
FACULTAD DE QUÍMICA

División de Estudios Superiores

U.N.A.M.

Fotólisis de Epóxidos de 1,4-Naftoquinonas



Tesis que para obtener
el Grado Académico
presenta el Químico
MANUEL JIMENEZ ESTRADA

INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

México, D. F.

1974





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.

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL
INSTITUTO DE QUIMICA DE LA
U.N.A.M. BAJO LA DIRECCION
DEL Dr. JESUS ROMO ARMERIA.

CON MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO
A LA Dra. LYDIA RODRIGUEZ-HAHN Y AL
Dr. JESUS ROMO A. POR SU GUIA EN
LA REALIZACION DE ESTA TESIS.

Con todo mi amor a mi esposa Edith.

A mis Padres.

A mis hermanos y a mis amigos.

INTRODUCCION

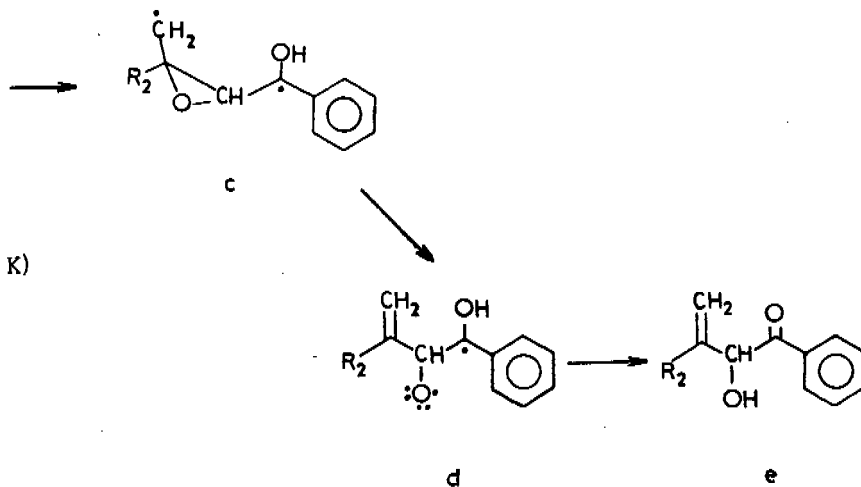
PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

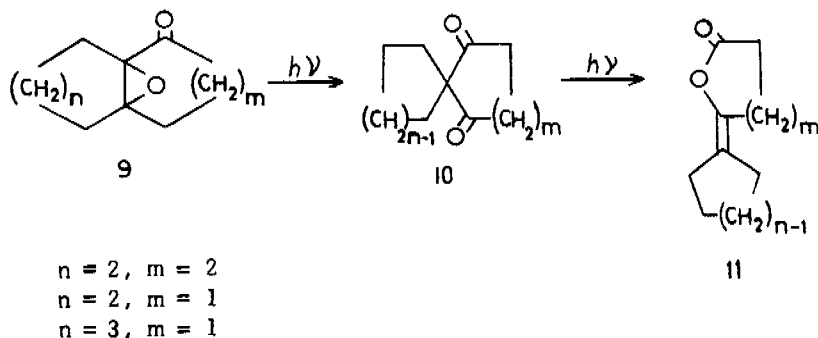
INTRODUCCION



La posición adecuada (cis) del sustituyente en el carbono beta (metilo) y la estabilidad del radical formado, explican el comportamiento de este tipo de α, β -epoxicetonas.

Existen en la literatura otros ejemplos de la reactividad fotoquímica de las α, β -epoxicetonas como son: la formación de tautómeros de valencia,¹² la transformación a α -dicetonas¹³ y la formación de lactonas de enol. Este último caso lo presentan las α, β -epoxicetonas bicíclicas (9) estudiadas por J. M. Bessiere¹⁴ (esquema L).

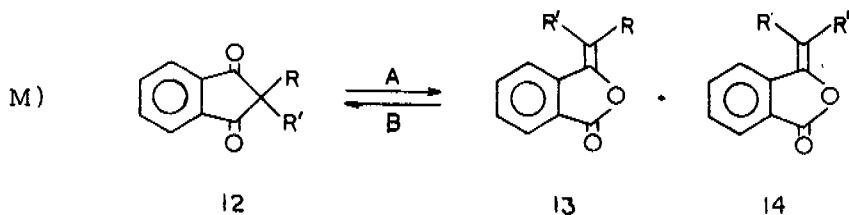
L)



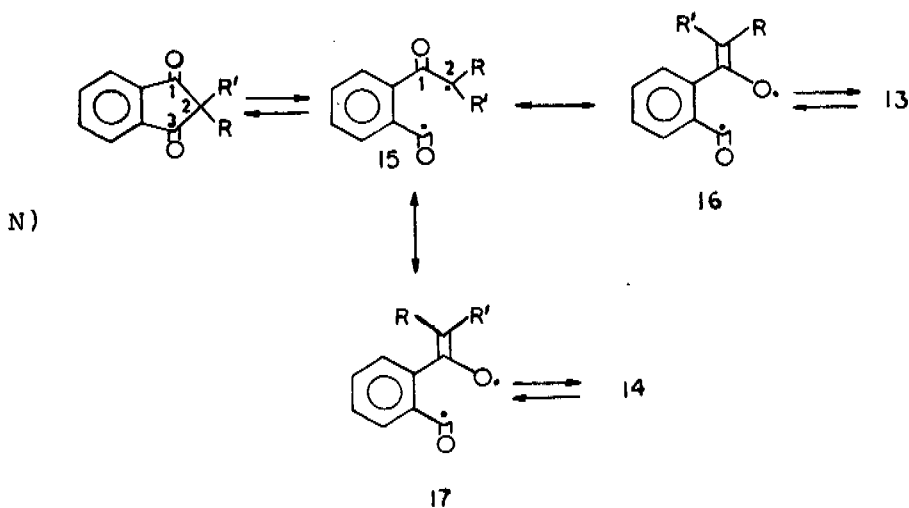
Fue demostrado que se forman primero las 1,3-dionas (10) y estas por una irradiación prolongada se transforman en las lactonas de enol del tipo de 11.

FOTOQUIMICA DE 1,3-INDANDIONAS

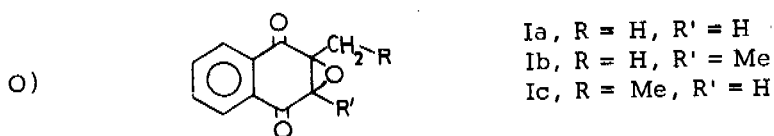
J. Regaudy y colaboradores¹⁵ estudiaron las transformaciones fotoquímicas de las 1,3-indandionas sustituidas en 2, encontrando que al ser irradiadas a 350 nm en solución etérea se isomerizan para dar las *cis* o *trans* alcoholiden ftalidas (13) y (14). Encontraron también que la reacción es reversible y que depende de la longitud de onda a que se trabaje (esquema M).



La formación de las alcoholiden ftalidas se explica por la ruptura inicial de la unión C_2-C_3 , para formar un birradical (15), el cual da lugar a las formas resonantes (16) y (17) de los confómeros de (15), que luego se ciclizan y forman los fotoproductos (13) y (14), respectivamente (esquema N).



Por las experiencias anteriores resultaba interesante estudiar el tipo de transformaciones fotoquímicas que tendría una molécula que reuniese ambos sistemas α, β -epoxicetona y una diona. Para ello se sintetizaron los compuestos derivados de la 2,3-epoxi-1,4-naftoquinona (Ia, Ib y Ic) (esquema O).



y se sometieron a irradiación en diferentes disolventes (metanol, benceno y ciclohexano) con lámparas cuya emisión máxima es a 350 nm.

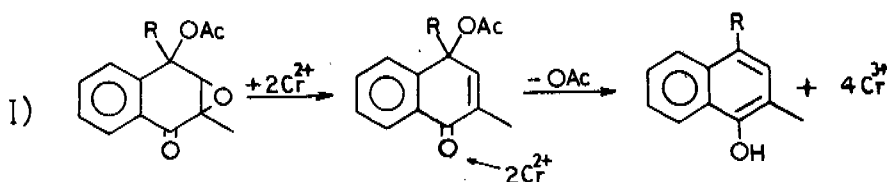
La síntesis de los productos anteriores, su fotólisis en diferentes disolventes, así como, el estudio e identificación de los fotoproductos, constituyen la presente tesis.

La irradiación de 2-metil-2,3-dihidro-1,4-naftoquinona²⁵ (IIa) (ver esquema general) en benceno (0.018 M) con lámparas cuya emisión máxima se encuentra alrededor de 350 nm, dió una mezcla que al añadirle acetona cristalizó un fotoproducto de p.f. 224°, cuyas características químicas y espectroscópicas indican que se trata de un dímero de estructura IIIa.

El fotoproducto IIIa, $C_{22}H_{16}O_8$, muestra en el IR, bandas a 1690, 1740 y 1790 cm^{-1} , asignadas respectivamente a cetona α, β -no saturada, acetato y γ -lactona de enol (Fig. 1). Por reducción con hidruro de boro y sodio se obtuvo el dihidroderivado IVa, en el que se pudo determinar el espectro de RMN: 1.8 (s, 3H, metilo sobre epóxido), 4.48 (s, 1H, protón sobre epóxido), 2.4 (s, 3H, metilo de acetato), 5.00 (d, $J = 12$ Hz, 1H, base de oxhidrilo); esta señal se desplaza a 6.46 ppm en el acetato IVb), 5.89 (s, 1H, protón vinílico), 7.5 (m, 8H, protones aromáticos) (Fig. 2). La distribución de los sustituyentes sobre el epóxido se confirmó por experimentos de doble irradiación entre el protón y el metilo a través del anillo del epóxido.¹⁶

Para demostrar químicamente la presencia del grupo epóxido en el producto IIIa, este se trató en condiciones suaves con cloruro cromoso en ácido acético.¹⁷ La naftilidentfalida obtenida, Va, muestra el espectro de RMN la presencia de un metilo aromático a 2.54

ppm y el protón vinílico que aparecía a 5.89 ppm en IIIa se observa ahora a 7.28 ppm. La formación de este producto se puede explicar por una eliminación reductora del epóxido, seguida de un ataque del ión cromoso sobre la cetona, con eliminación concertada del grupo acetato (R = ftalida). (Esquema I).



