

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y ESTUDIO ESTEREOQUIMICO DE  
COMPUESTOS CICLICOS

INFORME DE TRABAJO

MAESTRIA EN QUIMICA

QUIM. RUBEN T. SANCHEZ OBREGON

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 DE LA UNAM , BAJO LA DIRECCION  
DEL DR. FERNANDO WALLS .

I.- DEMOSTRACION EXPERIMENTAL DE LA FLEXIBILIDAD  
RELATIVA DE LAS FORMAS DE BOTE Y DE SILLA EN EL  
ANILLO DEL CICLOHEXANO.<sup>1</sup>

PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

BIBLIOGRAFIA

II.- ESTEREOQUIMICA DE LOS EPOXIDOS DE LOS ADUC-  
TOS DEL CICLOPENTADIENO CON LA LACTONA DEL  
ACIDO  $\alpha$ -METIL- $\beta$ -ACETILACRILICO.<sup>1</sup>

PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

BIBLIOGRAFIA

I.- DEMOSTRACION EXPERIMENTAL DE LA FLEXIBILIDAD  
RELATIVA DE LAS FORMAS DE BOTE Y DE SILLA EN EL  
ANILLO DEL CICLOHEXANO.<sup>1</sup>

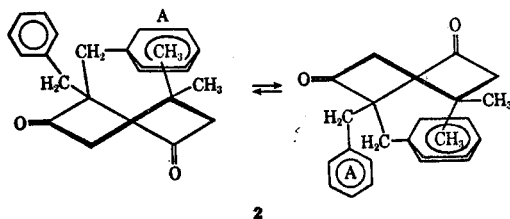
PARTE TEORICA

Se ha reconocido que las interacciones eclipsadas en las ciclohexanonas se disminuyen cuando éstas se encuentran en forma de bote. Es por esto que se han identificado algunos casos de ciclohexanonas monocíclicas alquil-sustituidas en las cuales su conformación es casi exclusivamente de bote-torcido.<sup>2</sup> A esta última conformación se le llama frecuentemente forma flexible, por referencia a la movilidad mecánica de los modelos moleculares, los cuales pueden distorsionarse e interconvertirse en un número considerable de conformaciones. Por otra parte, el ciclohexano en forma de silla se designa como la forma rígida, debido a la resistencia mecánica que experimentan los modelos en las transformaciones conformacionales.<sup>3,4</sup> Sin embargo, las diferencias reales entre la movilidad de las formas de bote y de silla aún no han sido demostradas experimentalmente,<sup>5</sup> o sea por cualquier medida directa de los parámetros moleculares, sino más bien por la medida de los parámetros de la energía de los modelos. Siempre ha sido de interés el ver si las propiedades mecánicas de los modelos reflejan en alguna u otra forma los factores inherentes en la estructura molecular a la cual se presume tener analogía.

Aquí se presenta una evidencia directa de la mayor movilidad

de la forma de bote comparada con la forma de silla a partir de los estudios espectroscópicos de rmp del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano 1 y sus derivados. En vista de las observaciones<sup>2</sup> y generalizaciones anteriores,<sup>3</sup> se puede anticipar que la 3,5-dicetona 2 manifestaría todas las características de la forma de bote. Así, su espectro de rmp muestra sólo tres singuletes afilados, sin considerar el multiplete del grupo fenilo centrado aproximadamente en 430.2 Hz. Estos singuletes se encuentran relacionados estructuralmente en la Tabla I. Precisamente se observa el mismo espectro a temperaturas inferiores a  $-80^{\circ}$ . Esto sugiere que aun a temperaturas bajas no se puede excluir ninguno de los modos importantes de flexibilidad, ni se puede pensar que exista interferencia en la interconvertibilidad de las conformaciones de bote.

