

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



**PRODUCTOS DE LA FOTOCICLOADICION
INTRAMOLECULAR DE LA O-METIL
METOXIPEREZONA**

TESIS PROFESIONAL

ENRIQUE BARRERA CALVA

México, D. F.

1979



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.

TESIS. 1979
Nº M. C. 35
ECHA _____
PROC _____



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"PRODUCTOS DE LA FOTOCICLOADICION INTRAMOLECULAR
DE LA O-METIL METOXI PEREZONA"

T E S I S

que para obtener el título de

Q U I M I C O

presenta

ENRIQUE BARRERA CALVA

1979.



JURADO ASIGNADO :

Presidente, Profr. Fernando Walls Armijo

Vocal, Profr. Héctor Guillermo Barrios López

Secretario, Profra Yolanda Caballero Arroyo

1er. Suplente, Profr. Rubén T. Sánchez O.

2do. Suplente, Profra. Eloisa Uriarte de S.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO,
CON EL APOYO DE UNA BECA OTORGADA POR LA UNAM
Y CON LA DIRECCION DEL MAESTRO EN CIENCIAS HEC-
TOR GUILLERMO BARRIOS LOPEZ.

Con todo cariño y agradecimiento a mis familiares
y a todas aquellas personas que de una u otra forma
contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

C O N T E N I D O

- I.- GENERALIDADES
- II.- INTRODUCCION
- III.- PARTE TEORICA
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

I. - GENERALIDADES

La energía total de una molécula es la suma de sus energías: electrónica, vibracional, rotacional y translacional. Las tres primeras energías están cuantificadas, esto es, pueden cambiar solamente por saltos discretos ($\Delta E = h\nu$).

$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{translacional}}$

$E_{\text{electrónica}} \gg E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$

La energía translacional no está cuantificada y cambia de manera continua.

Hay dos formas diferentes de suministrar energía a las moléculas. Primero, al aumentar la temperatura se produce un aumento continuo de energía. Segundo, la molécula puede absorber un cuanto de energía de un haz de cuantos (un rayo de luz). Estas dos formas de adquisición de energía dan lugar a la Química Térmica y a la Fotoquímica. Este segundo método de excitación de las moléculas, implica la absorción de radiación electromagnética. La cantidad de energía que contiene dicha radiación, depende de su longitud de onda, según establece la relación que sigue:

$$E = h\nu$$

$$\nu = c/\lambda$$

En la que, E es la energía por molécula, h la constante

te de Planck y ν la frecuencia de la radiación, que es inversamente proporcional a la longitud de onda.

La energía de la luz en kilocalorías por mol viene dada - por la expresión:

$$E \text{ (Kcal/mol)} = 2.86 \times 10^5 / \overset{\circ}{\text{A}}$$

La energía de una Kcal/mol corresponde a una radiación de longitud de onda de $286000 \overset{\circ}{\text{A}}$ y está situada en la parte infrarroja -- del espectro.

$$10^8 \overset{\circ}{\text{A}} / \text{cm} / 286000 \overset{\circ}{\text{A}} = 353 \text{ cm}^{-1}$$

Se puede llegar a la luz ultravioleta, siendo ésta de menor longitud de onda (2000 a $4000 \overset{\circ}{\text{A}}$) para el ultravioleta cercano y de 100 a $2000 \overset{\circ}{\text{A}}$ para el lejano. A la luz de $2000 \overset{\circ}{\text{A}}$ corresponde una energía de 143 Kcal/mol. La luz de la región ultravioleta-visible tiene suficiente energía para excitar las moléculas a estados electrónicos superiores, aquí es donde la Fotoquímica tiene su origen o sea, en la absorción de luz de la región de 180-800 nm ($1800-8000 \overset{\circ}{\text{A}}$) del espectro, es decir, de la denominada luz ultravioleta.

Para saber qué longitud de onda de la luz debemos emplear en un determinado experimento fotoquímico, se debe de hallar el espectro de absorción en el ultravioleta de la molécula que se desea estudiar. Este espectro mide la cantidad de luz incidente absorbida por la molécula en función de la longitud de onda, así es que si se quiere excitar estas moléculas, se tienen que irradiar con luz de las regiones

donde absorben. Por consiguiente, tenemos que ajustar la fuente emisora (por lo general una lámpara de arco de mercurio) a la absorción del compuesto.

Dentro de las técnicas experimentales que se utilizan en Fotoquímica, las dos técnicas más comunes utilizadas con propósitos preparativos en Fotoquímica Orgánica, son la irradiación interna y la externa. (Aun cuando varían mucho, dependiendo de la naturaleza del trabajo).

La irradiación interna, utiliza una lámpara de arco de mercurio protegida por una vasija de inmersión enfriada con agua. La solución que se va a irradiar rodea a ésta y queda expuesta a toda la emisión de la lámpara. Es importante que el material con que se construya la vasija de inmersión, se seleccione en función de sus características de transmisión de luz, el vidrio Pyrex transmite la mayor parte de la luz incidente por encima de 3000\AA y el cuarzo transmite la luz por encima de los 2000\AA . Los experimentos fotoquímicos con las líneas 3130 y 3600\AA del mercurio, se pueden realizar con recipientes de inmersión de vidrio Pyrex, mientras que los experimentos con luz de 2537\AA , requieren vasijas de cuarzo.

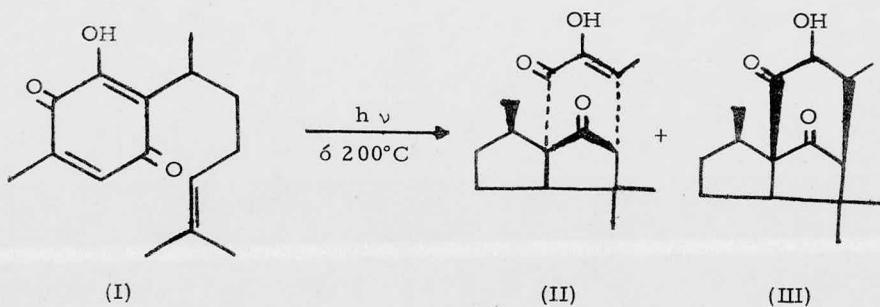
La irradiación externa se hace de varias formas, uno de los dispositivos más convenientes es el reactor de Srinivasan Griffin¹, que utiliza alguno de los tres tipos de lámparas cuyos máximos de emisión se hallan a 2537 , 3000 y 3500\AA , los dos últimos son lámparas

de arco de mercurio de baja presión, con recubrimientos de fósforo que emiten, respectivamente, a 3000 y 3500Å.

El fósforo da una banda ancha en vez de una línea de emisión estrecha, la vasija que se va a irradiar se rodea con las lámparas y se enfría con un ventilador o con un serpentín de enfriamiento interno.

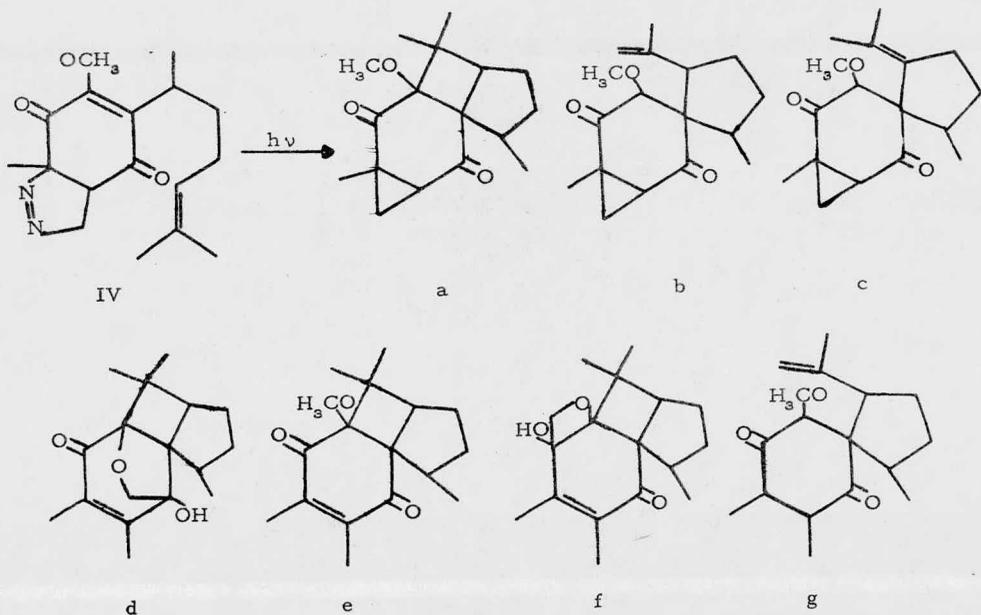
II. - INTRODUCCION

Es sabido que la perezona (I) en diversas condiciones de reacción, da los productos conocidos como α y β pipitzoles² (II) y (III).