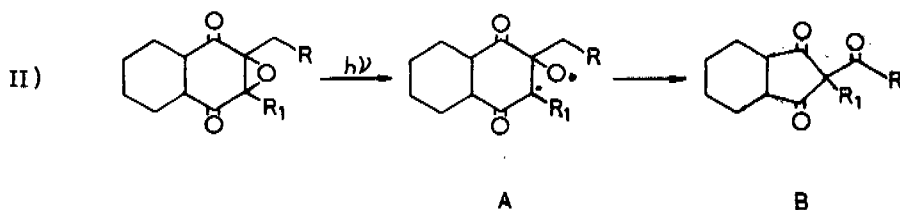
La acetilación de Va dio Vb, que también se obtuvo cuando el acetato IVb se sometió a la reducción con cloruro cromoso en las mismas condiciones. Vb presenta en el IR una banda a 1780 cm^{-1} (γ -lactona de enol y acetato de fenol). En RMN la señal asignada al acetato se encuentra a 2.35 ppm.

La estructura de Vb se confirmó por medio de reacciones químicas. La reducción catalítica de Vb dio VIb que también se obtuvo por tratamiento del fotoproducto IIIa con Zn en AcOH y acetilación posterior. VIb presenta a 3.5 ppm un doblete de doblete (2H, $J = 7$ Hz), que se asignó al grupo metileno en posición alfa al protón base de la γ -lactona saturada, el cual aparece como una señal triple centrada a 5.8 ppm (1H, $J = 7$ Hz). Por ozonólisis de Vb se pudo aislar anhídrido ftálico y el aldehído VIIb, en el que la posición relati-

va del oxhidrilo, del grupo aldehído y del metilo, se apoya en el espectro de RMN, en el que se observa un protón aromático desplazado a 9.3 ppm (m), que se asignó al protón en C₃. La reducción de Clemmensen de VIIa produjo el 2,4-dimetil- α -naftol (VIII) que se identificó por comparación con una muestra auténtica.¹⁸

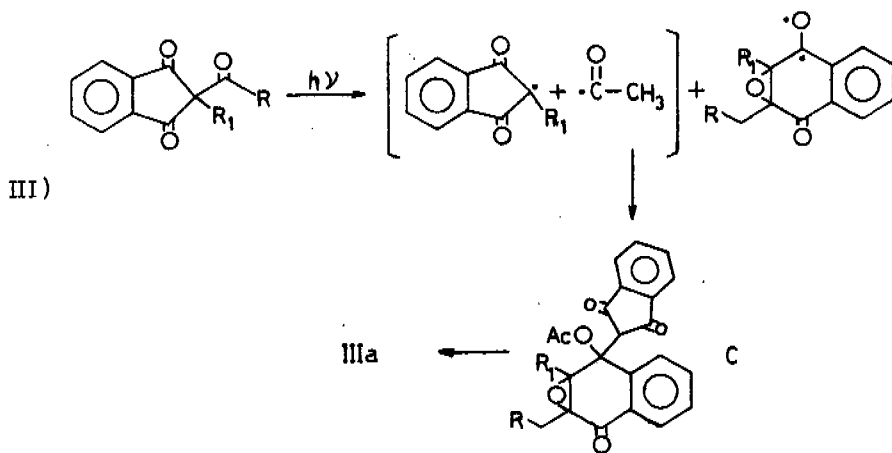
De esta manera se comprobó que la función γ -lactona de enol en el derivado Vb está unida a la tetralona en C₄ y se confirmó la estructura propuesta para el fotoproducto IIIa.

La formación de este dímero se puede explicar fácilmente si se considera una ruptura de la unión α -C-O del epóxido menos sustituida, para formar el birradical A ($R = R_1 = H$). (Esquema II).



El birradical A puede sufrir una transposición por una ruptura de la unión C-C alfa a la cetona para formar la 2-acetil-1,3-indandiona B, muy lábil a la acción de la luz de la longitud de onda usada en estos experimentos. La escisión de la unión C-C alfa al grupo acetilo, dará lugar a la formación de dos radicales libres que se pue-

den unir a una molécula excitada de la epoxinaftoquinona original, para formar el intermediario c, el cual a su vez puede sufrir una transposición análoga a la descrita por Rigaudy y col.,⁵ para formar el dímero encontrado IIIa. (Esquema III).



La fotólisis de IIb en benceno (o en ciclohexano), en las mismas condiciones, dio como resultado el dímero IIIb. La estructura propuesta para este producto está apoyada en los datos espectroscópicos de IIIb (Fig. 3) y de su producto de reducción IVb* y cuya formación se puede explicar con los esquemas anteriores donde R = H, R₁ = Me.

* Ver parte experimental.

La irradiación del epóxido IIc en benceno dio un producto monómero, $C_{12}H_{10}O_2$, al que se asignó la estructura IXa, en base a los datos espectroscópicos y comportamiento químico.

IXa presenta λ máx. 230, 350 y 290 nm (9000, 10600, 6900), que se puede atribuir a la presencia de un sistema de cetona en conjugación cruzada,¹⁹ la banda a 1655 cm^{-1} , que aparece en su espectro de IR, apoya esta asignación; también se observa en el IR una absorción a 3650 cm^{-1} debida a oxhidrilo (ver Fig. 4).

El espectro de RMN muestra un sistema ABXY atribuible al grupo etileno de un dihidrofurano: ocho señales centradas a 2.2 se atribuyeron al protón Y ($J_{A-Y} = 11$, $J_{B-Y} = 8.5$, $J_{Y-X} = 12.5\text{ Hz}$), cuatro señales centradas a 2.8 que corresponden al protón X ($J_{A-X} = 5$, $J_{B-X} = 1$, $J_{X-Y} = 12.5\text{ Hz}$); el protón A muestra ocho señales centradas a 4.93 ($J_{A-X\text{trans}} = 5$, $J_{A-B} = 8$, $J_{A-Y\text{cis}} = 11$), y el protón B da seis señales centradas a 4.58 ($J_{B-X} = 1$, $J_{B-A} = 8$, $J_{B-Y} = 8.5\text{ Hz}$) (ver Fig. 4). Estas asignaciones se confirmaron por experimentos de doble y triple irradiación. El espectro de RMN de IXa presenta también una señal compleja a 4.3 (1H) debida a oxhidrilo, puesto que desaparece con D_2O y una señal simple a 5.49 ppm que se asignó a un protón vinílico, los cuatro protones aromáticos dan una señal compleja centrada a 7.45 ppm. La facilidad de formación del acetato IXb en condiciones suaves, así como la formación del pico base a $m/e\ 184\ (M^+ - 18)$,²⁰ sugieren la presencia de una fun-

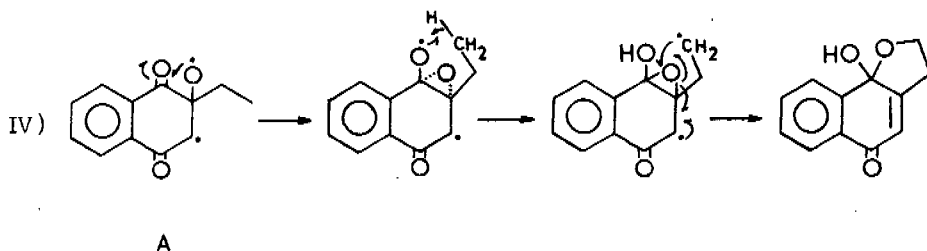
ción hemiacetálica en el fotoproducto.

Cuando IXa se sometió a una reducción acetilante con Zn*, se obtuvo un producto inestable al que se atribuyó la estructura Xa (ν máx. 1770 cm^{-1} , acetato de fenol).

En el espectro de RMN el sistema ABXY que presentaba IXa aparece como un sistema más sencillo A_2B_2 δ 3.4 (t, 2H, $J = 9\text{ Hz}$, metileno alílico), 4.73 (t, 2H, $J = 9\text{ Hz}$, metileno alfa al oxígeno del dihidrofurano)²¹ una señal simple a 6.93 ppm se asignó a un protón aromático orto al acetato. El desplazamiento químico que presenta este protón sugiere que el dihidrofurano está cerrado en C_4 , como se muestra en Xa, porque en el caso de que estuviera cerrado en C_3 el desplazamiento sería a mayor campo.²² La posición orto al acetato del protón en C_2 se confirmó cuando se analizó el espectro de RMN del fenol libre Xb (inestable) en piridina, en el que se observa un fuerte efecto de desprotección de este protón del orden de $\Delta = -0.45$ ²³ (δ de C_2 -H en $CDCl_3$, 6.55 ppm).

La formación del fotoderivado IXa se puede explicar si se considera una transferencia interna de un protón en el birradical A, seguida de una serie de transformaciones como se muestra en el esquema (IV):

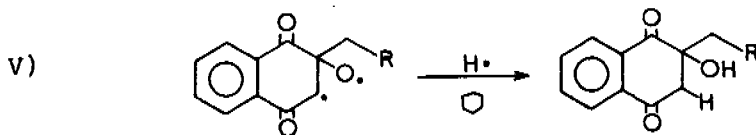
* Ver parte experimental.



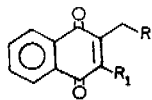
De la fotólisis de IIa y IIc en ciclohexano se pudieron aislar los productos de reducción XIa y XIb, respectivamente.²⁴ La estructura de estos productos está basada en la obtención de las naftoquinonas correspondientes, cuando XIa y XIb se trataron con ácido clorhídrico en metanol, así como en los datos espectroscópicos : ν máx. 3500 (oxhidrilo) y 1695 cm^{-1} (cetona α, β -no saturada) (ver Fig. 5). El espectro de resonancia magnética nuclear de XIa presenta las siguientes señales : δ 1.5 (s, 3H, metilo sobre átomo de carbono con oxhidrilo), 3.26 (s, 2H, metileno alfa al carbonilo), 4.00 (m, 1H, que desaparece con D_2O , oxhidrilo), 8 ppm (m, 4H, protones aromáticos). XIb presenta el espectro de RMN las siguientes señales : δ 0.85 (t, 3H, $J = 7\text{ Hz}$, metilo del grupo etilo), 1.66 (m, 2H, $J = 7\text{ Hz}$, metileno del grupo etilo); 2.9 y 3.3 (dos dobletes, 1H cada uno, $J = 16\text{ Hz}$, de un grupo metileno en posición alfa a la cetona, en el que los protones no son equivalentes), 7.9 ppm (m, 4H, protones aromáticos).