En base a esta conclusión se desprende que el desplazamiento a campo alto para el singulete del metilo 19.5 Hz, se identifique con las conformaciones de 2, en donde los respectivos grupos metilos caen dentro de los conos de protección de los anillos del benceno transanulares en rápido equilibrio. Sólo un movimiento extremadamente flexible recorre los grupos unidos a las posiciones de bauprés (1,4) atrás y adelante y en esta forma pueden acomodarse estas características de rmp a la conformación de bote-torcido 2. Además, esta movilidad de interconversiones bote-bote persisten a temperaturas más bajas de las requeridas para observar lentamente (separación medio pico  $-66.7^{\circ}$ )<sup>4</sup>



la velocidad de interconversión silla-silla.

Por otro lado, la molécula 1 en la forma de bote está caracterizada por una serie de interacciones eclipsadas entre los sustituyentes del anillo del ciclohexano y por tanto sería preferible suponer la conformación de silla.

La rmp de 1, revela claramente que se trata de una silla excesivamente rígida, aun a temperatura ambiente (ver Tabla I). Se observan dos singuletes agudos ampliamente separados correspondientes a los grupos metilo en ambientes muy diferentes, los cuales aparentemente son bastante resistentes a interconversiones. Además, ninguno de estos singuletes de los metilos se ve protegido si se mantienen las conformaciones de silla, en las cuales los conos de protección de los anillos del benceno transanulares están tan apartados que no provocan ninguna influencia a las resonancias de los metilos. Además, hay que notar también dos absorciones distintas para los protones del metileno bencílico, las cuales están indicando una carencia de movilidad en las

interconversiones conformacionales y completamente diferentes a las que fueron demostradas para la forma de bote torcido de 2. Finalmente, notamos en el espectro de 1, la banda ancha de los multipletes complejos en un intervalo de 92 a 44 Hz. Estos comprenden las absorciones de los ocho protones de los metilenos del anillo. La complejidad de este patrón, así como las posiciones protegidas de estas ab-

## T A B L A I

Datos RMP<sup>a</sup>

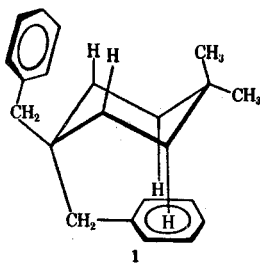
Estructura	Posic. de señal Hz.	Int.	Multipl.	Asignación
<u>1</u>	430	10	Banda angosta	Fenilo
	157	2	Singulete <sup>b</sup>	Metilenos
	151	2	"	Bencílicos
	92-44	8	Multiplete complejo	Metilenos del anillo
	62.5	3	Singulete <sup>c</sup>	Metilo
	57	3	"	"
<u>2</u>	430.2	10	Banda angosta compleja	Fenilo
	190.5	4	Singulete	Metilenos bencílicos
	118	4	"	Metilenos del anillo
	19.5	6	"	Metilos.

<sup>a</sup> Disolvente CDCl<sub>3</sub>, TMS como referencia. <sup>b</sup> Estos singuletes se refieren a señales complejas cuya multiplicidad no está definida. <sup>c</sup> Línea aguda sin multiplicidad.

sorciones (esto es el pico del metileno del anillo de 2 en 118 Hz) conduce a dos inferencias importantes. Estos protones se encuentran rígi-

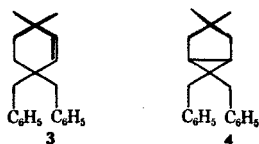


damente fijos en las posiciones axial o ecuatorial, muy diferentes que en el caso del ciclohexano sin sustituyentes,<sup>4</sup> el cual sufre rápidas interconversiones silla-silla, interconversiones que en promedio caen dentro de una línea afilada a 85.2 Hz. Además sus señales a campo alto, comparadas con la del singulete del ciclohexano, indican que existe la influencia del cono de protección de los anillos del benceno transanales y que parece ser la forma más atractiva de representar la conformación de silla inmóvil como 1.



