

5  
24

300627



# UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ESTUDIO DE TRANSPOSICION EN QUINONAS SUSTITUIDAS

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A

**NELLY MARIA DE LOS DOLORES GÜEMEZ PERERA**

DIRECTORA DE TESIS: Q.F.B. LETICIA LINARES ESTUDILLO



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

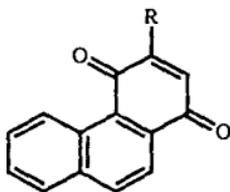
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química de la U.N.A.M., bajo la dirección del **Dr. Federico García Jiménez** y el **M.C. Gabriel Cuevas González Bravo** a quienes expreso mi más profundo agradecimiento.

## CAPITULO 1

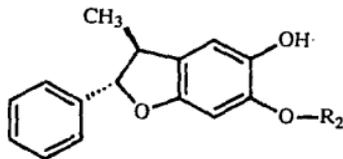
### INTRODUCCION

Se sabe que las quinonas reaccionan con olefinas a través de reacciones de cicloadición de tipo  $[2+2]$ ,  $[3+2]$  y  $[5+2]$  <sup>1,2</sup>. Cada tipo de ciclo adición se ve determinada por las condiciones de reacción. Así, en la reacción de estirenos con benzoquinonas se pueden observar cuatro productos de cicloadición formal; el producto (1) se puede aislar mediante el empleo de calor<sup>3</sup>. Con ácidos de Lewis las 2-alcoxi-1,4-benzoquinonas generan benzofuranos (2) originados por una cicloadición  $[3+2]$ ; las biciclo  $[4.2.0]$  oct-3-eno-2,8-diona (3) son originadas por cicloadición  $[2+2]$  y las biciclo  $[3.2.1]$  oct-3-eno-2,8-dionas (4) son generadas por cicloadiciones  $[5+2]$  <sup>4</sup>.



1

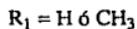
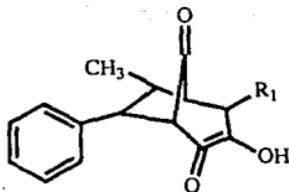
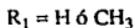
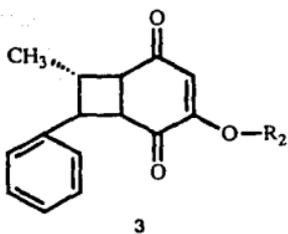
R = H, CH<sub>3</sub> ó OCH<sub>3</sub>



2

R<sub>1</sub> = H ó CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>



El efecto estabilizante de los sustituyentes capto-dativos (del latín capio-captum: tomar y do-datum: dar) en reacciones de cicloadición no se ha estudiado hasta ahora; restringiéndose los estudios al efecto de los catalizadores en el curso de estas transformaciones.

El presente trabajo tiene como finalidad evaluar el efecto capto-dativo en sistemas del tipo p-quinoides en el curso de reacciones de cicloadición.

## CAPITULO 2

### GENERALIDADES

En un principio los radicales libres se clasificaron en dos grupos:

- 1.- Radicales de tiempo de vida media igual o mayor a un minuto, que se encuentran estabilizados por resonancia.
- 2.- Radicales de tiempo de vida corta, carentes de estabilización <sup>5</sup>.

Posteriormente el concepto de estabilidad se disoció del concepto de persistencia.

La persistencia de un radical R<sup>\*</sup> se refiere a su tiempo de vida bajo condiciones experimentales<sup>6</sup> mientras que la estabilidad se ha definido en términos de energía de disociación del enlace R-H<sup>7</sup>. Así un radical persistente no necesariamente se encuentra estabilizado.

Otra definición de estabilidad radical se sustenta en base a la determinación de constantes de equilibrio derivadas de procesos redox polarográficos en sistemas reversibles<sup>8</sup>.

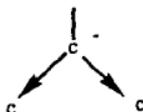
La deslocalización de la densidad de spin (o densidad del electrón no apareado) también refleja la estabilidad termodinámica de un radical libre. Los grupos sustituyentes en un radical libre modifican drásticamente su estabilidad.

Por un lado los carbenios se estabilizan mediante grupos electrodonadores ( d):



d = grupo electrodonador ( dativo).

mientras que los carbaniones se estabilizan mediante grupos aceptores (grupos captos)<sup>9</sup>.



c = grupo electro aceptor ( capto).

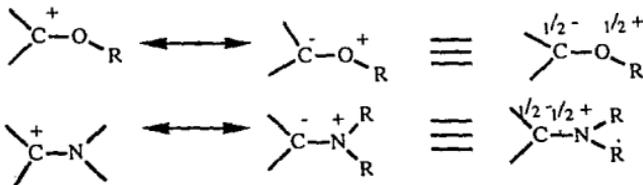
Los radicales libres muestran una estabilización importante cuando se encuentran sustituidos simultáneamente por un grupo donador y por otro aceptor



Es así como nace el concepto de sustituyente capto-dativo<sup>10</sup>.

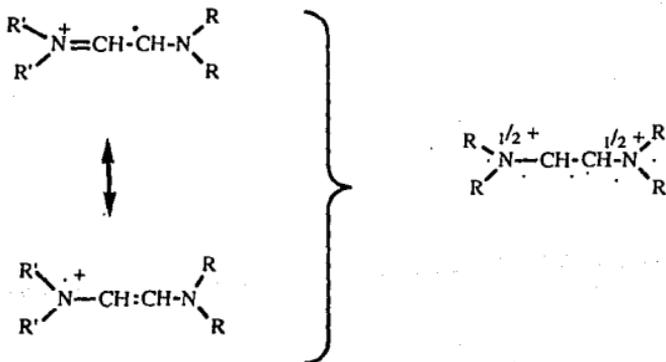
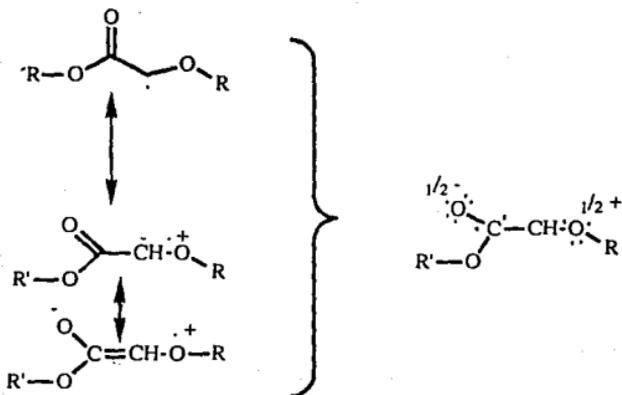
El grupo donador estabiliza el radical adyacente por resonancia, pero la separación de carga en estas formas resonantes llevan consigo un incremento de la energía del sistema debido a que se opone a la electronegatividad relativa de los átomos involucrados.

Las estructuras de Linnett llevan a la misma conclusión: La deslocalización del spin imparte una configuración electrónica a todos los átomos, pero la polaridad es desfavorable.

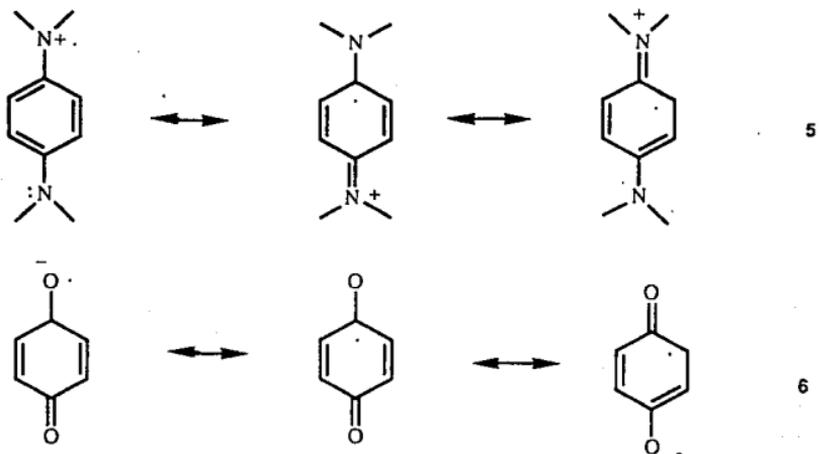


Si estos radicales sufren una segunda sustitución por un grupo electroaceptor, la estabilidad se ve incrementada por resonancia, ya que la carga negativa se deslocaliza sobre este grupo.

Los radicales con una sustitución capto-dativa, derivados de ésteres alcoxiacéticos o de 1,2-diamino etilenos muestran una estabilidad particular por resonancia, además de tener la polaridad "correcta".

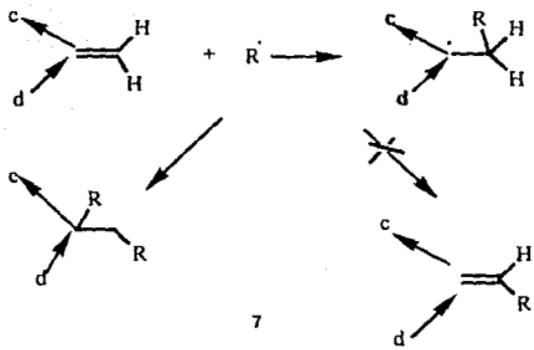


En los radicales iónicos abajo indicados, el efecto capto-dativo se incrementa por deslocalización en el sistema del anillo aromático.



Los tautómeros ( 5 ) y ( 6 ) cuentan con 8 híbridos de resonancia que los estabilizan.

Katritzky <sup>11</sup> ha establecido el concepto de meroestabilización para el fenómeno de estabilización debido al efecto capto-dativo. Los radicales estabilizados por sustituyentes capto-dativos no siguen las reacciones típicas de polimerización ó de pérdida de hidrógeno, sino que por lo general atrapan otro radical R' ó se dimerizan.

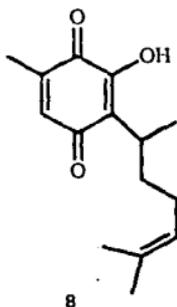


La definición de radicofilicidad<sup>12</sup> corresponde principalmente a la estabilización termodinámica del aducto radical ( 7) por el efecto capto-dativo. No se excluye el hecho de que algún aspecto cinético controle la adición ( que depende principalmente de factores estéricos o polares) <sup>13</sup> .

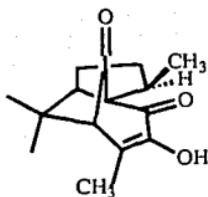
## CAPITULO 3

### DISCUSION DE RESULTADOS

En el año 1850 el Dr. Dn. Leopoldo Río de la Loza aisló una quinona sesquiterpénica a la que denominó ácido pipitzahoico<sup>14</sup>. Este sesquiterpeno se aisla con relativa facilidad a partir de plantas del género Perezia y hoy se le conoce como perezona 2-(1,5-Dimetil-4-hexenil)-3-hidroxi-5-metil-1,4-benzo quinona (8).

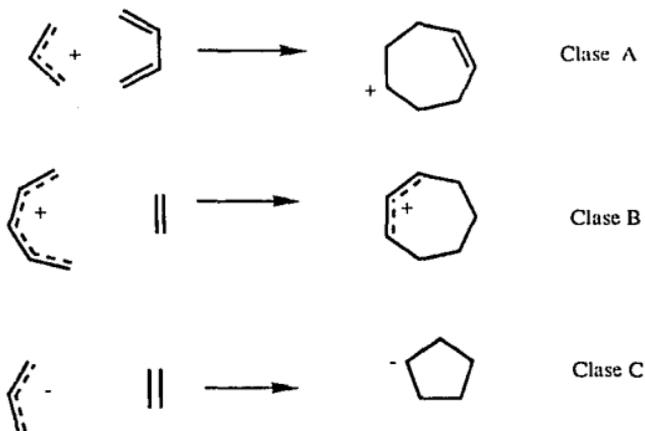


Cuando la perezona se somete a condiciones de reacción térmica se produce una mezcla diastereomérica de pipitzoles<sup>15</sup> sesquiterpenos con esqueleto de cedreno ( también denominados cedranólidos).



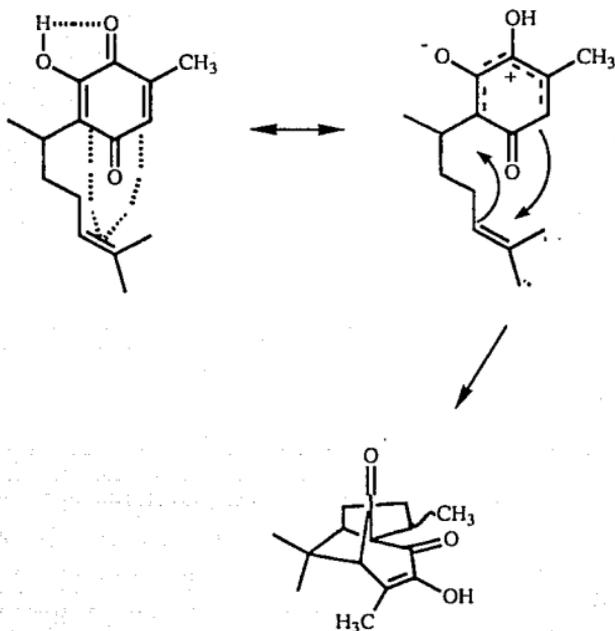
De igual manera, cuando el éter metílico de la perezona se somete a condiciones ácidas, se obtiene la mezcla de pipitzoles descrita, a través de una reacción pericíclica de cicloadición.

De acuerdo con Woodward, las cicloadiciones iónicas pueden ocurrir por la combinación de los siguientes elementos<sup>16</sup>.



10

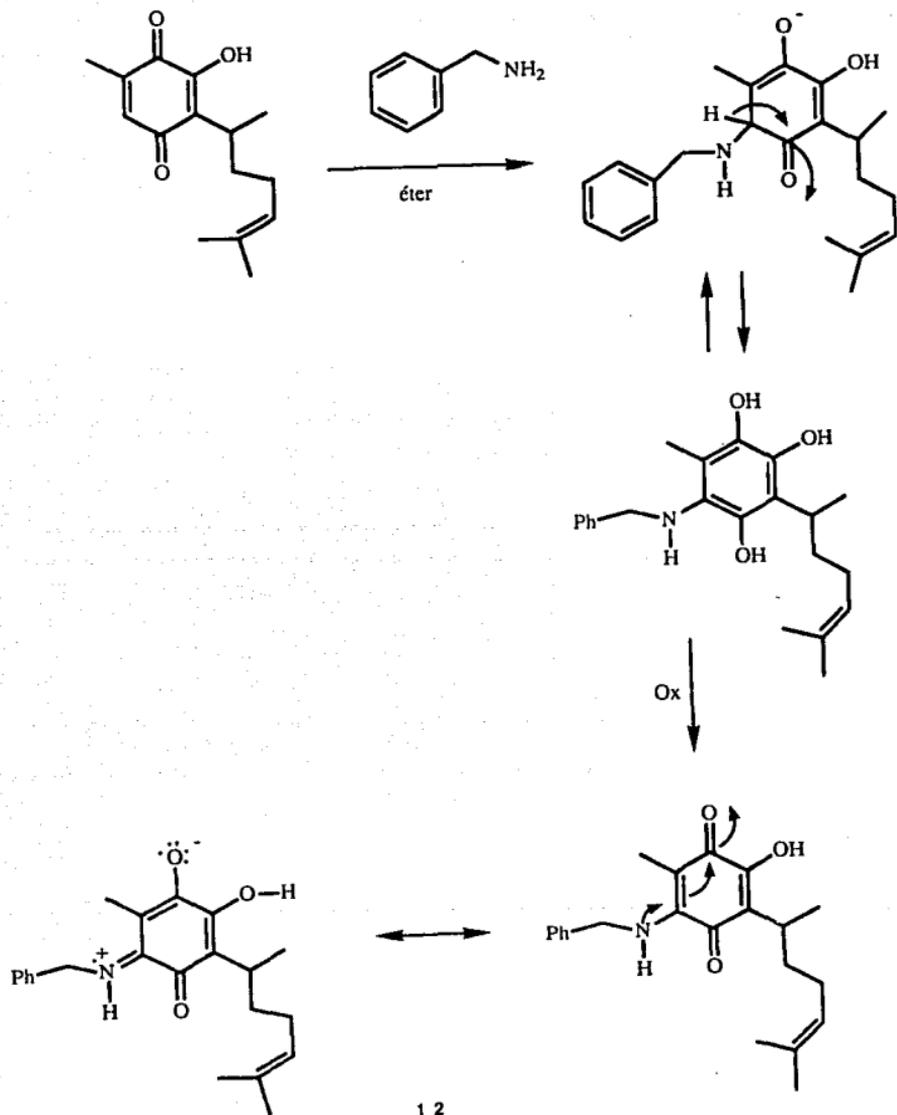
La cicloadición de la perezona a pipitzol, es una cicloadición que puede agruparse a la clase B de Woodward.