La obtención de los fotoproductos XIa y XIb se puede explicar si consideramos la posibilidad de que se efectúe la transferencia de un átomo de hidrógeno del disolvente²⁵ (ciclohexano) al birradical A, $R_1 = H$ o ($R_1 = Me$) produciéndose así una fotorreducción de la α, β -epoxicetona original.

El hecho de que no se haya obtenido el producto homólogo cuando se irradió IIb en ciclohexano se podría atribuir a efectos estéricos. (Esquema V).

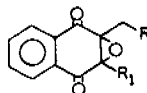


Cuando una solución metanólica de IIa se irradió con una lámpara Hanovia 679A36 de amplio espectro, se pudieron aislar la metil naftoquinona Ia y ftiocol (XII) con rendimiento de 11 y 23%, respectivamente.



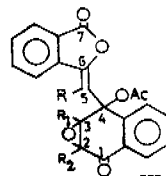
I

Ia, R = H, R₁ = H
 Ib, R = H, R₁ = CH₃
 Ic, R = CH₃, R₁ = H



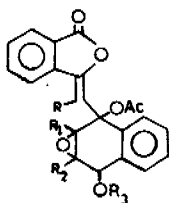
II

IIa, R = H, R₁ = H
 IIb, R = H, R₁ = CH₃
 IIc, R = CH₃, R₁ = H



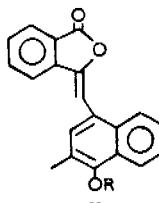
III

IIIa, R = H, R₁ = H, R₂ = CH₃
 IIIb, R = CH₃, R₁ = CH₃, R₂ = CH₃



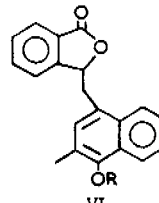
IV

IVa, R = H, R₁ = H, R₂ = CH₃, R₃ = H
 IVb, R = H, R₁ = H, R₂ = CH₃, R₃ = Ac
 IVc, R = CH₃, R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = H
 IVd, R = CH₃, R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = Ac



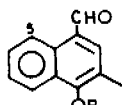
V

Va, R = H
 Vb, R = Ac



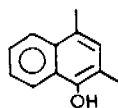
VI

VIa, R = H
 VIb, R = Ac

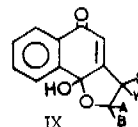


VII

VIIa, R = H
 VIIb, R = Ac

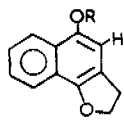


VIII



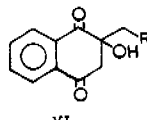
IX

IXa, R = H
 IXb, R = Ac



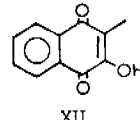
X

Xa, R = H
 Xb, R = Ac



XI

XIa, R = H
 XIb, R = CH₃



XII

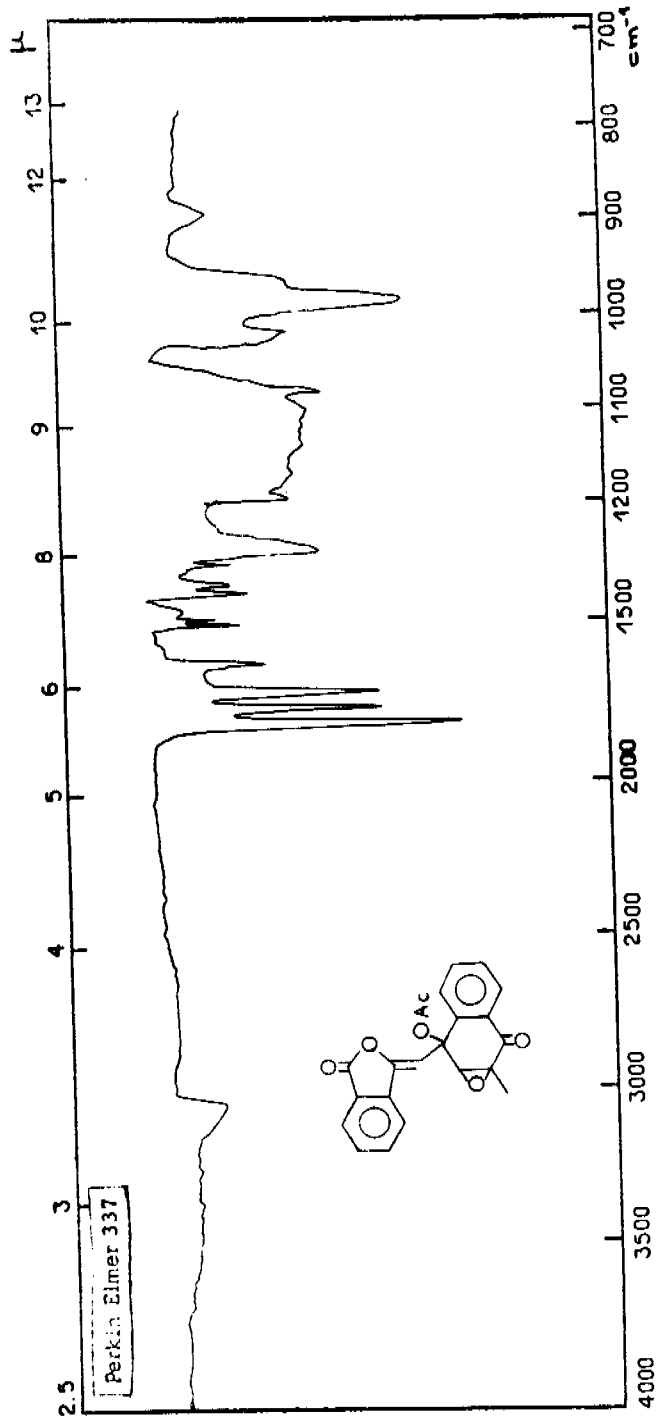
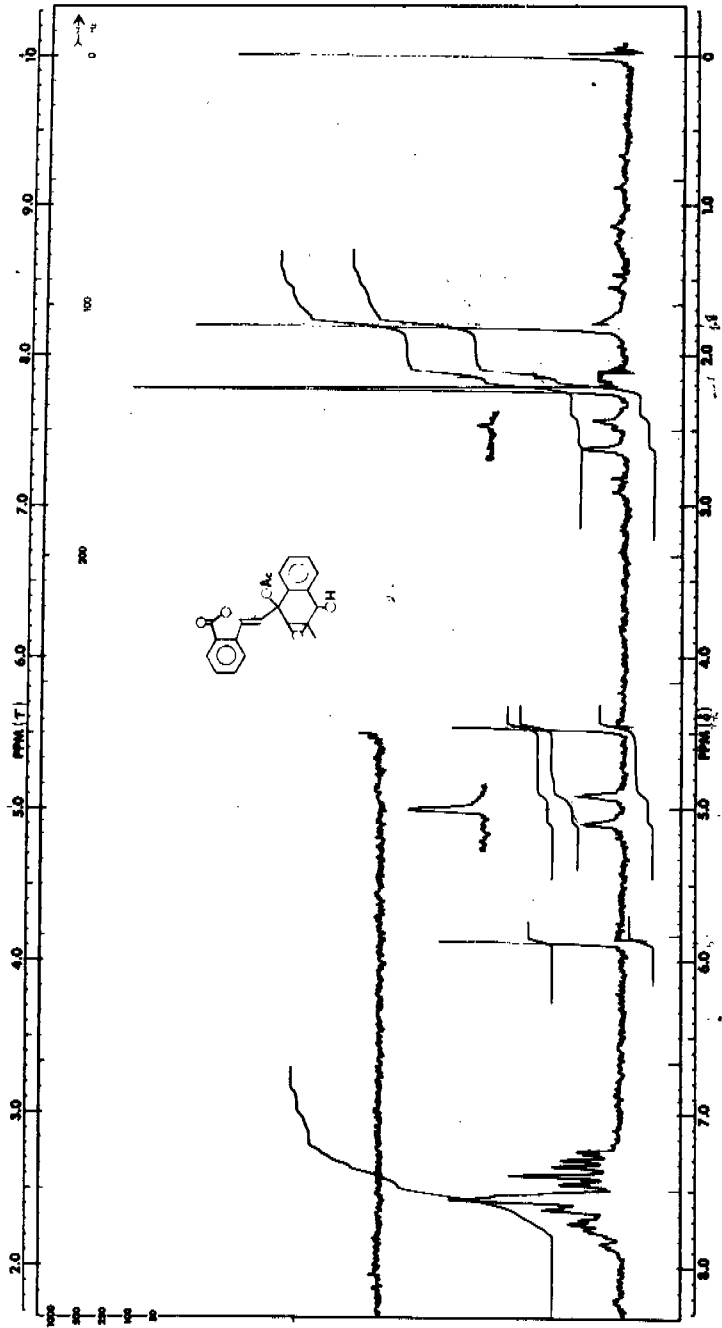