En el mecanismo de formación de estos productos, la - - participación de las dobles ligaduras constituye la base fundamental del mismo.

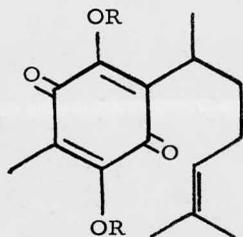
Por otra parte, en dos trabajos anteriores^{3, 4}, se encontró que al irradiar con luz ultravioleta el derivado pirazolínico de la perezona (IV), se produjeron siete nuevos compuestos (a-g).



La formación de estos compuestos es debida a una ciclo-adición fotoquímica (2+2) de la doble ligadura de la cadena lateral, con la doble ligadura del anillo de seis miembros del derivado pirazolínico IV. Así también, es debida al bloqueo de una de las dobles ligaduras en la perezona I, por parte del grupo pirazolínico. Este grupo aparentemente no participa en el mecanismo de formación de los ciclos de cuatro y cinco miembros, sino que únicamente se descompone para dar los ciclos de tres miembros y los metilos vinílicos.⁵

Lo anteriormente establecido, deja la duda de si la descomposición de la pirazolina interviene de alguna manera en la forma--

ción de los anteriores productos, por lo que, el objetivo del presente -- trabajo es probar que la descomposición fotoquímica de la pirazolina no es de importancia para el mecanismo de formación de los anillos de cuatro y cinco miembros. Para ésto, se partió de hidroxiperezona (Va) y se preparó su derivado dimetoxilado (Vb) con el objeto de dejar todas - las dobles ligaduras, impedir estéricamente el acercamiento de la cade na lateral a la doble ligadura de la quinona que soporta al metilo y evitar la formación de los α y β pipitzoles (II y III).



(Va); R= H

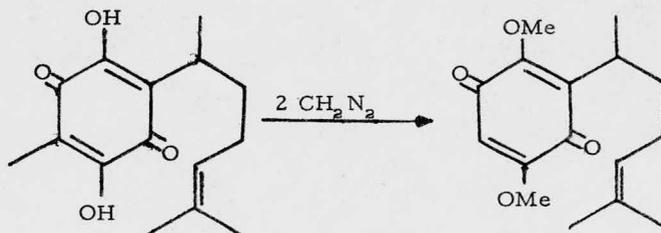
(Vb); R= Me

De la irradiación con luz ultravioleta de este compuesto, debían obtenerse estructuras similares a las descritas anteriormente.

III. - PARTE TEORICA

En base a lo establecido anteriormente, se procedió a extraer la hidroxiperezona y los ésteres de la hidroxiperezona de los ex-tractos hexánicos de las raíces secas y molidas de la planta Perezia -- Cuernavacana, obtenidas en el mercado local.

Los extractos hexánicos se cromatografiaron en columna para posteriormente llevar a cabo una hidrólisis de los ésteres de la hidroxiperezona. Después de sucesivas recristalizaciones se obtuvo la - materia prima que fue la hidroxiperezona y que por tratamiento con dos equivalentes de diazometano,⁶ se obtuvo la O-metilmtoxiperezona -- (Vb) (Esquema I), que se identificó principalmente por su espectro de - Resonancia Magnética de Protones, Figura I.



Esquema I

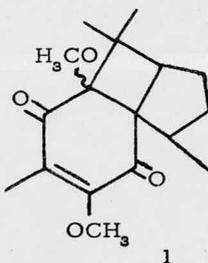
Este espectro presenta una señal múltiple centrada en 5.05 ppm, que integra para un protón vinílico, de la cadena lateral; en 3.96 y 3.94 ppm se encuentran dos señales que integran para seis protones de los metoxilos; una señal múltiple centrada en 3.08 ppm para los hidrógenos del metino y metileno alílicos; a 1.9 ppm una señal simple que integra para tres protones del metilo vinílico del anillo; a 1.64 y 1.54 ppm se encuentran dos señales simples para los dos metilos vinílicos de la cadena y a 1.18 ppm se encuentra una doble ($J = 7$ Hz) que integra para tres protones del metilo secundario.

Plenamente identificada la O-metilmtoxiperezona, se disolvió en ciclohexano y se irradió en recipientes de cuarzo con luz ultravioleta, controlando la reacción por cromatografía en capa fina. Al cabo de 16 horas de irradiación, se dió por terminada la reacción, observándose cinco componentes de diferente Rf.

Al cabo de sucesivas cromatografías y recristalizaciones el primero de los cinco compuestos obtenidos, fue un sólido amarillo -- cuya estructura 1 fue deducida básicamente por el análisis de su espectro de RMN (Figura 2), en él se observa a 3.96 y 3.28 ppm, dos señales simples que integran para tres protones cada una y que corresponden a los metilos de los metoxilos; en 1.92 ppm (3 H), otra señal simple asignada al metilo vinílico; en 1.16 ppm una señal doble con ($J=6$ Hz) (3H) debida al metilo secundario; de 2.4 a 1.6 ppm se encuentran las señales debidas a los metilenos y metino del anillo de cin-

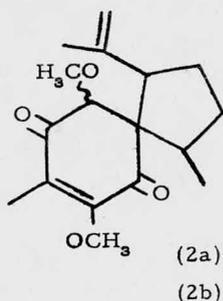
co y en 1.06 y 0.8 ppm se encuentran dos señales simples de tres -- protones cada una, debidas al grupo gem-dimetilo. El espectro en el Infrarrojo apoya la estructura 1 propuesta, ya que se encuentra la banda de los metoxilos a 2850 ($-\text{OCH}_3$), la de carbonilo conjugado a 1660, la de doble ligadura carbono-carbono a 1600 y a 1360 cm^{-1} la banda característica para gem dimetilo.

Otro dato de esta estructura es el de la espectrometría de masas, que indica un peso molecular de 292 para este primer compuesto, siendo igual al de la O-metilmtoxiperezona.



De las fracciones menos abundantes de la cromatografía, se obtuvo la mezcla de los isómeros 2a y 2b, los cuales presentan un R_f idéntico, por lo que fue prácticamente imposible separarlos por cromatografía. Aprovechando las dobles ligaduras se ensayó la posible separación con cromatoplasas de sílice impregnadas con AgNO_3 al 20%,⁷ obteniéndose aun así, resultados negativos, finalmente se ensayó la hidrogenación bajo condiciones suaves, con lo que se obtuvo una -

mezcla compleja que debido a lo poco de la muestra no fue posible separarla.