11

Cuando la perezona se refluja en éter con un equivalente de benzilamina se obtiene un compuesto cristalino de intenso color morado.

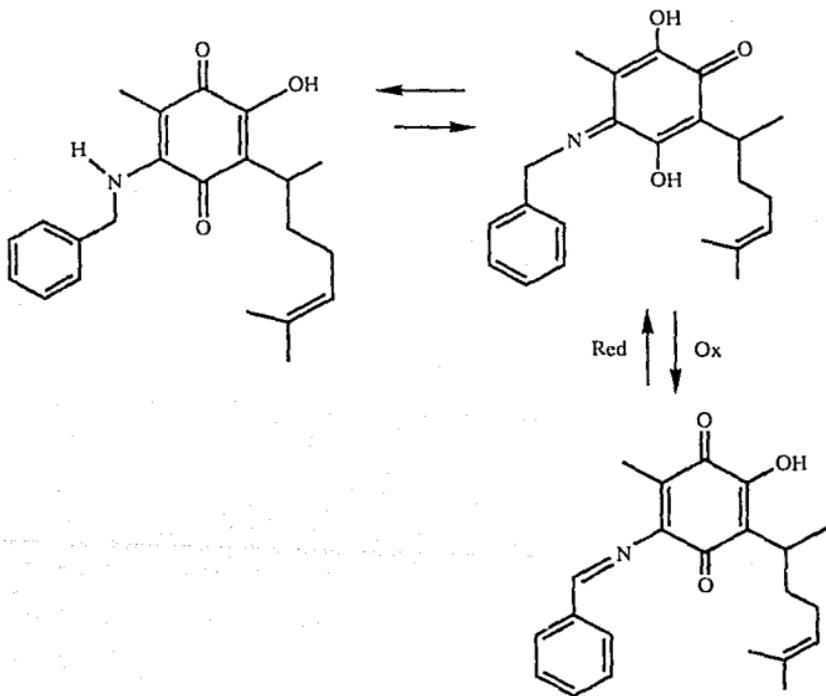
Esta coloración se ha atribuido a la participación del efecto capto-dativo en la estabilización de este aducto, y que contrasta con el color anaranjado de la perezona en disolución.



12

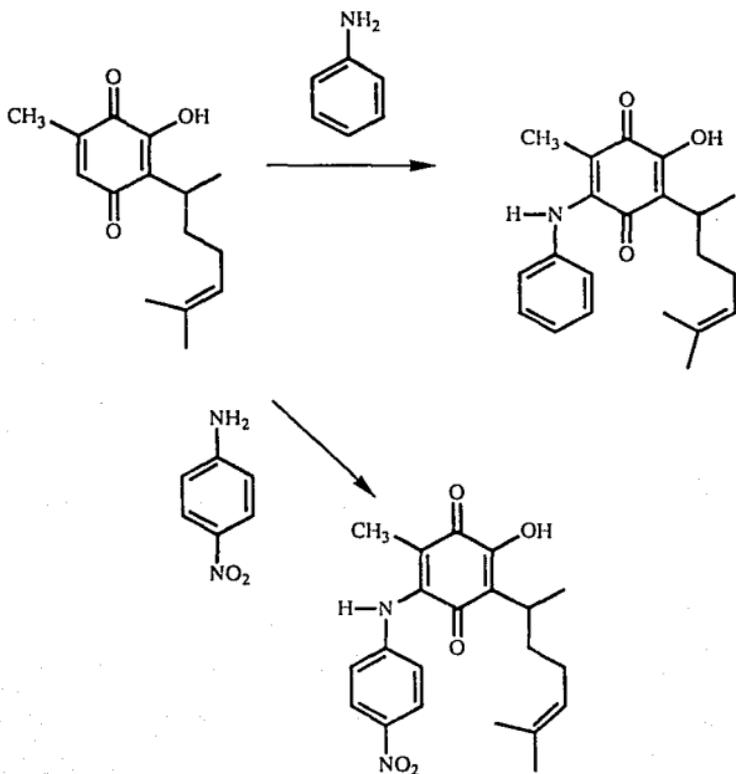
La estructura se determinó en base a sus propiedades espectroscópicas

Resulta importante destacar el hecho de que aún cuando la benzilamino perezona se conservó en un vial apropiado el espectro de  $^{13}\text{C}$  muestra la existencia de 3 compuestos, que pudiesen corresponder a los siguientes sin, que hasta el momento, se tengan pruebas contundentes de sus estructuras,



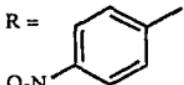
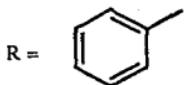
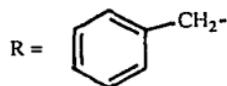
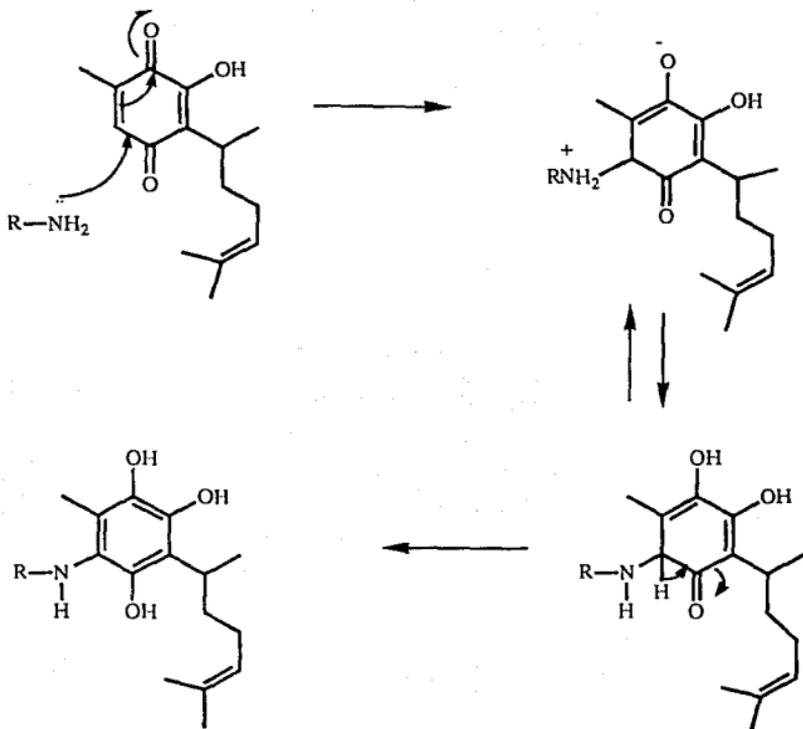
y que son compuestos que pueden coexistir en las condiciones de oxido-reducción de este compuesto.

Se prepararon las quinonas sustituidas con las siguientes aminas:

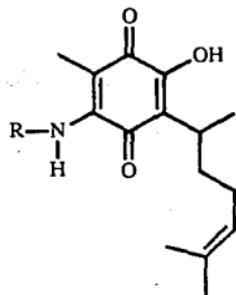


13

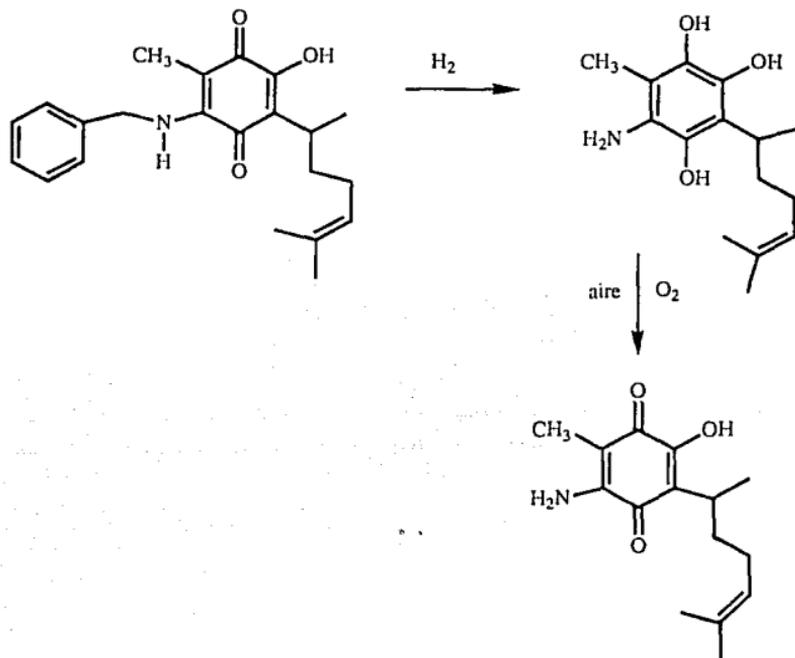
El mecanismo de esta reacción se inicia por la adición tipo Michael a la perezona, seguido de un proceso de auto oxidación para regenerar la quinona.



$O_2$  (aire)



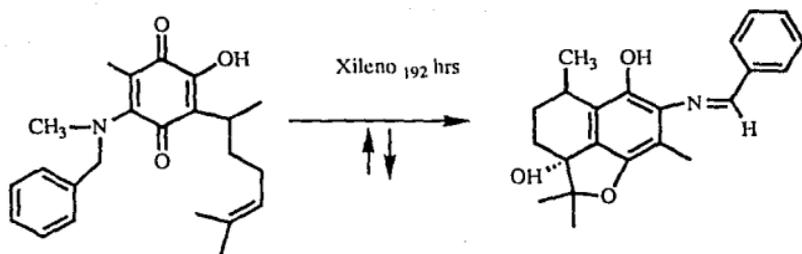
La N-bencilamino perezona se sometió a hidrogenólisis seguida de oxidación para generar la amino-perezona.



15

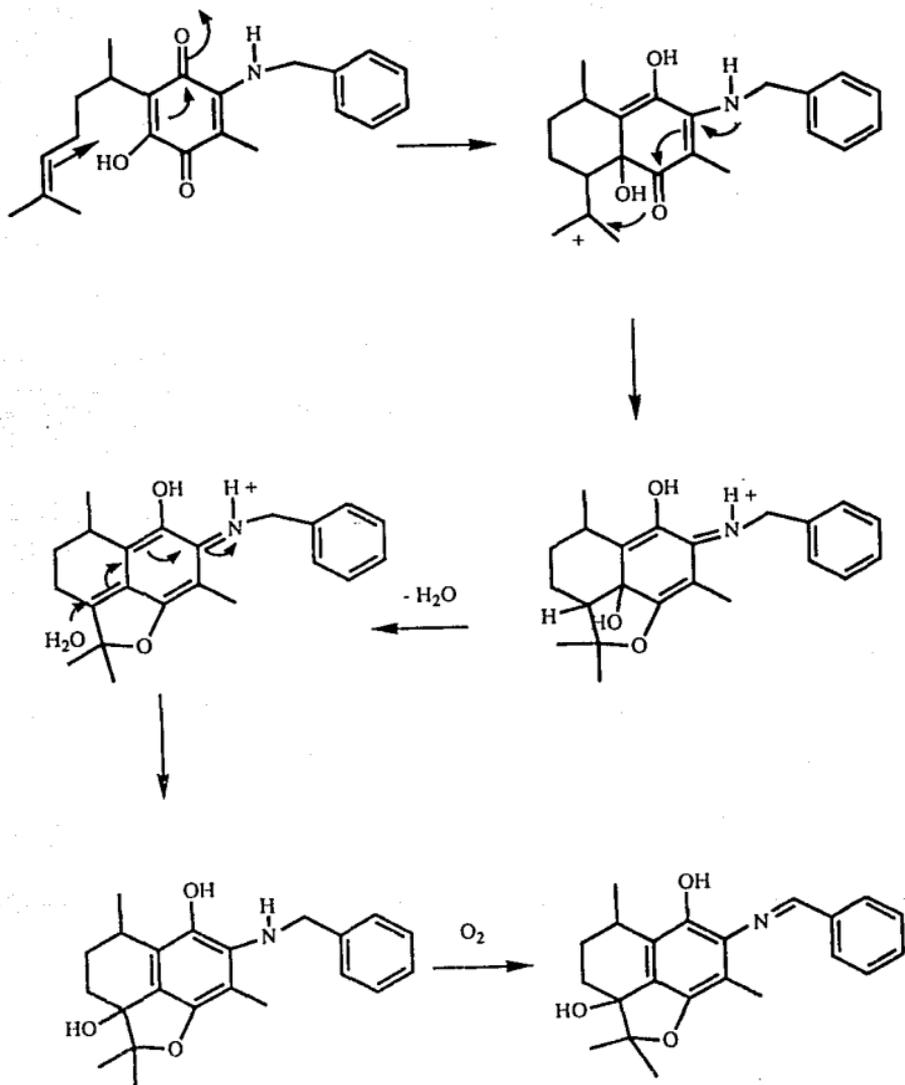
Es importante subrayar el hecho de que en el caso de los sustituyentes  $R =$  bencilo, y  $R =$  fenilo y,  $R = H$ ; el aducto presenta una intensa coloración morada, mientras que el aducto de la p-nitroanilina muestra color rojo (lo que apoya el argumento de la meroestabilización).

Cuando el aducto de la bencilamina se somete a condiciones térmicas que favorecen la formación de pipitroles se obtiene un producto que se aisló y caracterizó y que no guarda relación estructural con los pipitroles, y que corresponde a un análogo de la perezinona <sup>18</sup>.

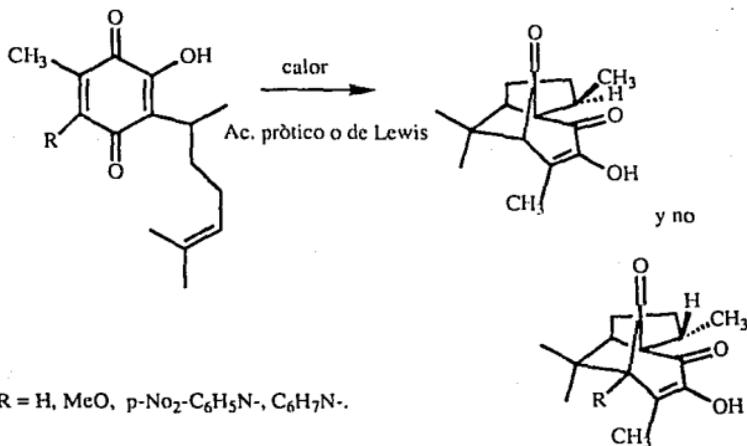


16

Se puede proponer un mecanismo probable en base a la estructura del producto.



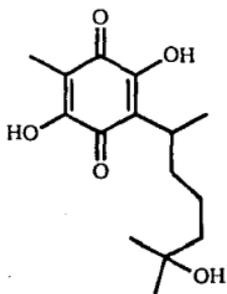
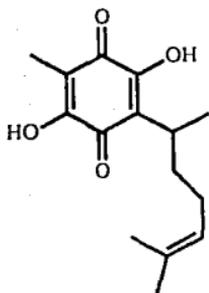
Sin embargo cuando el resto de los compuestos se someten a condiciones similares de reacción se aísla una mezcla de alfa y beta pipitzoles, sin que hasta el momento se tengan evidencias de cómo es que se produce la eliminación del grupo sustituyente (amina ó alcoxi),aún cuando el resultado parece indicar una fragmentación por radicales libres.



18

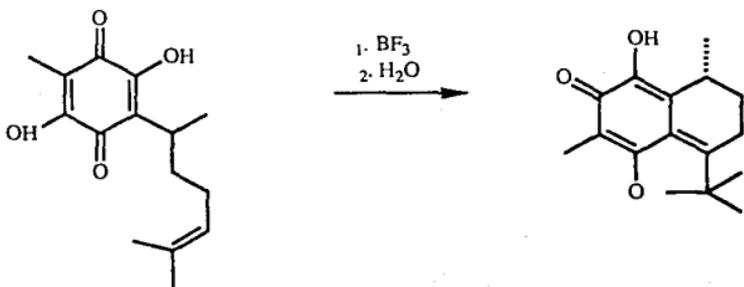
Estos intermediarios pueden explicar el hecho de que al afectar la cicloadición de la perezona catalizando con eterato de trifluoruro de boro se aísla la diperezona<sup>20</sup>. Los radicales meroestabilizados se dimerizan.