Fig. 1



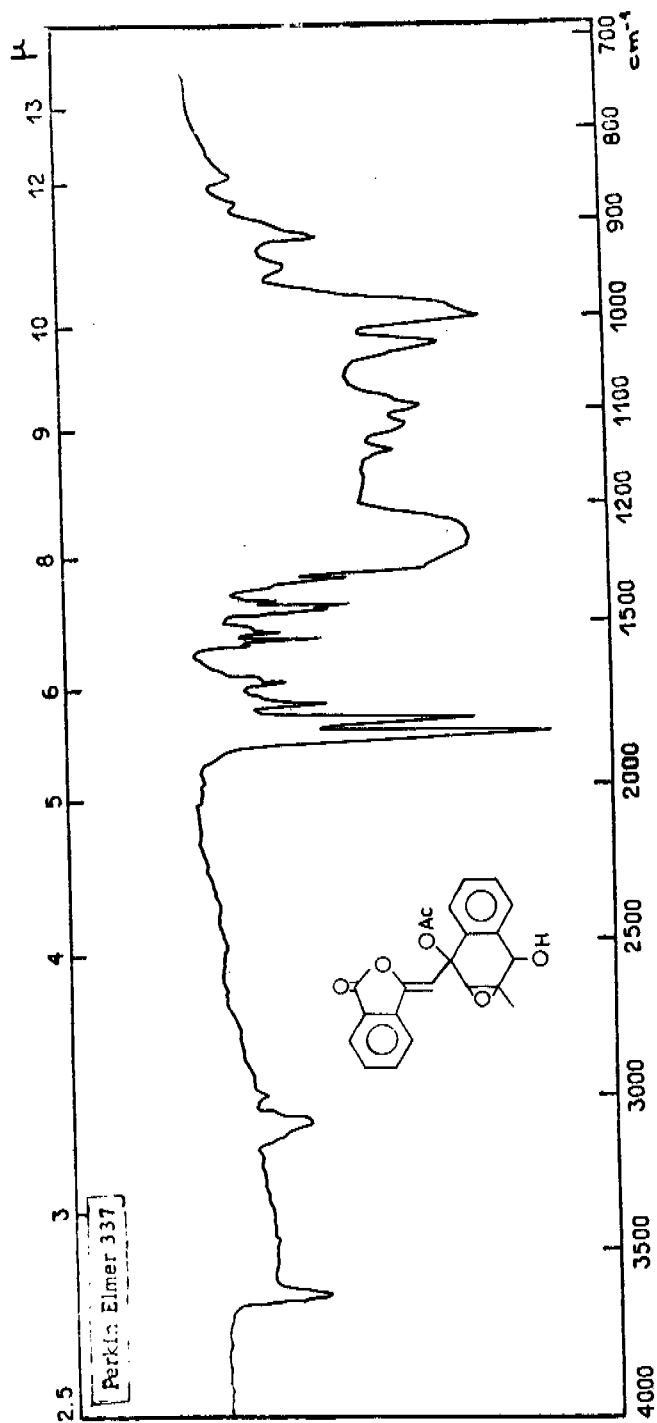
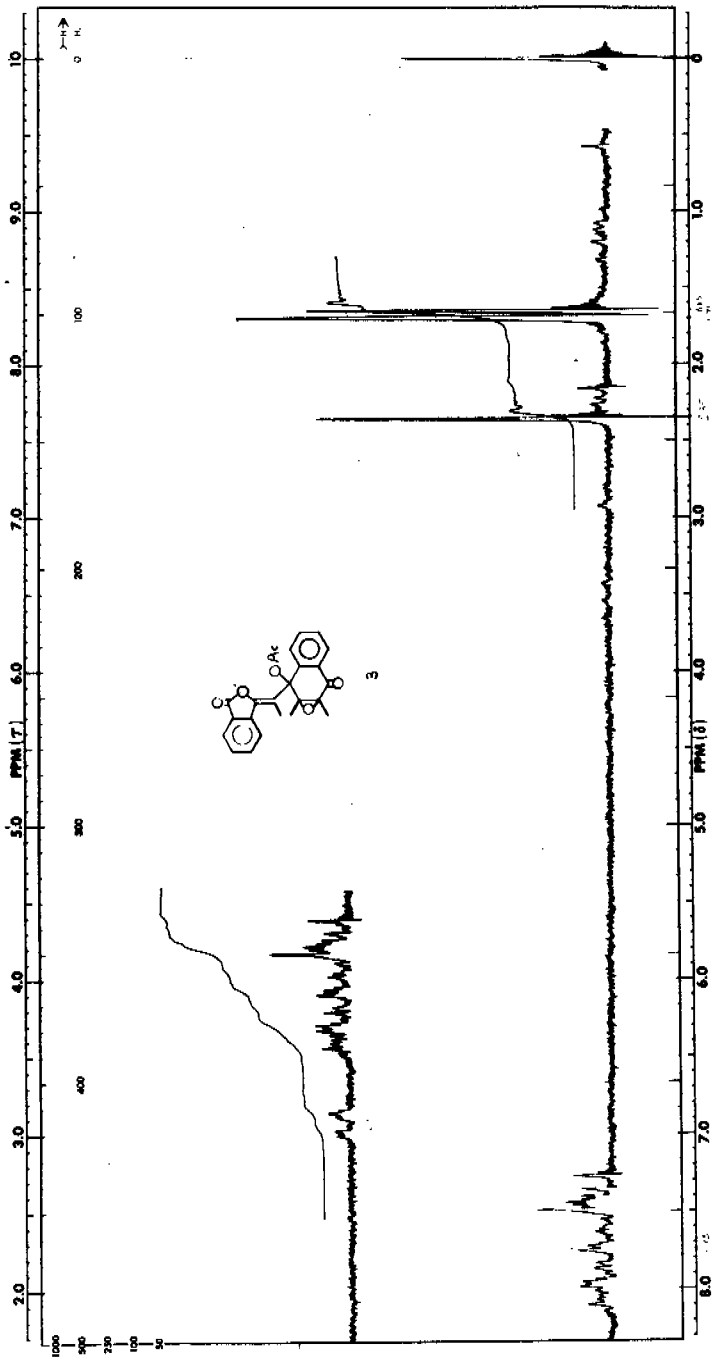


Fig. 2



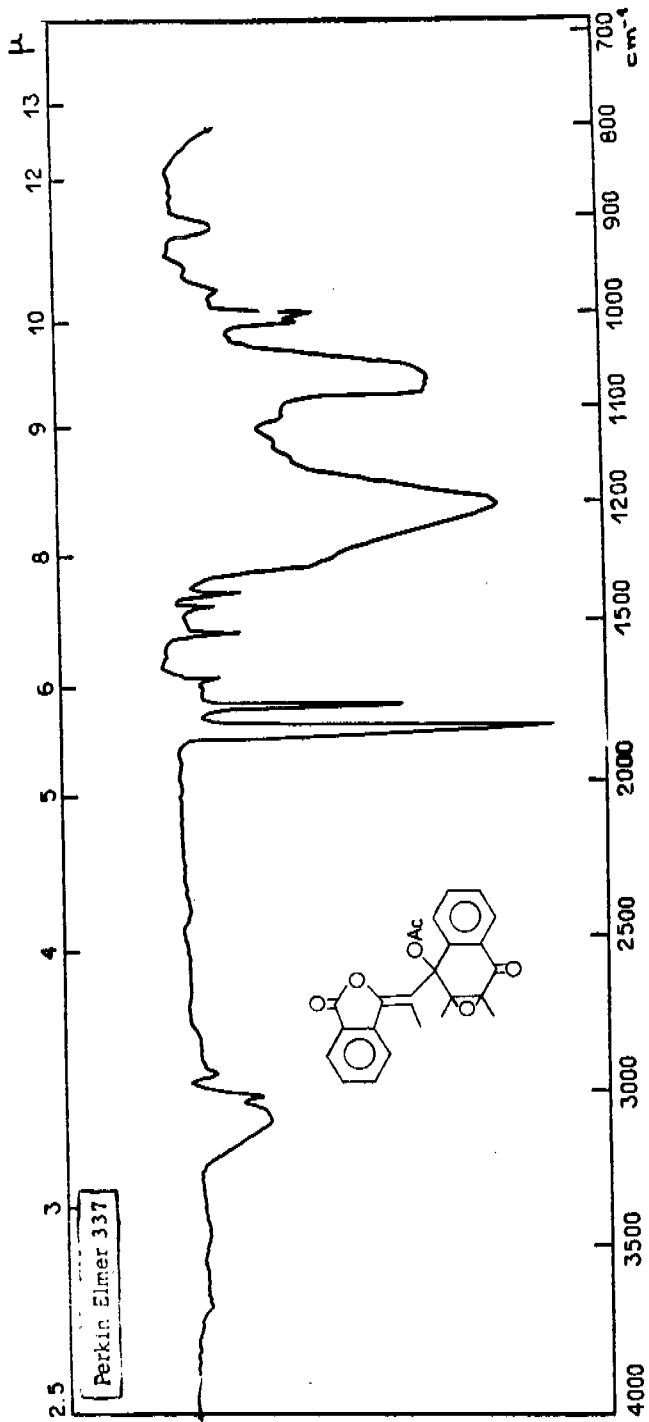
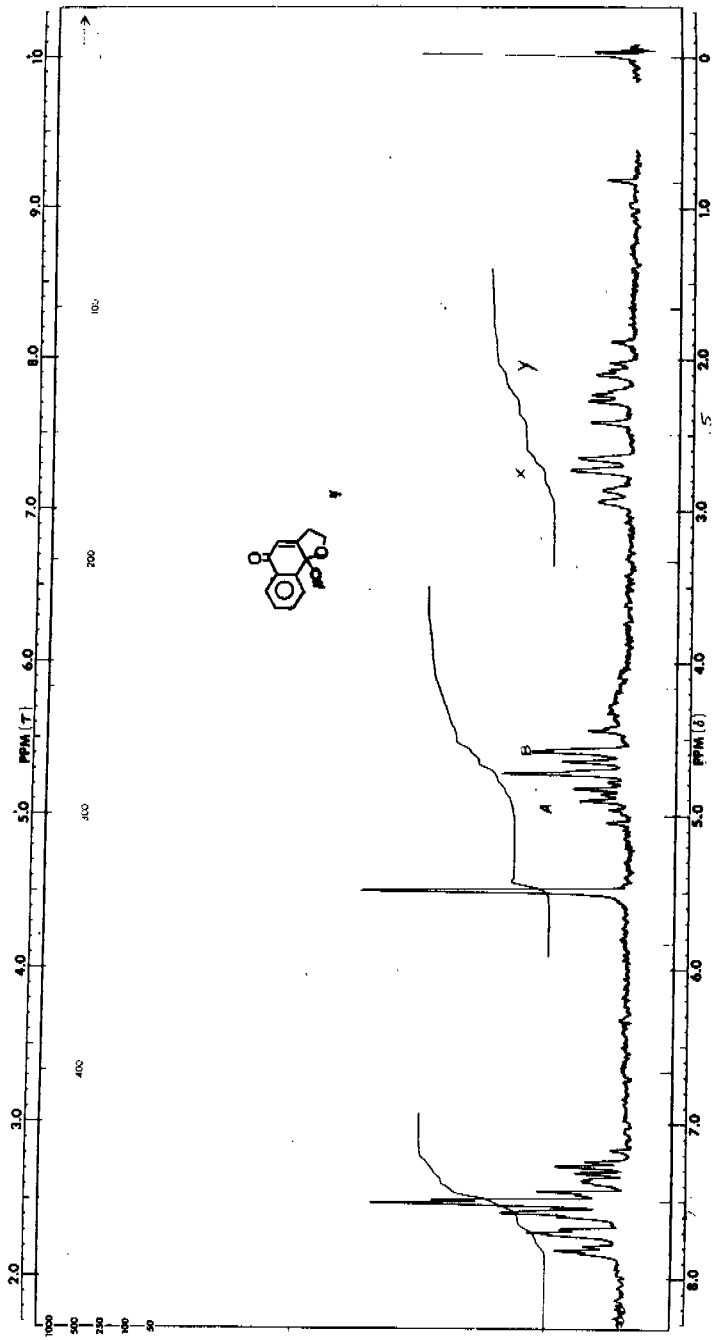