El espectro de resonancia magnética de protones (Figura 3) presenta las señales que identifican a la mezcla de isómeros; se observa una señal múltiple centrada en 4.9 ppm que integra para los cuatro hidrógenos debidos al metileno terminal de los dos isómeros; en 3.94 ppm una señal para los protones de los metoxilos vinílicos; en 3.86 ppm una señal simple para los hidrógenos base de los metoxilos; en 3.44 y 3.40 ppm se encuentran dos señales simples para los metoxilos alfa al carbono espiro de los dos isómeros; una señal en 1.94 ppm que corresponde a los metilos vinílicos del anillo de seis; una señal en 1.62 ppm que integra para seis protones de los metilos isopropenilos; una señal doble ($J=7$ Hz) centrada en 0.92 ppm que corresponde al metilo secundario de un isómero y finalmente otra doble centrada en 0.76 ppm ($J=7$ Hz) que corresponde al metilo secundario del otro isómero. La espectrometría de masas mostró también un peso --

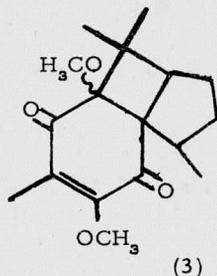
molecular de 292, que indica que la molécula irradiada (O-metilmeto xiperezona) no adiciona ni pierde unidades químicas estructurales, lo que está de acuerdo con lo esperado. El espectro en el Infrarrojo vuelve a apoyar las estructuras sugeridas por la resonancia magnética de protones, esto es. a 2850 cm^{-1} se presenta la banda de $(-\text{OCH}_3)$, a 1660 (C=O) de cetona conjugada y a 1600 cm^{-1} la banda de C=C .

El tercer producto aislado, un compuesto amarillo cristalino mostró un ion molecular a m/e 292 en su espectro de masas - lo que indica isomería con los anteriores productos. Se le asignó la estructura (3) idéntica a la del producto (1); puesto que se consideran estereoisómeros. Esta consideración resulta de la formación de los ciclos de 5 y 4 miembros la cual procede por adelante o por atrás del plano del ciclo de seis miembros, con lo que el metoxilo queda - - atrás o adelante del plano. La separación de este compuesto de su estereoisómero fue fácilmente llevada a cabo, debido a la diferencia de polaridad que presentaron.

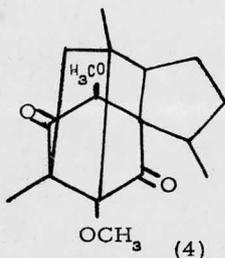
La identificación fue obtenida principalmente por el análisis de su espectro de RMN (Figura 4), presentando las señales y los desplazamientos químicos muy similares como es de suponer, a los del primer producto (1), así a 4.0 y 3.12 ppm se encuentran dos señales simples que integran para los dos metoxilos; a 1.91 ppm se encuentra una señal simple que integra para los tres hidrógenos del metilo vinílico; la señal doble centrada en 1.05 ppm para el metilo secun

dario, es sin duda la señal más indicativa de la estructura (3) propuesta ya que el metilo secundario de este compuesto (3) presenta su señal a campo más alto con respecto a la señal del metilo secundario de (1) la cual se encuentra en 1.16 ppm y en el que sin duda, se debe a la protección paramagnética⁸ o protección negativa que desplaza las señales a campo más bajo. Tal protección depende de la orientación de un grupo dado respecto al campo magnético. Como es sabido, las circulaciones electrónicas alrededor de un núcleo, producen un campo magnético secundario, paralelo y en el mismo sentido que el campo H_0 (campo magnético del aparato) con lo que la protección del núcleo disminuye, ya que soporta ambas intensidades, lo que conduce a que la señal de resonancia se presente a campo más bajo. El grupo causante de este fenómeno en este caso es, el grupo carbonilo.

Las últimas señales de este espectro son las que están en 1.02 y 0.88 ppm (dos señales simples) para el grupo gem-dimetilo.



El cuarto compuesto (4), un sólido blanco, presentó también un peso molecular de 292, fue en gran parte identificado por su espectro de RMN (Figura 5), con lo que fue posible asignarle la estructura (4), las señales en el Infrarrojo fueron importantes ya que a 1740 y 1700 cm^{-1} se encuentran dos bandas que corresponden a carbonilos -- en anillos de 5 y 6 miembros respectivamente, la banda de ($-\text{OCH}_3$) a 2860 es importante y más aun, fue la ausencia de la banda de doble ligadura carbono-carbono.

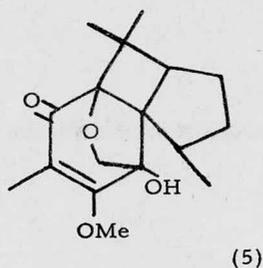


La RMN presenta en 3.42 ppm una señal simple correspondiente al protón base del metoxilo; en 3.34 ppm una señal simple -- que integra para tres protones del metoxilo sobre carbono secundario; en 3.32 ppm otra señal simple correspondiente a los protones del metoxilo sobre carbono terciario; un sistema AB ($J=10$ Hz) está presente con un doble centrado en 2.52 ppm para la parte A y otro doble en - 1.83 ppm para la parte B, que integra para el otro protón del metileno aislado del anillo de 4 miembros; a 1.25 ppm una señal asignada -

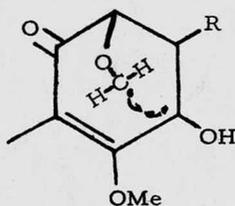
al metilo terciario alfa al carbonilo; una señal doble centrada en 1.13 ppm ($J=6.5$ Hz) correspondiente al metilo secundario y a 0.98 ppm - una señal simple que integra para los tres protones del metilo de la fusión del anillo de 4 y 5 miembros.

El último de los compuestos aislados fue un sólido blanco que muestra un ion molecular a m/e 292 en su espectro de masas. La fragmentación inicial involucra la pérdida de formaldehído⁹ ($M^+ - 30$) - que indica la existencia de un grupo oximetileno. El respaldo de la estructura (5) para este compuesto es firme por el lado de la RMN y el IR en el que se observa la presencia de un grupo oxhidrilo terciario que sugiere que el oximetileno es parte de un anillo de 5 miembros de un éter cíclico. Las constantes del espectro de RMN (Figura 6), muestran en 4.45 ppm un sistema AB ($J=6$ Hz) que integra para los dos hidrógenos correspondientes al grupo oximetileno; en 3.67 ppm se encuentra una señal simple que integra para el hidrógeno intercambiable con deuterio que corresponde al protón del oxhidrilo; en 1.23 ppm ($J=7$ Hz) se encuentra una señal doble centrada, correspondiente al metilo secundario, finalmente en 1.23 y 1.0 ppm se encuentran dos señales simples que integran cada una para tres protones pertenecientes al gem dimetilo.

Es probable que este compuesto resulte de una fotorreacción en la que se ve involucrado el enlace C-H del grupo $-OCH_3$ que es



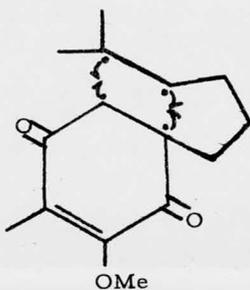
potencialmente reactivo (Esquema II), por lo que este hidrógeno puede ser extraído del grupo, lo que conducirá a la formación de un éter vía radicales libres,¹⁰ por otra parte, también el grupo carbonilo es fotoactivado a formar radicales libres, así que el reordenamiento de todos estos radicales libres dan lugar al nuevo ciclo^{11,12} como se ilustra en el Esquema II.



Esquema II

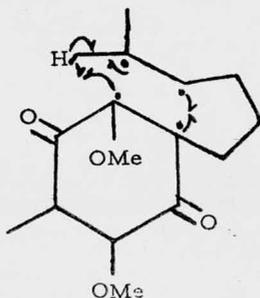
La existencia de los nuevos compuestos en la fotólisis de

la O-metilmetoxiperezona es interesante, pues parece ser que la formación del ciclobutano, en los compuestos (1), (3), (4) y (5) procede por medio de un birradical (Esquema III) y así, el nuevo acomodo del birradical produce el ciclobutano¹³ a la vez que se forma el anillo de cinco miembros.