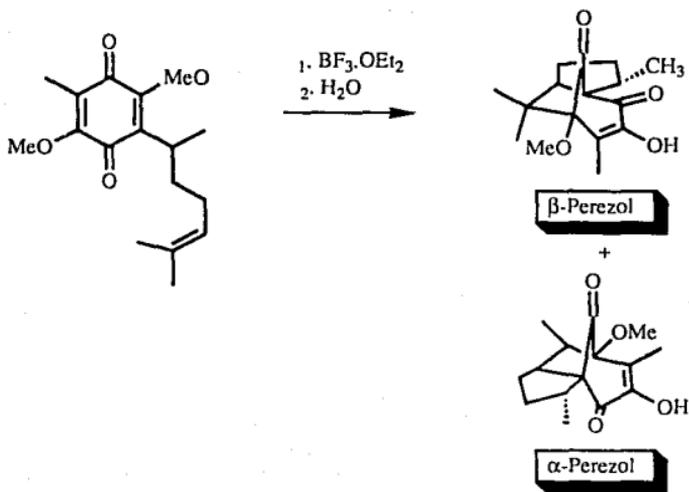
En la literatura se encuentra que el tratamiento del aducto de la fenil amina con ácido sulfúrico concentrado (80% en agua), genera tres productos; la mezcla de pipitzoles (alfa y beta), la hidroxiperezona y la dihidroxi-perezona<sup>17</sup>.



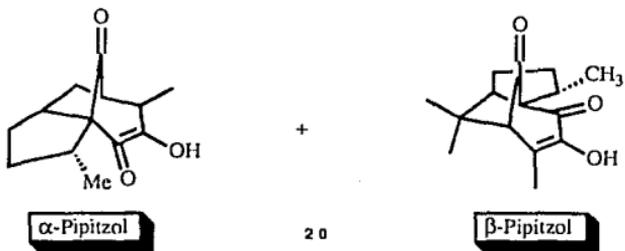
19

Además de los resultados que se indican a continuación:

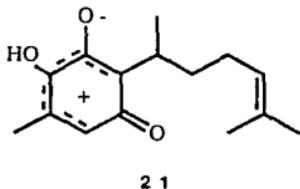




Finalmente el tratamiento térmico (reflujo en xileno) del aducto de la p-nitro anilina generó los siguientes productos:  $\alpha$  y  $\beta$  pipitzol.



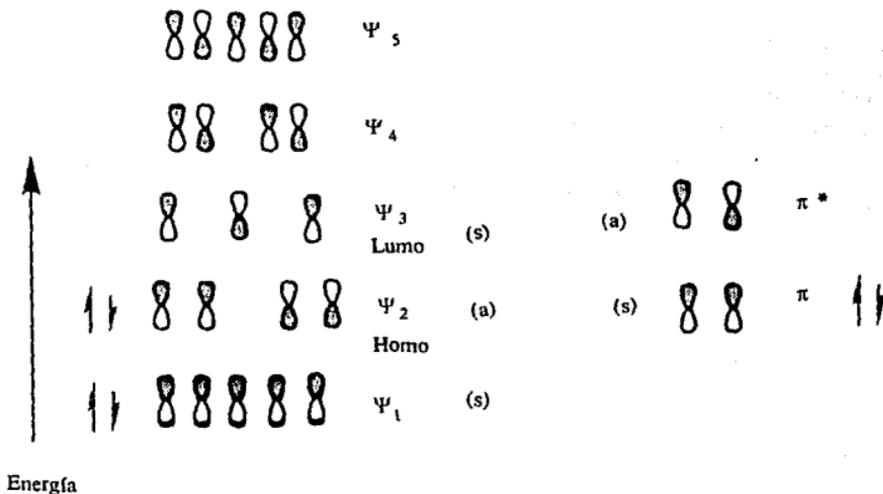
Como ya se indicó, ésta cicloadición requiere del siguiente híbrido de resonancia:



Con el fin de evaluar la energía relativa de los orbitales frontera que intervienen en la cicloadición, se decidió emprender un estudio teórico de esta reacción.

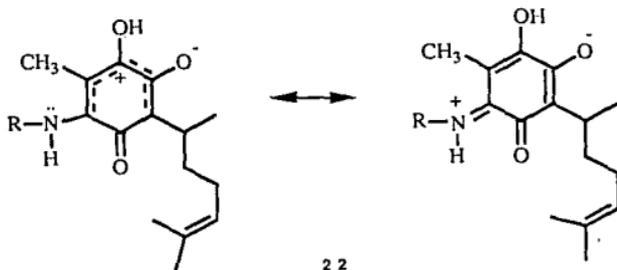
El diagrama cualitativo para relacionar los elementos de simetría involucrados en el proceso se muestra a continuación:

DIAGRAMA DE CORRELACION DE LA CICLO ADICION DE LA PEREZONA PARA GENERAR PIPITZOLES

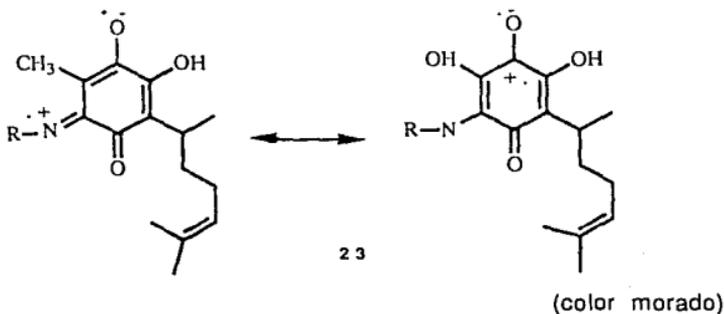


En el caso del aducto de la p-nitro anilina, no se produce la estabilización captó-dativa (incluso el aducto es de color rojo) debido a la intervención del grupo nitro, que impide la donación electrónica del grupo amino al anillo quinoide.

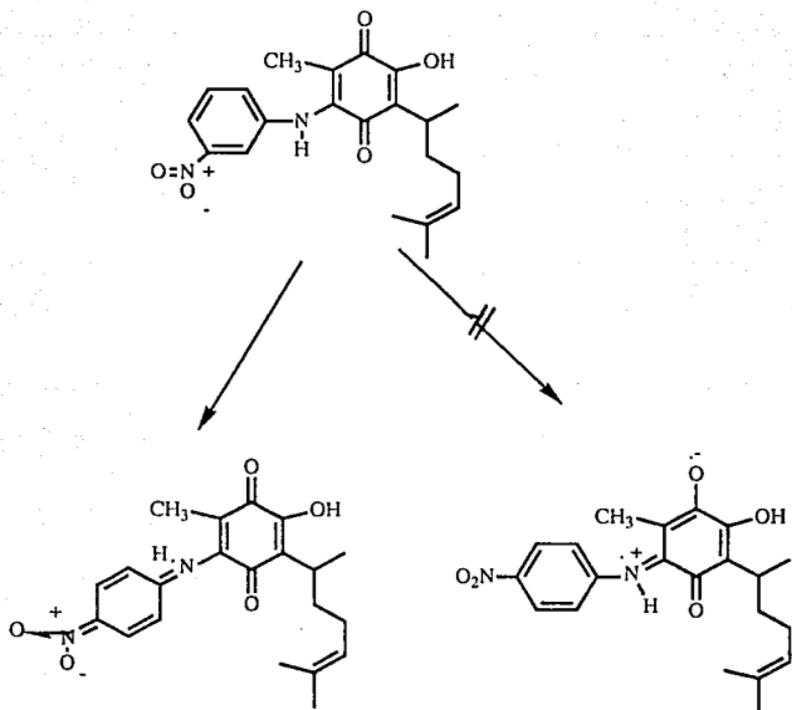
Cuando se introduce un sustituyente electrodonador en la quinona, éste híbrido de resonancia se evita:



Por lo tanto se puede proponer que la quinona meroestabilizada tiene la siguiente estructura:

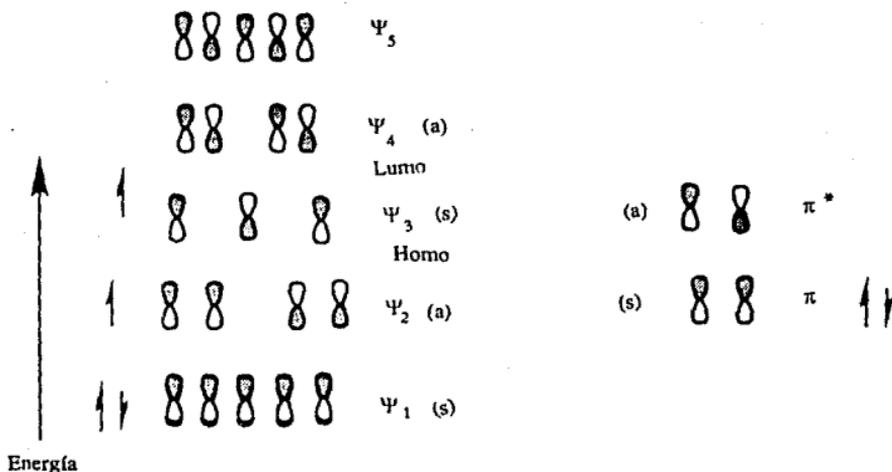


lo que impide la cicloadición que lleva a los pipitroles.



24

DIAGRAMA DE CORRELACION DE LA CICLOADICION DE LA n-alquil amino PEREZONA  
 PARA GENERAR PRODUCTOS DE CICLOADICION



En este caso no hay correlación posible, por lo que una cicloadición de este tipo violaría el principio de conservación de la simetría orbital. Se puede predecir que esta reacción sucedería en condiciones fotoquímicas en las que un electrón fuera promovido al orbital foto excitado.

El diagrama de correlación demuestra como la incorporación de un electrón más al sistema viola el principio de conservación de la simetría orbital.

Con esta alternativa de reacción bloqueada, se producen rutas de reacción alternas que llevan a los productos descritos.

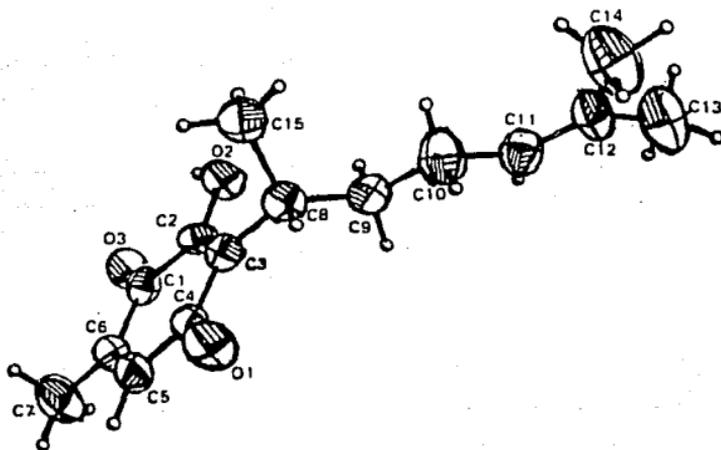
Se efectuó un estudio preliminar por el método Extended Hückel para evaluar la energía relativa de los orbitales frontera que intervienen en la cicloadición.

Las coordenadas de entrada requeridas para la corrida se obtuvieron a partir de los datos cristalográficos publicados de la perezona<sup>19</sup>. En esta publicación se dan las coordenadas de malla que son transformadas en coordenadas cartesianas, empleando las características de la red unitaria .

**TABLA 1**  
**COORDENADAS ATOMICAS (X 10<sup>4</sup>) DE LA PEREZONA.**

	X	Y	Z
O ( 1 )	7609 ( 7 )	4898 ( 7 )	5875 ( 3 )
O ( 2 )	7738 ( 7 )	11227 ( 6 )	6205 ( 3 )
O ( 3 )	7489 ( 6 )	11418 ( 7 )	4359 ( 3 )
C ( 1 )	7527 ( 7 )	9888 ( 9 )	4688 ( 4 )
C ( 2 )	7664 ( 8 )	9661 ( 8 )	5719 ( 4 )
C ( 3 )	7721 ( 7 )	8044 ( 8 )	6142 ( 4 )
C ( 4 )	7613 ( 9 )	6430 ( 10 )	5540 ( 4 )
C ( 5 )	7474 ( 8 )	6636 ( 10 )	4527 ( 4 )
C ( 6 )	7429 ( 8 )	8246 ( 8 )	4102 ( 4 )
C ( 7 )	7288 ( 11 )	8509 ( 13 )	3067 ( 4 )
C ( 8 )	7835 ( 8 )	7786 ( 8 )	7171 ( 3 )
C ( 9 )	9786 ( 8 )	8579 ( 9 )	7713 ( 4 )
C ( 10 )	10205 ( 9 )	7979 ( 11 )	8714 ( 4 )
C ( 11 )	12129 ( 9 )	8777 ( 10 )	9238 ( 4 )
C ( 12 )	12750 ( 10 )	8683 ( 9 )	10135 ( 4 )
C ( 13 )	14728 ( 12 )	9414 ( 14 )	10560 ( 5 )
C ( 14 )	11533 ( 13 )	7788 ( 14 )	10797 ( 5 )
C ( 15 )	5945 ( 9 )	8532 ( 11 )	7516 ( 4 )

Como no se dan coordenadas de los átomos de hidrógeno, estos se colocaron en la molécula empleando un programa de mecánica molecular (MM2) y se obtuvieron las coordenadas completas de todos los átomos de la molécula<sup>21</sup>. En la siguiente tabla se muestran también las bases que se emplearon para la construcción de los orbitales s y p requeridos.



Los niveles de energía de los 92 orbitales se encuentran en la siguiente tabla, teniéndose 92 orbitales, siendo el orbital HOMO de energía -12.18186 eV y el orbital LUMO con energía -11.14373 eV, siendo la diferencia energética HOMO-LUMO de 1.03813 eV.

**TABLA 2****ENERGIA CALCULADA PARA LOS ORBITALES DE LA PEREZONA.  
ORBITAL Homo ( 44) y Lumo ( 43).**

Niveles de energia	(EV)	
E (1)	65.1515	0.00000
E (2)	64.9193	0.00000
E (3)	57.1488	0.00000
E (4)	49.9525	0.00000
E (5)	44.0525	0.00000
E (6)	41.7179	0.00000
E (7)	40.3758	0.00000
E (8)	38.5427	0.00000
E (9)	37.9619	0.00000
E (10)	36.4998	0.00000
E (11)	31.6323	0.00000
E (12)	27.6675	0.00000
E (13)	26.6141	0.00000
E (14)	22.2383	0.00000
E (15)	20.1743	0.00000
E (16)	18.2299	0.00000
E (17)	15.9759	0.00000
E (18)	13.5568	0.00000
E (19)	10.7696	0.00000
E (20)	10.1807	0.00000
E (21)	8.9772	0.00000
E (22)	7.9356	0.00000
E (23)	7.6726	0.00000
E (24)	6.5342	0.00000
E (25)	5.8725	0.00000
E (26)	5.6786	0.00000
E (27)	5.2412	0.00000
E (28)	5.0684	0.00000

E (29)	4.8407	0.00000
E (30)	4.4486	0.00000
E (31)	4.1601	0.00000
E (32)	3.8663	0.00000
E (33)	3.4203	0.00000
E (34)	2.7917	0.00000
E (35)	2.3118	0.00000
E (36)	1.9570	0.00000
E (37)	.9550	0.00000
E (38)	-.5483	0.00000
E (39)	-4.3279	0.00000
E (40)	-7.4760	0.00000
E (41)	-7.5123	0.00000
E (42)	-7.6673	0.00000
E (43)	-11.1437	0.00000
E (44)	-12.1818	2.00000
E (45)	-12.2830	2.00000
E (46)	-12.5176	2.00000
E (47)	-12.8262	2.00000
E (48)	-13.1123	2.00000
E (49)	-13.3582	2.00000
E (50)	-13.4242	2.00000
E (51)	-13.6052	2.00000
E (52)	-13.8033	2.00000
E (53)	-13.9921	2.00000
E (54)	-14.1318	2.00000
E (55)	-14.3652	2.00000
E (56)	-14.6334	2.00000
E (57)	-14.6966	2.00000
E (58)	-14.8927	2.00000
E (59)	-14.9316	2.00000
E (60)	-15.1106	2.00000
E (61)	-15.1291	2.00000
E (62)	-15.3393	2.00000

E (63)	-15.4149	2.00000
E (64)	-15.4275	2.00000
E (65)	-15.5107	2.00000
E (66)	-15.5482	2.00000
E (67)	-15.6130	2.00000
E (68)	-15.6995	2.00000
E (69)	-15.8209	2.00000
E (70)	-15.8909	2.00000
E (71)	-15.9291	2.00000
E (72)	-16.0124	2.00000
E (73)	-16.0542	2.00000
E (74)	-16.3882	2.00000
E (75)	-16.7564	2.00000
E (76)	-18.0005	2.00000
E (77)	-18.2093	2.00000
E (78)	-18.8227	2.00000
E (79)	-19.9331	2.00000
E (80)	-21.3103	2.00000
E (81)	-22.4862	2.00000
E (82)	-23.5575	2.00000
E (83)	-23.9763	2.00000
E (84)	-24.1265	2.00000
E (85)	-25.2196	2.00000
E (86)	-26.3599	2.00000
E (87)	-28.0449	2.00000
E (88)	-28.5304	2.00000
E (89)	-29.1638	2.00000
E (90)	-34.3161	2.00000
E (91)	-34.8116	2.00000
E (92)	-35.2212	2.00000

La energía total calculada para esta geometría es de - 1805.1144 Ev.