Fig. 3



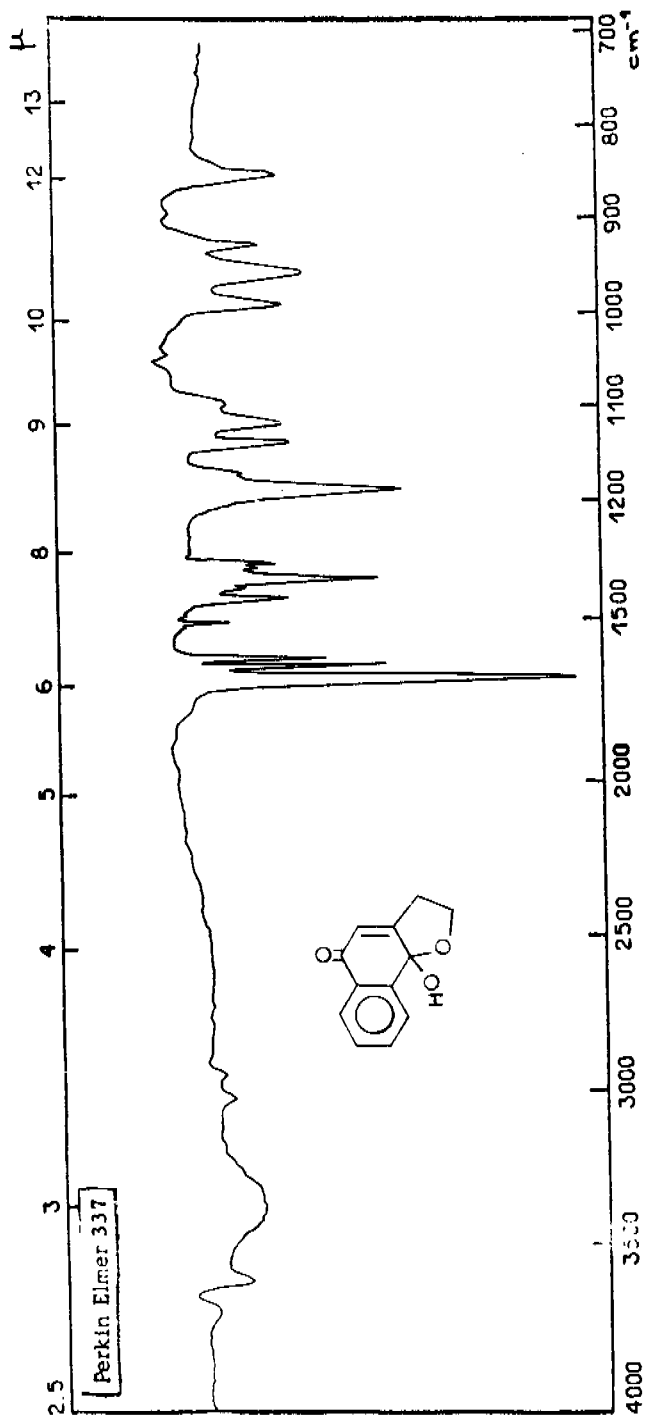
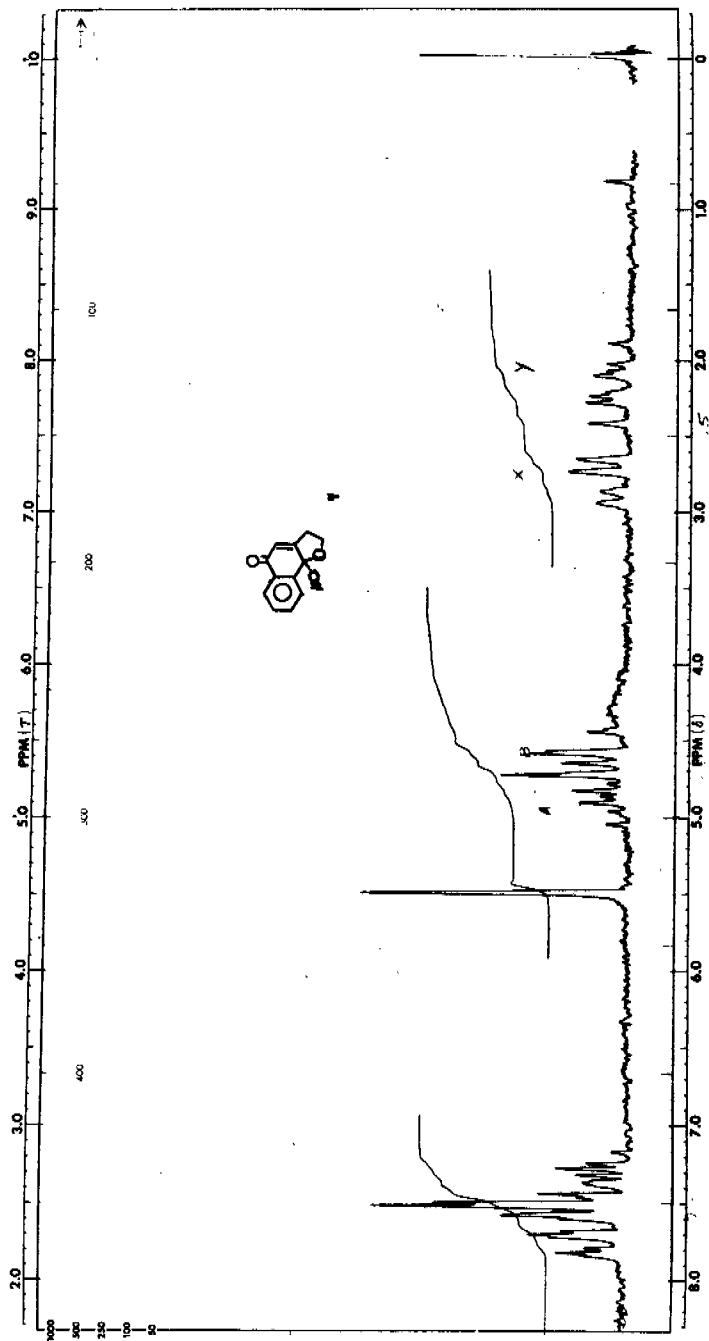


Fig. 4



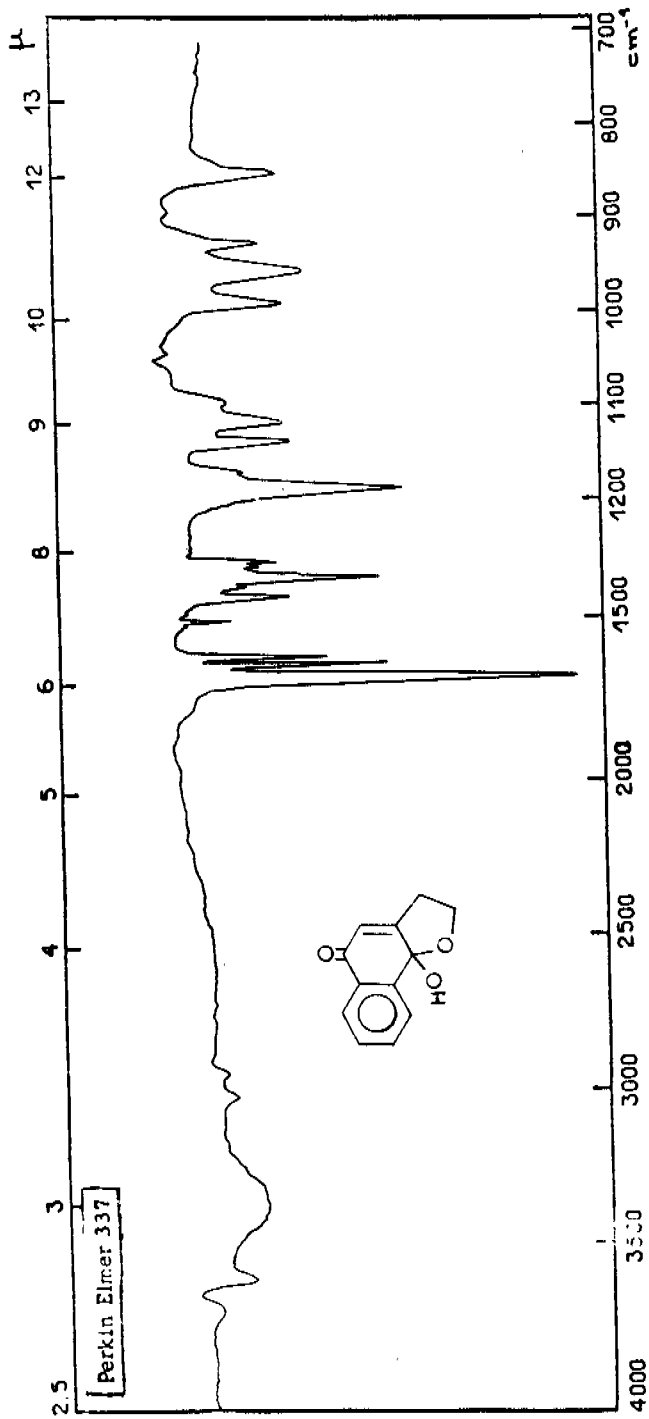
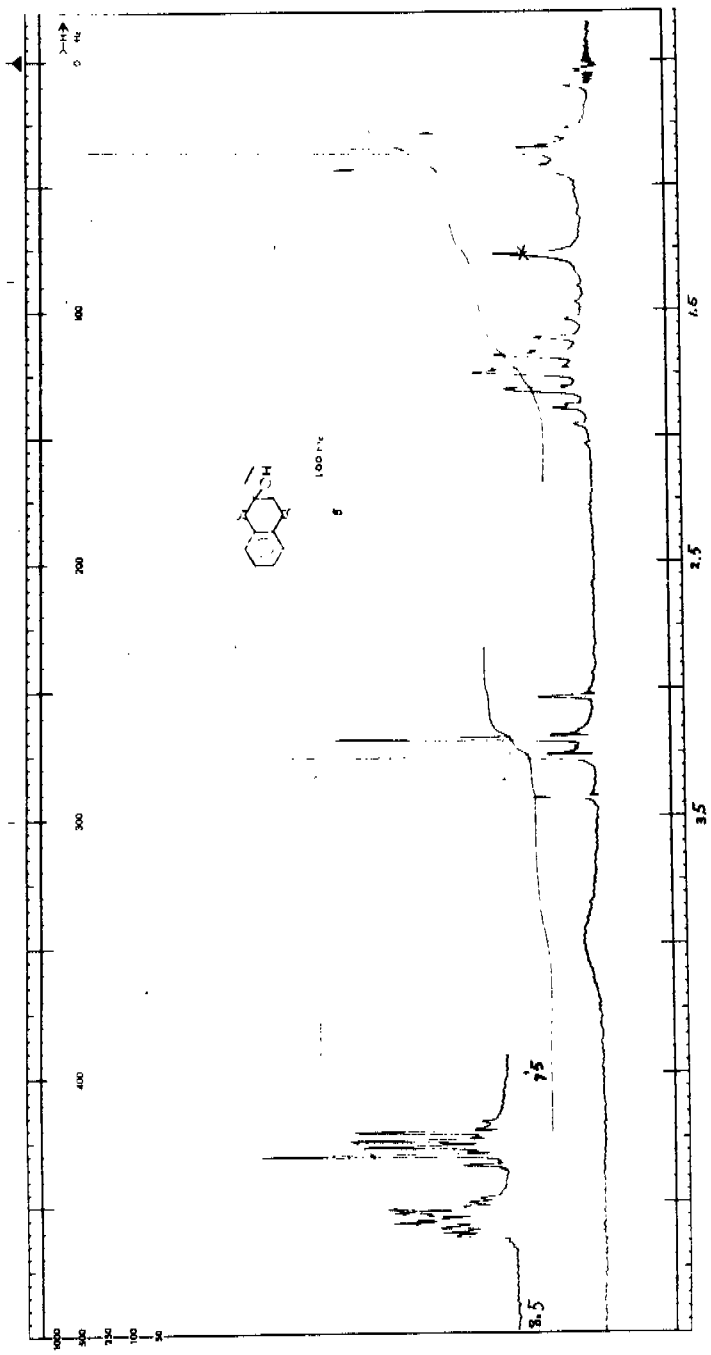


