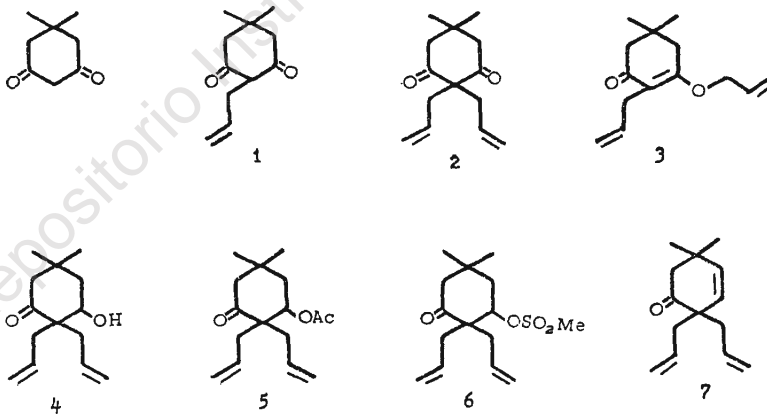


RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS. III. DERIVADOS DIALILICOS DE LA DIMEDONA

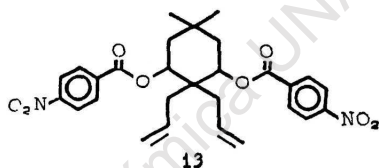
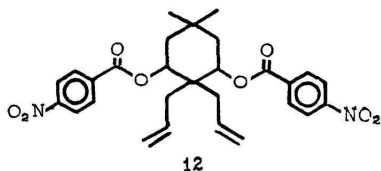
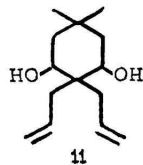
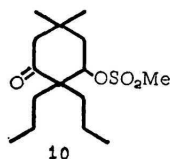
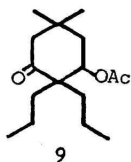
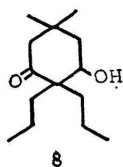
H. Barrios,\* M. C. Rock, M. Salmón y F. Walls

Contribución No. 303 del Instituto de Química  
Recibido, octubre 24, 1969.

Como continuación del estudio de la conformación de derivados de la dimedona,<sup>1, 2</sup> se presenta el estudio de rmn de la 1,1-dimetil-4,4-dialil-ciclohexan-3,5-diona **2** y de varios de sus derivados que no se encuentran descritos en la literatura.



\* Tomado en parte de una tesis que presentará Héctor Barrios López a la Escuela de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Puebla, para obtener el Título de Químico.



## ANÁLISIS DE LAS RESONANCIAS

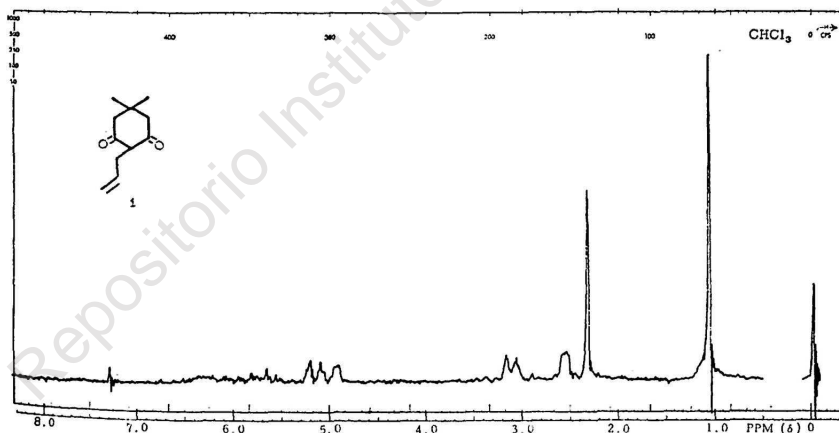
*1,1-Dimetil-4-alilciclohexan-3,5-diona 1.*

Figura 1.—En 1.1 está la señal simple de los dos metilos; en 2.3 otra simple de los dos metilenos del anillo; una múltiple, centrada en 2.55 corresponde al metileno alílico; otra múltiple, centrada en 3.15, se debe al hidrógeno en la base del alilo. La señal centrada en 5.1 se debe a los hidrógenos abc del sistema  $abc_2$  del alilo.

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3,5-diona 2.*

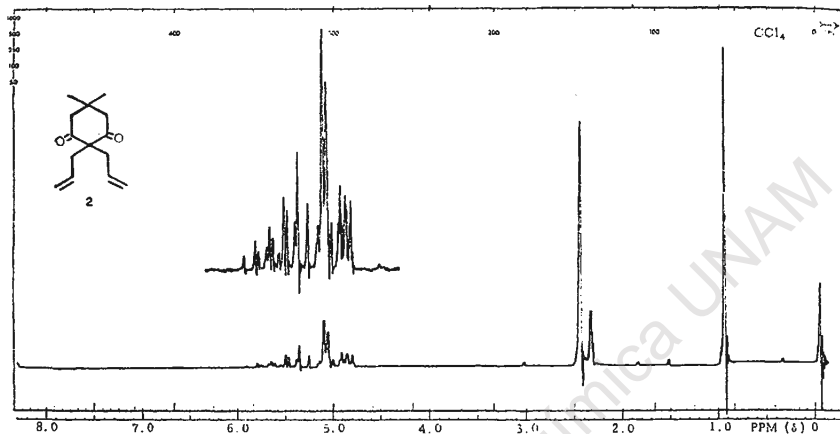


Figura 2.—En 0.98 está la señal simple de los dos metilos del anillo; una señal doble, centrada en 2.4 corresponde a los 4 protones alílicos; la señal simple, en 2.48 y sobrepuesta a una de las señales anteriores, se debe a los dos metilenos del anillo. La señal múltiple, entre 4.7 y 5.9 (que se encuentra ampliada en la parte superior) corresponde a los hidrógenos vinílicos de los dos grupos alilo. Se ve que los grupos alilo no imparten protección a los metilos, como es el caso cuando los sustituyentes son grupos bencilo.<sup>2</sup>

*Eter alílico del enol de la 1,1-dimetil-4-alilciclohexan-3,5-diona 3.*

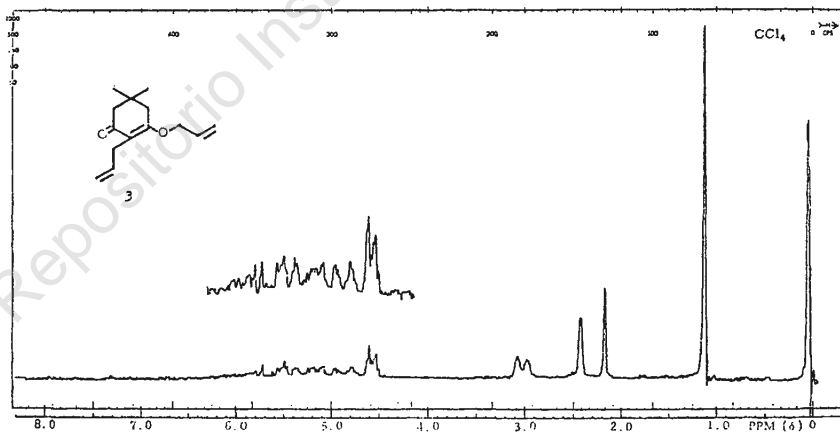


Figura 3.—En 1.13 está la señal de los dos metilos del anillo; en 2.19, la del metileno  $\alpha$  al carbonilo; en 2.48, la señal simple es del metileno del anillo  $\alpha$

al éter de enol; en 3.02 está centrada la señal doble del metileno alílico en 4; centrada en 4.58 está el otro metileno del éter alílico, que también da una señal doble; sigue una señal múltiple de los hidrógenos vinílicos entre 4.65 y 5.85, que se encuentra ampliada en la parte de arriba.