**TABLA 3**

**COORDENADAS ATOMICAS PARA LA GEOMETRIA COMPLETA DE  
LA PEREZONA Y LAS FUNCIONES BASE PARA LOS ORBITALES  
CORRESPONDIENTES.**

ATOM	X	Y	Z	N	EXP	COUL	PN	EXP	COUL
O 1	17.34	3.135	6.250	2	2.275	-32.3	.2	2.275	-14.8
O 2	15.89	5.537	2.518	2	2.275	-32.3	2	2.275	-14.8
O 3	16.46	6.112	2.051	2	2.275	-32.3	2	2.275	-14.8
C 4	16.23	5.387	3.010	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 5	16.82	5.059	3.867	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 6	16.48	4.320	4.425	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 7	17.58	3.840	5.278	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 8	18.97	4.199	4.961	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 9	19.31	4.943	3.912	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 10	20.73	5.325	3.556	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 11	15.87	3.927	4.768	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 12	14.18	5.139	5.064	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 13	12.86	4.795	5.718	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 14	12.00	6.000	6.000	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 15	10.75	6.000	6.406	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 16	10.01	7.241	6.736	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 17	14.56	4.742	6.603	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 18	14.42	3.035	3.684	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
H 19	14.98	5.280	2.817	1	1.300	-1.30			
H 20	19.68	3.844	5.593	1	1.300	-1.30			
H 21	21.16	5.930	4.368	1	1.300	-1.3			
H 22	21.33	4.415	3.418	1	1.300	-1.3			
H 23	20.73	5.910	2.624	1	1.300	-1.3			
H 24	15.07	3.379	5.720	1	1.300	-1.3			
H 25	15.94	5.661	4.124	1	1.300	-1.3			
H 26	14.71	5.826	5.742	1	1.300	-1.3			
H 27	13.85	4.293	6.678	1	1.300	-1.3			
H 28	12.29	4.124	5.060	1	1.300	-1.3			

H 29	9.13	7.332	6.081	1	1.300	-1.3			
H 30	9.69	7.200	7.785	1	1.300	-1.3			
H 31	10.67	8.107	6.535	1	1.300	-1.3			
H 32	9.64	4.873	7.651	1	1.300	-1.3			
H 33	9.08	4.752	5.944	1	1.300	-1.3			
H 34	10.59	3.875	6.358	1	1.300	-1.3			
H 35	15.18	2.976	2.836	1	1.300	-1.3			
H 36	14.31	2.027	4.092	1	1.300	-1.3			
H 37	13.52	3.458	3.343	1	1.300	-1.3			
H 38	12.48	6.883	5.842	1	1.300	-1.3			

Aún cuando el Eigenvalor obtenido para estos orbitales mediante este cálculo no tiene una relación directa con el potencial de ionización de la perezona, es útil evaluar el posible efecto de los sustituyentes donadores en el curso de la transposición.

## CAPITULO 4

### CONCLUSION

De la evidencia experimental aquí expuesta se concluye que la *n*-alquil-perezona meroestabilizada no genera pipitzales, pues el híbrido intermediario requerido no se produce y, la reacción viola el principio de conservación de la simetría orbital por la presencia de un electrón más. A modo de regla, se puede decir que si el sustituyente en posición 6 de la perezona puede donar densidad electrónica al anillo quinoide sin involucrar intermediarios de alta energía, el producto tendrá un esqueleto de perezinona, si no puede donar este sustituyente, el producto tendrá el esqueleto de cedrano.

Este fenómeno se presenta tanto en nuestros casos como en otros ya descritos en la bibliografía <sup>17</sup> en los que no se ha dado una explicación apropiada ó se soslaya el asunto.

Estos resultados cualitativos preliminares abren las posibilidades de efectuar estudios fisicoquímicos más precisos con el fin de evaluar el efecto capto-dativo en esta cicloadiición. También indican la necesidad de efectuar cálculos teóricos apropiados para lograr una descripción más adecuada y completa de este sistema reactivo, pues existe aún la posibilidad de que la energía relativa de los orbitales HOMO-LUMO sea responsable de que no se produzca la interacción.

## CAPITULO 5

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Condiciones Generales

Los espectros de infrarrojo (IR), ultravioleta (UV) y visible, fueron obtenidos por el Q. Misael Torres, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 208 y/o 681. Para el IR se utilizaron además, celdas de cloruro de sodio con la muestra en disolución en cloroformo. Cuando los productos ameritaron el uso de otra técnica, esto se indica oportunamente.

Los espectros de <sup>1</sup>HRMN fueron obtenidos por el Q. Jorge Cárdenas y el Q. Rubén Gaviño, empleando un aparato Varian FT-80A de 80 MHz, empleando TMS como referencia interna y deuterocloroformo como disolvente. Las excepciones están indicadas. Los espectros de <sup>1</sup>HRMN y <sup>13</sup>CRMN de 300 MHz, fueron obtenidos por la Q. Josefina Espiñeira y el Q. José Federico del Río en un aparato Varian VXR-300S.

Para los espectros de masas se utilizó un espectrofotómetro Hewlett-Packard 5985-B por impacto electrónico con introducción directa de la muestra y fueron obtenidos por el Q. Luis Velasco.

Las cromatografías preparativas se efectuaron con placas de sílice F-254 de Merck de 20 x 20 cm y 2 mm de espesor.

Las cromatografías en columnas se efectuaron utilizando sílica gel 60 Merck con gránulos de 0.2 a 0.5 mm de diámetro aproximadamente (25 a 70 mesh ASTM).

La pureza de los productos y el seguimiento de las reacciones se realizó empleando placas de 10 x 5 cm de gel de sílice 60 Merck F-25.

Los puntos de fusión se determinaron empleando un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

Respecto al trabajo de las reacciones, el término "trabajar en forma usual" significa extraer con el disolvente indicado ( por regla general éter), lavar con solución saturada de cloruro de sodio, posteriormente con agua, secar sobre sulfato de sodio anhidro y evaporar a sequedad en el evaporador rotatorio.

### Obtención de la 2-(1,5-dimetil-4-hexil)-3-hidroxi-5-metil-1,4-benzoquinona (perezona)

400 g de raíz de Perezia sp. seca y finamente molida se extrajo con 1.5 litros de hexano a reflujo durante 12 horas. Los extractos se evaporaron hasta que se inició la cristalización de la perezona. Estos cristales se filtraron y se recrystalizaron de hexano caliente, obteniéndose 12 g de perezona como cristales anaranjados, que se identificaron por comparación con una muestra auténtica. p.f. 101-103 C, <sup>1</sup>HRMN (80 MHz),  $\delta$  7.05, 1H, ancho, D<sub>2</sub>O ( OH-enólico),  $\delta$  6.45, d, J = 1.8 Hz, ( H-quinona),  $\delta$  = 5.1, m, 1H ( H-olefina)  $\delta$  3.1, m, 1H ( CH-Me),  $\delta$  2.05, d, 3H, J = 1.8 Hz ( Me-quinona),  $\delta$  2.5-1.9, 4H ( CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.65, s, 3H ( Me-C),  $\delta$  1.55, s, 3H ( Me-C),  $\delta$  1.15, d, J = 6 Hz, ( Me-CH).

### Obtención del aducto de la bencilamina-perezona.

Una solución de 1 g de perezona en 50 ml de éter, se reflujo durante 2 horas en presencia de 0.5 g de bencilamina. La solución adquiere un intenso color morado, la solución se transfiere a un embudo de separación y se trabaja en la forma usual, incluyendo un lavado con solución al 5% de HCl. El producto crudo de reacción se cromatografió eluyendo con una mezcla de hexano-acetato de etilo 8:2, se obtuvieron cristales morados, p.f. 120-121 C. IR ( cm<sup>-1</sup>) 3030, 2910, 1640, 1575, 1500, 1400, 1380, 1280. UV,  $\lambda$  máx. 213 (  $\epsilon$  = 20600), 314 (  $\epsilon$  = 1240). Ms, 353 M<sup>+</sup>, 262, 244, 220, 180, 91. <sup>1</sup>HRMN (80 MHz),  $\delta$  7.35, m, 5H, ( Ar-H),  $\delta$  5.06, m, 1H ( H-olefinico)  $\delta$  4.75, d, 2H ( CH<sub>2</sub>-Ar),  $\delta$  3.5, m, 1H ( CH-Me),  $\delta$  2.25, s, 3H ( Me-quinona),  $\delta$  1.25-2.0, m, 4H, ( CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.75, s, 3H, ( Me-C),  $\delta$  1.65, s, 3H, ( Me-C),  $\delta$  1.45, d, 3H, J = 6 Hz ( Me-CH).

### Obtención del aducto p-nitro-anilino-perezona

Se siguió la técnica anterior sustituyendo la bencil amina por p-nitro-anilina. IR<sub>película</sub> (cm<sup>-1</sup>) 3340, 3280, 2960, 2940, 1680, 1600, 1590, 1500, 1480, 1410, 1375, 1340, 1300, 1270, 1110, 850, 755, 748. UV λ máx. 213, 273, 364, 490. Ms 358, M<sup>+</sup>, 302, 222, 109, 41. <sup>1</sup>H RMN (80 MHz), δ 8.17, d, 2H, J = 9 Hz, (2H-aromáticos), δ 7.70, ancha, 2H, D<sub>2</sub>O, 6.92, d, 2H, J = 9 Hz, (2H-aromáticos), δ 5.05, m, 2H, (H-olefínico), δ 2.8, m, 1H (CH-Me), 2.80, ancha, 4H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), δ 1.64, s, 3H, (Me-quinona), δ 1.64, s, 3H, (Me-C), δ 1.52, s, 3H, (Me-C), δ 1.20, d, J = 6 Hz, (Me-CH).

### Obtención de la amino-perezona

En un matraz para hidrogenación, se prehidrogenaron 50 mg de paladio adsorto en carbón al 10% en 10 ml de etanol absoluto. Posteriormente se adicionó con cuidado una solución de 0.5 g de bencil-amino-perezona en 10 ml de etanol absoluto y se siguió la reacción por cromatografía en capa fina. Cuando la bencil-amino-perezona ha desaparecido por completo, el producto se filtró cuidadosamente cambiando la solución incolora a intensamente morada (oxidación de la dihidro quinona en contacto con el oxígeno del aire). El producto se recrystalizó de hexano-acetato de etilo 1:1. p.f. 110-113 C. <sup>1</sup>H RMN (80 MHz) (CDCl<sub>3</sub>, DMSO-D<sub>6</sub>), δ 7.55, ancha, 3H, D<sub>2</sub>O, δ 5.05, m, 1H (H-vinílico), δ 3.10, m, 1H, (CH-Me), δ 1.85, m, 4H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), δ 1.7, s, 3H, (Me-quinona), δ 1.5, s, 3H, (Me-C), δ 1.6, s, 3H, (Me-C), δ 1.20, d, 3H, J = 6 Hz.

### Tratamiento térmico de la bencilaminoperezona.

0.5 g de bencilaminoperezona se refluja en tolueno durante 48 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el líquido obtenido se redisolvió en éter y se trabajó en forma usual, obteniéndose un líquido amarillo.

IR<sub>CHCL<sub>3</sub></sub> (cm<sup>-1</sup>) 3600, 3542, 2967,2930, 1646, 1556, 1488, 1448, 1420, 1325, 1286, 1057,909. UV λ max 210, 312,320, 318. Ms. 351 M<sup>+</sup>, 267, 241, 177, 147, 119, 105. <sup>1</sup>HRMN 90 MHz. λ 8.2, m, 2H (H-orto), λ 7.5, m, 3H,(H-m,p), λ 5.85, 2H, D<sub>2</sub>O, λ 5.1, 1H,, s,(H-C=N), λ 3.3, 1H, m,(Me-CH), λ 2.2, ancha, 4H,(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),λ 1.75, 3H, s,(Ar-CH<sub>3</sub>), λ 1.45, 6H, s,(CH<sub>3</sub>-C).

### Hidrólisis de la dihidroamino-metoxi-perezona.

1 g de la mencionada quinona se disolvió en acetona y se adicionó 1 ml de una solución 0.1 M de HCl. La mezcla de reacción se refluja una hora. Posteriormente se neutralizó con KOH 0.1 M y se evaporó a sequedad a presión reducida. El producto se redisolvió en éter etílico y se trabajó en la forma usual, obteniéndose un líquido rojo que se identificó como el acetal de la o-quinona indicada en la parte experimental. IR (cm<sup>-1</sup>) 3300, 2910, 2860, 1640, 1610, 1460, 1340, 1330, 1290, 1070, 870. UV λ máx. 208, 292, 300, 310, 380. Ms 305 M<sup>+</sup>, 306 (M<sup>+</sup> + 1, 190, 162, 220, 194, 192. <sup>1</sup>HRMN, δ 7.60, ancha, 1H, D<sub>2</sub>O (N-H), δ 2.90, m, 1H,(Me-CH-Me), δ 2.14, s, 3H,(Me-quinona), δ 1.65, s, 6H,(Me-C-Me), δ 1.30-1.12, m, 6H,(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), δ 0.80, d, 3H, J = 6 Hz,(Me-CH).