Fig. 4



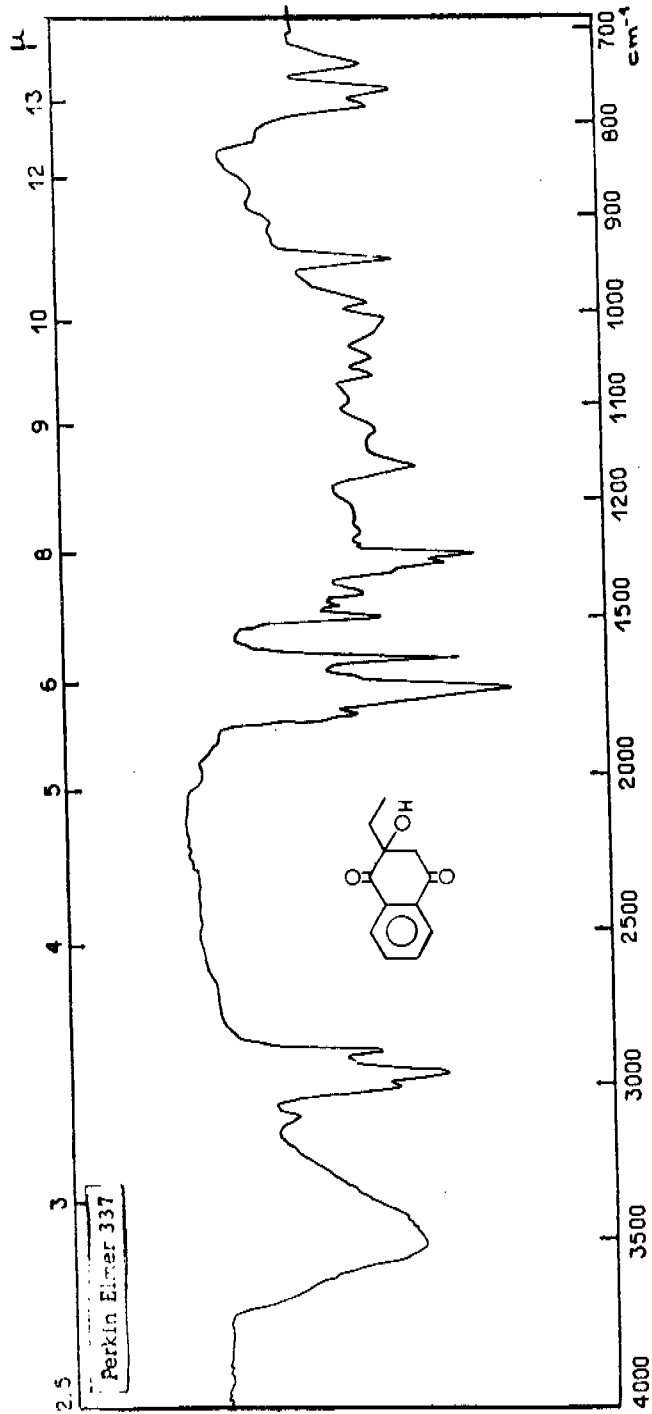


Fig. 5

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL*

Preparación de los epóxidos IIa, IIb y IIc.

Se obtuvieron siguiendo el método descrito por Fieser y colaboradores,²⁶ que consiste en tratar la quinona correspondiente con H_2O_2 y Na_2CO_3 , en solución alcohólica.

Fotólisis de 2-metil-2,3-dihidro-2,3-epoxi-1,4-naftoquina (IIa).

Una solución del epóxido Ia (0.9 g) en benceno (300 ml) se irradió en un equipo fotoquímico Rayonet con lámparas de 350 nm, en atmósfera de N_2 durante 6 horas. Se controló por c.p.d. La solución amarilla resultante se concentró a sequedad. La adición de acetona provocó la separación de un producto cristalino blanco IIIa (250 mg) (36%) que se recristalizó de cloroformo-metanol hasta p.f. constante 224-226°.

ν máx. 1690 (cetona α, β -no saturada), 1740 (éster) y 1790 cm^{-1} (γ -lactona de enol). Calc. para $C_{22}H_{18}O_8$: C, 70.21; H, 4.29; O, 25.5%. Encontrado: C, 69.88; H, 4.21; O, 25.57%.

* Los p.f. no están corregidos. Los espectros de UV se determinaron en solución de etanol al 95% en un espectrofotómetro Beckman DK2 y los espectros de IR se hicieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de doble haz en solución clorofórmica.

Agradecemos al Quím. Noé Rosas por la determinación de estos espectros. Los microanálisis elementales fueron hechos por el Dr. Franz Pascher, Bonn, Alemania.

Se llevó a cabo la cromatografía en SiO_2 del aceite restante, se recuperó producto IIa (218 mg) y del resto no se pudo aislar ningún producto puro.

Reducción de IIIa con NaBH_4 .

El producto de fotólisis IIIa (230 mg) se disolvió en 60 ml de T.H.F. y se trató con una solución de NaBH_4 (200 mg) en MeOH (30 ml) a 5° . Se dejó reaccionar 15 min., se añadió agua y se aciduló con HCl conc. hasta pH 6, se extrajo con CHCl_3 , se lavó con solución acuosa de NaHCO_3 y con agua; se secó con Na_2SO_4 anhidro y se concentró al vacío. El producto cristalino blanco obtenido IVa (200 mg) se recristalizó de acetona-hexano hasta p.f. constante de $147-149^\circ$. λ máx. 212 (ϵ , 20400), 236 (ϵ , 17900), 266 (ϵ , 17300), 277 (ϵ , 15100) y 313 nm (ϵ , 7990). ν máx. 3580 y 3350 (oxhidrilo), 1795 (γ -lactona de enol) y 1745 cm^{-1} (acetato). RMN: 1.8 (s, 3H, metilo base de epóxido); 2.24 (s, 3H, metilo del acetato); 4.48 (s, 1H, base de epóxido); 5.0 (d, 1H, $J = 12$ cps, se transforma en singulete al adicionar D_2O); 5.89 (s, 1H, protón vinílico) y 7.5 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 69.83; H, 4.80; O, 25.37%. Encontrado: C, 69.64; H, 4.73; O, 25.59%.

El acetato IVb (cristales blancos) se preparó en la forma usual (Ac_2O , piridina a temperatura ambiente por la noche) y se re

cristalizó de acetona-hexano hasta p.f. constante 177-179°. λ máx. 242 (ϵ , 11760), 267 (ϵ , 14780), 277 (ϵ , 12770) y 312 nm (ϵ , 5200). ν máx. 1795 (γ -lactona de enol) y 1745 cm^{-1} (ancha, diacetato). RMN: 1.7 (s, 3H, metilo sobre C que soporta oxígeno), 2.22 y 2.32 (2s, 3H y 3H, metilos de los acetatos), 4.52 (s, 1H, base de epóxido), 5.76 (s, 1H, protón vinílico), 6.46 (s, 1H, base del acetato) y 7.5 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_7$: C, 69.55; H, 4.80; O, 26.64%. Encontrado: C, 68.03; H, 4.97; O, 26.81%.

Reducción de IIIa con Zn en AcOH.