La pureza de 1 se comprobó rigurosamente por cromatografía de gas-líquido. Su estructura se confirmó por rmp (Tabla 1), la rmc (ocho líneas excluyendo a los anillos aromáticos, agrupadas en la región de los carbonos saturados;<sup>6</sup>  $\delta^{13}\text{C}$  desde  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 96.31, 94.16, 86.93, 86.07, 83.86, 83.37, 80.08, 79.30 ppm), espectro de masa ( $\text{M}^+$  292, picos principales m/e 201, 105, 97 y pico base 91). La sín tesis de 1 se hizo por hidrogenación de 3, la cual a su vez se for

mó de 2 mediante dos pasos: reducción y deshidratación, sin rearreglo, como se corroboró por rmp y rmc. Además, el espectro de rmc verifica completamente la rigidez del anillo ya que establece completamente el doblete del metilo y metileno bencílico en la resonancia del carbón.<sup>6</sup> Después se hicieron pruebas de la estructura y de la rigidez de 1 por comparación de sus propiedades espectroscópicas con las de un compuesto análogo 4 cuya rigidez es impuesta por la fusión de un anillo de tres miembros en su estructura bicíclica. Ninguno de los compuestos 1 ó 4 mostró coalescencia de los protones en posiciones axial o ecuatorial en rmp a temperaturas  $>150^{\circ}$ . Para nuestro conocimiento no hay ciclohexanos conocidos que muestren una barrera a las interconversiones silla-silla que se aproxime a esta magnitud ( $>20$  kcal).



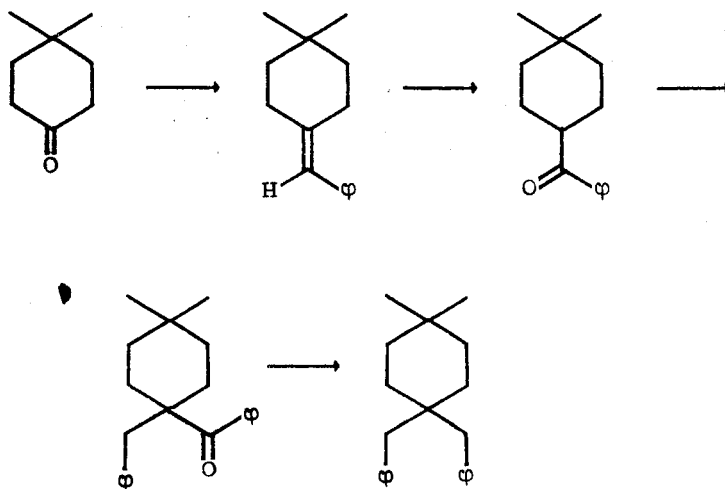
Una posibilidad es que la rotación severamente impedida del grupo bencilo axial en 1 debe ser acoplado con el "flipping" del anillo. Esto puede percibirse considerando el concepto general para conformero de Ugi, et al.,<sup>7</sup> el cual se anticipa a tales circunstancias. Este tratamiento expresa procesos de intercambio posicional en moléculas con esqueletos flexibles, en términos de subclases de elemen-

tos conjugados de un grupo  $S_n$ , en donde  $n$  aquí se refiere al número de posiciones del esqueleto de un confórmero. Las varias subclases asociadas con el mecanismo, tiene que asignarse a diferentes tipos de situaciones de barrera. En el caso de 1, el "flipping" del anillo implicado en interconversiones silla-silla corresponde a diferentes subclases en donde además del "flipping" del anillo de seis miembros, se combina la rotación del grupo bencilo y metilo. Si se suprime la rotación del grupo bencilo por una barrera alta, se suprime también automáticamente el último tipo de mecanismo.

