $\text{C}_{19} \text{H}_{30} \text{O}_2$ ; C, 78.1, H, 10.9; 0, 16.6; IR (KBr)  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  máx 210 nm ( $\epsilon$  2100); RMN 3.25 (S) 3H,  $\text{OCH}_3$ ; entre 2.72 y 1.25 señales múltiples de metilenos y ciclopropano; en 1.45 (S) 6H, metilos en el anillo tetrahidrofuránico;- 1.19 (S) 6H metilos geminales; 0.95 (d), ( $J = 7\text{Hz}$ ) metilo secundario.

DIOL XVI

A 100 mg. del producto (VIII) se les disolvieron en 15 ml. - de tetrahidrofurano y se trataron con dos equivalentes de  $\text{Li AlH}_4$  - (76mg) a temperatura ambiente; ésta reacción también fue controlada mediante cromatoplcas, hasta que ya no se detecto a la materia-



prima. Posteriormente se le agregó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acuoso a la mezcla de --  
 reacción y se extrajo ésta, con acetato de etilo y después de puri-  
 ficar en cromatoplasmas de sílice, se obtuvieron 45 mg. diol (XVI); -  
 el cual fue recristalizado de éter-hexano; presentando las siguien--  
 tes constantes: p.f. 115-117°; Análisis encontrado: C, 72.6; H, 9.9;  
 0,16.9%, calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ ; C, 72.6, H, 9.9. ; 0,16.9; m/e, --  
 280; IR)  $\nu$  máx. 3500, 1050  $\text{cm}^{-1}$ . RMN, 4.15 (d) ( $J = 7\text{Hz}$ ) para Hd; He-  
 (S) 3.45, 1H; 3.25 (S) 3H grupos  $\text{OCH}_3$ ; entre 2.5 y 1.50 señales de-  
 los protones de metilos metilenos; 1.82 y 1.52 2(S) 3H, cada uno -  
 asignado al grupo gen dimetilo; 1.39 (d) ( $J = 7\text{Hz}$ ) 3H metilos se--  
 cundarios. Los protones del anillo de tres se hallan en: 1.25, 0.90,  
 0.51 para Hd, Hb, Hc respectivamente.

#### PRODUCTO DE HIDROGENOLISIS (XVII)

A 150 mg. de VIII disuelto en ácido acético y con 100 mg. -  
 de  $\text{PtO}_2$  como catalizador y unas gotas de  $\text{HClO}_4$  se hidrógeno a 3 --  
 atmósferas, durante 24 h. con agitación magnética. Se filtró y ---  
 evaporó el disolvente a 0.5 mm Hg y temperatura ambiente, el resi-  
 duo se extrajo con acetato de etilo, lavándolo con una solución --  
 de bicarbonato de sodio, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se purificó por medio  
 de cromatoplasmas preparativas y posterior sublimación a 0.5 mm --  
 Hg y 65°. Obteniendo 58 mg. de (XVII). p.f. 75° análisis encon--  
 trado C, 75.2; H, 8.5; 0,15.9% calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ; C, 75.4, -  
 H, 8.6; 0,15.6; m/e, 290; IR  $\nu$  máx. 1740, 1710, 1050  $\text{cm}^{-1}$ . RMN - --  
 5.1 (d) ( $J = 7\text{Hz}$ ) para Ha base del acetato, entre 2.5 y 1.25 seña-  
 les de metinos y metilenos; 2.05; (S), 3H grupo acetato; 1.32 (S)-

6H metilos geminales; 0.85 (d) ( $J= 7\text{Hz}$ ) 3H, metilo secundario. - -  
0.75 (S) 3H metilo terciario. Los protones del ciclopropano se ha-  
llan en; 0.24 Hd;Hc en 0.40 y Hb en 1.25 ppm.

C O N C L U S I O N E S

De la fotoreacción se obtuvieron cinco nuevos productos -- principalmente, no descritos en la literatura, varios de ellos con novedosos sistemas de anillación.

Así mismo se propone una trayectoria mecanística de la foto reacción, por otra parte las estructuras de estos fueron plenamente establecidas por técnicas espectroscópicas y algunos casos, --- por la preparación de derivados y reacciones químicas.

La estereoquímica de dos de los derivados se establece --- también, la cual puede en ciertos aspectos, extrapolarse a los - - otros productos con las consideraciones adecuadas.