El producto IIIa (250 mg) en ácido acético (20 ml) se calentó a reflujo con polvo de Zn (2 g) durante 6 horas. La solución adquirió un color amarillo verdoso muy intenso. El Zn se separó por filtración y se lavó repetidas veces con AcOEt; la solución se evaporó a sequedad al vacío, al residuo resultante se le añadió agua y se extrajo con AcOEt. La solución orgánica se lavó con solución acuosa de NaHCO_3 y agua, se secó y evaporó a sequedad. El aceite amarillo resultante, se pasó por gel de sílice (15 g) y al eluir con benceno-acetato de etilo al 2% se aisló VIa. Cristales amarillos (150 mg) de CH_3OH . La muestra analítica se obtuvo de MeOH, p.f. 174-176°. λ máx. 220 (ϵ , 26000), 237 (ϵ , 28 000) y 320 nm (ϵ , 5200). ν máx. 3600 y 3350 (oxhidrilo libre y asociado) y 1760 cm^{-1} (γ -lactona). RMN: 2.4 (s, 3H, metilo aromático), 3.15 (s, 1H, desaparece al aña-

dir D_2O), 3.5 (d, 2H, $J = 7$ cps, un metileno), 5.82 (t, 1H, $J = 7$ cps, protón base de la lactona); 7.15 (s, 1H, aromático y 7.55 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $C_{20}H_{18}O_3$: C, 78.93; H, 5.30; O, 15.77. Encontrado: C, 78.62; H, 5.43; O, 15.78.

El acetato VIb tiene p.f. 156-158°. ν máx. 1765 cm^{-1} (muy ancha, γ -lactona y acetato). RMN: 2.3 (s, 3H, metilo del acetato), 2.7 (s, 3H, metilo aromático), 3.5 (d,d, 2H, $J = 7$ cps, metileno), 5.8 (t, 1H, $J = 7$ cps, protón base de la γ -lactona), 7.3 (s, 1H, aromático) y 7.7 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $C_{22}H_{18}O_4$: C, 76.28; H, 5.24; O, 18.48%. Encontrado: C, 76.42; H, 5.06; O, 18.63%.

Reducción de IVb con cloruro cromoso.

El producto IVb (200 mg) disuelto en 5 ml de acetona se trató con una solución de cloruro cromoso,⁷ en atmósfera de CO_2 durante 2.5 horas. Se diluyó con agua y se extrajo con $CHCl_3$. La fase orgánica se lavó con una solución acuosa conc. de $NaHCO_3$ y agua hasta reacción neutra, se secó y evaporó a sequedad. El producto amarillo que se obtuvo Vb (120 mg) se recristalizó de acetona-hexano hasta p.f. constante 179-180°. λ máx. 213 (ϵ , 35200), 225 (ϵ , 30350), 261 (ϵ , 10900), 278 (ϵ , 4800) y 358 nm (ϵ , 16200). ν máx. 1780 (muy ancha, γ -lactona de enol y acetato). RMN 2.35 (s, 3H, metilo aromático); 2.48 (s, 3H, metilo del acetato), 7.05 (s, 1H, protón vinílico) y 8.6 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para

$C_{22}H_{18}O_4$: C, 76.73; H, 4.68; O, 18.59%. Encontrado: C, 76.87; H, 4.55; O, 18.61%.

Reducción de IIIa con cloruro cromoso.

El producto IIIa (200 mg) se disolvió en acetona (25 ml) y se trató con una solución de $CrCl_2$ durante 2 horas. Se obtuvo un producto cristalino amarillo Va (150 mg) que se recrystalizó de acetona-hexano hasta p.f. constante $182-183^\circ$. ν máx. 212 (ϵ , 30200), 240 (ϵ , 24100), 265 (ϵ , 10200). ν máx. 3600 y 3350 (oxhidrilo), 1775 (γ -lactona de enol) y 1580 cm^{-1} (dobles ligaduras). RMN 2.53 (s, 3H, metilo aromático), 7.28 (s, 1H, protón vinílico) y 8 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $C_{20}H_{14}O_3$: C, 79.45; H, 4.67; O, 15.88%. Encontrado: C, 79.26; H, 4.52; O, 15.89%. Por acetilación de Va se obtuvo Vb. La hidrogenación catalítica de Vb (Pd/C 10% en AcOEt) dio Vib.

Ozonólisis del producto Vb.

Una solución de Vb (250 mg) en AcOEt (15 ml) se trató a -70° con ozono. El ozónido se destruyó por hidrogenación catalítica y se obtuvo un producto cristalino que se identificó como anhídrido ftálico. El residuo, un aceite (mezcla de anhídrido ftálico y VIIb), se disolvió en MeOH (5 ml) y se saponificó con $NaHCO_3$ en metanol acuoso. Se obtuvo un producto cristalino blanco (VIIa, que se recrystalizó de acetona-hexano hasta p.f. constante $156-158^\circ$. λ máx.

214 (ϵ , 14900), 238 (ϵ , 23600) y 343 nm (ϵ , 9900): ν máx. 3600 y 3350 (oxhidrilo), 2725 (aldehido), 1680 ($-\text{CH}=\text{O}$, de aldehido aromático), 1580 y 1570 cm^{-1} (dobles ligaduras). RMN 2.5 (s, 3H, metilo aromático), 7.6 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 8.41 (m, 1H), 9.0 (m, 1H, que desaparece al añadir D_2O), 9.3 (m, 1H, aromático) y 10.2 (s, 1H, aldehido). Calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 77.40; H, 5.41; O, 17.19%. Encontrado: C, 77.78; H, 5.37; O, 17.18%.

Reducción de Clemmensen de VIIa.

El aldehido VIa (60 mg) en etanol (10 ml) se trató con amalgama de Zn (500 mg) y HCl conc. (0.5 ml) y se calentó a reflujo (4 horas). Se aisló un aceite rojizo que por destilación a presión reducida (5 mm/Hg) a 120-130°; dio un producto blanco cristalino (30 mg) que se identificó como el 2,4-dimetil-1-naftol VIII por comparación (p.f., IR) con una muestra auténtica, preparada por el método de Robinson, et al.⁸ ν máx. 3600 y 3350 (oxhidrilo, libre y asociado), 1600, 1580 y 1510 cm^{-1} (dobles ligaduras). RMN 2.33 y 2.55 (2s, 3H y 3H, metilos aromáticos), 5.0 (m, 1H, desaparece al añadir D_2O), 7.05 (s, 1H, aromático) y 7.6 ppm (m, 4H, aromáticos).

Fotólisis de IIIa en ciclohexano.

Una solución de IIIa (0.026M) en ciclohexano (300 ml) en atmósfera de N_2 , se irradió en un equipo fotoquímico Rayonet con lámparas λ máx. 350 nm durante 4 horas. Se concentró a sequedad

y el aceite resultante se cromatografió en gel de sílice (40 g). Al eluir con benceno-acetato de etilo (9:1) se obtuvo un producto XIa blanco cristalino (400 mg) (26%) que se recrystalizó de cloroformo-hexano hasta p.f. constante 165-167°. λ máx. 224 (ϵ , 12400), 255 (ϵ , 6150) y 305 nm (ϵ , 863), ν máx. 3500 (oxhidrilo); 1695 (cetona α, β -no saturada) y 1600 cm^{-1} (dobles ligaduras). RMN 1.48 (s, 3H, metilo sobre C que soporta oxhidrilo), 3.26 (s, 2H, metileno α al carbonilo), 4.0 (m, 1H, desaparece con D_2O) y 8 ppm (m, 4H, aromáticos). Calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 69.64; H, 5.42; O, 24.99%. Encontrado: C, 69.46; H, 5.30; O, 25.24%. E.M. $M^+ = 190$. P.B. m/e 147, M-18, M-28.

Fotólisis de IIb.

Se irradió la 2,3-dimetil-2,3-dihidro-2,3-epoxi-1,4-naftoquinona (IIb) (0.5g) (0.007 M) disuelta en benceno (300 ml) con lámparas de 350 nm (equipo Rayonet) en atmósfera de N_2 durante 6 horas y se concentró a sequedad. El aceite resultante se cristalizó dando un producto blanco IIIb (40 mg) (8%) (placas de éter-hexano).

La muestra analítica se obtuvo de acetona-hexano, p.f. 230-232°.

λ máx. 214 (ϵ , 29700), 259 (ϵ , 21300) y 315 nm (ϵ , 1250). ν máx. 1770 (muy ancha, acetato y γ -lactona de enol) y 1690 cm^{-1} (cetona α, β -no saturada). RMN 1.65 (s, 3H, metilo sobre doble li

gadura), 2.36 (s, 3H, metilo del acetato) y 7.7 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $C_{25}H_{20}O_8$: C, 71.28; H, 4.99; O, 23.74%. Encontrado: C, 71.34; H, 4.99; O, 23.51%.

Reducción de IIIb con $NaBH_4$.

El producto IIIb (100 mg) en T.H.F. y MeOH (20 ml) se trató con $NaBH_4$ (70 mg) durante 10 min. a 5° . Se añadió agua, se neutralizó con HCl conc. y se extrajo con $CHCl_3$. La parte orgánica se lavó con agua, se secó, concentró y cristalizó de éter etílico-hexano un producto blanco (50 mg) IVc de p.f. $156-160^\circ$. RMN 1.55 y 1.63 (2s, 3H y 3H, 2 metilos sobre epóxido), 1.93 (s, 3H, metilo vinílico), 2.18 (s, 3H, metilo del acetato), 5.08 (m, 1H, protón base del oxhidrilo) y 7.6, 8H, aromáticos). ν máx. 3500 (oxhidrilo) y 1760 cm^{-1} (ancha, γ -lactona de enol y acetato). El producto IVc se acetiló en la forma usual. Se obtuvo un producto cristalino blanco IVd de p.f. $211-213^\circ$. ν máx. 1760 (γ -lactona de enol) y 1740 cm^{-1} (éster). RMN 1.51 y 1.58 (2s, 3H y 3H, dos metilos sobre epóxido), 1.95 (s, 3H, metilo vinílico), 2.1 y 2.21 (2s, 3H y 3H, metilos de los acetatos), 6.63 (s, 1H, protón base del acetato y bencílico) y 7.6 ppm (m, 8H, aromáticos). Calc. para $C_{28}H_{24}O_7$: C, 69.63; H, 5.39; O, 24.71%. Encontrado: C, 69.68; H, 5.61; O, 24.23%.