Este trabajo fue aceptado para su publicación en el Journal of the American Chemical Society.<sup>1</sup> Los estudios en rmp y rmc de la muestra que nosotros preparamos siguiendo el método descrito,<sup>8</sup> con algunas modificaciones que se describen en la PARTE EXPERIMENTAL, se sometieron a una reinvestigación, por comparación con el 1,1-dibencilciclohexano<sup>9</sup> y se concluyó que la barrera de interconversión silla-silla de ese compuesto estaba dentro de los límites de las barreras energéticas que exhiben los derivados normales del ciclohexano<sup>10</sup> y que la introducción de los metilos en la posición 4 del anillo no debería afectar radicalmente la velocidad de inversión del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano.<sup>9</sup> Por lo tanto, el compuesto que nosotros reportamos como anillo de seis miembros resultó ser de cinco miembros, debido a que en las condiciones de la reacción de Wolff-Kishner de la hidroxiketona, la molécula sufrió una contracción en el anillo y no había

sido posible distinguir entre estas dos estructuras en rmp a 60 MHz.<sup>8</sup>

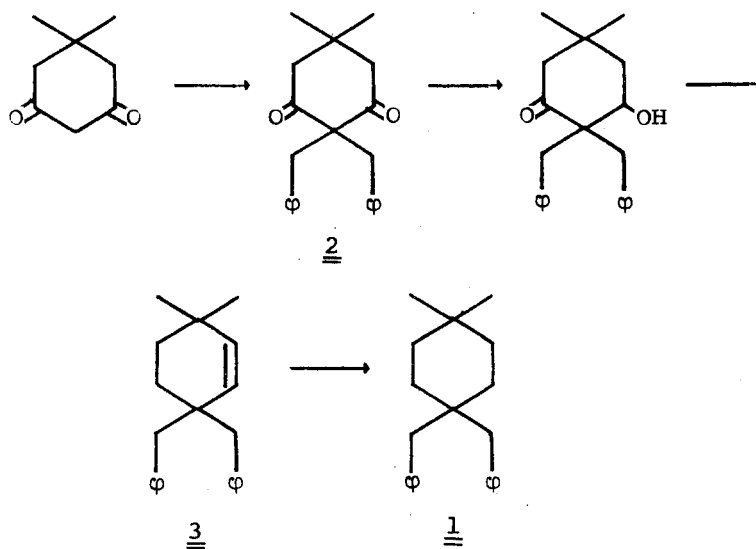
Simultáneamente apareció la síntesis del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano<sup>11</sup> por un camino distinto al que nosotros intentamos, como se observa en el Esquema 1. Y se concluyó que la barrera de inversión del anillo, preparado por este camino es de sólo 12 Kcal/mol, aproximadamente.



Esquema 1

## PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de nuestro producto se hizo de acuerdo con el Esquema 2.



2,2-Dibencil-5,5-dimetilciclohexa-1,3-diona 2.<sup>12</sup> 42 g de dimedona, 88.5 g de cloruro de bencilo, 90 g de  $\text{KHCO}_3$  y 300 ml de agua se calentaron a ebullición durante 31 horas. Al enfriar la mezcla, cristalizó y se pudieron aislar por filtración 15.6 g de cristales blancos que se recrystalizaron de hexano. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo y después del tratamiento ordinario de lavar, secar y evaporar el extracto, se cromatografió en 1000 g de alúmina Alcoa F-20 de 80-200 mallas, usando como eluyente benceno. Se aislaron 21 g más de cristales que correspondieron a la 2,2-dibencil-

5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona 2. Rendimiento 36.6 g, p.f. 134-135°; IR, 1690, 1726  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn, (ver Tabla I); EM,  $M^+$  320. Análisis para  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$ .