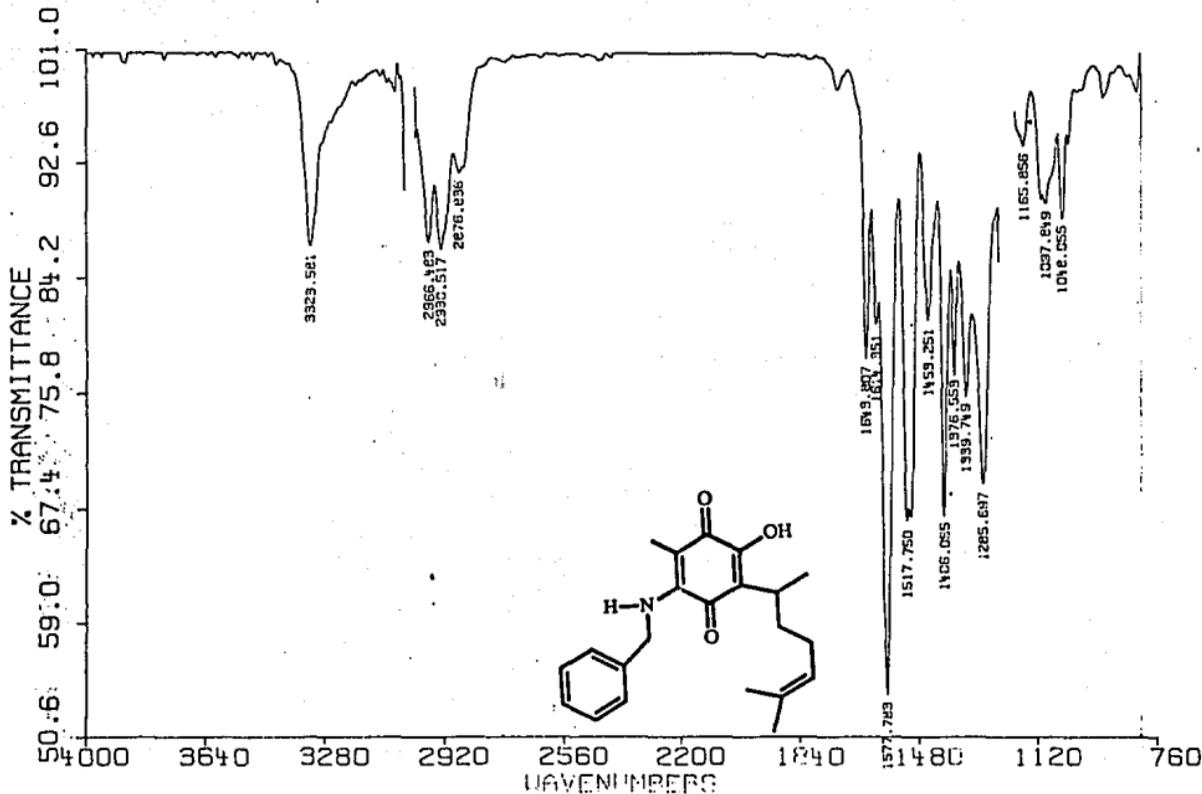
### Hidrólisis de la dihidroamino-metoxi-perezona.

1 g de la quinona mencionada en el título se disolvió en acetona y se adicionó 1 ml de una solución 0.1 M de HCl. La mezcla de reacción se refluxó una hora. Posteriormente se neutralizó con KOH 0.1 M y se evaporó a sequedad a presión reducida. El producto se redisolvió en éter etílico y se trtabajó en la forma usual, obteniéndose un líquido rojo que se identificó como el acetal de la o-quinona indicada en la parte experimental. IR (  $\text{cm}^{-1}$ ) 3300, 2910, 2860, 1640, 1610, 1460, 1340, 1330, 1290, 1070, 870. UV  $\lambda$  máx. 208, 292, 300, 310, 380. Ms 305  $M^+$ , 306 ( $M^+ + 1$ , 190, 162, 220, 194, 192.  $^1\text{HRMN}$ ,  $\delta$  7.60, ancha, 1H,  $\text{D}_2\text{O}$  ( N-H),  $\delta$  2.90, m, 1H,( Me-CH-Me),  $\delta$  2.14, s, 3H,( Me-quinona),  $\delta$  1.65, s, 6H,( Me-C-Me),  $\delta$  1.30-1.12, m, 6H,(  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ),  $\delta$  0.80, d, 3H, J = 6 Hz,( Me-CH).

## **CAPITULO 6**

### **ESPECTROS**

DR.F.GARCIA BENCILAMINA SOL./CHCL3 8/02/90 TORRES

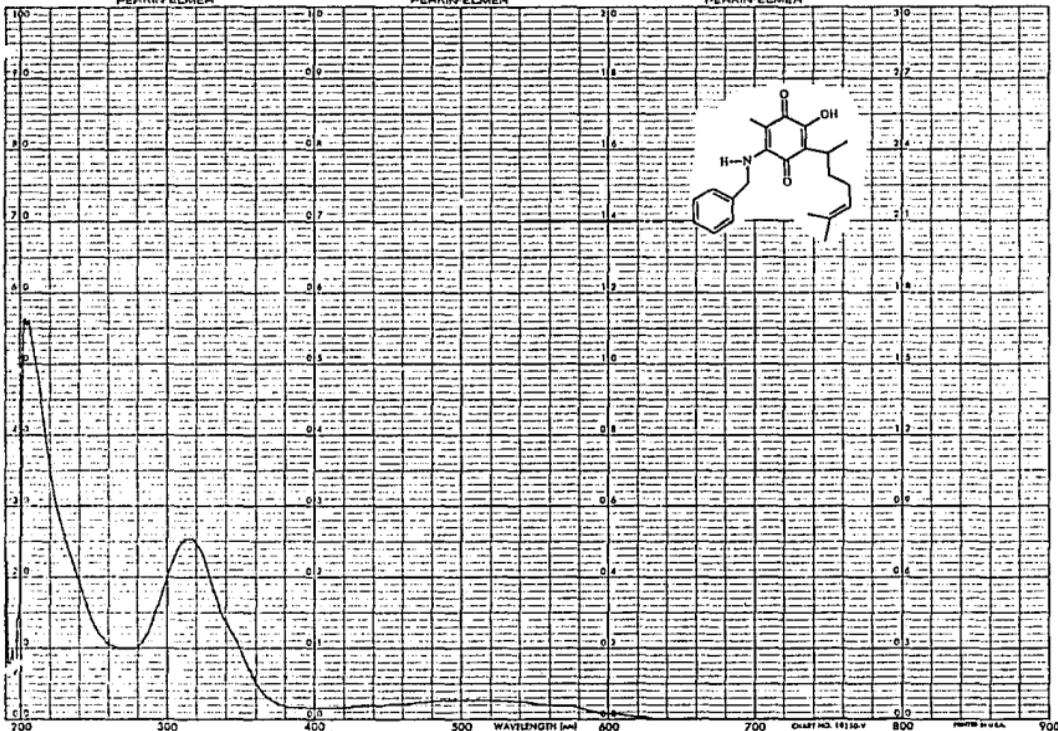
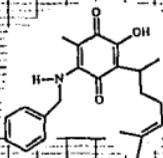


PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2699SAMPLE BenzilamideDr. GarciaCONCENTRATION ---PATHLENGTH 10mm OTHERSOLVENT MeOHACCESSORY ---REFERENCE MeOHREMARKS Cubittivity

RANGE	0.100M	0.25	0.50	CONC
X	3	4	5	0.5
%T	100	75	50	25

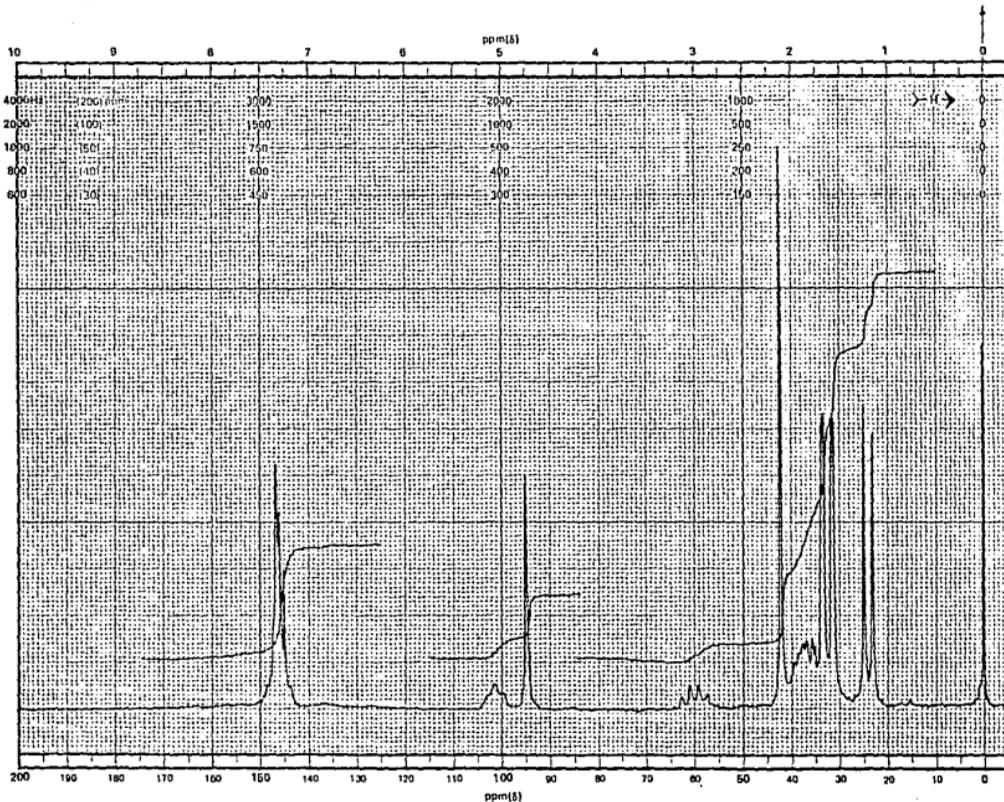
RECORDS PRESENTATION	X	Y	Z	W	V	U	T	S
X	3	4	5	6	7	8	9	0
Y	100	75	50	25	10	5	2	1

RESPONSE  FAST  MEDIUM  SLOWBANDPASS (nm) 1ZERO SUPPRESSION  ON  OFFDATE 21/11/78 OPERATOR DH24/11/78

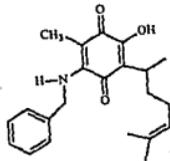
CHART NO. 1810-V

PERKIN-ELMER

900



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 2797  
 OPERATOR RG DATE 10 VII 1  
 SAMPLE E. Garcia 90  
 TUBE OD: 5mm  8mm  10mm



Bencilamine

NUCLEI: <sup>1</sup>H  <sup>13</sup>C  <sup>19</sup>F  <sup>31</sup>P

LOCK INTERNAL  EXTERNAL

LOCK SIGNAL CDCl<sub>3</sub>

SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C

ACQUISITION

SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz

NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_

ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.

PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μ sec.

PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.

DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_

HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_

RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_

DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_

NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ MHz

ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY

SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.

WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz

END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz

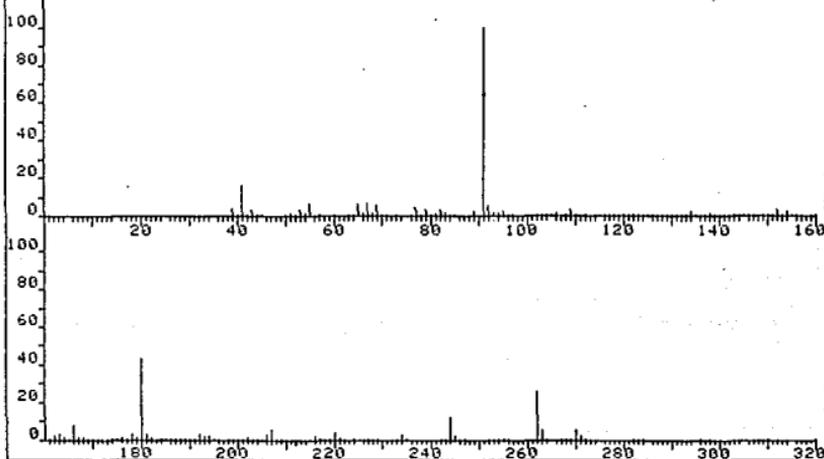
WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz

END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz

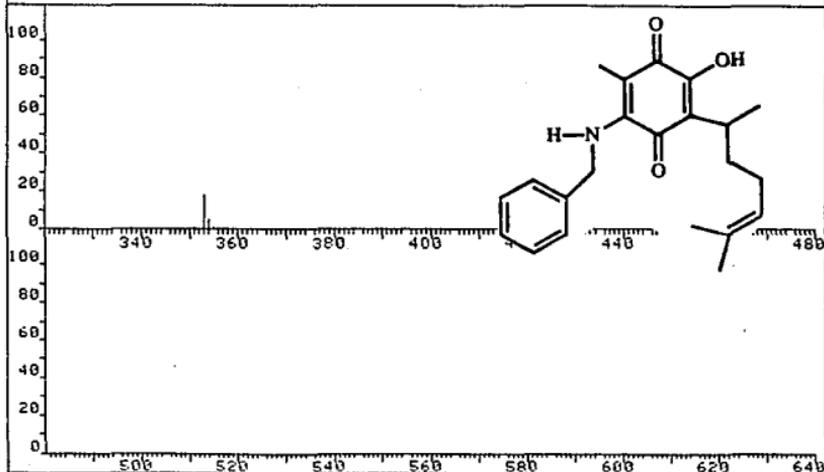
VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_

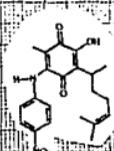
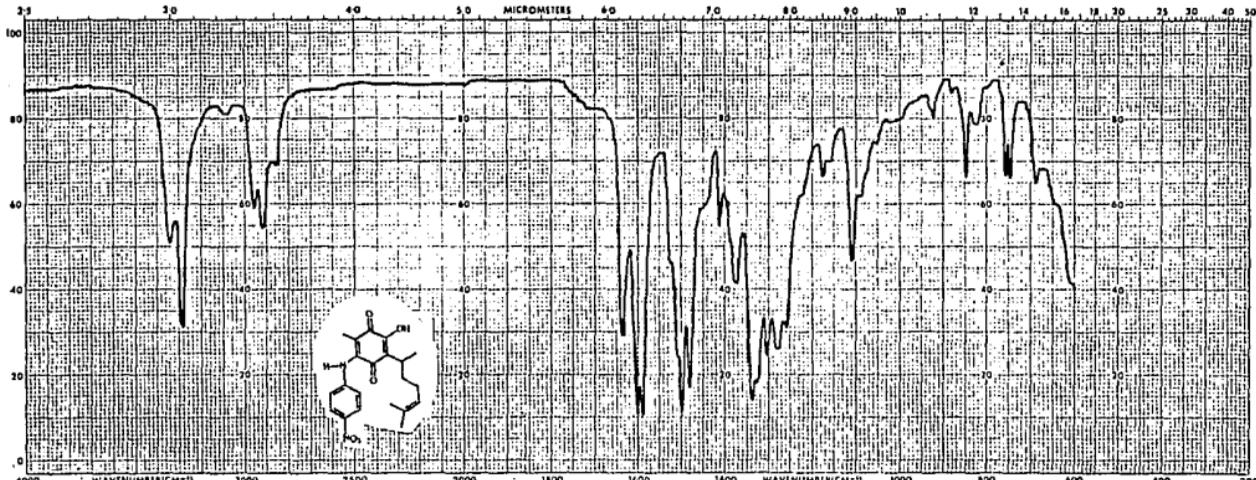
REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_ TMS

FRN 5149	SPECTRUM 54	RETENTION TIME 3.7
LARGST 4: 91.1, 100.0	180.1, 43.0	262.2, 25.5 353.2, 18.0
LAST 4: 351.1, .4	353.2, 18.0	354.2, 4.8 355.2, .7
		PAGE 1 Y = 1.00

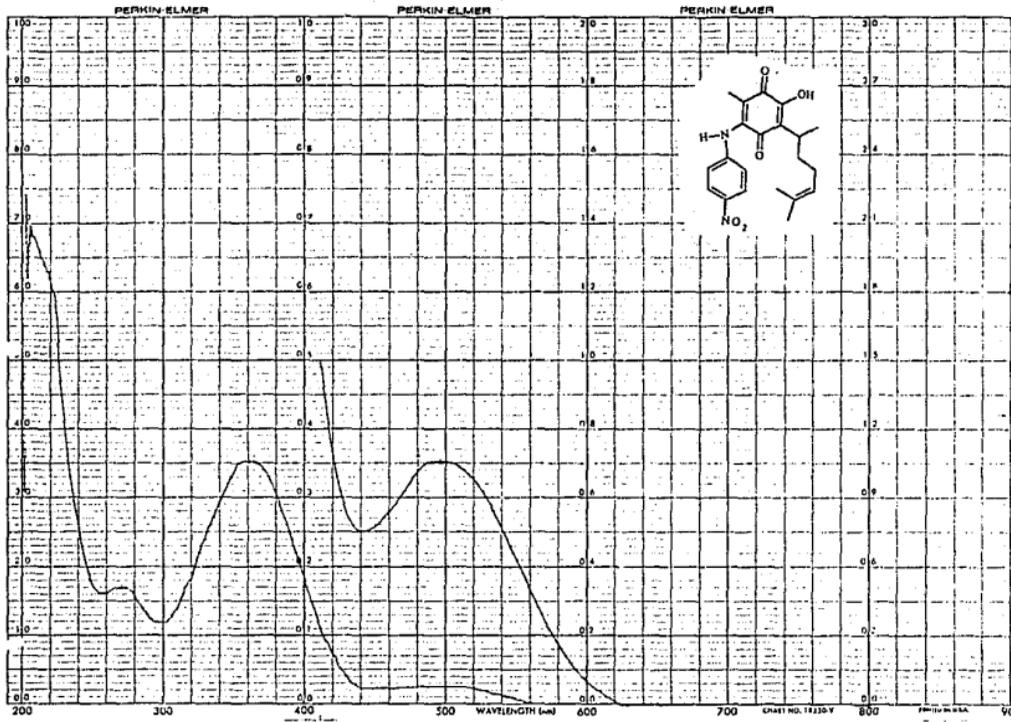


FRN 5149	SPECTRUM 54	RETENTION TIME 3.7
LARGST 4: 91.1, 100.0	180.1, 43.0	262.2, 25.5 353.2, 18.0
LAST 4: 351.1, .4	353.2, 18.0	354.2, 4.8 355.2, .7
		PAGE 2 Y = 1.00