Fotólisis de IIc.

Una solución de IIc (0.016 M) en benceno, se irradió con lám

paras de 350 nm, durante 8 horas, en atmósfera de N_2 (se controló por C.P.D. Se concentró a sequedad y se obtuvo un aceite amarillo. Se repitió la fotólisis de IIC dos veces y al producto total de las fotorreacciones se purificó por cromatografía en gel de sílice (100 g). Al eluir con benceno se recuperó producto IIC (500 mg); en las fracciones eluidas con 5% de acetato de etilo en benceno, se obtuvo un aceite rojizo (300 mg) que se purificó por una cromatografía preparativa en placa delgada (2 mm) en benceno-AcOEt (9:1). Así se obtuvo un producto cristalino IXa (200 mg) (8%), que se recristalizó de acetona-hexano hasta p.f. 161-162°. El producto IXa da prueba negativa con $FeCl_3$ y no reacciona con o-fenilendiamina. λ máx. 230 (ϵ , 9000), 250 (ϵ , 10600) y 290 nm (ϵ , 6900). ν máx. 3575 y 3300 (oxhidrilo, libre y asociado), 1655 (cetona α, β -no saturada), 1600 y 1580 (dobles ligaduras) y 840 cm^{-1} (doble ligadura trisustituida). RMN 2.5 (m, 2H, metileno sobre doble ligadura), 4.3 (m, 1H, desaparece con D_2O), 4.7 (m, 2H, metileno unido a oxígeno), 5.49 (s, 1H, protón vinílico) y 7.45 ppm (m, 4H, aromáticos). E. M. $M^+ = 202$, M-18 (P.B.). Calc. para $C_{12}H_{10}O_3$: C, 71.28; H, 4.99; O, 23.74%. Encontrado: C, 71.42; H, 4.85; O, 23.60%.

Acetilación de IXa.

Se acetiló el producto IXa (100 mg) con Ac_2O -piridina a temperatura ambiente durante la noche. Se obtuvo el acetato IXb

(50 mg); que se recristalizó de tetracloruro de carbono-hexano, de p.f. 123-126°. El producto es inestable a temperatura ambiente y se va oscureciendo paulatinamente. λ máx. 230 (ϵ , 9100), 255 (ϵ , 9800) y 297 nm (ϵ , 6000). No hay cambio cuando se añade NaOH. ν máx. 1750 (ancha éster) y 1670 cm^{-1} (cetona α, β -no saturada). RMN 1.9 (s, 3H, metilo del acetato), 2.3 (m, 1H), 3.35 y 3.5 (2m, 2H, metileno sobre doble ligadura), 4.63 (d,d, 2H, metileno unido a oxígeno), 5.91 (s, 1H, protón vinílico), 7.61 (m, 3H, aromáticos) y 8.1 ppm (m, 1H, aromático vecino a carbonilo).

Acetilación reductora de IXa.

El producto de fotólisis IXa (100 mg) en Ac_2O (10 ml), AcONa (200 mg) y Zn en polvo (1 g), se calentó a reflujo durante una hora. Se vertió en agua con hielo, se dejó en reposo 2 horas, se extrajo exhaustivamente con cloroformo, la fase orgánica se lavó con solución acuosa de NaHCO_3 o agua hasta reacción neutra, se secó con Na_2SO_4 anh. y se concentró a sequedad. Se obtuvo así un aceite que se purificó por cromatografía preparativa en placa delgada (2 mm) en benceno. Por extracciones con AcOEt, se obtuvo un producto cristalino de color paja Xb (30 mg) de p.f. 105-107°, que con el transcurso del tiempo se descompone. ν máx. 1770 (éster aromático), 1640, 1610 y 1590 cm^{-1} (dobles ligaduras). RMN 2.38 (s, 3H, acetato), 3.40 (t, 2H, $J = 9$ cps, metileno unido a oxígeno etéreo), 6.93 (s, 1H,

protón aromático) y 7.5 ppm (m, 4H, aromáticos). E.M. $M^+ = 228$, M-42 (P.B.), M-28, m/e 157. El producto Xb (50 mg) se saponificó con NaHCO_3 (50 mg) en metanol (5 ml). Se obtuvo Xa (30 mg) que se recristalizó de CHCl_3 -hexano de p.f. 169-172° (inestable, se oscurece). RMN 3.36 (t, 2H, $J = 9$ cps, metileno sobre doble ligadura), 4.73 (t, 2H, $J = 9$ cps, metileno unido a oxígeno), 6.55 (s, 1H, aromático orto al oxhidrilo), 7.5 (m, 4H, aromáticos y protón del oxhidrilo) y 8.1 ppm (m, 1H, aromático). Cuando el espectro se determinó en piridina el protón orto al oxhidrilo aparece en 7 ppm.

Fotólisis de Iic en ciclohexano.

Al irradiar una solución de Iic (0.016 M) en ciclohexano en un equipo fotoquímico Rayonet (con lámparas de 350 nm y atmósfera de N_2) durante 7 horas y al concentrar la solución a sequedad, se obtuvo un aceite. Se cromatografió en SiO_2 (50 g), al eluir con benceno-AcOEt 5% se separó un aceite que se purificó por cromatografía preparativa en placa delgada (2 mm) en benceno-AcOEt (9:1) dando XIb (100 mg) (10%) como aceite café. ν máx. 3500 (oxhidrilo), 1690 (carbonilo α, β -no saturado) y 1585 cm^{-1} (doble ligadura conjugada). RMN 0.85 (t, 3H, $J = 7$ cps, metilo); 1.66 (m, 9 señales, $J = 7$ cps, 2H metileno del radical etilo), 3.13 (d,d, 2H, $J = 17$ cps, metileno α a carbonilo), 3.78 (m, 1H, desaparece al añadir D_2O) y 7.9 ppm (m, 4H, aromáticos). E.M. $M^+ = 204$, M-18, (P.B.) m/e 147. El

producto XIb (10 mg) se calentó a reflujo en metanol (5 ml) y HCl (1 gota) media hora. Se separó la 2-etil-1,4-naftoquinona. Su IR fue idéntico al de la muestra auténtica.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La reactividad fotoquímica del sistema combinado α, β -epoxi-cetona y diona estudiado, queda de manifiesto por los productos obtenidos y sus bajos rendimientos, siendo el resto mezclas difíciles de separar.

En las irradiaciones hechas, se provocó la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo (por la luz empleada 300 nm) que causó la ruptura de la unión C-O del epóxido alfa al carbonilo para formar el birradical A, a partir del cual, por diferentes caminos, se puede explicar la formación de los fotoproductos aislados.

El efecto del disolvente es muy importante en esta fotoreacción, pues según el disolvente que se emplee se favorece la formación de uno u otro producto.

Cuando se empleó benceno se favoreció la dimerización en la fotólisis de IIa y IIb, pero en el caso de IIc se lleva a cabo la transposición descrita debido a que el radical etilo favorece mejor la ciclación.

El empleo de ciclohexano provocó la reducción del sistema por sustracción de átomos de hidrógeno del disolvente.

El uso de un disolvente más polar (alcohol) indujo la reacción para formar compuestos como el ftiocol (XII) y vitamina K₃ (Ia).

Se determinó la estructura de todos los fotoproductos aislados y de sus derivados en base a reacciones químicas y los datos espectroscópicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. G. Calvert and J. N. Pitts. Photochemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York (1966).
- 2.- J. S. Swenton. J. Chem. Educ., 46, 217 (1969).
- 3.- O. L. Chapman. Organic Photochemistry, Vol. 1. Marcel Dekker, New York, 93-200 (1967).
- 4.- W. G. Dauben and G. W. Shaffer. Tetrahedron Letters, 4415; (1967).
- 5.- C. L. McIntosh, P. de Mayo and R. W. Yip. Tetrahedron Letters, 37, (1967).
- 6.- A. Padwa and R. Hartman. J. Amer. Chem. Soc., 88, 1518 (1966).
- 7.- C. Lehmann, K. Schaffner and O. Jeger. Hel. Chim. Acta, 1031 (1962).
- 8.- C. K. Johnson, B. Dominy and W. Reusch. J. Amer. Chem. Soc., 85, 3894, (1963).
- 9.- H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J. Bonet, K. Schaffner and O. Jeger. Helv. Chim. Acta, 49, 2218 (1966).
- 10.- C. S. Markos and W. Reusch. J. Amer. Chem. Soc., 89, 3449, (1967).
- 11.- H. E. Zimmerman, B. R. Cowley, C. Y. Tseng, J. W. Wilson. J. Amer. Chem. Soc., 86, 947 (1964).

- 12.- E. F. Ullman and J. E. Milks. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3814
- 13.- S. P. Pappas, R. M. Gresham and M. J. Miller. *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 5797, (1970).
- 14.- J. M. Bessiere et al. *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 307-310, (1973).
- 15.- J. Rigaudy, P. Derible. *Bull Soc. Chim. France*, 3047, 3055, 3061 (1965).
- 16.- P. Joseph-Nathan, E. Díaz. *Org. Mg. Res.*, 3, 193 (1971).
- 17.- J. K. Kochi, D. M. Singleton, L. J. Andrews. *Tetrahedron*, 24, 3503 (1968).
- 18.- J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, Sir R. Robinson. *J. Chem. Soc.*, 168 (1943).
- 19.- R. D. Campbell, N. H. Cromwell. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3456 (1957).
- 20.- H. Budzikiewics, C. Djerassi and D. H. Williams. *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden Day, Inc. San Francisco, 52 (1964).
- 21.- E. Breuer and D. Melumad. *Tetrahedron Letters*, 23, 1875 (1969).
- 22.- A. R. Burnett, R. H. Thomson. *J. Chem. Soc.*, C, 850 (1968).
- 23.- P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari, E. Winkert. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 5480 (1968).

- 24.- R. Azered et M. O. Cyrot. Bull. Soc. Chim. France, 3740
(1965).
- 25.- J. Malcolm Bruce, D. Creed, K. Dawes. J. Chem. Soc., C,
2244-52 (1971).
- 26.- L. F. Fieser. J. Biol. Chem., 133, 391 (1940).