Esquema III

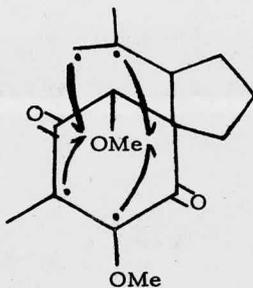
Parece ser que la formación de los compuestos espiro -- (2a) y (2b) resulta de una sustracción de hidrógeno por parte del radical, mediante un estado de transición de seis miembros^{14, 15} (Esquema IV).



Esquema IV

En el estado intermediario representado en el Esquema - IV, es donde ocurre la formación de los dos isómeros, ya que dependiendo de la forma de ciclización de la cadena lateral, por atrás o por delante del plano de la quinona, se formará uno u otro isómero.

Finalmente, el compuesto (4) se propone que se obtiene cuando el compuesto (2a) experimenta un mecanismo análogo al de formación del ciclobutano³. (Esquema V).



Esquema V

IV. - PARTE EXPERIMENTAL*HIDROPEREZONA (Va)

Se extrajeron por calentamiento a ebullición, tres kilogramos de raíz seca y molida de *Perezia Cuernavacana*, con seis litros de hexano durante 4 horas, tres veces; se filtró en caliente y se concentró. Este procedimiento se repitió con otros tres kilogramos de raíz, con lo que, finalmente, se obtuvieron 227g de extracto crudo (7.5%). Este extracto conteniendo perezona, hidroxiperezona y ésteres de la hidroxiperezona, se cromatografió sobre 500g de sílica gel en columna, usando

* Los puntos de fusión no están corregidos. La purificación de los compuestos por cromatografía en columna, se hicieron en gel de sílice 60 (30-70 mallas) Merck para cromatografía en capa fina, se utilizaron cromatoplasmas Merck 60 F₂₅₄ (20 X 20 cm). El curso de las reacciones se siguió por cromatoplasmas Merck de gel de sílice F₂₅₄ (cortadas en piezas de 2.5 X 2.5 cm). Las manchas de las placas se localizaron con luz ultravioleta de onda corta y/o revelándolas con Ce(SO₄)₂ al 1% en H₂SO₄ 2 N. Cuando fue necesario en las cromatoplasmas preparativas, se reveló una franja en el centro de la placa. Las irradiaciones fueron realizadas en recipientes de cuarzo con refrigeración y utilizando una lámpara de cuarzo Hanau de 160 watts. Los espectros de masas (EM) fueron determinados en un aparato Hitachi Perkin-Elmer, RMU-6D. Los espectros en el infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro de absorción Perkin-Elmer, Mod.337, en solución de cloroformo. Los espectros en el UV, se determinaron en etanol al 96% en un aparato Perkin-Elmer, Mod.202. Los espectros de resonancia magnética de protones (RMP), fueron efectuados en dos diferentes tipos de aparatos, un Varian H.A. - 100 y un FT 80, utilizando tetrametilsilano como referencia interna. La rotación óptica se obtuvo en cloroformo en un Polarímetro Digital Perkin-Elmer, Mod.241. Los análisis fueron llevados a cabo en los laboratorios F. Pascher de Bonn, Alemania.

hexano y posteriormente hexano-benceno 80:20, hexano-benceno 60:40 y benceno 100% como eluyentes, en las fracciones eluidas con hexano y hexano-benceno, al concentrarlas cristalizó un producto de color anaranjado que se recrystalizó de hexano, identificándose como perezona (1) mediante sus constantes espectroscópicas por comparación con las de una muestra original.

Las demás fracciones que no cristalizaron se sometieron a una hidrólisis básica, para liberar la hidroxiperezona de su forma esterificada.

En un matraz de bola de 1 litro, se colocaron 110.5g del extracto en 450 ml de metanol, calentándose a ebullición durante 3 horas, con 100 ml de NaOH al 50%, se pasó el contenido a un embudo de separación y se hicieron tres lavados con acetato de etilo, se aciduló la capa acuosa hasta neutralización y se extrajo la hidroxiperezona (Va) con acetato de etilo, se secó con Na_2SO_4 y se concentró hasta cristalización del producto, que se recrystalizó de acetato de etilo-hexano, obteniéndose así, 10g de cristales rojos de punto de fusión 138°C , que está de acuerdo con el descrito para la hidroxiperezona (Va).

O-METILMETOXIPEREZONA (Vb)

Se metilaron 10.9g de hidroxiperezona (Va) disuelta en 230 ml de éter y agitación constante, con una solución de diazometano en éter, preparada a partir de 43g de Diazald (p-tolilsulfonil metil ni-

trosamida)⁴. La cantidad de diazometano en la solución etérea fue de 5.9 - 6.1g. El avance de la reacción se observó por medio de cromatoplasmas de sílice. Una vez adicionada lentamente toda la solución de diazometano a la hidroxiperezona, se dejó con agitación toda una noche, la cromatografía en placa fina indicó aún hidroxiperezona sin reaccionar, por lo que se preparó igual cantidad de diazometano y se agregó a la reacción hasta consumo de la materia prima.

La solución de reacción se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y evaporó el éter, obteniéndose 10.2g de un aceite amarillo oscuro que se destiló a 80°C y 1 mm/Hg, el cual se identificó como la O-Metilmetoxiperezona (Vb); RMP (Figura I); IR ν máx. 2830 ($-\text{OCH}_3$) 1650 (C=O conjugado), 1600 (C=C); EM m/e 292 (M^+); UV λ máx. 205 ($\epsilon = 14600$) y 286 ($\epsilon = 12200$).

IRRADIACIÓN.

Se diluyeron 10.1g de la O-Metilmetoxiperezona en 300 ml de ciclohexano, colocándose dentro de cinco tubos de cuarzo que se sujetaron alrededor de la lámpara de UV Hanau de 160 watts, el sistema anterior se introdujo en un recipiente con una corriente de agua como refrigeración, la irradiación se llevó a cabo hasta que la cromatoplasma indicó el consumo total de la materia prima, transcurriendo para ésto, 16 horas de irradiación. El producto crudo de la irradiación fue concentrado obteniéndose (10.1g) de un aceite naranja, la cromatogra-

fa en placa fina mostró la presencia de 5 productos, los cuales se procedieron a separar.

SEPARACION Y PURIFICACION.

La mezcla de productos obtenida, fue cromatografiada en una columna de 7.5 cm de diámetro, conteniendo 500g de sílice y utilizando como eluyentes: hexano, benceno, acetato de etilo y mezclas de ellos.

7,10-dimetoxi-2,6,6,9-tetrametiltriciclo[5,4,0,0^{1,5}]undec-9-en-8,11-diona (I).

De las fracciones eluidas con hexano-benceno 75:25, se aisló el primero de los cinco productos observados por cromatografía - en placa fina. Después de sucesivas recristalizaciones de pentano, se obtuvieron en forma pura, 850 mg (8.65%) de cristales que fueron iden tificados como el producto (1) y cuyas constantes físicas fueron: p.f. 84-85°; RMP (Figura 2); IR ν máx. en cm^{-1} 2850 ($-\text{OCH}_3$), 1660 -- (C=O conjugado), 1600 (C=C), 1360 (gem dimetilo); UV λ máx. 282 nm ($\epsilon = 9200$) y 221 nm ($\epsilon = 6300$); EM m/e (M^+) 292; 210 (pico base); -- análisis calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$, C, 69.83; H, 8.27; O, 21.89; en contrado: C, 69.73; H, 8.30; O, 21.84. $[\alpha]_D^{25} = -98^\circ$ CHCl_3 (0.175 -- g/100 ml).

1-isopropenil-7,10-dimetoxi-4,8-dimetilspiro [4,5]dec-7-en-6,9-diona.
(2a y 2b).