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 4.*

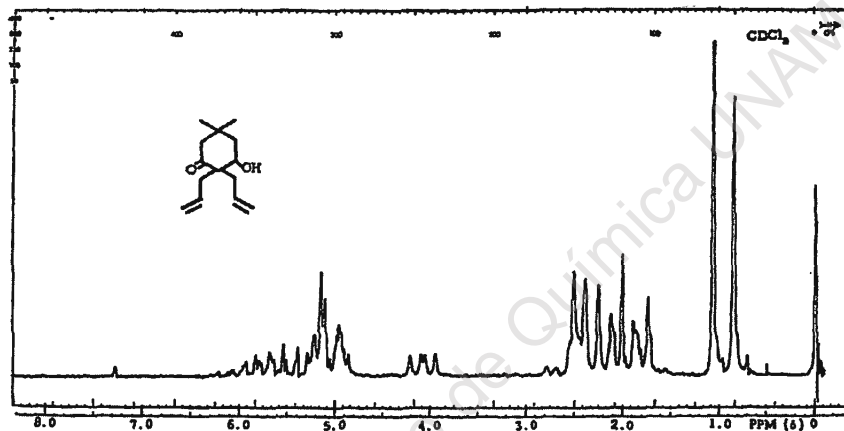


Figura 4.—Los metilos dan dos señales distintas, una a 0.86 que corresponde al axial y la otra en 1.08 que corresponde al ecuatorial. Las señales múltiples de los metilenos y del OH están entre 1.51 y 2.85; una señal doble de doble entre 3.9 y 4.27 corresponde al H en la base del OH; la señal múltiple de los hidrógenos vinílicos está entre 4.8 y 6.25.

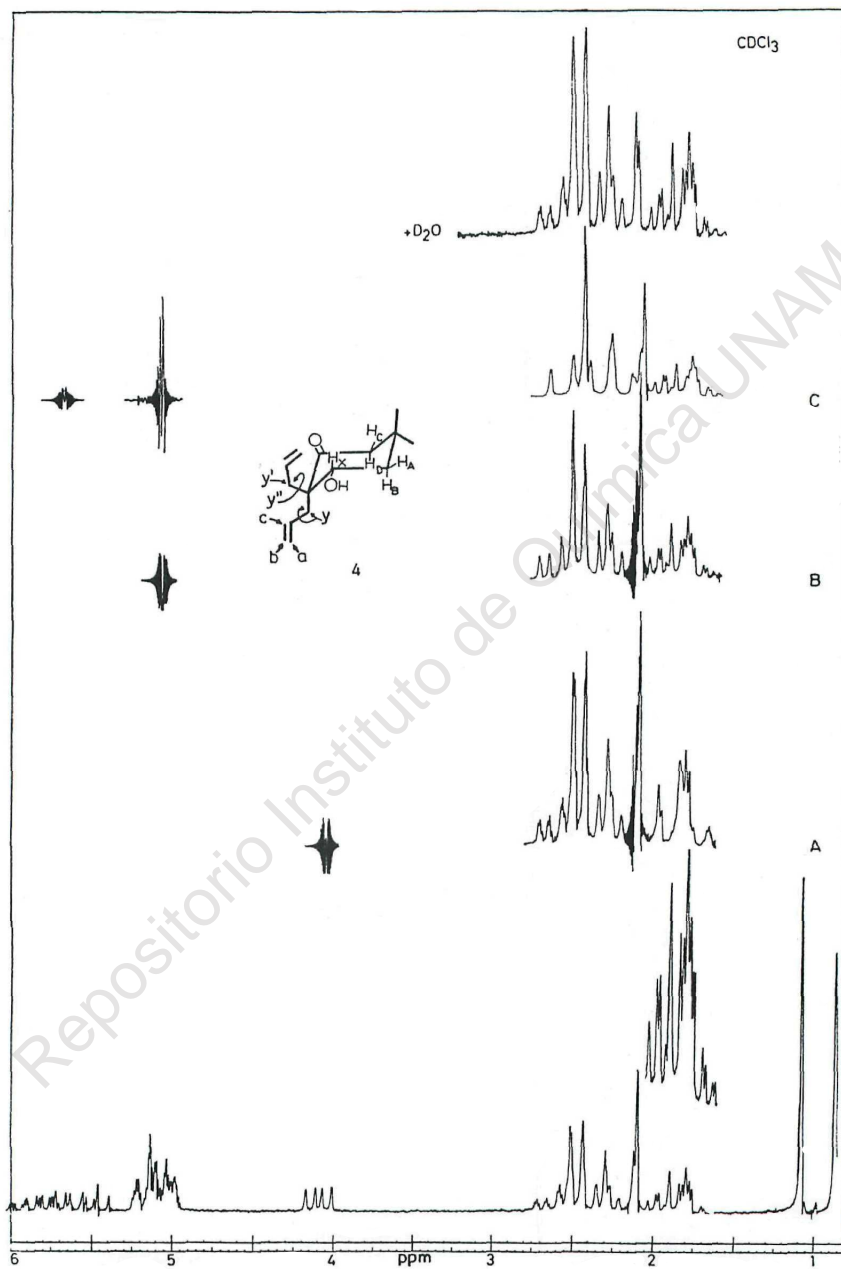
Figura 5\*.—La gráfica inferior es el espectro normal a 100 MHz (Tabla I), y en la superior se ve la supresión de la señal del OH en 2.1 al agregar D<sub>2</sub>O.

A † 4.09 (H<sub>a</sub>) → H<sub>b</sub> (1.89) de doble de doble pasa a doble (J<sub>AB</sub> = 13) y H<sub>a</sub> (1.72) de doble de doble de doble pasa a doble de doble (J<sub>AB</sub> = 13 J<sub>σ</sub> = 2.)

B † 5.08 (H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>) → H<sub>y</sub> y H<sub>y'</sub>, pasan a doble de doble J<sub>y,y'</sub> = 14, J<sub>y''</sub> = J<sub>y'''</sub> = 7 y los dos H<sub>x</sub> pasan a simple; H<sub>y</sub> y H<sub>y'</sub> pasan a doble de doble (sistema AB), (J<sub>y,y'</sub> = 14).

C † 5.08 (H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>) y 5.58 (H<sub>c</sub>) → los dos H<sub>y</sub> pasan a simple; H<sub>y</sub> y H<sub>y'</sub> pasan a doble de doble (sistema AB) (J<sub>y,y'</sub> = 14).

\* Ver nota en la página 15.