2,2-Dibencil-3-hidroxi-5,5-dimetilciclohexan-1-ona.- 16 g de la 4,4-dibencildimedona 2 y 700 ml de etanol absoluto se calentaron a 60°. La mezcla se mantuvo en agitación y una vez que se hubo disuelto el producto, se agregaron poco a poco 5.70 g de  $\text{NaBH}_4$  en polvo. El calentamiento y agitación duraron 17 horas, al cabo de las cuales se agregó agua y ácido clorhídrico hasta neutralización. El exceso de etanol se eliminó a presión reducida y el residuo se extrajo con acetato de etilo. Después del tratamiento ordinario del extracto, se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un producto chicloso que cristalizó y se pudieron aislar mediante sublimación a 115° y 0.05 mm unos cristales blancos que correspondieron a la 2,2-dibencil-3-hidroxi-5,5-dimetilciclohexan-1-ona. El resto del producto se utilizó para la siguiente reacción. P.f. 98-99°; IR, 3425, 1670  $\text{cm}^{-1}$ ; rmn,  $\delta^{\text{TMS}}_{\text{CDCl}_3}$  0.52 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, desaparece con  $\text{D}_2\text{O}$ , O-H), 3.13 (s,  $\text{CH}_2-\varphi$ ), 3.24 y 2.57 (m,  $\text{CH}_2-\varphi$ ) 3.9 (d,d,  $J = 12$  y 5 Hz C-H del OH), 1.59, 1.91, 2.12 y 2.54 ppm (m,  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2-$  del  $-\text{CO}-$ ).

s, singulete; m, multiplete; d,d, doblete de dobletes.

1,1-Dimetil-4,4-dibencilciclohex-2-eno 3.- El producto crudo de la reacción anterior, 90 ml de alcohol octílico normal y 100 ml

de hidrazina al 95% se sometieron a ebullición por 16 días y durante este período se fueron adicionando porciones de 25 ml de solución de hidrazina al 95% con una frecuencia aproximada de cada tres días, hasta completar 100 ml más de la misma solución. El progreso de la reacción se controló por cromatoplasmas de sílice. Terminado este tiempo se eliminó el alcohol octílico al alto vacío, así como el exceso de hidrazina; el producto de esta reacción se trató de aislar, pero en todas las condiciones que tratamos se descomponía, como se pudo observar por cromatoplasma. El residuo se vació a una bala de acero inoxidable, equipada con un tubo abierto del mismo material a manera de refrigerante y se calentó a 75° junto con 150 ml de etilenglicol, 80 ml de diglicima y 45 g de KOH durante 15 días, al cabo de los cuales se agregó agua y se extrajo con acetato de etilo. Después del tratamiento ya conocido del extracto, se cromatografió en 800 g de alúmina Alcoa F-20 de 80-200 mallas. De las fracciones eluidas con hexano se obtuvo un producto que se purificó en cromatoplasmas preparativas de gel de sílice G Merck de 10-40 micras desarrollándolas con hexano. Las cromatoplasmas se revelaron con una lámpara de luz ultravioleta (Minerallight Short Wave UVS-12) y las zonas correspondientes a las manchas que aparecieron se eluyeron con acetona. Se obtuvieron 280 mg de un líquido incoloro que por comparación de sus propiedades físicas y espectroscópicas con las del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohex-2-eno reportado en la literatura,<sup>8</sup> correspondió con el mismo.