La mezcla de estos compuestos se obtuvo de las aguas de cristalización del producto anterior; se purificó de algunas impurezas por medio de cinco cromatoplasas utilizando hexano-benceno 50:50 desarrollándose tres veces y extrayendo sólo el centro de la franja, la cromatografía en placa indicó impurezas aún, por lo que se recromatografió esta fracción y así se obtuvo un líquido amarillo (0.270g) (2.75%) que por cromatografía en placa fina aparecía como una mancha, indicando un sólo compuesto, pero que en realidad fue una mezcla de dos, como lo indicó la RMP (Figura 3); IR ν máx. en cm^{-1} 2850 ($-\text{OCH}_3$), 1660 (C=O conjugado), 1600 (C=C), 1130 (C-O del metoxilo); EM, m/e 292 (M^+), m/e 83 (pico base).

7,10-dimetoxi-2,6,6,9-tetrametiltriciclo [5,4,0,0^{1,5}] undec-9-en-8,11-diona. (3).

De las fracciones eluidas con hexano-benceno-acetato de etilo, 70:25:5 de la columna cromatográfica inicial, se obtuvo un compuesto cristalino amarillo-verdoso de punto de fusión de 75° (0.4g) (4.1%), en el cual previamente hubo sólo que llevar a cabo una cristalización de acetona/hexano y lavar los cristales con hexano frío. RMP (Figura 4); IR ν máx. en cm^{-1} 2860 ($-\text{OCH}_3$), 1660 (cetona conjugada), 1600 (C=C), 1380 (gem dimetilo), 1130 (C-O de metoxilo); -

UV λ máx. 286 nm ($\epsilon = 8700$) y 230 nm ($\epsilon = 4900$); EM m/e 292 (M^+)
m/e 210 (pico base).

Análisis calculado para $C_{17}H_{24}O_4$: C, 69.83%; H, 8.27; O, 21.89;

Encontrado: C, 69.95; H, 8.32; O, 21.80; $[\alpha]_D^{25} = 33.7^\circ$ $CHCl_3$

(1.72×10^{-2} g/ml).

2,12-dimetoxi-4,6,10-trimetiltetraciclo [4,4,2,0^{1,7} 0^{4,12}] dodecan-3,

11-diona. (4).

De las fracciones eluidas con hexano-benceno-acetato de etilo 65:20:15 de la cromatografía original, al concentrarlas, cristalizó un producto amarillo, la cromatografía en placa fina indicó aún impurezas, por lo que se recrystalizó de acetona-etanol, con lo que se obtuvo 0.17g (1.73%) de un compuesto de color blanco, de punto de fusión de 154-55°; RMP, (Figura 5); IR ν máx. en cm^{-1} 2860 ($-OCH_3$), 1740 (C=O), 1700 (C=O), 1090 (C-O); UV λ máx. 215 nm ($\epsilon = 1600$); EM m/e 292 (M^+), m/e 207 (pico base).

Análisis calculado para $C_{17}H_{24}O_4$: C, 69.83; H, 8.27; O, 21.89;

Encontrado: C, 69.32; H, 8.34; O, 22.23; $[\alpha]_D^{25} = -12.1^\circ$ $CHCl_3$

(2.02×10^{-2} g/ml).

8-hidroxi-2,2,6,10-tetrametil-9-metoxi-12-oxatetraciclo

[6,3,2,0^{1,7} 0^{3,7}] tridec-9-en-11-ona. (5).

De las fracciones eluidas con hexano-benceno-acetato de etilo, 60:15:25 se obtuvo un líquido amarillo, que por cromatografía - en placa fina mostró una mancha intensa con algunas impurezas, así - que, para llevar a cabo una purificación adecuada, se desarrollaron 8 cromatoplasmas, utilizando como eluyente hexano-acetato de etilo 60:40, y extrayendo sólo la franja más concentrada. La evaporación del disolvente se llevó a cabo por medio de una corriente de nitrógeno y mediante este procedimiento de evaporación, se recristalizó con acetona-hexano, obteniéndose 0.15g (1.53%) de un compuesto (5) cristalino blanco. RMP (Figura 6), p.f. 120°; EM m/e 292 (M⁺), 262 (M⁺ - 30), 41 - (pico base); IR ν máx. en cm⁻¹ 3450 (-OH), 2850 (-OCH₃), 1650 - - (C=O conjugado), 1360 (gem dimetilo), 1240 (C-O de metoxilo), 1165 (C-O de alcohol terciario); UV λ máx. 265 nm (ϵ = 5600).

Análisis calculado para C₁₇H₂₄O₄: C, 69.83; H, 8.27; O, 21.89;

Encontrado: C, 67.77; H, 7.99; O, 21.85; $[\alpha]_D^{25} = 145^\circ$ CHCl₃

(1.56 X 10⁻² g/ml).

Figura 1

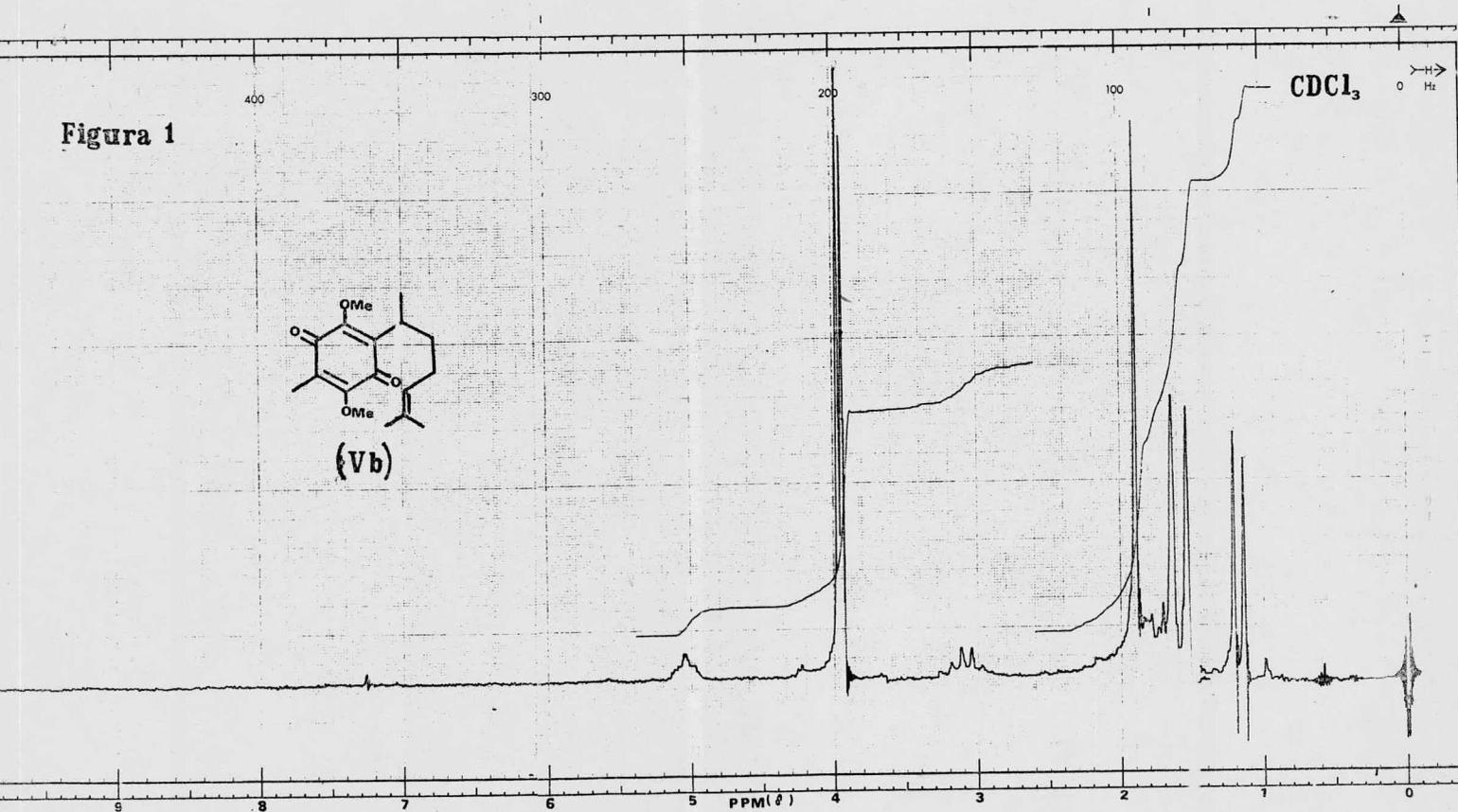
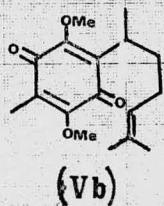
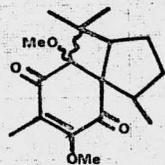


