

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx., XVII. págs. 151-164 (1965).

## POSICION DE LAS SEÑALES DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTONES EN COMPUESTOS CICLICOS NO SATURADOS.

*M. Salmón, E. Cortés, E. Díaz y F. Walls*

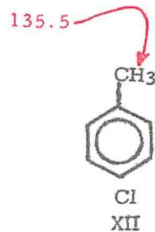
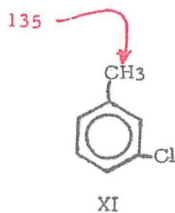
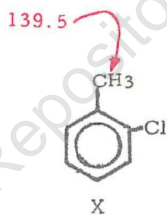
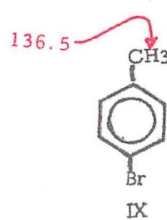
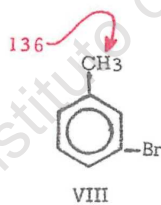
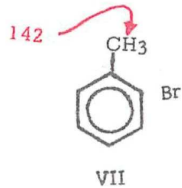
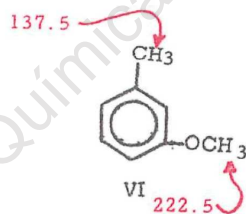
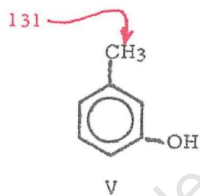
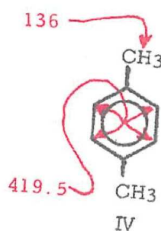
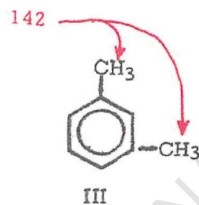
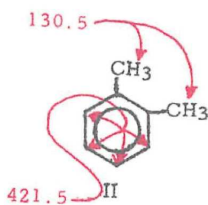
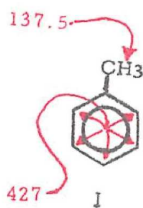
Contribución No. 204 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

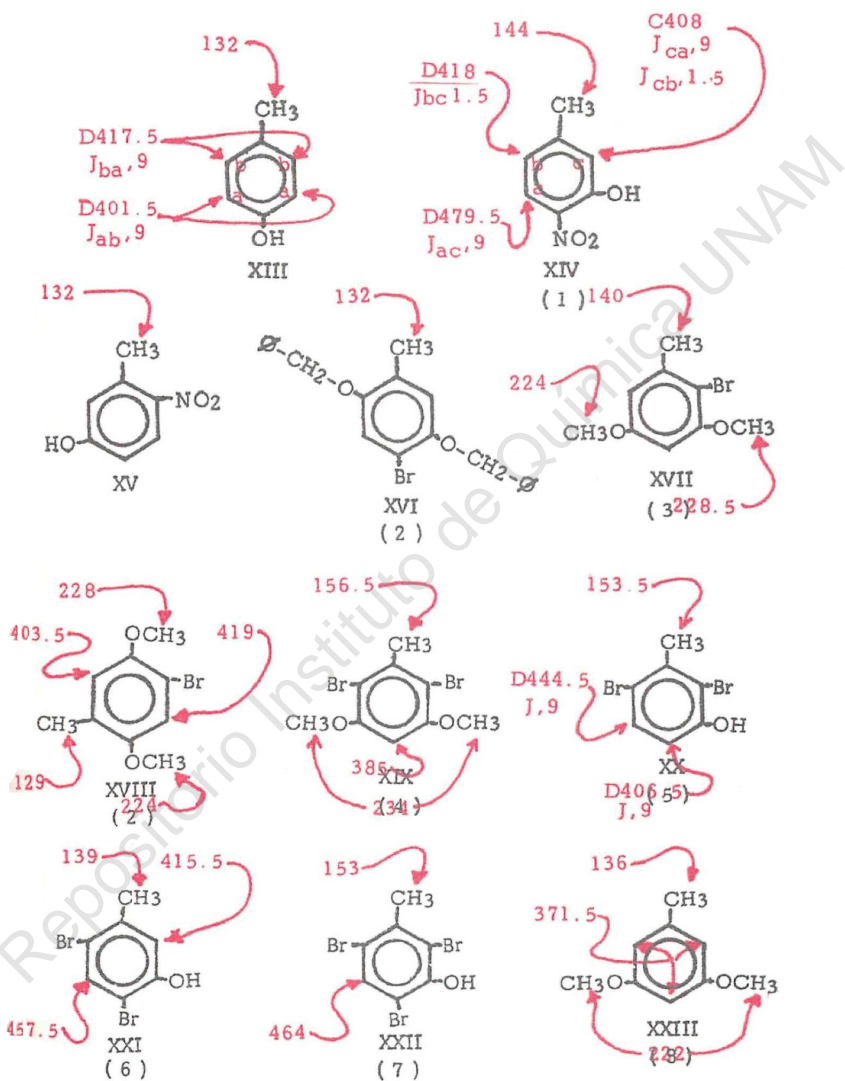
Recibido, octubre 10 de 1965.