SAMPLE P-Na-PeJo	NUMBERS	SOLVENT	ABSCISSA	SCAN TIME	ORDINATE	PREPARED BY
CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	EXP SCAN	EXPANSION	EXPANSION	CHART NO. 481122
			HIGH LIMIT	SUPPRESSION	SINGLE BEAM	OPERATOR
			LOW LIMIT	TIME EXPOS	TIME SAMPLES STOPPED	DATE 22/11/59
				BIT PROGRAM		REF No 113687



**PERKIN-ELMER**

SPECTRUM NO. 2299

SAMPLE: D-DA-1030

DR. Federico Garcia

CONCENTRATION:

PATHLENGTH, 10mm OTHER:

SOLVENT: MeOH

ACCESSION:

REFERENCE: MeOH

REMARKS: Qualitative

RANGE: 0 100% 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

RESOLUTION PERFORMANCE

W	1	2	3	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6
NT	100	50	20	10	8	7	6	5

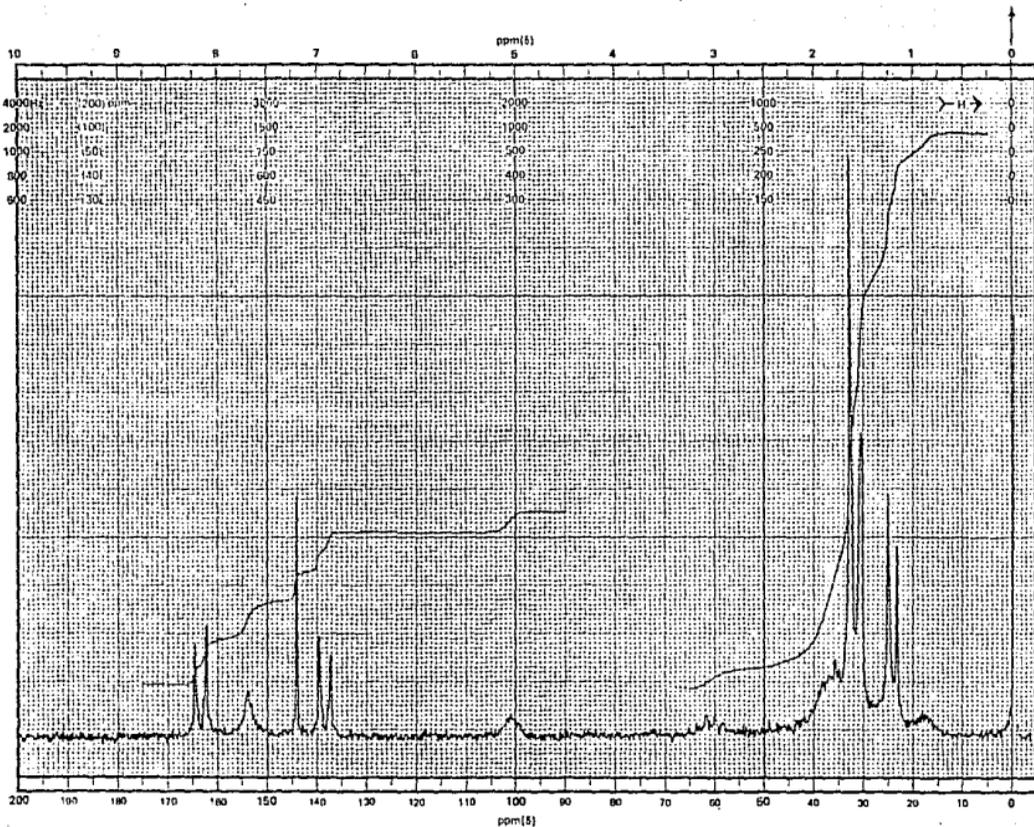


RESPONSE: FAST MEDIUM SLOW

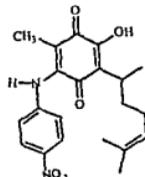
BANDPASS (nm): 3

ZERO SUPPRESSION: ON OFF

DATE: 12/1/57 OPERATOR: JEM



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 3256  
 OPERATOR RG DATE 27/VI/90  
 SAMPLE P. Garcia  
 TUBE OD: 5mm  8mm  10mm



NUCLEI:  <sup>1</sup>H  <sup>13</sup>C  <sup>19</sup>F  <sup>31</sup>P

LOCK:  INTERNAL  EXTERNAL

LOCK SIGNAL: CDCl<sub>3</sub>

SPIN RATE: \_\_\_\_\_ rpm TEMP: \_\_\_\_\_ °C

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

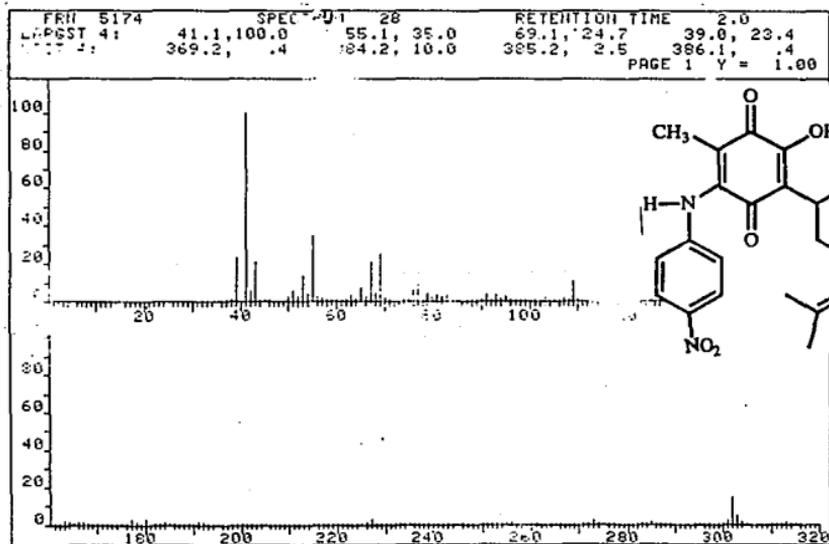
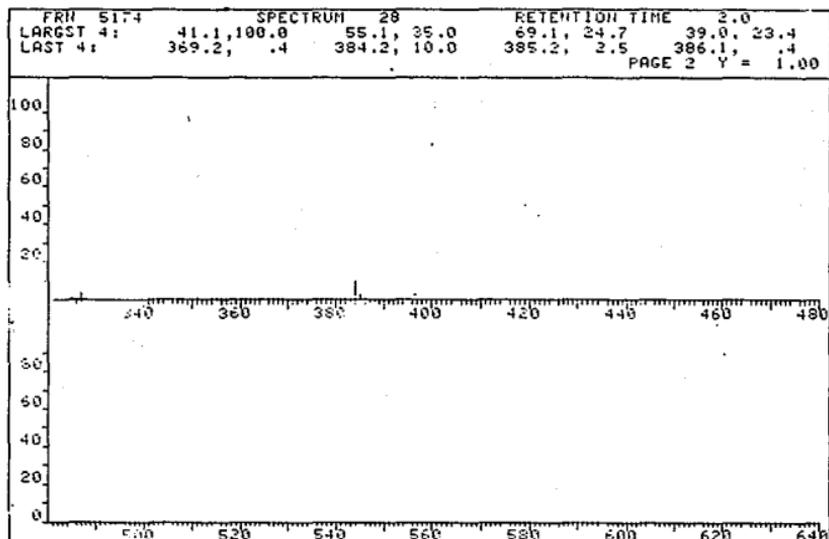
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

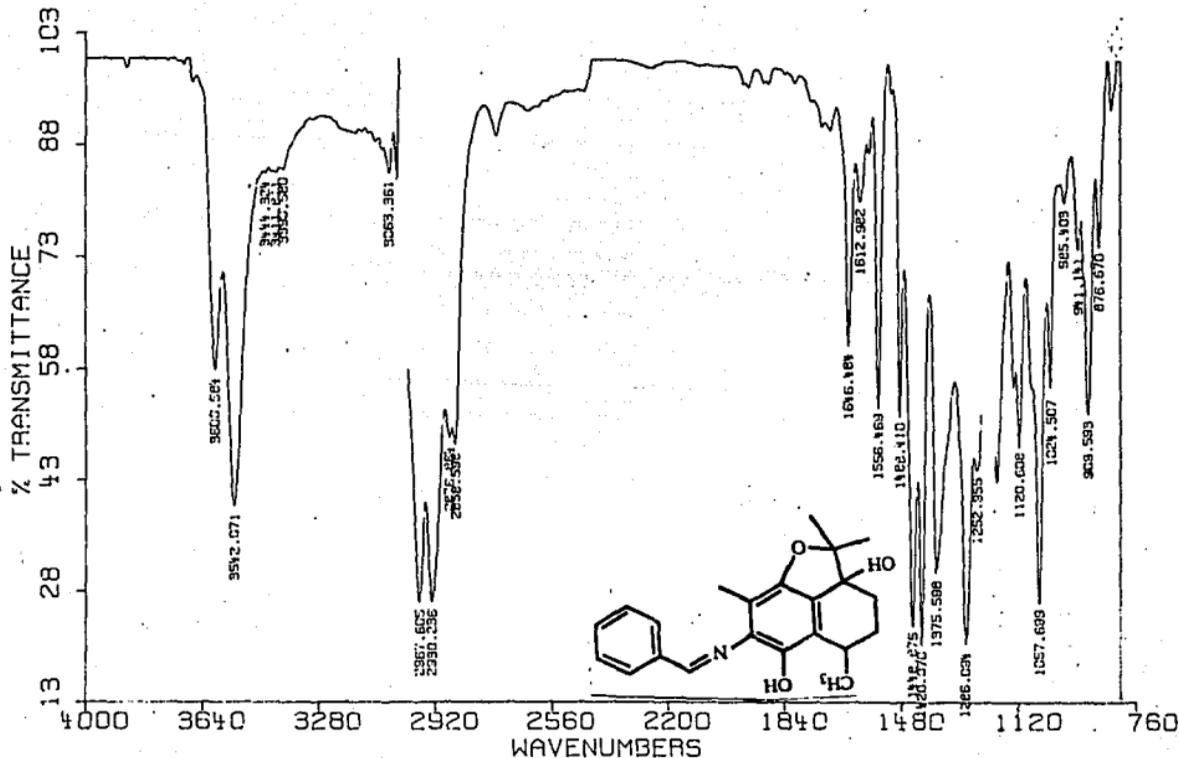
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_ 7Hz

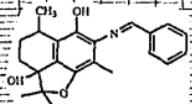
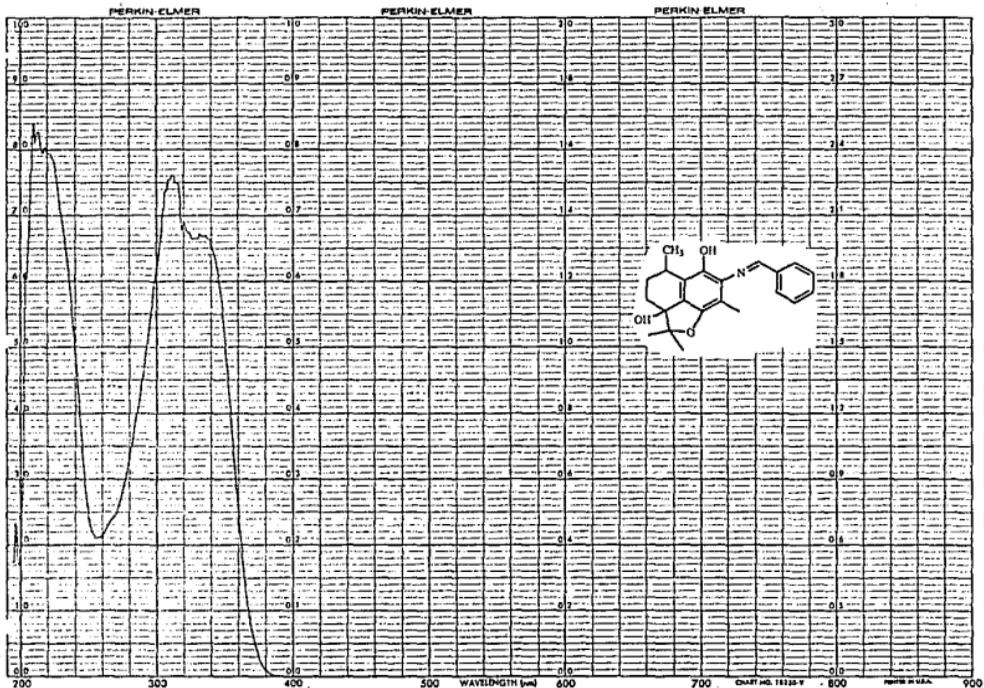
**W** WILMAD GLASS CO. INC.  
 U.S. Route 40 and Oak Road  
 Buena, NJ 08009 U.S.A.

Printed in U.S.A. W. A. M. 100 CHART NO. WCV-20



DR.F.GARCIA XILEN02 SOL/CHCL3 29/03/90 RPM



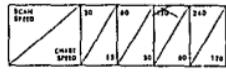


**PERKIN-ELMER**

SPECTRUM NO. 2285  
 SAMPLE Xilend. I  
P. Gallica  
 CONCENTRATION ---  
 PATHLENGTH 10mm OTHER ---  
 SOLVENT MeOH  
 ACCESSORY ---  
 REFERENCE MeOH  
 REMARKS Qualitative

SCALE			
0.100%	0.1%	0.1%	CONC

RECORD RESOLUTION									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NT			100	50	20	10	5	1	

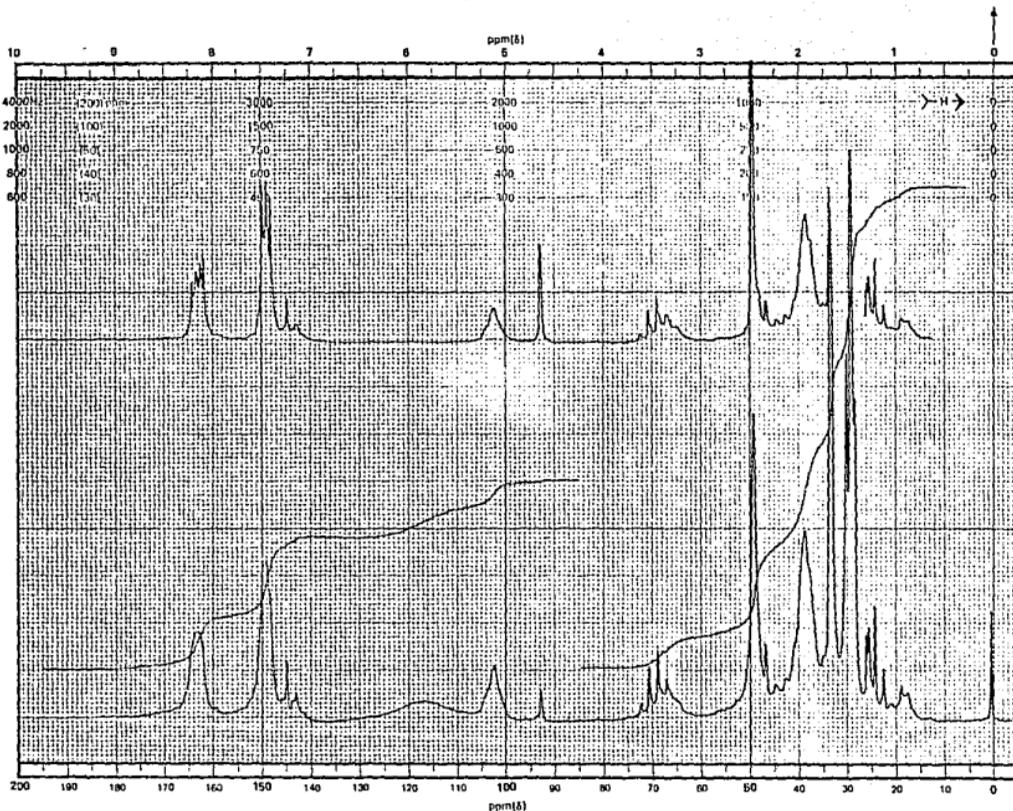


RESPONSE  FAST  MEDIUM  SLOW

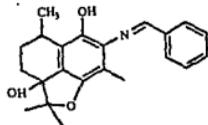
BANDPASS (nm) 1

ZERO SUPPRESSION  ON  OFF

DATE 29/11/90 OPERATOR R. PRIMO



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 11362  
 OPERATOR RG DATE 3/15/90  
 SAMPLE F. Garcia 90  
 TUBE OD: 5mm  8mm  10mm