Figura 2



(1)

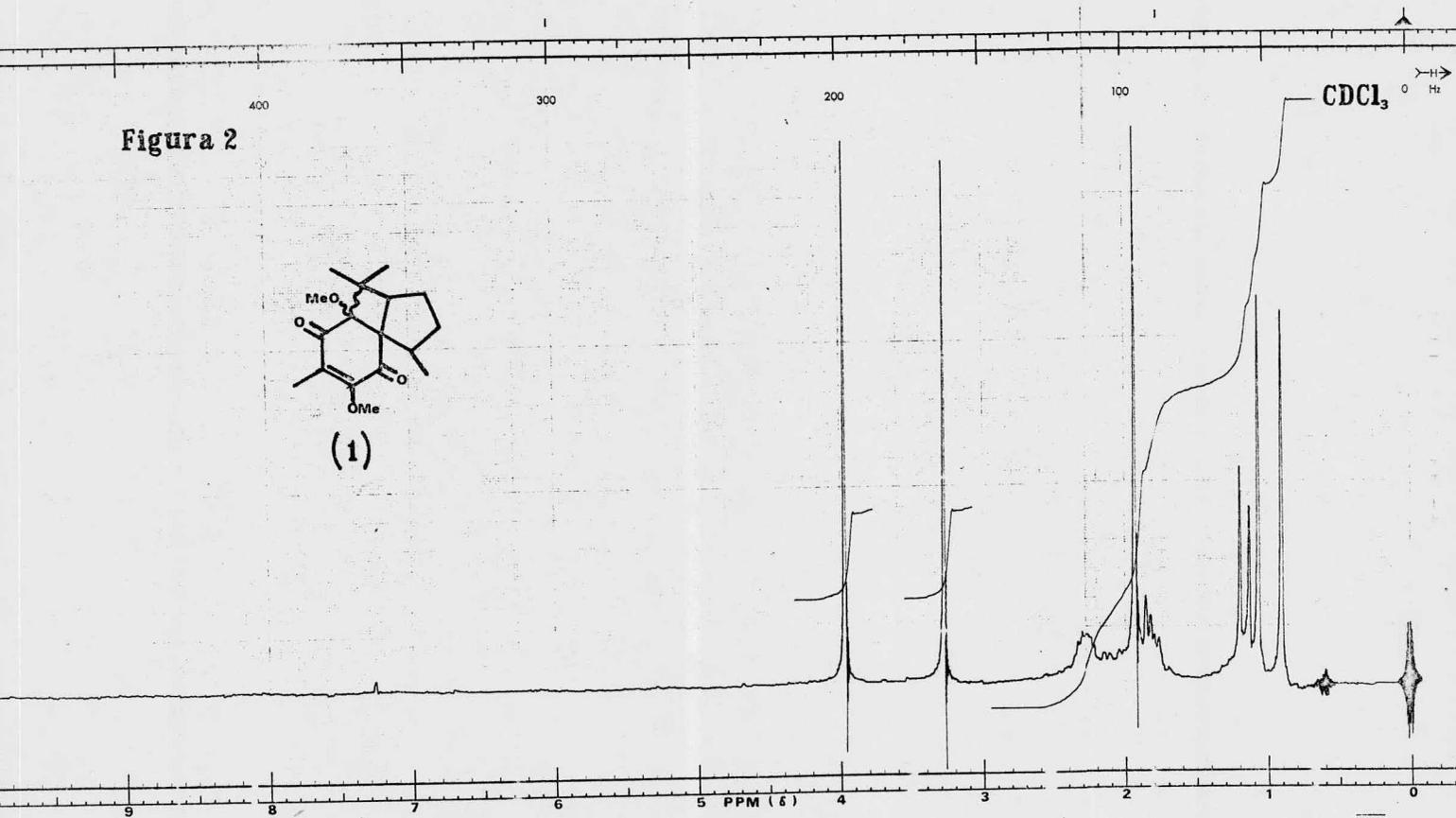
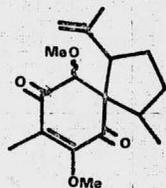


Figura 3



(2a)
(2b)

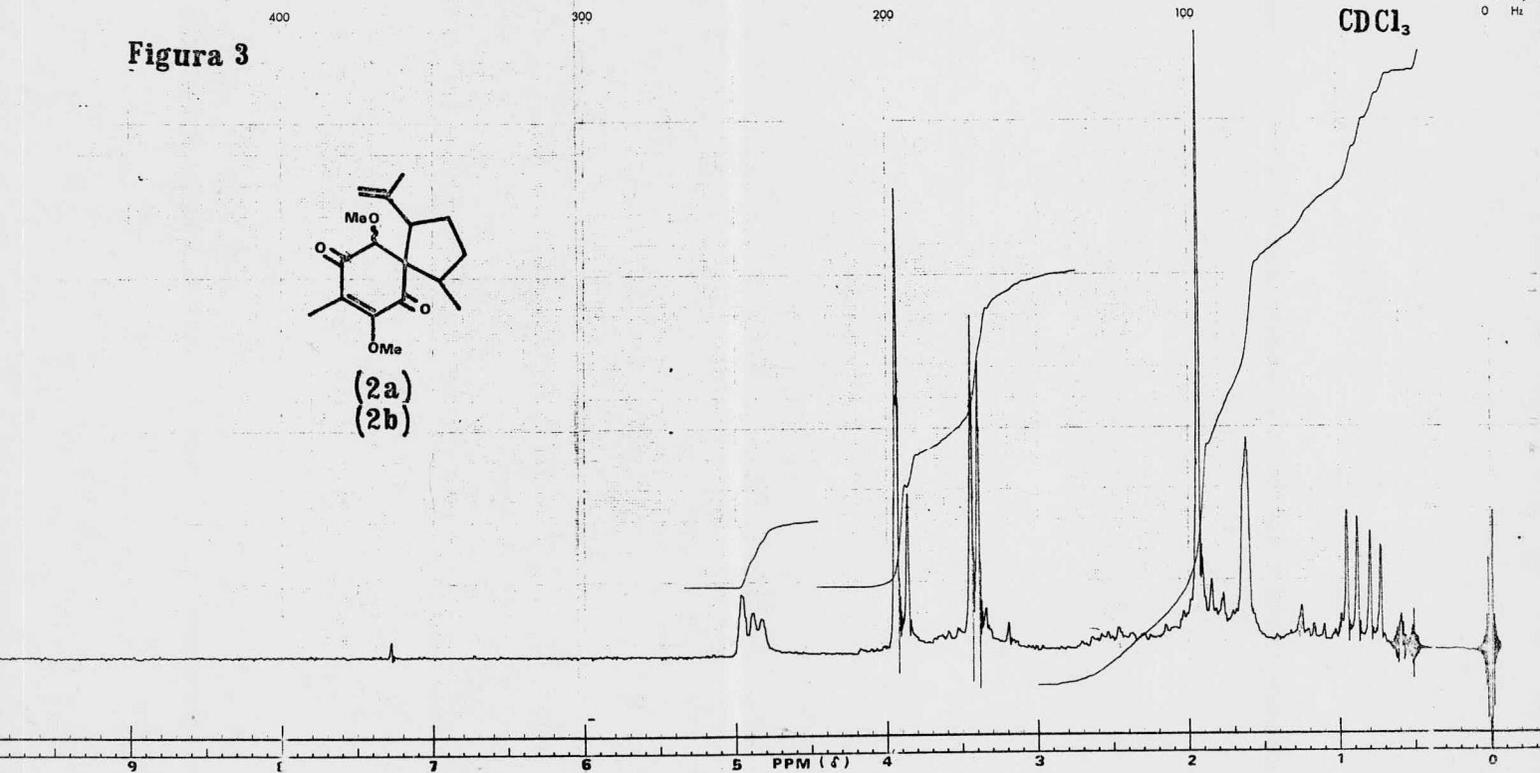
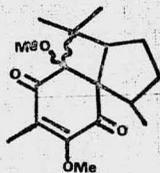