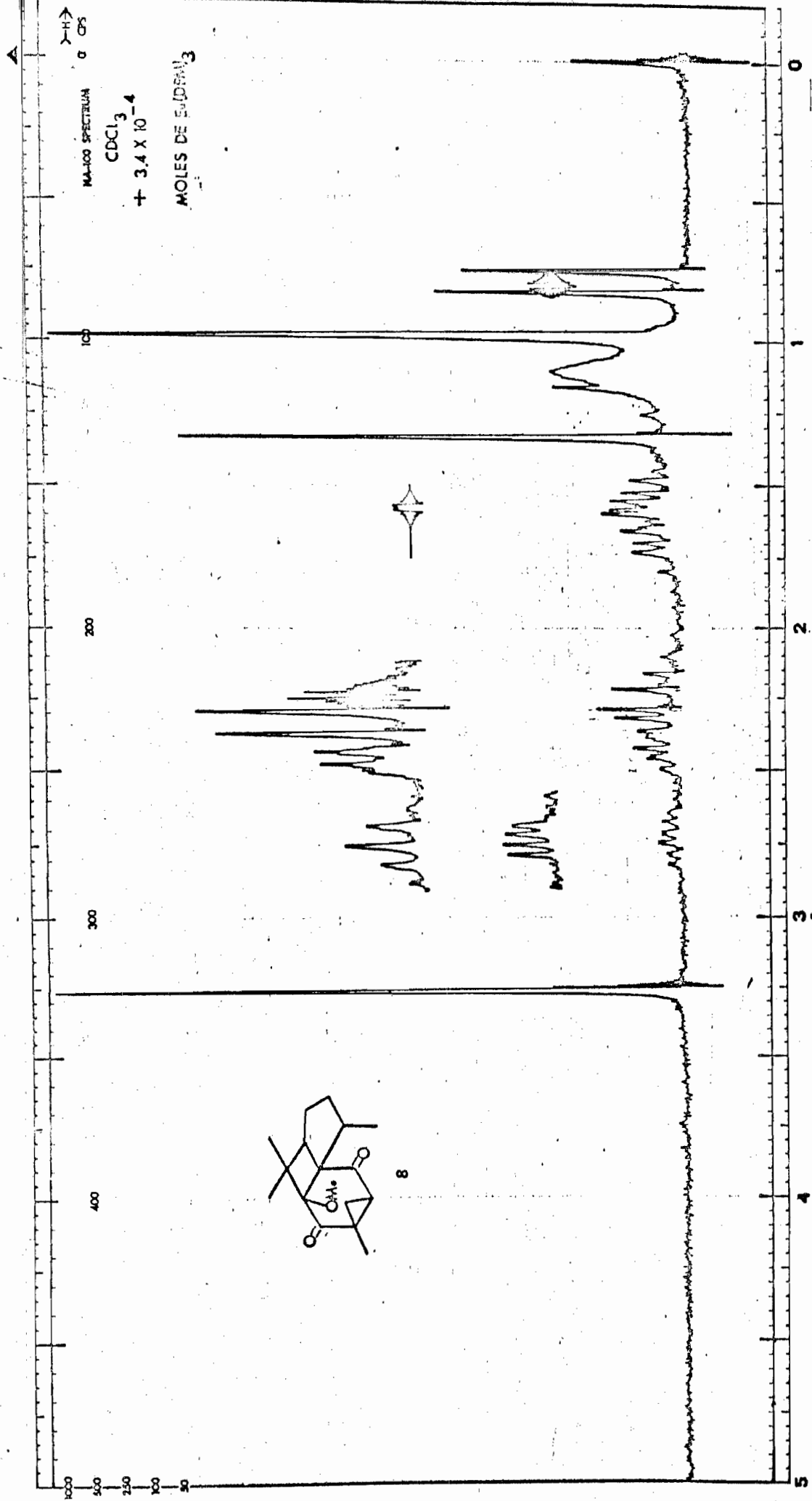