T A B L A I

Posición y caracterización de las señales de rmn del  
1,1-dimetil-3-ceto-4,4-dialil-ciclohexan-5-ol  $\Delta$

Señal	Posición ppm $\delta$	Número de hidrógenos	Multiplicidad	Interacciones	(J, Hz)
$\text{CH}_2=\text{CH}$	4.88-6.04	6	múltiple		
$\text{H}_X$	4.09	1	doble de doble	con $\text{H}_A$ con $\text{H}_B$	$J_{AX} = 6.0$ $J_{BX} = 10$
$\text{H}_{Y'}$	2.56	1	doble de doble abierto en tripletes	con $\text{H}_{Y''}$ con $\text{H}_C$ con $\text{H}_a$ y $\text{H}_b$	$J_{Y'Y''} = 14$ $J_{Y'C} = 7$ $J_{Y'ab} = 1.5$
$\text{H}_Y$	2.46	2	doble ancho	con $\text{H}_C$	$J_{YC} = 7$
$\text{H}_D$	2.33	1	doble	con $\text{H}_C$	$J_{DC} = 13$
$\text{H}_{Y''}$	2.18	1	doble de doble abierto en tripletes	con $\text{H}_{Y'}$ con $\text{H}_C$ con $\text{H}_a$ y $\text{H}_b$	$J_{Y''Y'} = 14$ $J_{Y''C} = 7$ $J_{Y''ab} = 1.5$
OH	2.1	1	simple		
$\text{H}_C$	2.02	1	doble de doble	con $\text{H}_D$ en M con $\text{H}_A$	$J_{CD} = 13$ $J_{CA} = 2$
$\text{H}_B$	1.89	1	doble de doble	con $\text{H}_A$ con $\text{H}_X$	$J_{BA} = 12$ $J_{BX} = 10$
$\text{H}_A$	1.72	1	doble de doble de doble	con $\text{H}_B$ con $\text{H}_X$ con $\text{H}_C$	$J_{AB} = 13$ $J_{AX} = 6$ en M $J_{AC} = 2$
$\text{CH}_3$	1.08	3	simple		
$\text{CH}_3$	0.86	3	simple		

De los datos anteriores se supone que la molécula está en forma de silla rígida, deformada por el carbonilo, con el OH en posición ecuatorial. Además existe un acoplamiento a larga distancia entre  $H_A$  y  $H_C$  lo que implica una interacción en  $M^3$ . Un metileno alílico está rígido, tal vez por la presencia de un puente de hidrógeno entre el OH y los electrones  $\pi$  de la doble ligadura, por lo que forma un sistema AB, mientras que el otro metileno tiene libre giro.

*Acetato de la 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 5.*

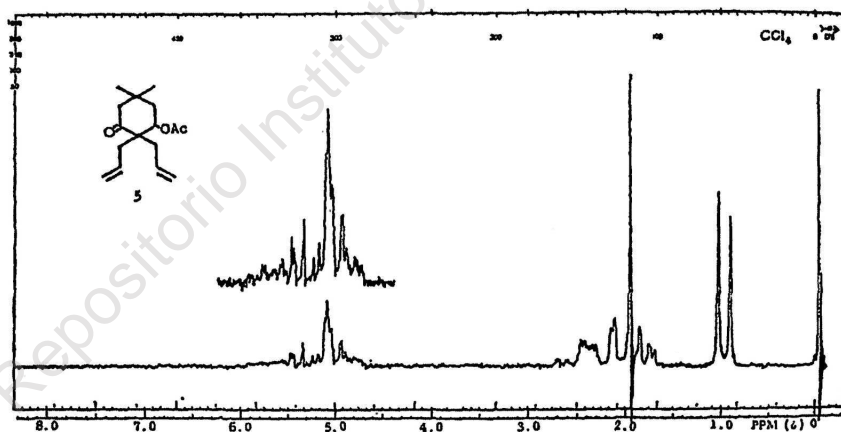


Figura 6.—El metilo axial da la señal en 0.95; el ecuatorial, en 1.06; en 2.0 está la señal simple del metilo del acetato. Entre 1.70 y 2.23 están las señales de los metilenos del anillo. Los metilenos alílicos dan la señal múltiple entre 2.30 y 2.56. Finalmente, entre 4.71 y 5.83 están las señales de los hidrógenos vinílicos y la del de la base del acetato.

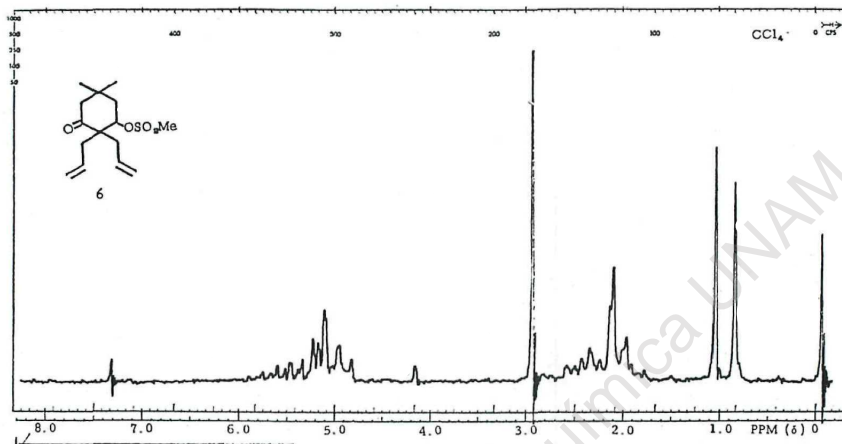
*Mesilato de la 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 6.*

Figura 7.—Las señales de los metilos axial y ecuatorial se diferencian como en el caso anterior. Entre 1.80 y 2.93 salen las señales de los metilenos e hidrógenos alílicos. En 3.0 sale el metilo del mesilato. Finalmente entre 4.83 y 6.05 salen las señales de los hidrógenos vinílicos y la de la base del mesilato.

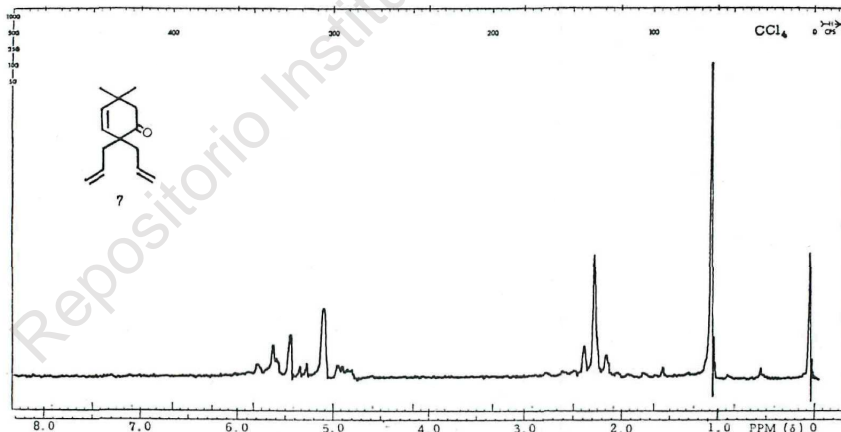
*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohex-5-en-3-ona 7.*

Figura 8.—Los metilos dan una sola señal simple en 1.03; la de los metilenos alílicos dan una señal múltiple entre 2.03 y 2.38, y sobrepuesta a ellas, la señal simple del metileno  $\alpha$  a la cetona. Entre 4.71 y 5.96 están las señales de los H vinílicos.