Xileno II

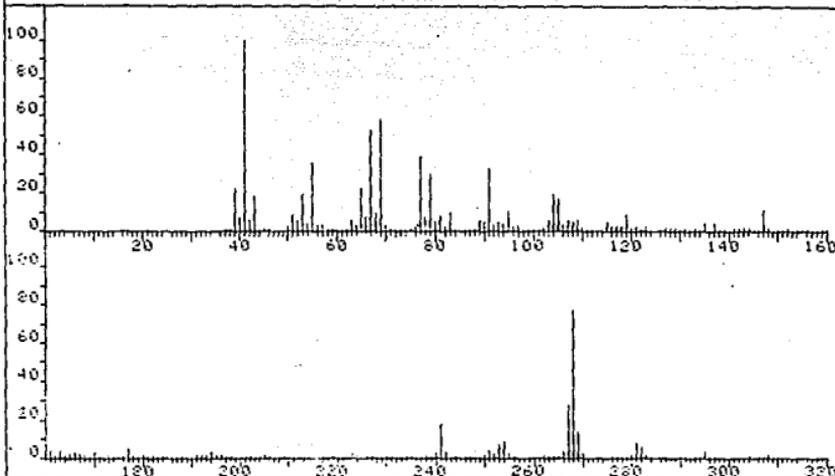
NUCLEI:  $^1\text{H}$    $^{13}\text{C}$    $^3\text{F}$    $^3\text{P}$    
 LOCK  INTERNAL  EXTERNAL   
 LOCK SIGNAL CDCl<sub>3</sub>  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm. TEMP. \_\_\_\_\_  $^{\circ}\text{C}$

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_  $\mu$  sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_  
 TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

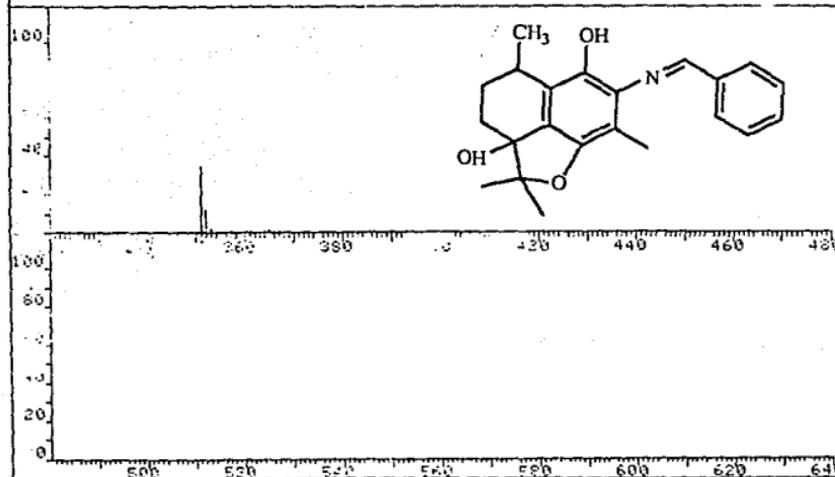
DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

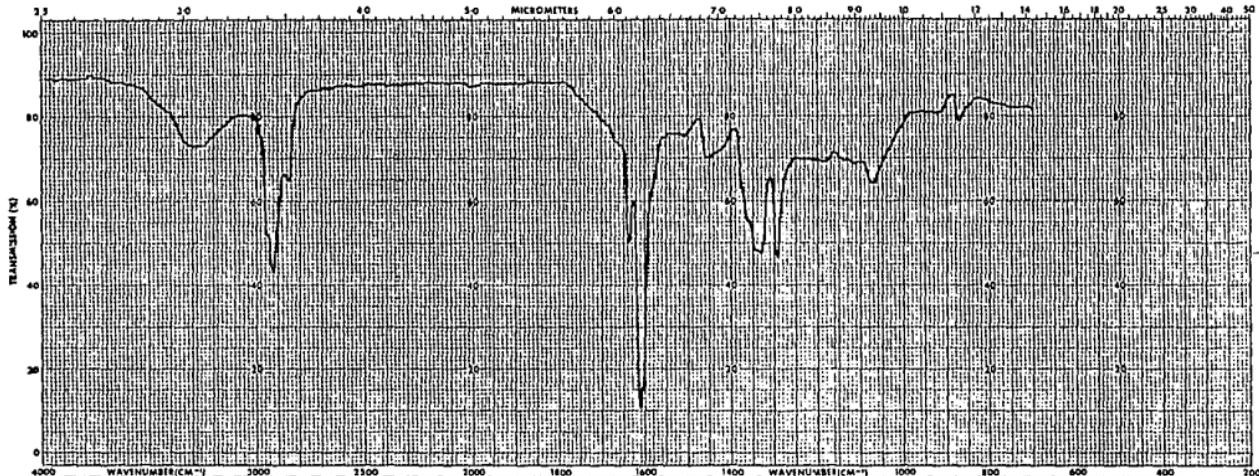
FFN 5066	SPECTRUM 39	RETENTION TIME 2.7
LARGST 4: 41.1, 100.0	268.0, 77.1	69.1, 58.8
LAST 4: 354.2, .3	365.2, 1.3	367.2, .2
		PAGE 1 Y = 1.00



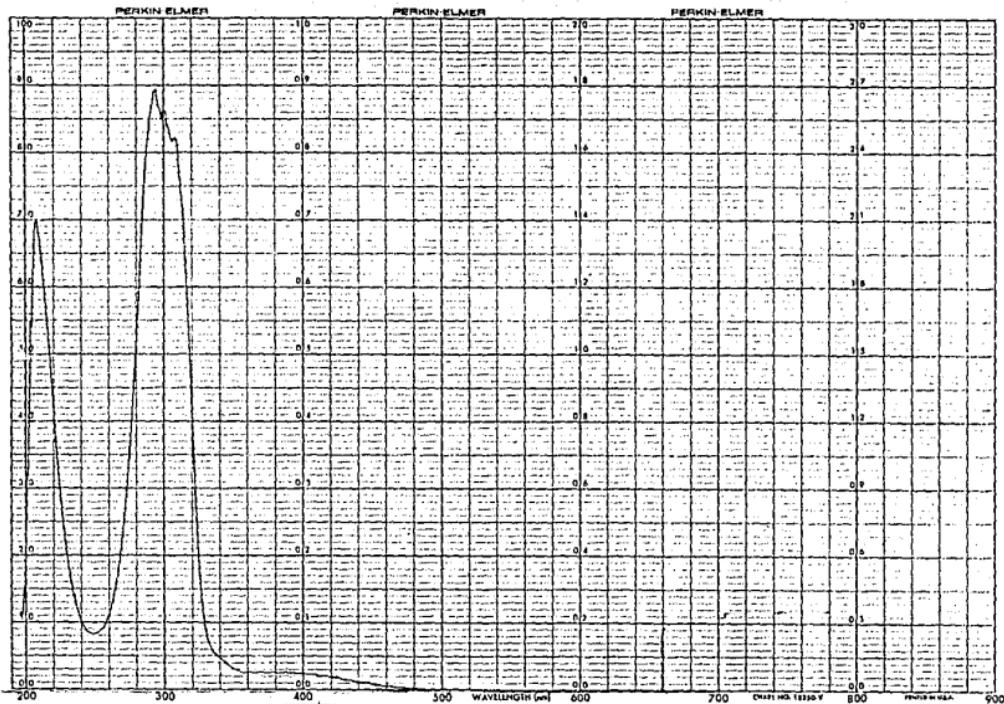
FFN 5066	SPECTRUM	RETENTION TIME 2.7
LARGST 4: 41.1, 100.0	268.0, 77.1	69.1, 58.8
LAST 4: 354.2, .3	365.2, 1.3	367.2, .2
		PAGE 2 Y = 1.00



Xileno II. Dr. Garcia 3/VI/90



SAMPLE NIMK1515	SOLVENT None	CONCENTRATION 1.0	CELL PATH 0.1	ABSCISSA		SCAN TIME 17	ORDINATE		PENNICK MODEL # CHART NO. 343 1511
				HIGH LIMIT	WAVELENGTH		SEPARATION 1.3	W	
OPERATOR F. Barcia				LOW LIMIT	TIME PERIOD	RESPONSE 3	SLIT WIDTH B	DRUM BEAT	OPERATOR SPE DATE 7/11/54
						PER SAMPLE CORRECT			REP NO. 521



### PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2747

SAMPLE BIPROLOLISOL

F. Sarcis

CONCENTRATION ---

PATHLENGTH 10mm OTHER ---

SOLVENT MeOH

ACCESSORY ---

REFERENCE MeOH

REMARKS For illustration

SCALE

<input type="checkbox"/> 100%	<input type="checkbox"/> 75%	<input type="checkbox"/> 50%	<input type="checkbox"/> CONC
-------------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------

RECORDER PERFORMANCE

N	S	E	A	60	80	91	900	980
5.1				100	50	20	10	5

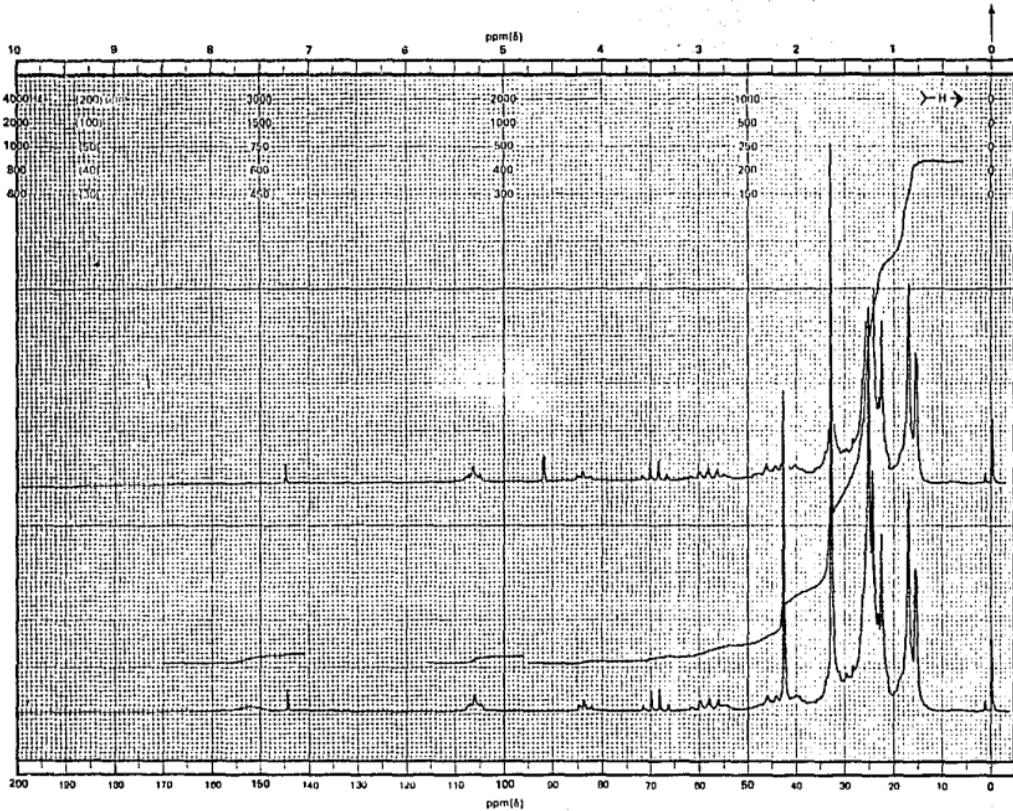


RESPONSE  FAST  MEDIUM  SLOW

BANDPASS  ---

ZTC SUPPRESSION  ON  OFF

DATE 2/11/69 OPERATOR SPH



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 2902  
 OPERATOR RG DATE 22/11/81  
 SAMPLE F. Garcia  
 TUBE OD: 5mm  8mm  10mm

HIDROLISIS

NUCLEI:  <sup>1</sup>H  <sup>13</sup>C  <sup>19</sup>F  <sup>31</sup>P   
 LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CDC   
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP \_\_\_\_\_ °C

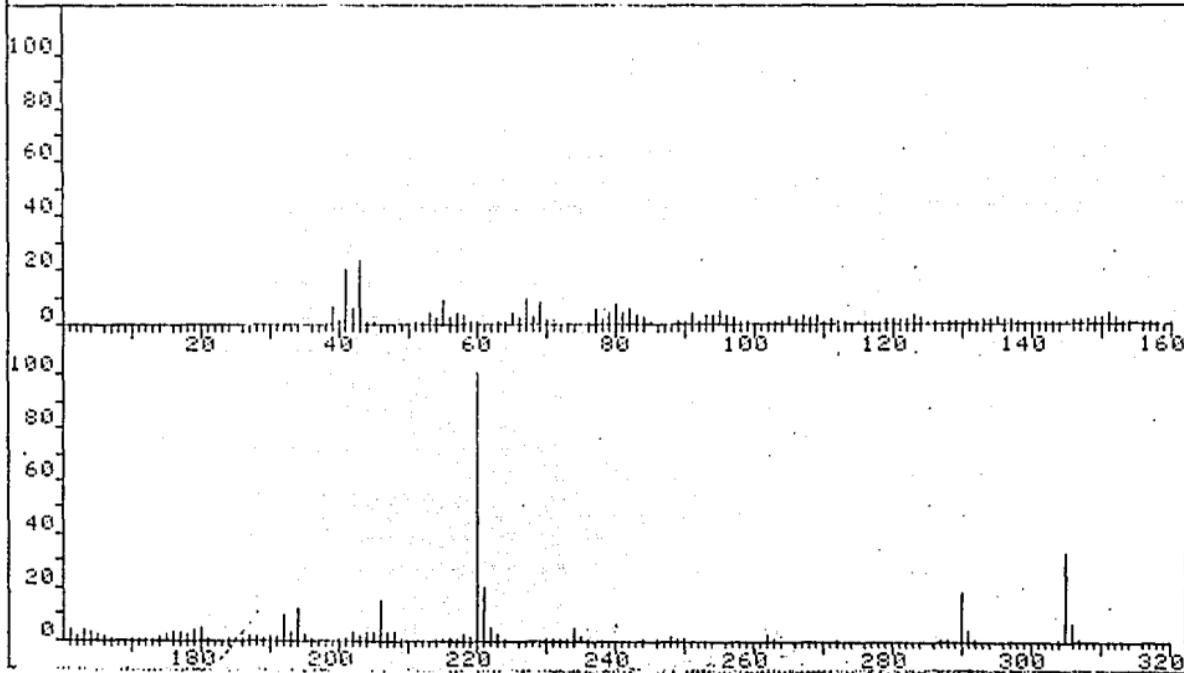
ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (Pw) \_\_\_\_\_ μ sec.  
 PULSE DELAY (Pd) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