Fig. 1

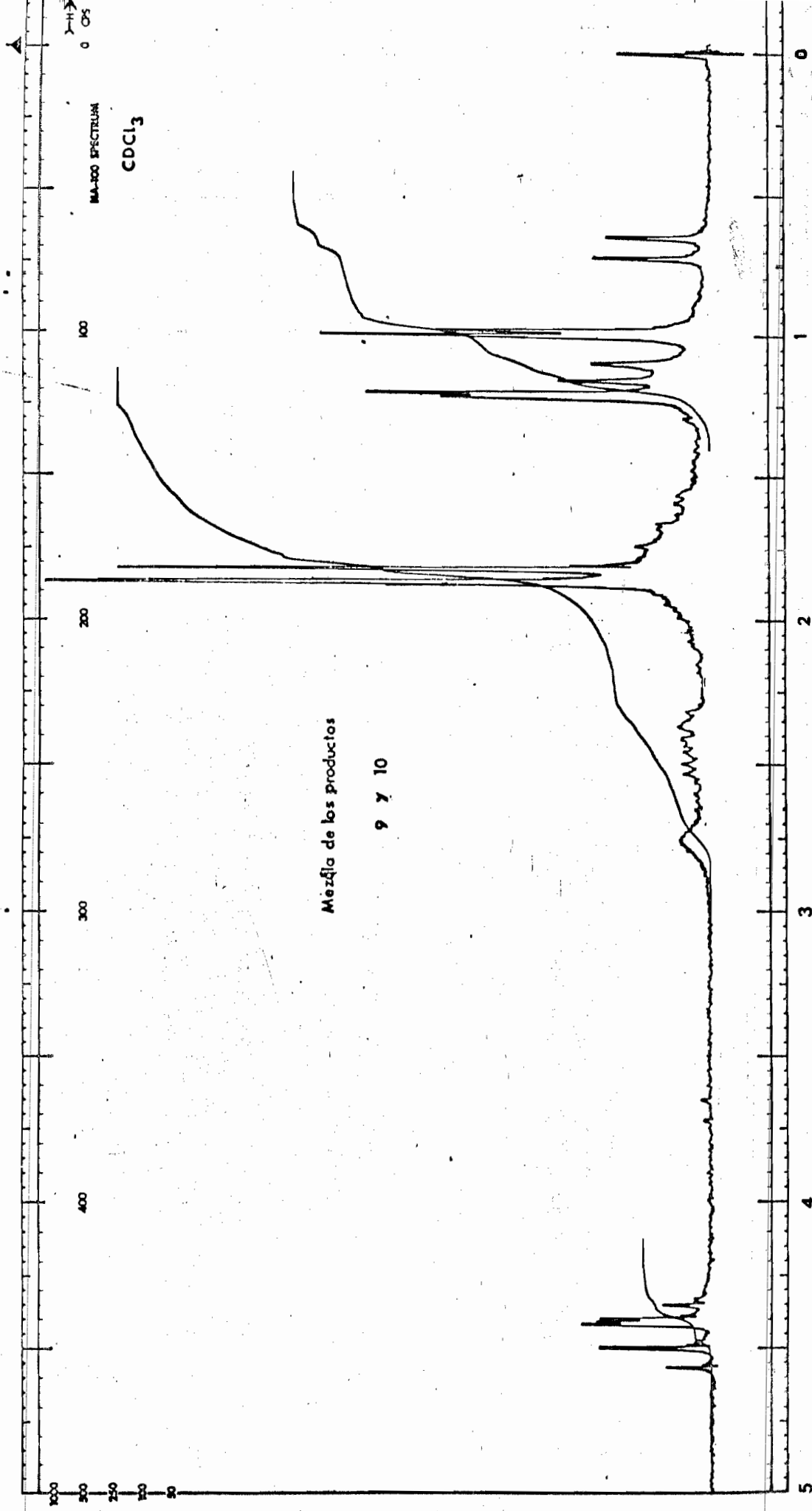