Figura 4



(3)

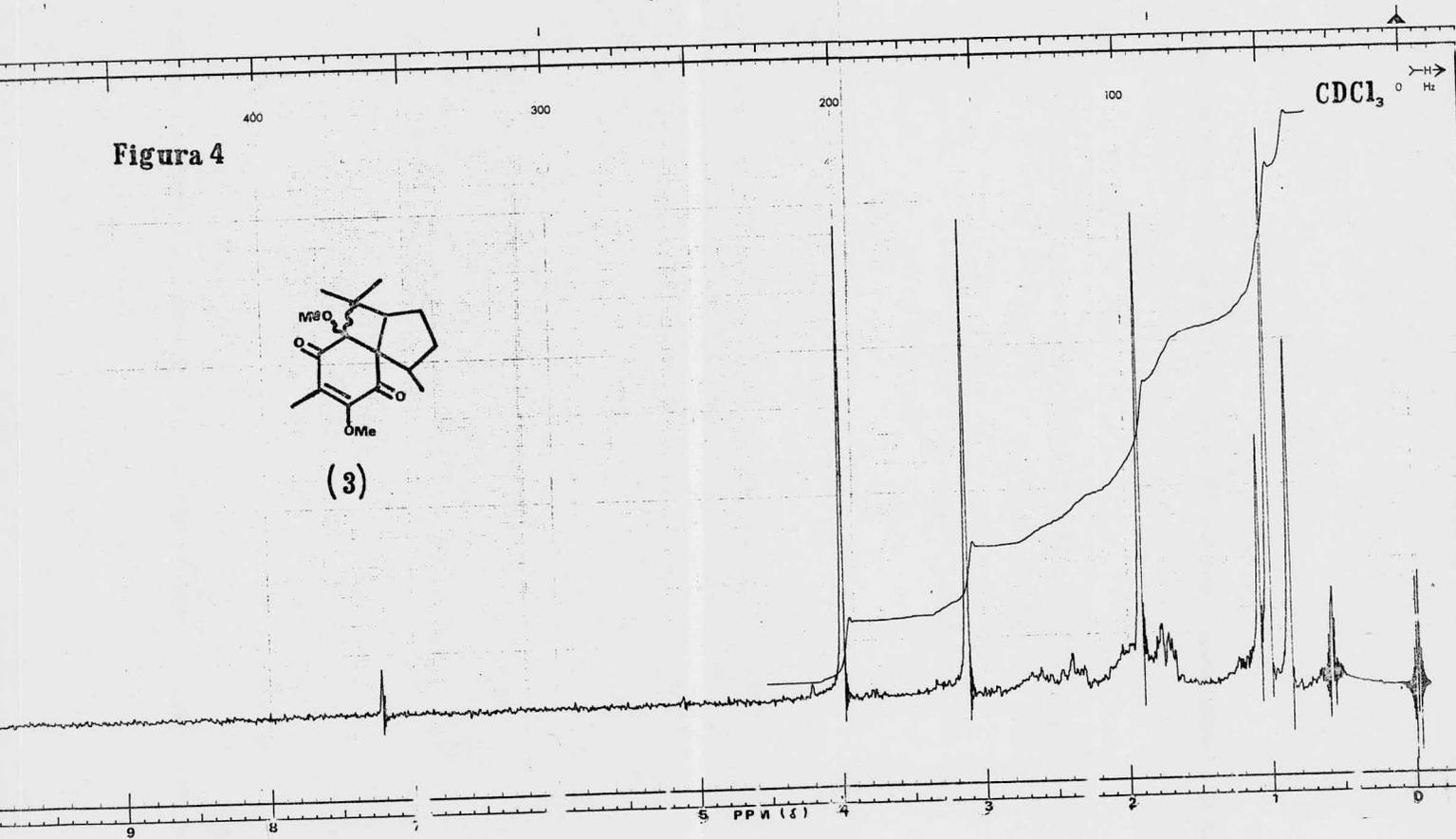
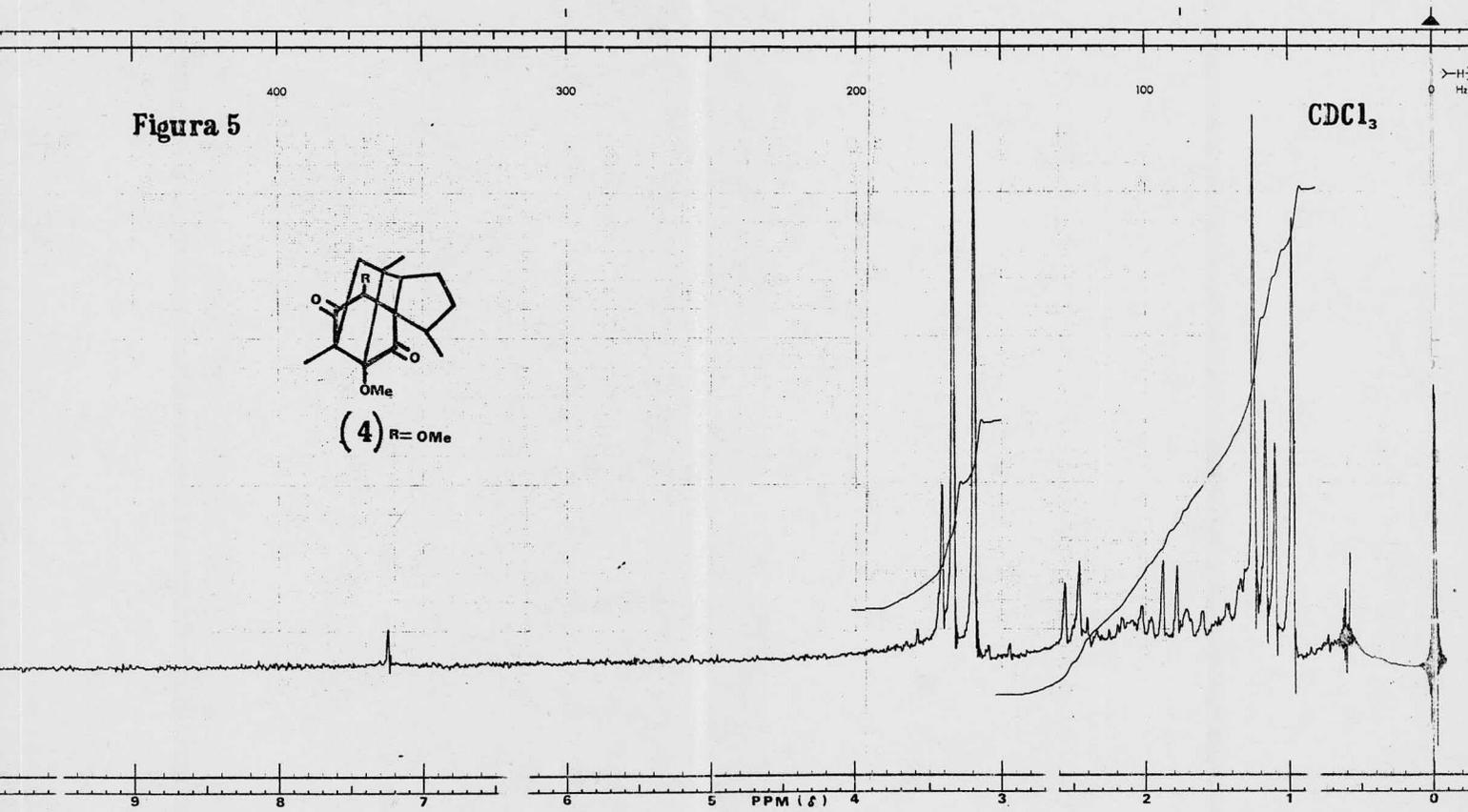
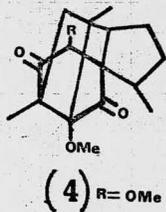
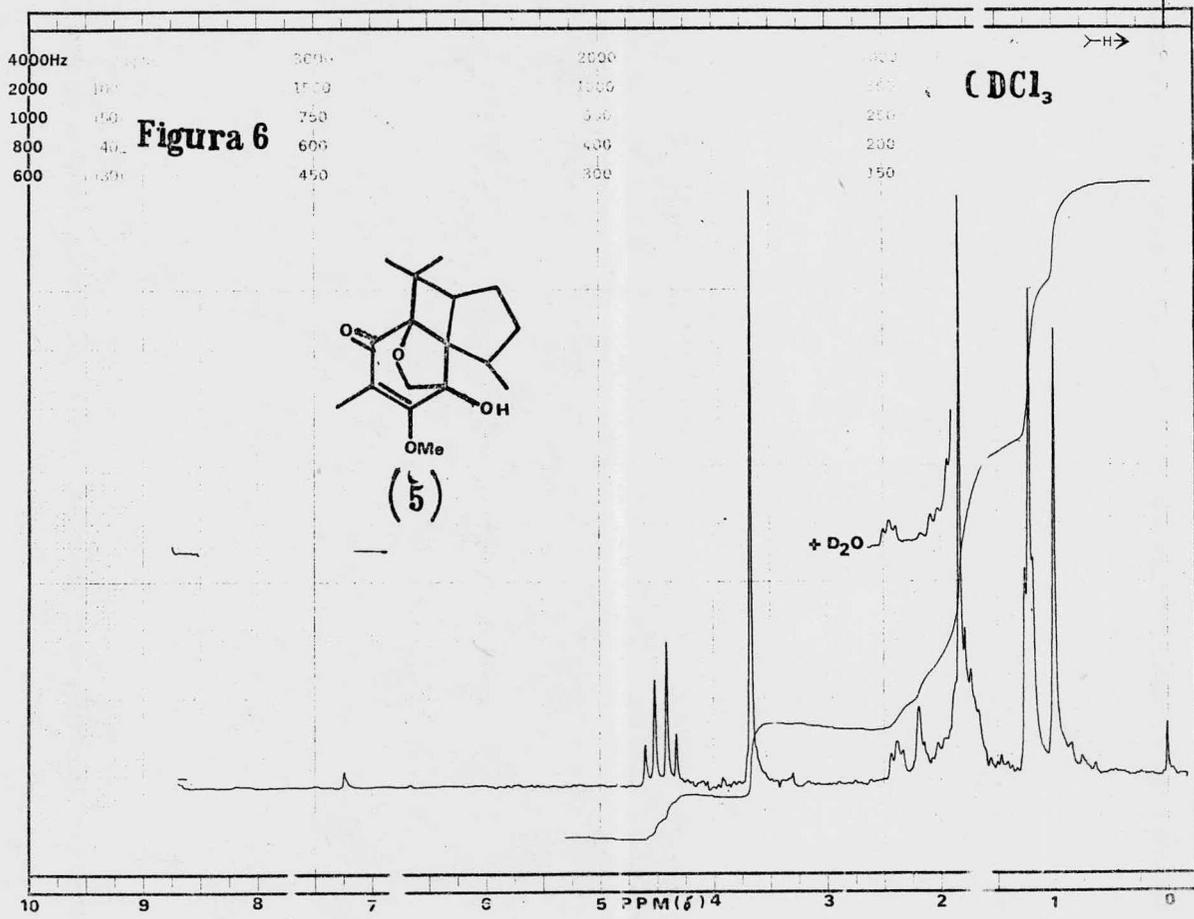