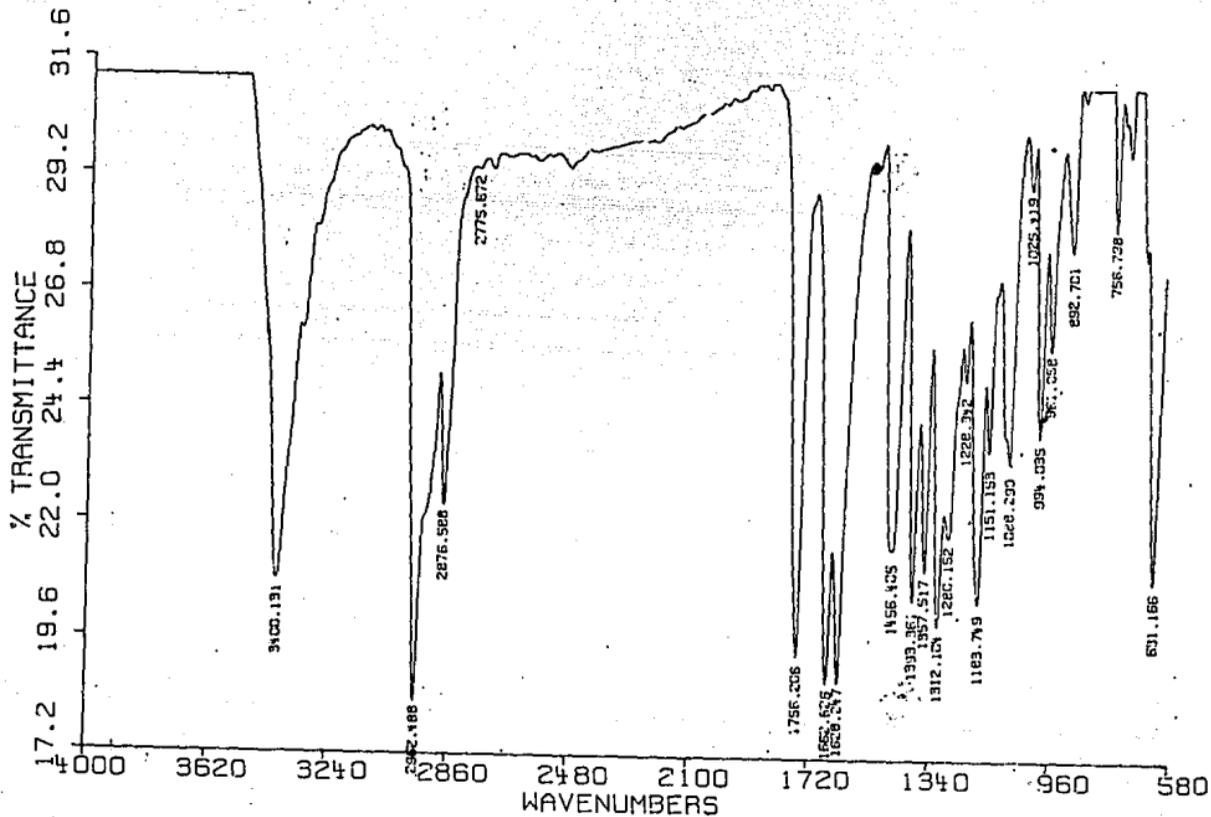
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) TMS

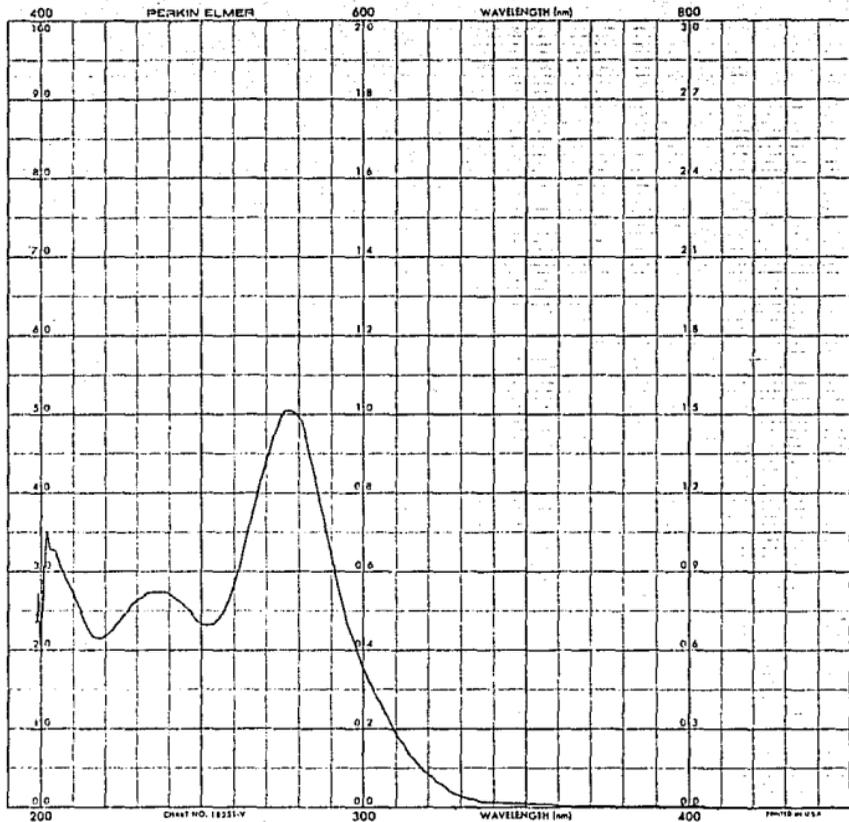
FRN 5064	SPECTRUM 29	RETENTION TIME 2.0
LARGST 4: 220.2, 100.0	305.2, 32.8	43.2, 23.4
LAST 4: 304.3, .4	305.2, 32.8	307.3, .8
		221.2, 20.1
		306.2, 5.6
		307.3, .8
		PAGE 1 Y = 1.00



HIDROLISIS F. GARCIA

DR.F.GARCIA CRISTAL 7/11/90 AP PELICULA 7/11/90 RPM





## PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2304

SAMPLE: CRISTAL

F. Garcia

CONCENTRATION: -----

PATHLENGTH: 10mm OTHER

SOLVENT: MeOH

ACCESSORY: -----

REFERENCE: MeOH

REMARKS: Cualitativo

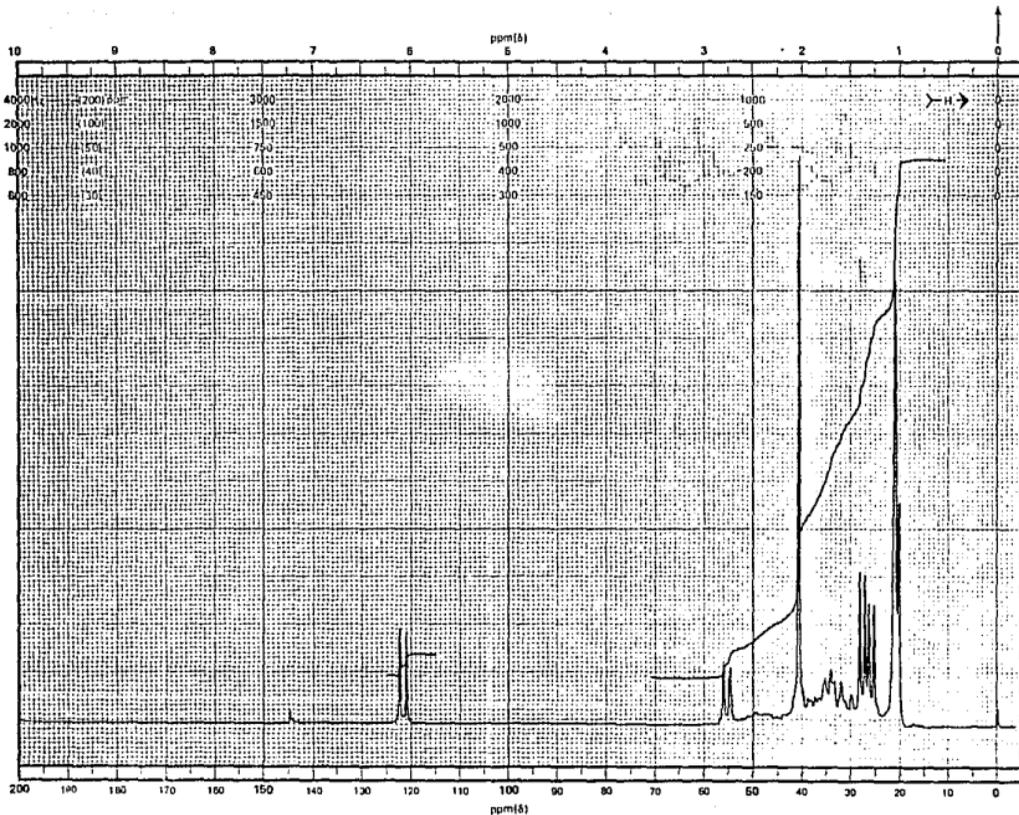
RANGE	0-100%	0-2A	0-3A	CONC
RECORDER PRESENTATION	3 2 1	0.5 0.2 0.1 0.05 0.02	X	
WAVELENGTH RANGE	100 50 20 10 5 2 1	UV	VISBLE	
SCAN SPEED (mm/min)	30 60 120 240			
CHART SPEED (mm/min)	UV 30 60 120 240	VIS 15 30 60 120		

RESPONSE	FAST	MED/HA	SLOW

BANDPASS (nm):

ZERO SUPPRESSION	ON	OFF

DATE 8/XI/90 OPERATOR ppm



CFT-20  
 SPECTRUM NO. 4415  
 OPERATOR RS DATE 12/1/59  
 SAMPLE S-GarF4  
 TUBE OD: 5mm  3mm  10mm

CRYSTAL

NUCLEI: <sup>1</sup>H  <sup>13</sup>C  <sup>19</sup>F  <sup>31</sup>P   
 LOCK  INTERNAL  EXTERNAL   
 LOCK SIGNAL CDK 1  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ cps TEMP \_\_\_\_\_ °C

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

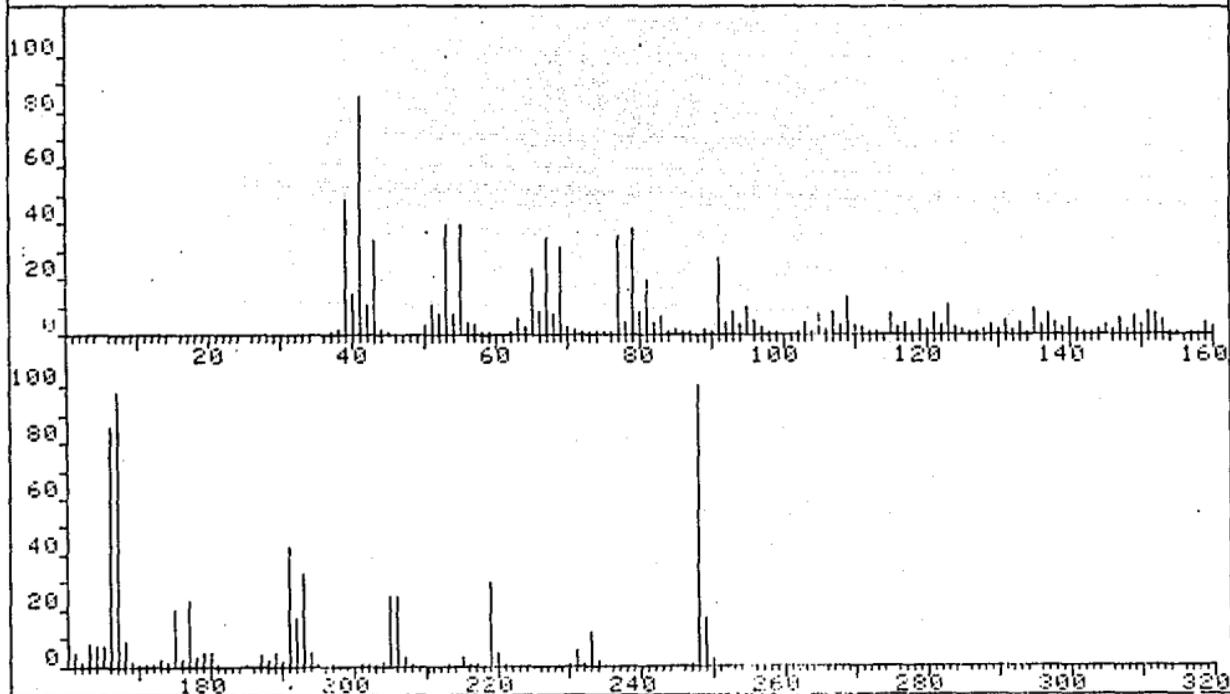
DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_ Hz  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_ cps

WILMAD GLASS CO., INC.  
 U.S. Patent 2,812,000  
 BUENA VISTA, PENNSYLVANIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A. FORM NO. 4-59-14 CHART NO. WCY-20

FRN 5128	SPECTRUM 18		RETENTION TIME 1.3	
LARGST 4:	248.1, 100.0	167.0, 97.9	166.1, 85.9	41.1, 85.0
LAST 4:	247.0, .5	248.1, 100.0	249.1, 16.2	250.1, 1.9
			PAGE 1 Y = 1.00	



CRISTAL F. GARCIA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- a) Lee Ruff E.; Ablenas F. *Can. J. Chem.* 1989, 67 699; b) Becker H.D.; Turner A.B. In *The Chemistry of Quinonoid Compounds*. Vol. 2 Pata, S; Rappoport, Z. Eds. John Wiley and Sons. New York. 1988. p. 1351.
- 2.- Para una revisión reciente: Finley K. en 1b. p. 537.
- 3.- Engler T.A.; Reddy J.R.; Combrink K.D.; Vender Velde D. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1248 Y referencias ahí citadas.
- 4.- Engler T.A.; Letavic M.A.; Combrink K.D.; Takasagawa, F. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5810.
- 5.- Wurster C.; Sendtner R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1803 (1879).
- 6.- Griller D.; Ingold K.V.; *Acc. Chem. Res.* 9, 13 ( 1976).
- 7.- O'Neal H.E.; Benson S.W. *Free radicals*. Wiley.(1973).
- 8.- Deuchert K.; Hüning S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 875 (1978).
- 9.- Rüchardt Ch.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 830 ( 1970).
- 10.- Stella L.; Janousek Z.; Merenyi R.; Viehe H.G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 691 ( 1978). Viehe H.G.; Merenyi R.; Stella L.; Janousek Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 917 ( 1979).
- 11.- Baldock R.W.; Hudson P.; Katritzky A.R.; Soti F. *J.Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1422 (1974).
- 12.- En la actualidad existe una fuerte controversia entre qué términos son apropiados radicofilicidad ó radicafilea, reacción nucleofílica ó reacción nucleofila, adición electrofílica o adición electrófila, como los términos nucleofílico (a) y electrofílico (a) son los más utilizados en México, se ha preferido el término radicofílico y sus derivados en éste caso radicofilicidad, derivado de las raíces radical (fragmento), filio (amigo) y sufijo dad (del

- lat itas-itatis) que dá la idea abstracta de una cualidad o característica. Torres Lemus Alfonso. *Etimologías grecolatinas*. Ed. Porrúa . p. 67. (1978).
- 13.- Grese B. *Radicals in Organic Synthesis. Formation of Carbon-Carbon Bonds*. Pergamon Press.( 1986).
  - 14.- Río de la Loza L. *Disertación presentada a la academia de Medicina*. México. Octubre 30. (1952).
  - 15.- Walls F.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Giral F.; Romo J. *Tet Lett*. 1577 (1965).
  - 16.- Woodward R.B.; Hoffmann R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, (1970).
  - 17.- González M.P. *Preparación, Estructura, Configuración y Formación de derivados de la hidroxiperezona*. Tesis de maestría. CINVESTAV. México, (1969). Santillán R.L. Memorias escuela de primavera 1991. CINVESTAV. p.111 México (1991).
  - 18.- Joseph-Nathan.; Reyes J; González M.P. *Tetrahedron* 24, 4007 ( 1968).
  - 19.- Soriano-García M.;Toscano R.A.; Flores-Valverde E.; Montoya-Vega F.; López-Celis I. *Acta Cryst. C* 42, 327 ( 1986).
  - 20.- Sánchez I.H.; Yañez R.; Enriquez R., Joseph-Nathan P. *J. Org. Chem.* 46, 2818 (1981).
  - 21.- Allinger N.L.; Imam M.R.; Frierson M.R.; Yuh Y.H.; Schafer L. *Mathematics and Computational Concepts in Chemistry* Trinajstic N. (Ed.) E. Horwood Ltd. London. 1986, p.8.