Fig. 2

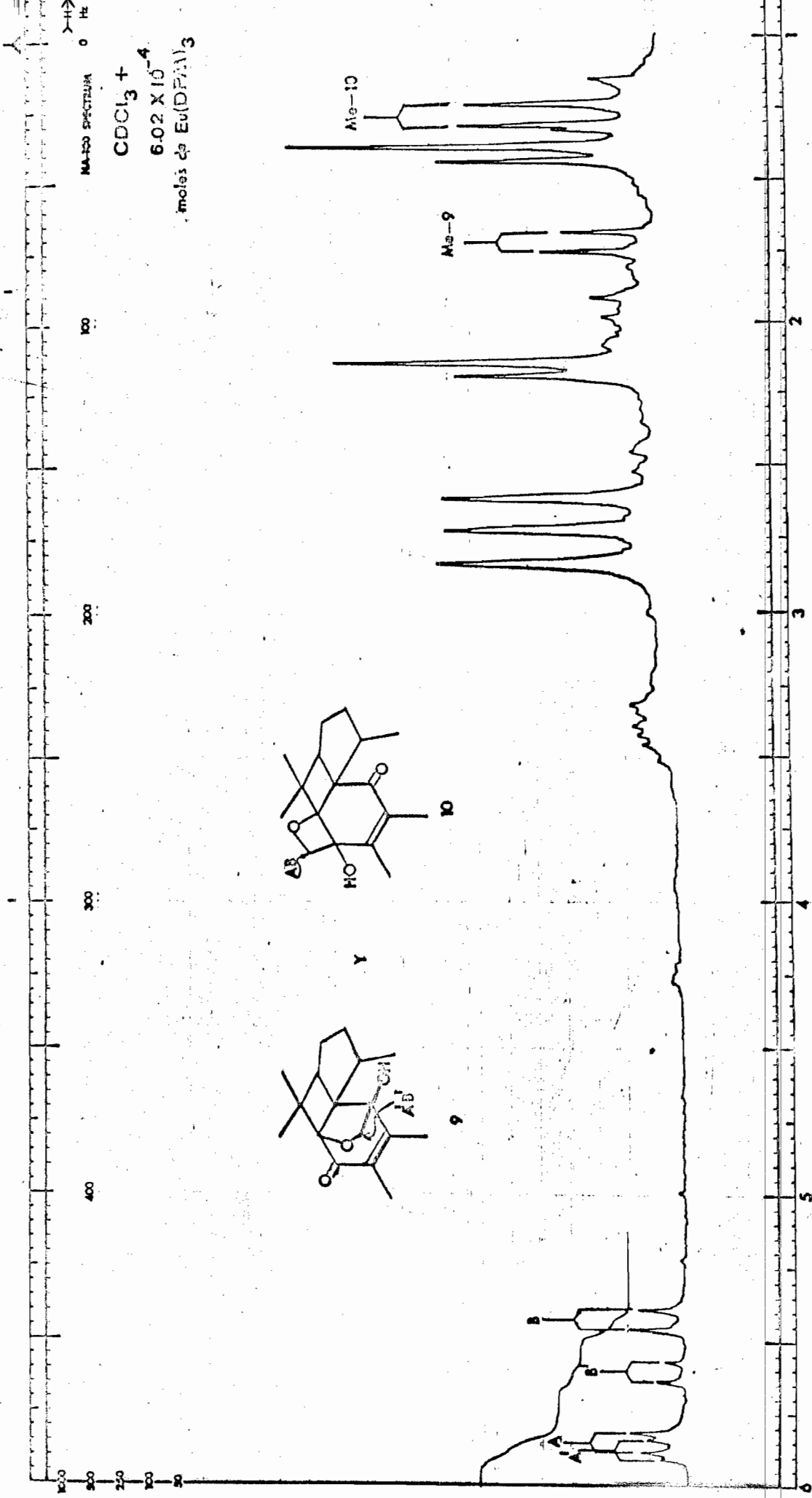