Figura 5





V.- CONCLUSIONES

De la fotólisis de la O-metilmtoxiperezona, se lograron aislar, purificar e identificar, cinco compuestos, - los cuales no han sido descritos previamente en la literatura.

La caracterización estructural, básicamente se logró mediante sus constantes espectroscópicas.

Así mismo, se propuso una trayectoria mecanística de la fotólisis para cada compuesto, con lo que es posible dar una respuesta al objetivo de este trabajo. Es posible concluir, que la formación de ciclos de 4 y 5 miembros, en la fotorreacción del derivado pirazolínico de la perezona, no es devida al bloqueo de una de las dobles ligaduras por parte del - - grupo pirazolínico, como se podría esperar para la formación de los productos descritos en un trabajo anterior^{3,4}, sino que es independiente de este grupo. El grupo pirazolínico, sóla-mente se descompone para dar los ciclos de tres miembros y los metilos vinílicos, como lo comprueba este trabajo, ya que al trabajar con un O-metilo en lugar del grupo pirazolínico, - se obtuvieron compuestos análogos.

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Depuy, C.H., Molecular Reactions and Photochemistry, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A., (1972).
- 2.- Walls, F., Salmón, M., Padilla, J., Joseph-Nathan, P., Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl.Autón.Méx., XVII, 3 (1965).
- 3.- Salazar, I., Enríquez, R., Díaz, E. and Walls, F., Aust. J. Chem., 27, 163 (1974).
- 4.- (a) Sánchez, H., Contribución al Estudio de la Fotólisis de la Pirazolina derivada de la Perezona, Tesis de Licenciatura, UNAM, (1978).
(b) Barrios, H., Salazar, I., Enríquez, R., Díaz, E. y Walls, F., Rev. Lat. Quím., en prensa.
- 5.- Cadman, P., Heunier, H.M. and Trotman-Dickenson, A.F., J. Amer. Chem. Soc., 91, 7640 (1969).
- 6.- Boer, T.J. and Backer, H.J., Org.Synth.Coll. 4, 250 (1963).
- 7.- Barret, C.B., Dallas, M.S. and Padley, F.B., Chem. Ind., (London) 1050 (1962).
- 8.- Joseph-Nathan, P. y Díaz, E., Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear, p. 27, Limusa Wiley, S.A., México (1970).
- 9.- Romo J., Romo de Vivar, A. and Joseph-Nathan, P., Tetrahedron Lett., 1029 (1966).
- 10.- Dekker, M., Organic Photochemistry, 2, 202, Orville L. Chapman, N. Y. (1969).
- 11.- Agosta, W. C. and Smith, A. B., J. Amer. Chem. Soc., 93, 5513 (1971)
- 12.- Feigenbaum, A. and Pete, J. P., Tetrahedron Letters, 2767 (1972).
- 13.- Yang, N. C., Morduchowits, A. and Yang, D. D., J. Amer. Chem. Soc., 85, 1017 (1963).
- 14.- Hoffman, R. and Woodward, R. B., Accounts Chem. Res., 1, 17 (1968).
- 15.- Corey, E. J., J. Amer. Chem. Soc., 86, 2490 y 5570 (1964).

TESIS



Tesis por computadora

Medicina 25 Local 2
Tel. 550-67-88

Frente a la Facultad de Medicina
Ciudad Universitaria