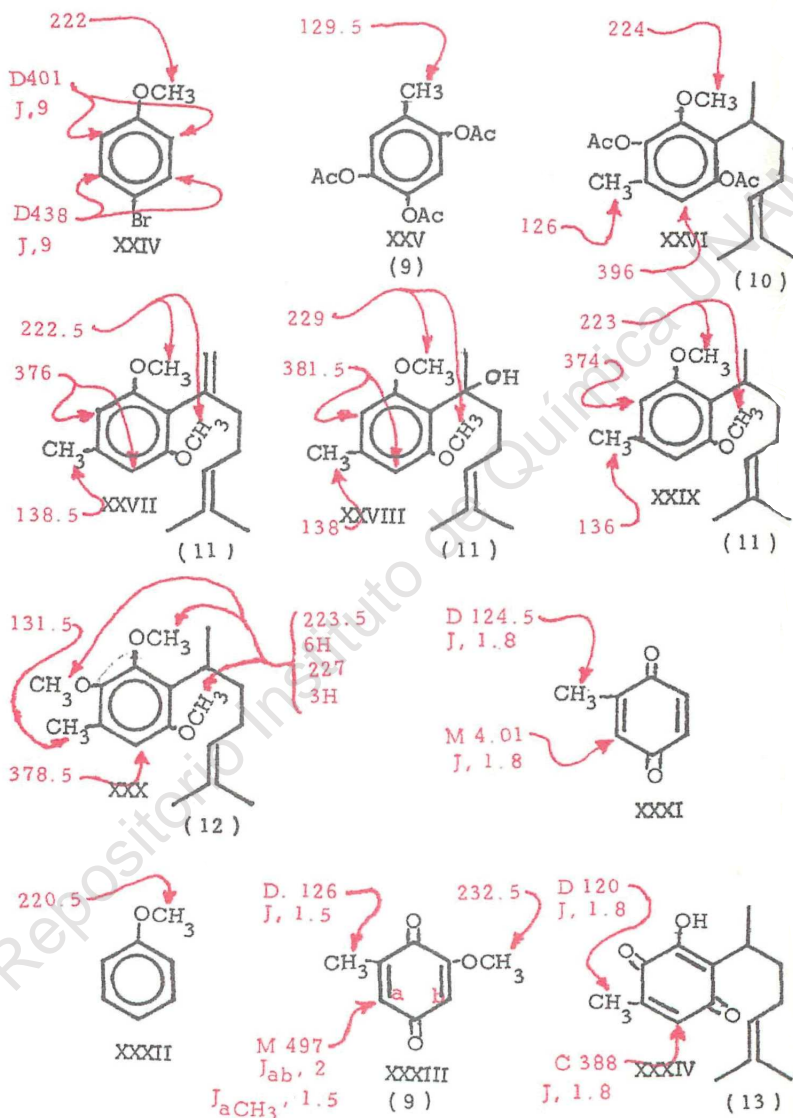
Del análisis de los espectros de  $rmn$  de productos naturales y sintéticos puros, cuyas estructuras están bien establecidas, se pudieron observar las variaciones de la posición en que aparecen algunas señales de ciertos protones. Se ha pensado que estas observaciones podrían tener aplicación para la determinación de la estructura de compuestos desconocidos.