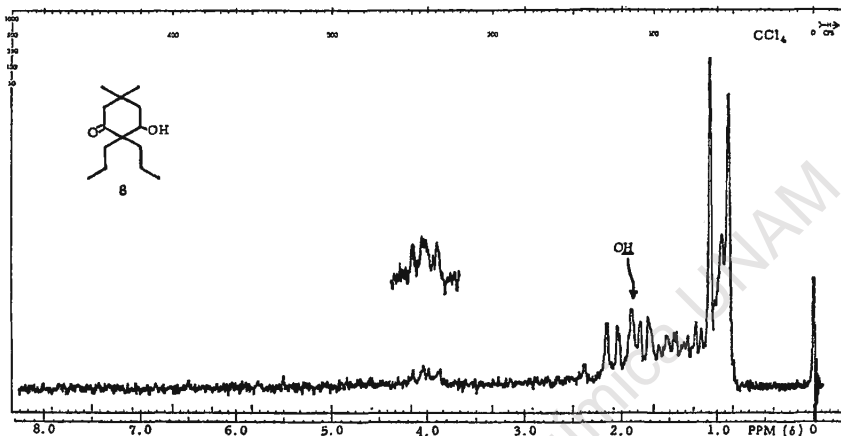
*1,1-Dimetil-4,4-dipropilciclohexan-3-ol-5-ona 8.*

Figura 9.—Los dos metilos del anillo dan señales diferentes, en 0.88 y 1.06 sobrepuestas a las de los metilos de los propilos. En 1.91 está el H del OH, que desaparece con  $D_2O$ ; Entre 1.15 y 2.2 están las de todos los metilenos; finalmente, la señal doble de doble entre 3.83 y 4.18 corresponde a la del H en la base del OH.

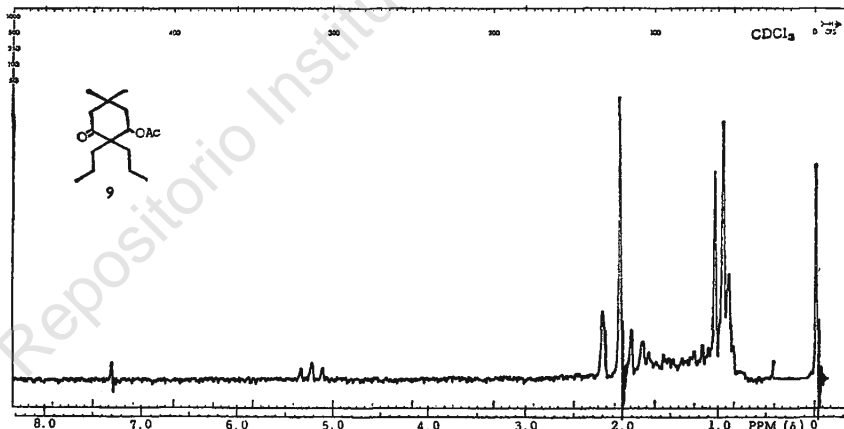
*Acetato de la 1,1-dimetil-4,4-dipropilciclohexan-3-ol-5-ona 9.*

Figura 10.—Los metilos del anillo están en 0.95 y 1.03; sobrepuestas se encuentran las señales de los metilos de los propilos, 0.83 y 1.08; entre 1.1 y 2.25 están los H de todos los metilenos y en 2.03 se ve la señal del metilo del acetato. Finalmente, la señal doble de doble entre 5.06 y 5.36, están el H de la base del acetato.

*Mesilato de la 1,1-dimetil-4,4-dipropilciclohexan-3-ol-5-ona 10.*

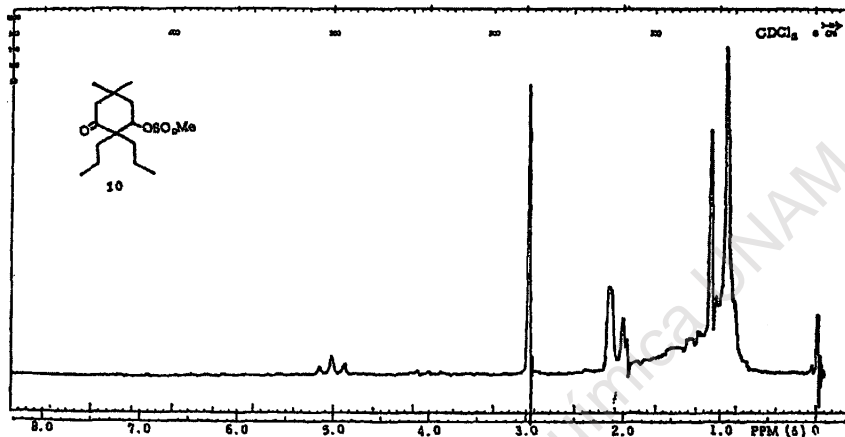


Figura 11.—Los dos metilos del anillo salen en 0.95 y 1.11; entre 0.68 y 1.20, los metilos de los propilos; entre 1.21 y 2.23 están todos los metilenos. La simple en 3.0 es del metilo del mesilato y entre 4.9 y 5.23, la base del mesilato.

*Mezcla de los isómeros 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5e-diol 11a y 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5a-diol 11b.*

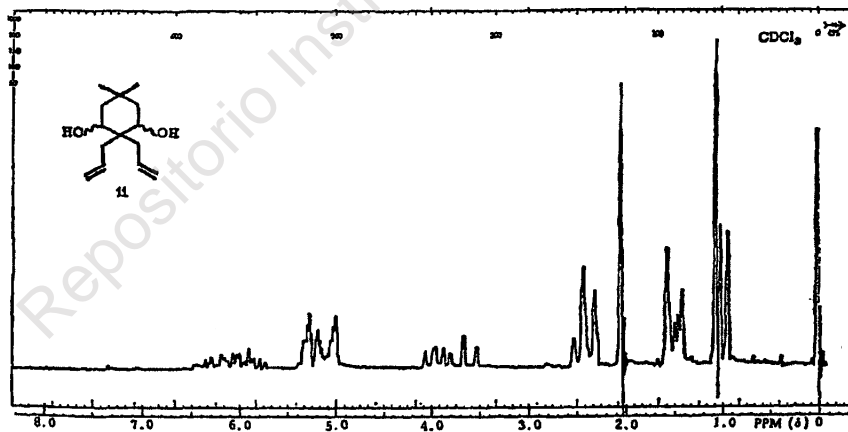


Figura 12.—Debido al espectro, se vio que el producto obtenido era una mezcla que se separó en sus componentes, cuyos espectros se encuentran en las Figs. 13 y 14.