1,1-Dimetil-4,4-dibencilciclohexano 1.- 230 mg del producto 3 con 50 mg de Pd/C al 5% en 50 ml de metanol y con agitación, se sometieron a hidrogenación a presión y temperatura ambiente (585 mm y 25°) durante 24 horas. La solución se filtró a través de celita para eliminar el catalizador y luego se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se aplicó a cinco cromatoplasmas preparativas de gel de sílice G-Merck de 10-40 micras las cuales se desarrollaron con hexano. Las cromatoplasmas se revelaron con luz ultravioleta y las zonas correspondientes a las manchas que aparecieron se eluyeron con cloroformo. Se obtuvieron 168 mg de un líquido incoloro que se destiló a 125° y 0.05 mm. rmp (ver Tabla I), rmc, ya se mencionó, así como los picos principales de su espectro de masas.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Kwart, M. C. Rock, R. Sánchez-Obregón y F. Walls. J.Amer. Chem.Soc., 94, 1759 (1972).
- 2.- Ver por ejemplo, N. L. Allinger y H. M. Blatter. J.Amer.Chem.Soc., 83, 994 (1961) y C. Djerassi, E. J. Warawa, J. M. Berdahl y E. J. Eisenbraun. Ibid., 83, 3334 (1961).
- 3.- Para una discusión de estos términos ver E. L. Eliel "Stereochemistry of Carbon Compounds" Mc. Graw-Hill, New York, N. Y., 1962, pág. 204 et seq., y P. Hazebroek y L. J. Oosterhoff, Discuss. Faraday Soc., 10, 87 (1951).
- 4.- F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm y A. J. Berlin. J.Amer.Chem.Soc., 84, 386 (1962).
- 5.- Posibles demostraciones indirectas de la flexibilidad de la conformación de bote torcido pueden deducirse de varios datos reportados por : (a) N. L. Allinger y L. A. Freiberg. J.Amer.Chem.Soc., 82, 2393 (1960); (b) E. W. Garbisch y D. B. Patterson, Ibid., 85, 3228 (1963) y (c) H. Booth y G. C. Gidley. Tetrahedron Letters, 1449 (1964).
- 6.- D. K. Dalling y D. M. Grant. J.Amer.Chem.Soc., 89, 6612 (1967).
- 7.- Comunicación privada con el Profesor J. Ugi; ver P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusachek, D. Marquartding, S. Pfohl, F. Ramírez, E. A. Tsolis e I. Ugi. Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 10, 687 (1971).
- 8.- M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart. Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl.Au-

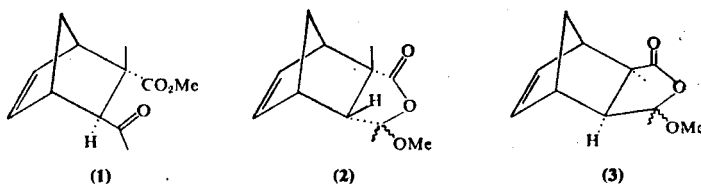
tón.Méx., 21, 97 (1969).

- 9.- R. H. Levin, J. D. Roberts, H. Kwart y F. Walls. J.Amer.Chem.Soc., 94, 6856 (1972).
- 10.- C. F. D. Doddrell, C. Charrier, B. L. Hawkins, W. O. Crain, Jr., L. Harris y J. D. Roberts. Proc.Nat.Acad.Sci.U.S., 67, 1588 (1970) y D. K. Dalling, D. M. Grant y L. F. Johnson. J.Amer.Chem.Soc., 93, 3678 (1971).
- 11.- W. B. Farnham. J.Amer.Chem.Soc., 94, 6857 (1972).
- 12.- E. Cortés y F. Walls. Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl.Autón.Méx., 17, 165 (1965).

## II.- ESTEREOQUIMICA DE LOS EPOXIDOS DE LOS ADUCTOS DEL CICLOPENTADIENO CON LA LACTONA DEL ACIDO $\alpha$ -METIL- $\beta$ -ACETILACRILICO.<sup>1</sup>

### PARTE TEORICA

En un trabajo anterior se describió la preparación, la estructura y estereoquímica de los aductos obtenidos con ciclopentadieno y la lactona del ácido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -acetilacrílico.<sup>2</sup> En el presente trabajo se presenta la preparación y configuración de los epóxidos obtenidos, utilizando el ácido p-nitroperbenzoico con el éster metílico del ácido 3-exo-acetil-2-exo-metil-5-norbornen-2-endo carboxílico 1, la endo-3-metoxi-3,7a-dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona 2 y la exo-3-metoxi-3,7a-dimetil-4,7-dihidro-4,7-metanoisobenzofuran-1-ona 3.