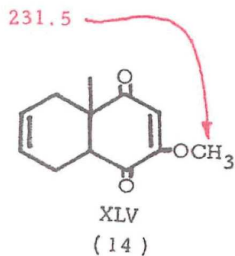
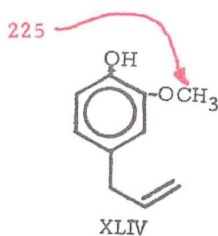
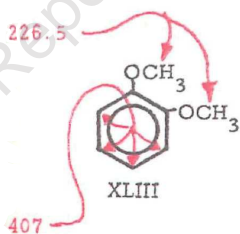
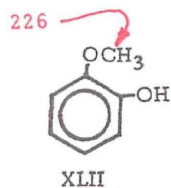
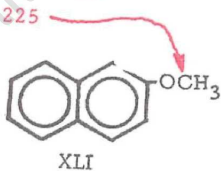
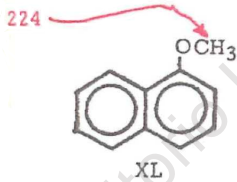
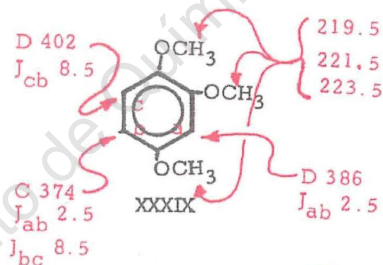
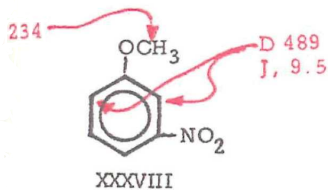
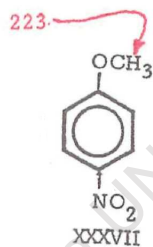
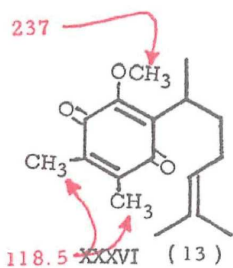
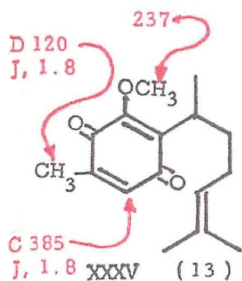
En la siguiente lista, los números en rojo indican la posición de las señales en cps de los protones señalados con las flechas y se indica, además, la multiplicidad de las señales mediante las letras D (doble), T (triple), C (cuádruple), M (múltiple) y los valores de J se dan en cps. En algunos productos no comunes, se da la bibliografía entre paréntesis.