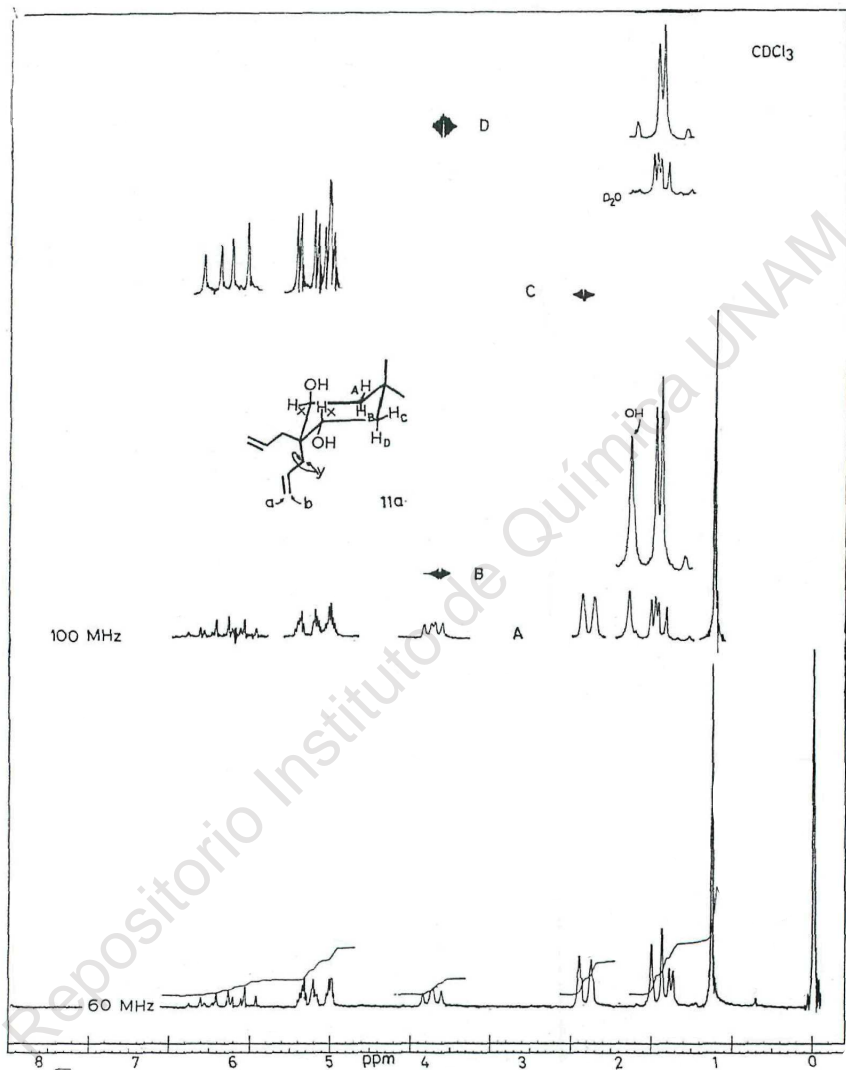


Figura 13.—1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5e-diol 11a. A 60 MHz se ve que los dos metilos dan una señal simple en 1.04, los metilenos del anillo dan un sistema de 8 señales, centrada en 1.51, que corresponden a la parte AB de un sistema ABX. Los metilenos alílicos dan una señal doble, ancha ( $J = 7$  Hz) en 2.36; los H de la base de los alcoholes dan una señal doble de doble que es la parte X del sistema ABX, ( $J_{AX} = 7$ ;  $J_{BX} = 5.5$  Hz);

finalmente los hidrógenos vinílicos dan una señal múltiple entre 5 y 6.5, característica de un sistema  $abc_2$ .

Después, a 100 MHz, se observan mejor las señales. Al irradiar en 3.93 (gráfica B), las señales de los metilenos del anillo en 1.51, cambian a una señal doble de doble, característica de un sistema AB ( $J = 14$  Hz), que se ve mejor, en la gráfica D, en la que el H del OH se ha eliminado con  $D_2O$ . Finalmente, al irradiar en 2.36 (gráfica C), las señales entre 5 y 6.5, correspondientes a los hidrógenos vinílicos se simplifican.

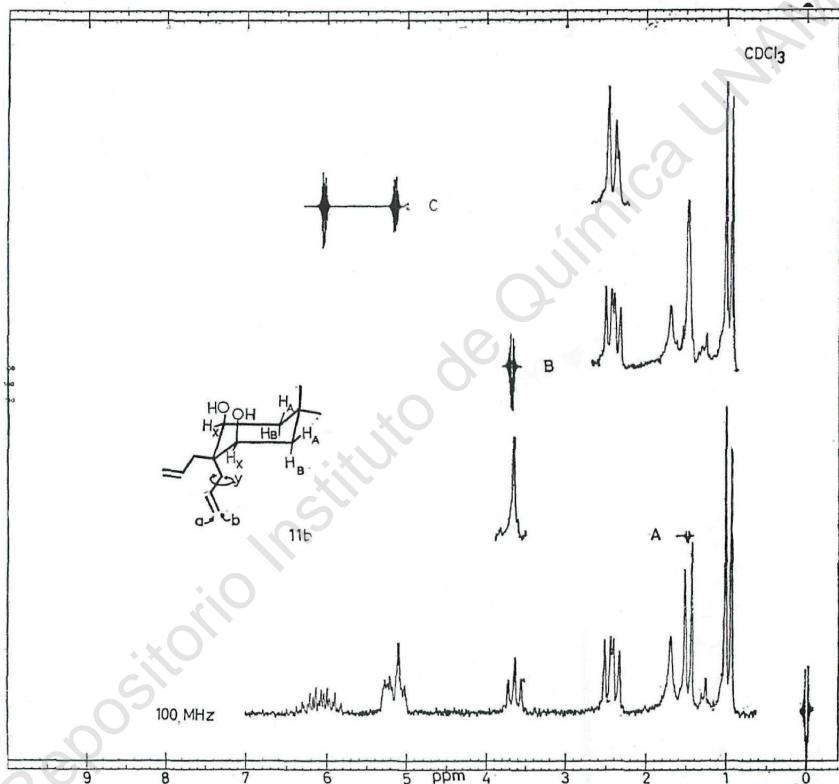


Figura 14.—1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5a-diol 11b. A 100 MHz se observan dos señales para los metilos, a 1.0 y 0.94; los metilenos del anillo dan una señal doble en 1.48 ( $J = 8$  Hz); los 4H alílicos dan dos señales dobles, anchas, en 2.37 y 2.48 ( $J = 7$  Hz); los H de las bases de los OH, dan señal triple en 3.64. ( $J = 8$ ) y entre 5 y 6.5 hay una señal múltiple de un sistema  $abc_2$ , debida a los H vinílicos. La gráfica A es al irradiar en 1.98, donde se encuentran los H de los metilenos del anillo; la señal triple de las bases de los OH cambia a simple, en 3.64. En B, al irradiar en 3.64 (base de

los OH) la señal doble en 1.48 de los metilenos del anillo cambia a simple. En C, al irradiar en 5.16 y en 6.5 (hidrógenos vinílicos), las dos señales dobles de los metilenos alílicos en 2.37 y 2.48 cambian a señales simples.