Los epóxidos que se obtuvieron en los tres casos fueron con rendimientos de 85 a 90%. La estereoquímica del isómero exo se demostró por el estudio de su rmn, empleando la técnica de doble y triple irradiación a 100 MHz y observación del acoplamiento en W o M en

tre los protones del puente y los protones endo del anillo.<sup>3</sup>

El epoxiéster 4 muestra en su espectro de rmn (Tabla I) un pequeño acoplamiento a larga distancia entre los protones del anillo del epóxido con el protón de la posición 7-anti y un acoplamiento un poco mayor entre H<sub>7<sub>syn</sub> y H<sub>3</sub> que se observa cuando se irradian H<sub>7<sub>anti</sub> y H<sub>7<sub>syn</sub>. Esto fija la posición del epóxido en la posición exo, cis a la metil cetona y trans al éster metílico, lo cual está de acuerdo con el hecho de que los intentos que se hicieron para producir la lactona, fallaron.<sup>2</sup></sub></sub></sub>

T A B L A I

Compuesto 4

Protón	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	J <sub>s</sub> (Hz)
1	2.63	s, a	
3	3.21	s, a	3, 7 <sub>syn</sub> = 1.5
4	2.46	s, a	
5	3.05	d, d	5, 6 = 3.5 5, 4 = 1.5
6	3.13	d, d	6, 5 = 3.5 6, 1 = 1.5
7 <sub>syn</sub>	1.49	s, a	
7 <sub>anti</sub>	1.49	s, a	
Me (C-2)	1.21	s	
-COOMe (C-2)	3.77	s	
-COMe (C-3)	2.19	s	

a : ancha ; s, a : singulete ancho ; d, a : doblete ancho ; d. q. a :  
doblete de cuartetos anchos ; Ca : centrada aproximadamente,

oculta por otras señales ; d : doblete ; d, d : doblete de dobletes ; d, t : doblete de tripletes ; s : singulete.

En el compuesto 5 (Tabla II), la señal doble ( $J = 4$  Hz) para el protón 3a no fue desacoplada en experimentos de triple irradiación del  $H_{8\text{ anti}}$  y  $H_{8\text{ syn}}$ ; sin embargo, la señal ancha de  $H_4$  se transformó en un doblete ( $J = 4$  Hz) debido al acoplamiento entre los protones 3a y 4. Cuando el protón 3a es endo,<sup>4</sup> la posición del ángulo diedro entre los planos  $H_4-C-C$  y  $H_{3a}-C-C$  es de aproximadamente  $90^\circ$ . Los pequeños acoplamientos (los valores de estos acoplamientos son menores que 0.5 Hz) entre los protones  $8\text{ anti}$ , 5 y 6 indican que el epóxido es exo y esta relación se aclara cuando se irradian los protones  $8\text{ anti}$  y  $8\text{ syn}$ , pues la señal ancha, doble en 3.23 ppm se observa como un doblete de dobletes.

T A B L A II

Compuesto 5

Protón	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$J_s$ (Hz)
3a	2.38	d	3a, 4 = 4
4	2.74	a	4, 3a = 4
5	3.23	d, a	5, 6 = 3.5 5, 4 = 1.5
6	3.31	d, a	6, 5 = 3.5 6, 7 = 1.5
7	2.44	d, a	7, 6 = 1.5
<u>8syn</u>	1.59	d, t	<u>8syn</u> , <u>8an</u> = 10 <u>8syn</u> , 4(7) = 2
<u>8anti</u>	1.01	d, a	<u>8anti</u> , <u>8syn</u> = 10 <u>8anti</u> , 4(7) = 1.0

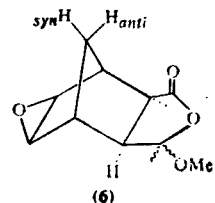
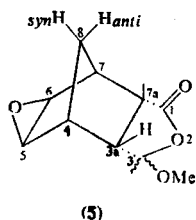
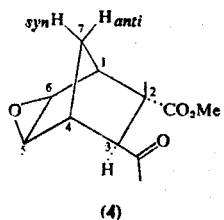
-OMe (C-3)	3.29	s
-Me (C-3)	1.59	s
-Me (C-7a)	1.41	s