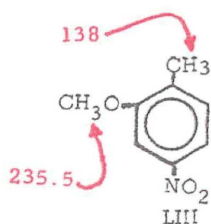
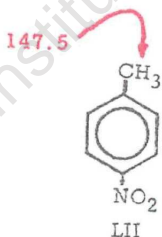
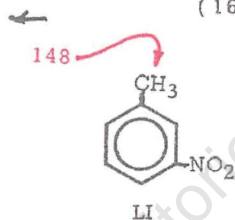
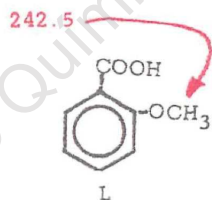
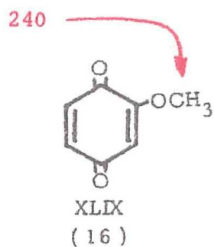
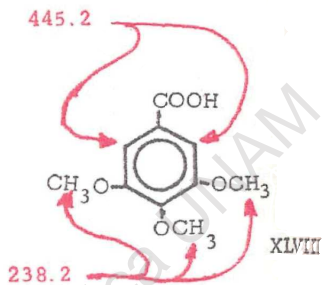
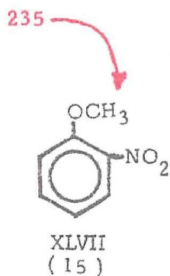
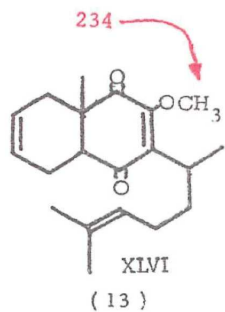
Aun cuando los valores observados se encuentran anotados en rojo en las fórmulas anteriores, tal vez sirva una tabla en la que aparezcan los efectos ocasionados por distintos substituyentes en la señal del metilo de compuestos aromáticos, tomando como tipo al tolueno (Tabla I); la del metoxilo, comparando con el anisol (Tabla II) y las del metilo y del metoxilo en quinonas substituidas (Tablas III y IV). Finalmente se dan dos ejemplos en los que, mediante estas tablas, se pueden adjudicar las señales a determinados substituyentes.











Repositorio Instituto de Química IAM

TABLA I

Efecto de distintos sustituyentes en la señal de rnm del metilo aromático (en  $\text{CCl}_4$ ), tomando como base la señal del metilo del tolueno (I) (137.5 cps) \*.

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metilo</i>	<i>Señal del metilo</i>	$\Delta$
I	—	—	137.5	
XXVI	AcO	o		
	AcO	m		
	MeO	m		
	Alkano**	p	126	-11.5
XVIII	MeO	o		
	MeO	m		
	Br	p	129	- 8.5
XXV	AcO	o		
	AcO	m		
	AcO	p	129.5	- 8.0
II	$\text{CH}_3$	o	130.5	- 7.0
V	OH	m	131	- 6.5
XXX	MeO	o		
	MeO	o		
	MeO	m		
	Alkano**	p	131.5	- 6.0
XIII	OH	p	132	- 5.5
XVI	$\varphi\text{-CH}_2$	o		
	$\varphi\text{-CH}_2$	m		
	Br	p	132	- 5.5

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metilo</i>	<i>Señal del metilo</i>	$\Delta$
XV	NO <sub>2</sub> OH	o m	132	- 5.5
XI	Cl	m	135	- 2.5
XII	Cl	p	135.5	- 2.0
XXIII	MeO MeO	m m	136.0	- 1.5
XXIX	MeO MeO Alkano**	m m p	136.0	- 1.5
VIII	Br	m	136.0	- 1.5
IV	CH <sub>3</sub>	p	136.0	- 1.5
VI	MeO	m	137.5	0
LIII	MeO NO <sub>2</sub>	o p	138	+ 0.5
XXVIII	MeO MeO Alkanol***	m m p	138	+ 0.5
XXVII	MeO MeO Alkeno****	m m p	138.5	+ 1.0
XXI	Br OH Br	o m p	139	+ 1.5
X	Cl	o	139.5	+ 2.0



<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metilo</i>	<i>Señal del metilo</i>	$\Delta$
XVII	Br	o		
	MeO	m		
	MeO	m	140	+ 2.5
III	CH <sub>3</sub>	m	142	+ 4.5
VII	Br	o	142	+ 4.5
XIV	OH	m		
	NO <sub>2</sub>	p	144	+ 6.5
LII	NO <sub>2</sub>	p	147.5	+ 10.0
LI	NO <sub>2</sub>	m	148	+ 10.5
XXII	Br	o		
	Br	o		
	OH	m		
	Br	p	153	+ 15.5
XX	Br	o		
	Br	o		
	OH	m	153.5	+ 16.0
XIX	Br	o		
	Br	o		
	MeO	m		
	MeO	m	156.5	+ 19.0