De los espectros (Figs. 13 y 14) se saca como conclusión que **11a** tiene una conformación de silla flexible con los oxhidrilos *trans*, lo que explica que los metilenos alílicos y los metilenos del anillo son equivalentes, respectivamente.

Se considera que **11b** es el diol diaxial, aún cuando proviene de la reducción de la dicetona **2**, que tiene forma de bote y que debe producir, forzosamente el diol ecuatorial y el isómero *trans* **11a**. Sin embargo, el isómero ecuatorial se transforma en el diaxial, probablemente, por ser más estable.

*Di-(p-nitrobenzoato) del 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5c-diol **12**.*

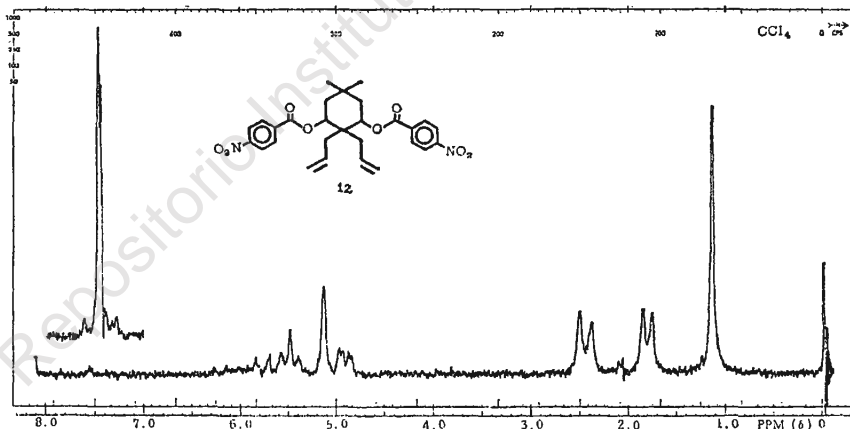


Figura 15.—Los dos metilos dan una señal simple en 1.13; la señal doble entre 1.70 y 1.96 corresponde a los dos metilenos del anillo y la otra doble, entre 2.35 y 2.61, a los dos metilenos alílicos. Entre 4.81 y 6.16 están los H vinílicos y las bases de los ésteres. Entre 8.10 y 8.46 los hidrógenos de los sistemas A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> de los anillos aromáticos.

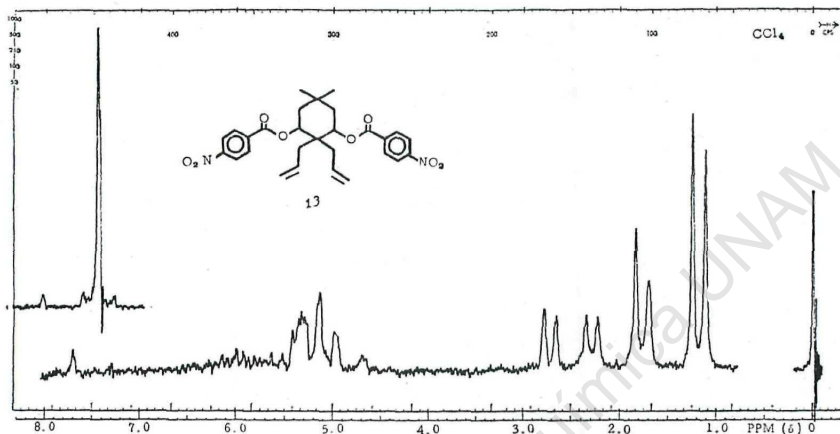
*Di-(p-nitrobenzoato) del 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3,5,5a-diol 13.*

Figure 16.—Los metilos se diferencian a 1.10 y 1.25; luego hay tres señales dobles: la primera (1.60-1.93), debida a los metilenos del anillo y las dos siguientes, a los metilenos alílicos. Entre 4.61 y 6.20 corresponde a las señales de los H vinílicos y bases de los ésteres. Finalmente, la señal de los H aromáticos entre 8.08 y 8.48.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

*1,1-dimetil-4-alilciclohexan-3,5-diona 1.* Se disuelven 28 g de dime-dona en 44 ml de KOH al 20% en agua, se agregan 0.6 g de polvo de cobre y agitando, 16 g de cloruro de alilo. Se continuó la agitación durante 22 horas, agregando más KOH para mantener el pH alcalino. Se agrega agua y se extrae con éter; la sol. acuosa se acidula precipitando el producto; que se recrystalizó de acetona-hexano, obteniéndose 30 g (82%) del producto I. P. f. 142-143° (reportado,<sup>3</sup> 145-146°); IR, Fig. 17; rmn, Fig. 1; EM, Fig. 18, M<sup>+</sup>, 180; Calculado para C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, PM 180.24.

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3,5-diona 2.* Se disolvieron 30 g del producto I en 56.5 ml de KCO<sub>3</sub> al 20% en agua. Con agitación se le agregaron 15.3 g de cloruro de alilo y se dejó durante 9 días con

\* Ver nota en la pág. 40.

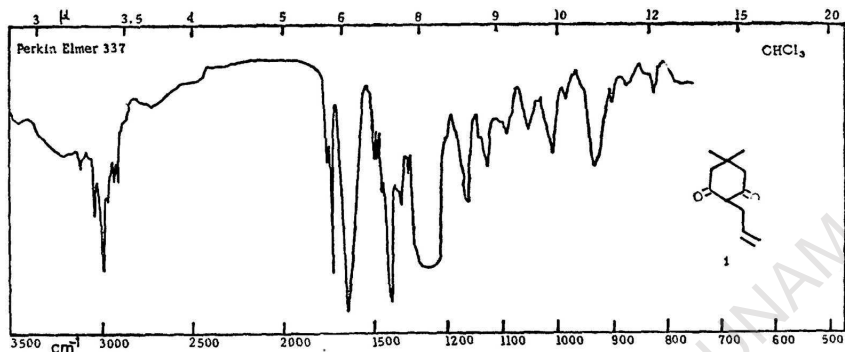


Figura 17

agitación, en una botella ámbar tapada; se extrajo con éter, la fase acuosa se aciduló con HCl diluido y se extrajo con éter. Al evaporar esta fase se obtuvieron 25 g de una mezcla de tres productos que se separaron por cromatografía en alúmina: la primera fracción (13 g)

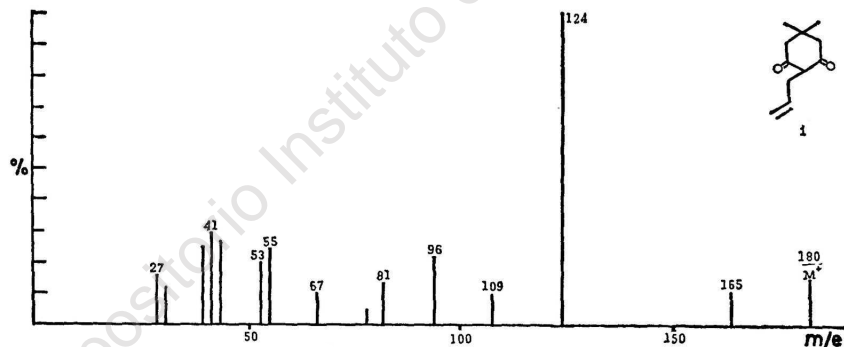


Figura 18

es un líquido que corresponde al producto 2; la segunda fracción corresponde al producto 3 y la tercera es producto 1 recuperado.