T A B L A III

Compuesto 6

Protón	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$J_s$ (Hz)
3a	1.9	d	3a, <u>8syn</u> = 2
4	2.62	s,a	
5	3.12	d,a	5,6 = 3.5
6	Ca 3.35		
7	2.91	s,a	
<u>8syn</u>	1.34	d,q,a	<u>8anti</u> , <u>8syn</u> = 10 <u>8syn</u> , 3a = 2
<u>8anti</u>	1.0	d,a	<u>8anti</u> , <u>8syn</u> = 10
-OMe (C-3)	3.34	s	
-Me (C-3)	1.49	s	
-Me (C-7a)	1.41	s	

En la lactona 6 (Tabla III), los acoplamientos a larga distancia de los protones 8syn y 3a se observan a través de 4 ligaduras sigma ; cuando el protón 8syn se irradia, la señal doble del protón 3a se transforma en un singulete, indicando que el protón 3a es endo y el grupo lactona exo.



Ambas epoxilactonas (5 y 6) muestran, como es normal en el 3-oxo-triciclo [3.2.1.0<sup>2,4</sup>exo] octano y en el 3-aza-triciclo [3.2.1.0<sup>2,4</sup>exo] octano,<sup>5</sup> desplazamientos químicos diamagnéticos de los protones anti y los desplazamientos químicos para magnéticos de los protones syn debidos a la corriente que existe en el anillo del epóxido,<sup>6</sup> esto de nuevo confirma que el epóxido está en la posición exo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros se determinaron en un espectrómetro Varian HA-100 en soluciones de deuterocloroformo a las cuales se adicionó tetrametilsilano como referencia interna, así como para fijar la señal. Las posiciones de los picos están dados en valores ( $\delta$ ). Los experimentos de doble y triple resonancia se llevaron a cabo empleando dos audioosciladores Hewlett-Packard, uno de amplio intervalo 200 CD y otro 200 AB.

Los compuestos de este trabajo se obtuvieron por el mismo método general: a 200 mg de 1, 2 ó 3<sup>2</sup> en 10 ml de cloroformo se adicionaron 200 mg de ácido p-nitroperbenzoico y la mezcla se dejó 48 horas a temperatura ambiente. Luego se adicionó a la mezcla una solución de NaHCO<sub>3</sub>, se extrajo con cloroformo y luego se quitó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en placa delgada en placas PCL de gel de sílice Merck F-254, usando benceno-acetato de etilo 90:10 como eluyente.

Epóxido 4, p.e. 63<sup>o</sup>/0.05 mm (d); IR, 1740 (COOMe), 1710 cm<sup>-1</sup> (COMe); analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, m/e 224.

Epóxido 5, p.f. 112-114<sup>o</sup>; IR, 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O de lactona); analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, m/e 224.

Epóxido 6, p.f. 79<sup>o</sup> (d); IR, 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O de lactona); analiza para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, m/e 224.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. Sánchez-Obregón, M. Salmón y F. Walls. Org. Magn. Resonance, 4, 885 (1972).
- 2.- R. Sánchez-Obregón, M. Salmón y F. Walls. Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 22, 16 (1970).
- 3.- S. Sternhell. Rev. Pure Appl. Chem., 14, 15 (1964).
- 4.- K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida y T. Tsuji. Tetrahedron Letters, 559 (1964); H. Christol, J. Coste y F. Plénat. Bull. Soc. Chim. France, 3934 (1969).
- 5.- R. Huisgen, L. Mobius, G. Muller, H. Stangl, G. Szeimies y J. M. Vernon. Chem. Ber., 98, 3992 (1965); K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida y T. Tsuji. Tetrahedron Letters, 869 (1965); C. W. Jefford y R. T. Medary. Tetrahedron 23, 4123 (1967).
- 6.- D. J. Patel, M. E. H. Howden y J. D. Roberts. J. Amer. Chem. Soc., 85, 3218 (1963); J. F. Toccanne. Tetrahedron 28, 389 (1972).