\* Cuando el sustituyente ejerce una protección sobre el metilo la señal se corre a campo más alto y por lo tanto el desplazamiento de la señal aparece con signo negativo. Cuando el sustituyente desproteje al metilo, la señal se corre a campo más bajo y el desplazamiento aparece con signo positivo.

\*\* En este caso no se toma en cuenta a la doble ligadura que está al final de la cadena.

\*\*\* Con un oxhidrilo vinílico al anillo aromático.

\*\*\*\* Con la doble ligadura conjugada al anillo bencénico.

TABLA II

Efecto de distintos sustituyentes en la señal de rmn del metoxilo aromático (en  $\text{CCl}_4$ ) tomando como base la señal del metoxilo del anisol (XXXII) (220.5 cps.)

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metoxilo</i>	<i>Señal del metoxilo</i>	$\Delta$
XXXII	—	—	220.5	
XXXIII	$\text{CH}_3$ MeO	m m	222	+ 1.5
XXIV	Br	p	222	+ 1.5
XXXVIII	$\text{CH}_3$	m	222.5	+ 2.0
XXVII	Alkeno MeO $\text{CH}_3$	o m m	222.5	+ 2.0
XXXVIII	$\text{NO}_2$	m	223	+ 2.5
XXIX	Alkano MeO $\text{CH}_3$	o m m	223	+ 2.5
XXX	Alkano MeO $\text{CH}_3$ MeO	o m m p	223.5	+ 3.0
XXX	MeO Alkano MeO $\text{CH}_3$	o o m m	223.5	+ 3.0
XL	aromático	o — m	224	+ 3.5

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metoxilo</i>	<i>Señal del metoxilo</i>	$\Delta$
XVIII	CH <sub>3</sub> Br MeO	o m p	224	+ 3.5
XVII	MeO CH <sub>3</sub> Br	m m p	224	+ 3.5
XXVI	Alkano AcO AcO CH <sub>3</sub>	o o m m	224	+ 3.5
XLI	aromático	m - p	225	+ 4.5
XLIV	OH Alkano	o m	225	+ 4.5
XLII	OH	o	226	+ 5.5
XLIII	MeO	o	226.5	+ 6.0
XVIII	Br CH <sub>3</sub> MeO	o m p	228	+ 7.5
XVII	Br CH <sub>3</sub> MeO	o m m	228.5	+ 8.0
XXVIII	Alkano  MeO CH <sub>3</sub>	o m m	229	+ 8.5
XIX	Br MeO	o m		

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición respecto al metoxilo</i>	<i>Señal del metoxilo</i>	$\Delta$
	CH <sub>3</sub>	m		
	Br	p	234	+ 13.5
XLVII	NO <sub>2</sub>	o	235	+ 14.5
LIII	CH <sub>3</sub>	o		
	NO <sub>2</sub>	m	235.5	+ 15.0
XLVIII	MeO	o		
	MeO	o		
	COOH	p	238	+ 17.5
XLVIII	MeO	o		
	MeO	m		
	COOH	m	238	+ 17.5
L	COOH	o	242.5	+ 22.0

TABLA III

Efecto de distintos sustituyentes en la señal del metilo quinónico (en CCl<sub>4</sub>), tomando como base la señal del metilo de la metilbenzoquinona (XXXI) (124.5 cps).