La primera fracción se destiló a 65° y 0.01 mm; el producto cristaliza; p. f. 37-38°; IR, Fig. 19, rmn, Fig. 2; EM, Fig. 20, M<sup>+</sup> 220. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, PM, 220.30.

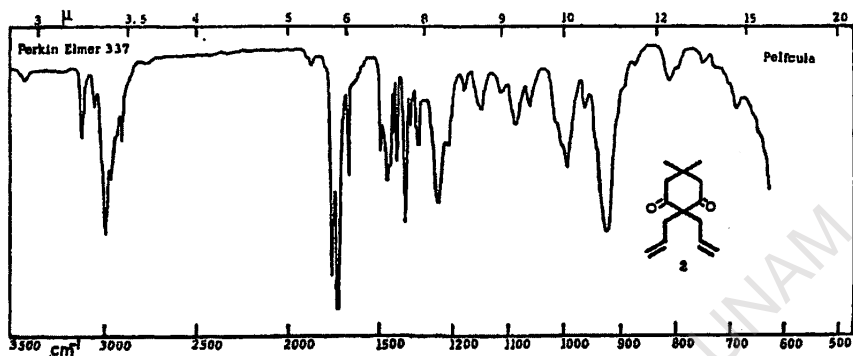


Figura 19

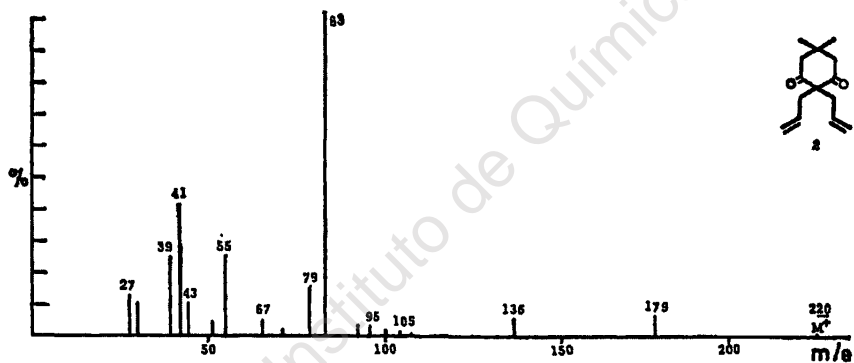


Figura 20

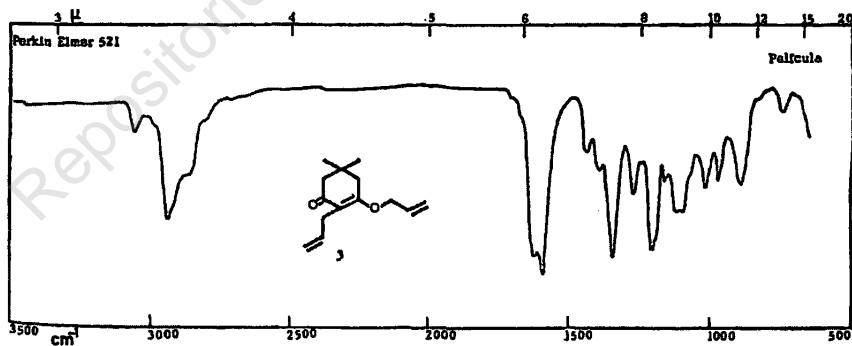


Figura 21



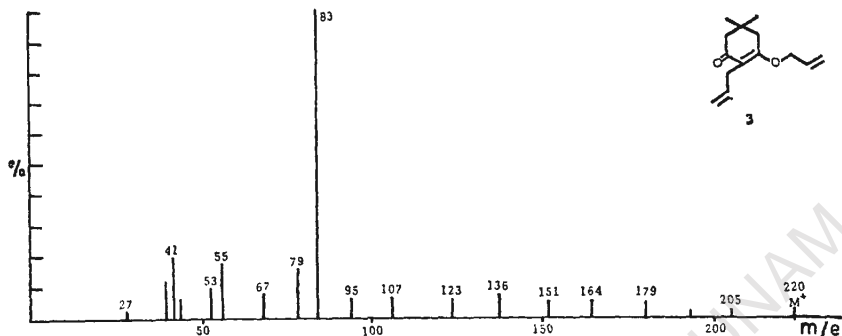


Figura 22

*Éter alílico del enol de la 1,1-dimetil-4-allylciclohexan-3,5-diona 3.* La segunda fracción de la cromatografía anterior se destiló a 75° y 0.01 mm. Es un aceite que no cristalizó; IR, Fig. 21; rmn, Fig. 3; EM, Fig. 22,  $M^+$  220. Calculado para  $C_{14}H_{20}O_2$ , 220. 30.

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 4.* Se disolvieron en 150 ml de metanol 2 g del producto 2 y se les añadió lentamente con agitación, a -35°, 0.28 g de  $NaBH_4$ , controlando la reacción con cromatoplasmas. Se eliminó el metanol al vacío, se agregó agua y se extrajo con éter. Se obtuvieron 1.8 g de un líquido que se destiló a 60° y 0.05 mm. El destilado es líquido, IR, Fig. 23; rmn, fig. 4, EM, Fig. 24,  $M^+$  222. Calculado para  $C_{14}H_{22}O_2$ , PM 222.32.