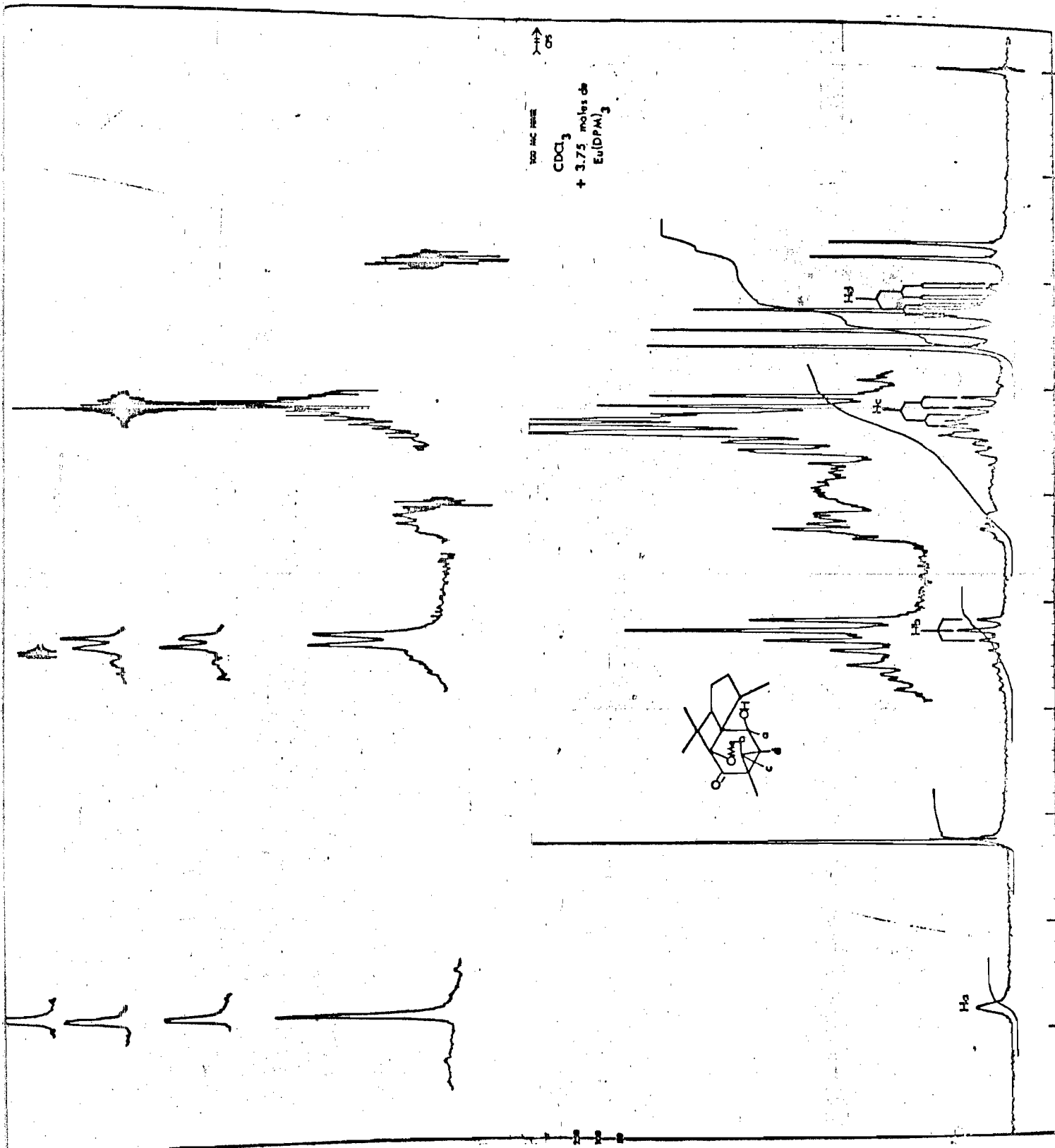