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición</i>	<i>Señal del metilo</i>	$\Delta$
XXXI	—	—	124.5	—
XXXVI	CH <sub>3</sub>	3		
	Alkano	5		
	MeO	6	118.5	— 6.0
XXXVI	CH <sub>3</sub>	3		
	MeO	5		
	Alkano	6	118.5	— 6.0

XXIII	MeO	6	126	+ 1.5
XXXIV	Alkano	5		
	OH	6	120	+ 4.5
XXXV	Alkano	5		
	MeO	6	120	+ 4.5

TABLA IV

Efecto de distintos sustituyentes en la señal de rmn del metoxilo quinónico (en  $\text{CCl}_4$ ), tomando como base la señal del metoxilo de la 2-metoxibenzoquinona (XLIX) (240 cps).

<i>Compuesto</i>	<i>Sustituyentes</i>	<i>Posición</i>	<i>Señal del metilo</i>	$\Delta$
XLIX	—	—	240	—
XLV	CH <sub>3</sub>	5		
	Alkano > Alkano > Hidrógeno >	6	231.5	— 8.5
XXXIII	CH <sub>3</sub>	6	232.5	— 7.5
XLVI	Alkano	3		
	Alkano > Hidrógeno >	5		
	CH <sub>3</sub> > Alkano >	6	234	— 6.0
XXXV	Alkano	3		
	CH <sub>3</sub>	6	237	— 3.0
XXXVI	Alkano	3		
	CH <sub>3</sub>	5		
	CH <sub>3</sub>	6	237	— 3.0

## UTILIZACION

Como ejemplo se puede tomar al compuesto XXX. Al determinar su espectro, no era posible saber la posición de cada metoxilo responsable de las señales observadas. Sin embargo, con los datos dados, es posible afirmar, aquí, que la señal a 223.5 con valor de 6 protones, corresponde a los metoxilos en meta respecto al metilo, basándose en los compuestos XXVI, XXVIII y XXIX, y que la señal a 227, corresponde al metoxilo en orto.

En el caso de los isómeros XX y XXI, simplemente por la posición de la señal del metilo, se puede diferenciar entre el orto-orto dibromo y el orto-para dibromo meta cresoles.

## ABSTRACT

The effects of such polar groups as Br, Cl,  $\text{OCH}_3$ , OH, OAc and alkyl on the nmr chemical shifts of the methyl and methoxy protons in functionally substituted toluenes, anisoles, and methyl and methoxyl quinones have been determined and tabulated. Some examples of how these data may be applied to structure elucidation are very briefly discussed.

## BIBLIOGRAFIA

1. E. Khotinsky y W. Jacopson-Jacopmann, *Ber.*, **42**, 3098 (1909).
2. D. McHale, P. Mamalis, J. Green y S. Marcinkiewicz, *J. Chem. Soc.*, 1600 (1958).
3. *Beilstein* 7, 562; II 533.
4. *Ibid.*, 6, II 877.
5. R. C. Huston y W. S. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3879 (1933).
6. R. C. Huston y J. A. Hutchinson, *Ibid.*, **54**, 1504 (1932).
7. *Beilstein*, **6**, 383; I 191; II 358.
8. *Ibid.*, 6, 893.
9. Thiele y Winter, *Ann.*, **311**, 341 (1900).
10. Preparado mediante acetilación reductora de la metoxi perezona. Datos no reportados.
11. E. Cortés, M. Salmón y F. Walls, *este Boletín XVII*, 19 (1965).
12. Preparado por acetilación reductora, hidrólisis y metoxilación de perezona (13). Reportado con fórmula equivocada por F. Kögl y A. G. Boer, *Rec. Trav. Chim.*, **54**, 779 (1935).
13. F. Walls, M. Salmón, J. Padilla, P. Joseph-Nathan y J. Romo. *Este Boletín, XVII*, 3 (1965).
14. R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler y W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4223 (1952).
15. L. Bruyn, *Rec. Trav. Chim.*, **2**, 237 (1883).
16. W. Will, *Ber.*, **21**, 602 (1888).