Fig. 3



Fig. 5





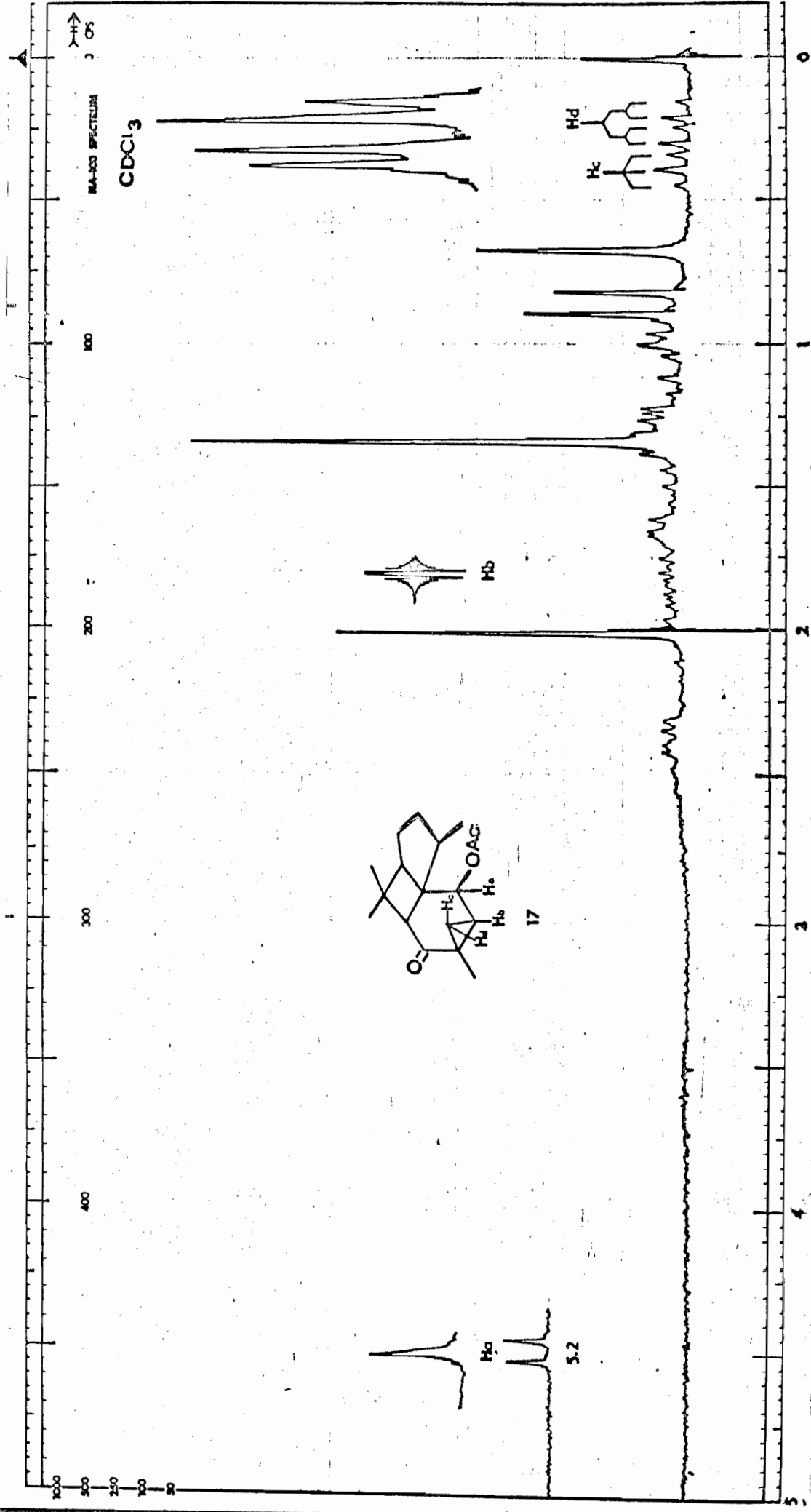


Fig. 6

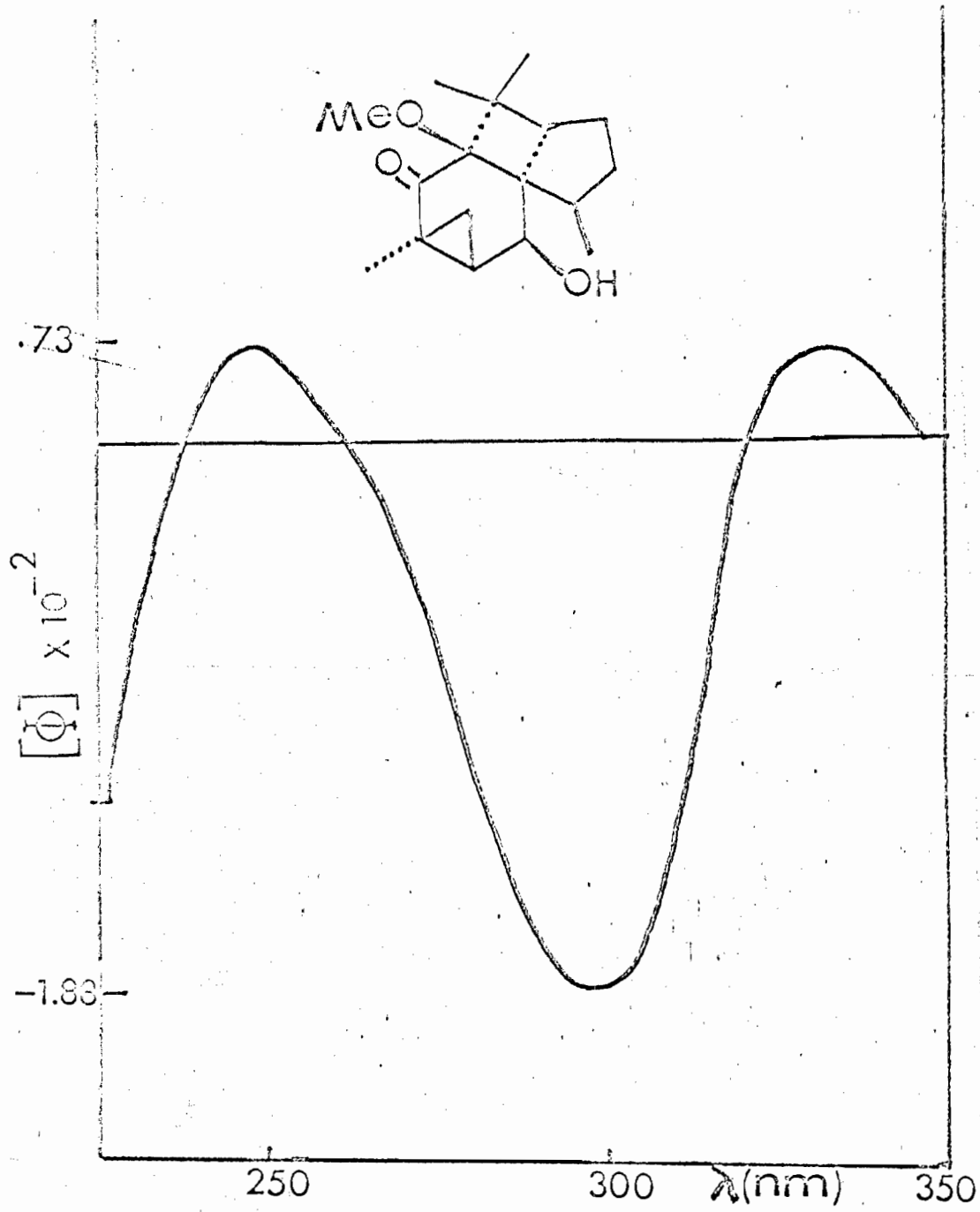


Fig. 7

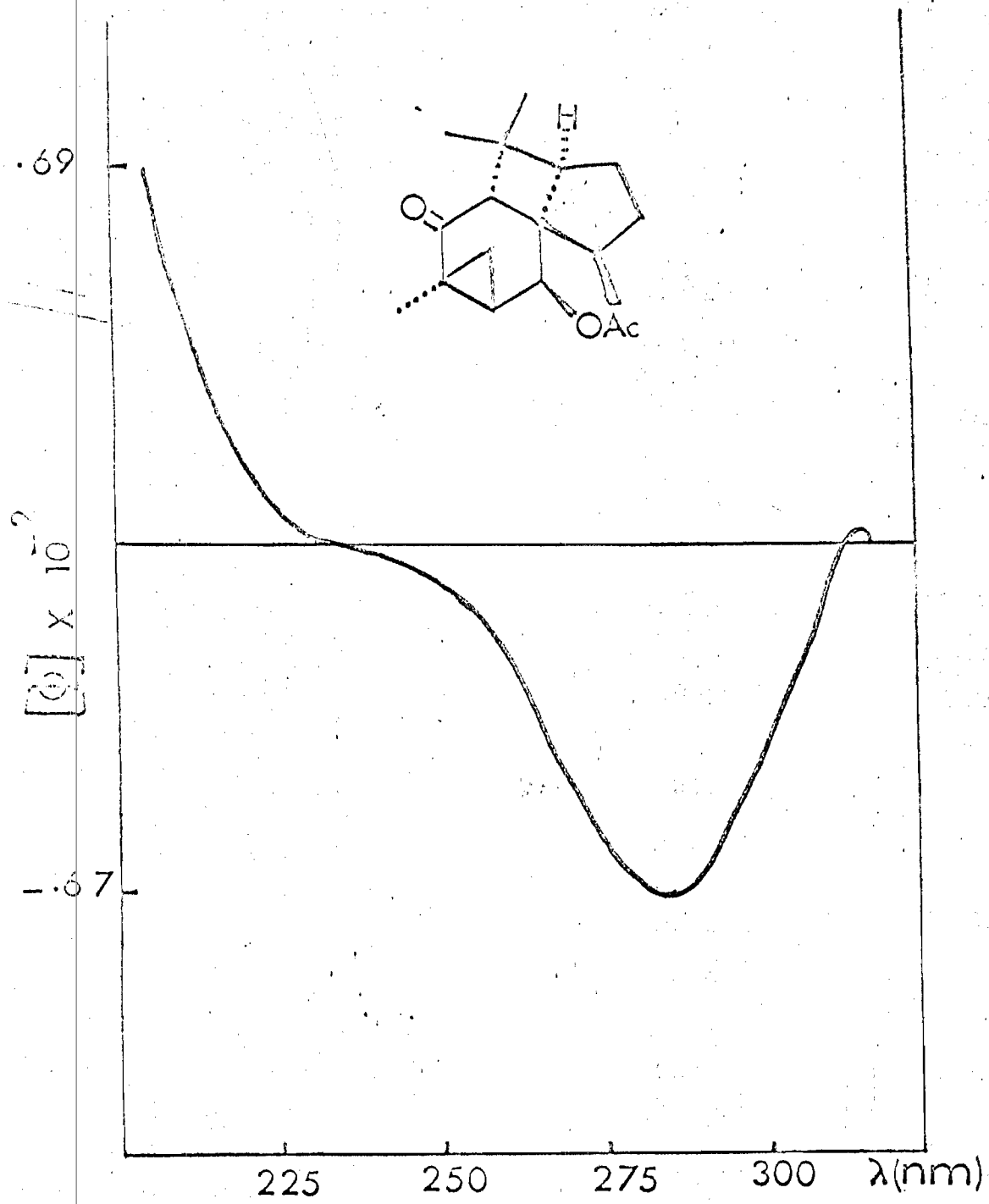


Fig. 8

B I B L I O G R A F I A

- 1.- R. Srinivasan. Organic Photochemical Syntheses Wiley Interscience; 1971.
- 2.- Albert Noyes, G. Hammond, Advances in Photochemistry., 1, 109. 1963.
- 3.- G. N. Lewis, D. Limpkin, J. Am. Chem. Soc. 73, 5529 (1942)
- 4.- R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 3, 564, (1935).
- 5.- Teijiro Tonesawa, Isao Morishima and Yoh Ohomori. J. Amer. Chem. Soc., 92, 1267 (1970).
- 6.- Jeremy K.M. Sanders and Dubley H. Williams. Chemical Comm., -- 422, (1970).
- 7.- B.L. Shapiro, H.R. Hubieck, J. Amer. Chem. Soc., 93. 3281. -- (1971)
- 8.- F. Walls, M. Salmón, J. Padilla, P. Joseph Nathan. Bol. Inst. Quim. 1965, XVII, 3.
- 9.- K. Von Auwers and F. Konig, Ann. 496, 27,252 1932.
- 10.- W.M. Jones. J. Amer. Chem. Soc., 80, 6687, 1958
- 11.- R. Hoffman y R.B. Woodward, Accounts Chem. Res., 1, 17, 1968.
- 12.- N.C. Yang A. Morduchowits and D.D.H. Yang J. Amer. Chem. Soc. - 85, 1017, 1963
- 13.- N.S. Bhaca and D.H. Williams "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry" p. 28 Holden-Day Inc. 1964
- 14.- K. Nakanishi, "Infra red Absorption Spectroscopy, p. 42 Holden-Day Co. Ltd. 1962.
- 15.- J. Romo, A. Romo de Vivar and Joseph Nathan Tetrahedron letters, 1966, 1029.
- 16.- F.G. Eggart and H. Wetirli. Helv. Chim. Acta., 1967, 50 2362.
- 17.- James T. Przybyteck, S.P. Singh, Jaques Kagan, Chem. Comm., -- 1969, 1224.
- 18.- M. Karplus. J. Amer. Chem. Soc., 85, 2870. 1963

- 19.- C. Djerassi, W. Klyne, T. Norin, G. Ohloff and E. Klein - ---  
Tetrahedron, 1965, 21, 163.
- 20.- M. Legrand, R. Viendnetand J. Coumarin. Compt. Rend. Acad. --  
Sci. 1961, 253, 2378.
- 21.- P. Crabbé "Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism  
in Organic Chemistry" p. ii-13 Holden Day-1905.
- 22.- T.J. de Boer and H.J. Backer. Org. Syntheses Coll. Vol. IV. -  
167.
- 23.- F. Walls, Microchemical Journal, 16 684 (1971).