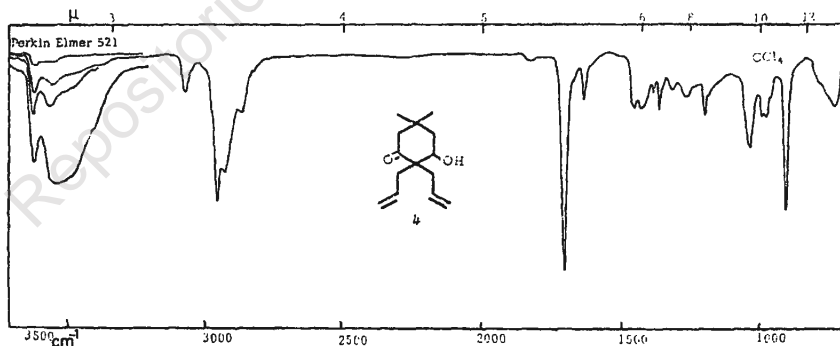


Figura 23

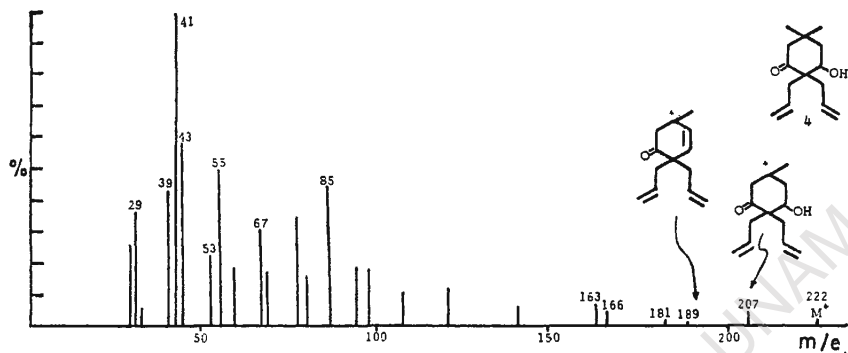


Figura 24

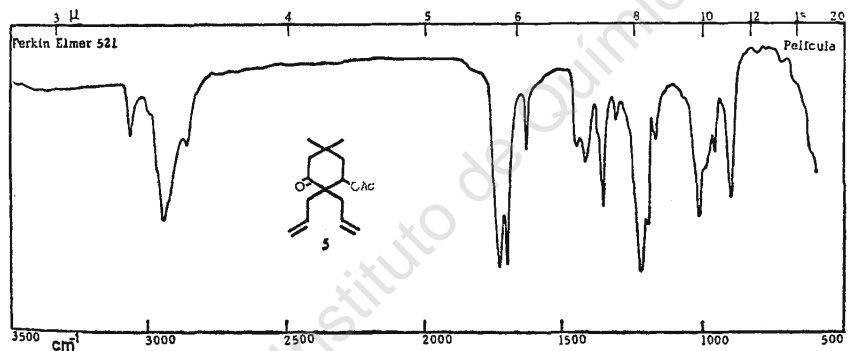


Figura 25

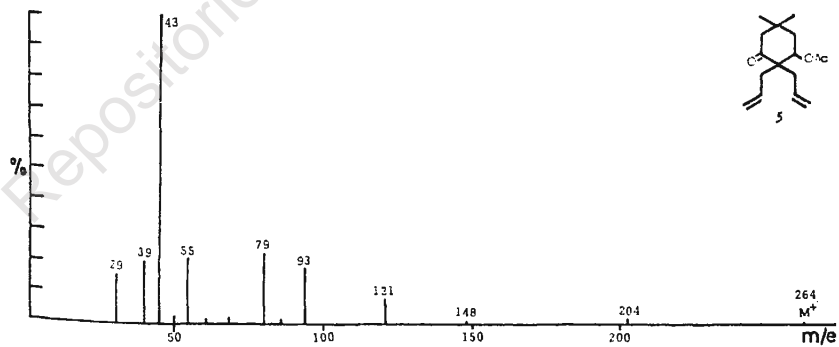


Figura 26

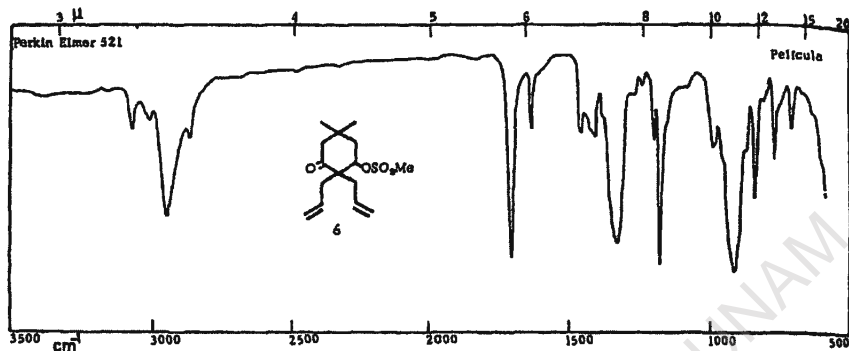


Figura 27

*Acetato de la 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 5.* Se acetilaron 250 mg de 4 con piridina- $\text{Ac}_2\text{O}$ , en baño de vapor durante 50 min. El producto se destiló a  $70^\circ$  y 0.05 mm. Líquido, IR, Fig. 25; rnm, Fig. 6; EM, Fig. 26'.  $M^+$  264; Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , PM 264.35.

*Mesilato de la 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3-ol-5-ona 6.* Se preparó a temperatura ambiente a partir de 1 g de 4 en 2 ml de piridina y 2 ml de cloruro de mesilo. Después de 30 min a temp. ambiente se obtuvieron 825 mg que se purificaron en cromatoplacla preparativa. Se obtuvo un líquido IR, Fig. 27; rnm, Fig. 7. No se pudo hacer el espectro de masas.

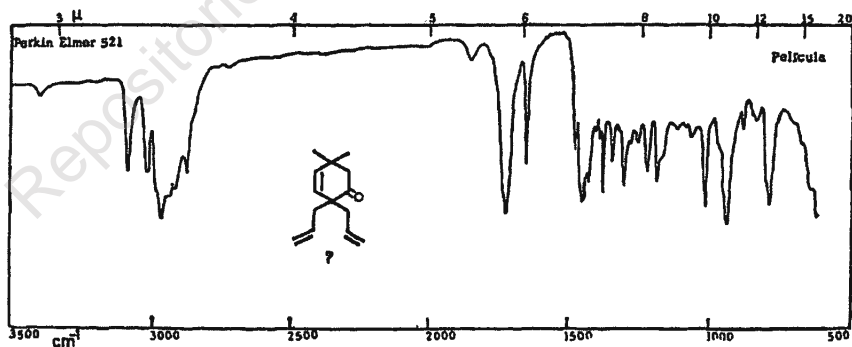


Figura 28

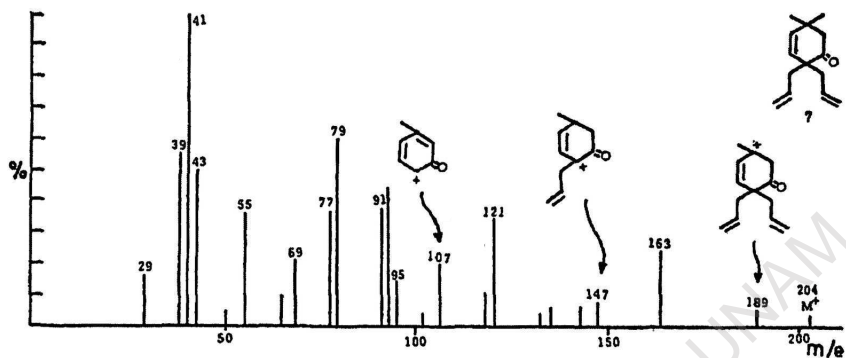


Figura 29

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohex-5-en-3-ona 7*. Se calentó a ebullición durante 10 minutos, 1 g del mesilato 6 en 20 ml de quinolina destilada. Después de proceder en la forma usual, el residuo se purificó en cromatoplasas. La fracción adecuada dio 0.183 mg de líquido, IR, Fig. 28, rmn, Fig. 8; EM, Fig. 29,  $M^+$  204. Calculado para  $C_{14}H_{20}O$ , 204.30.

*1,1-Dimetil-4,4-dipropilciclohexan-3-ol-5-ona 8*. Se hidrogenaron 500 mg del producto 4 en 25 ml de AEt con 3 mg de Pd/C al 10%, a presión y temperatura ordinarias. Se obtuvieron 0.414 mg del producto 8, después de destilarlo a  $115^\circ$  y 0.6 mm. IR, Fig. 30; rmn, Fig. 9; EM, Fig. 31,  $M^+$  226; Calculado para  $C_{14}H_{26}O_2$ , PM 226.35.

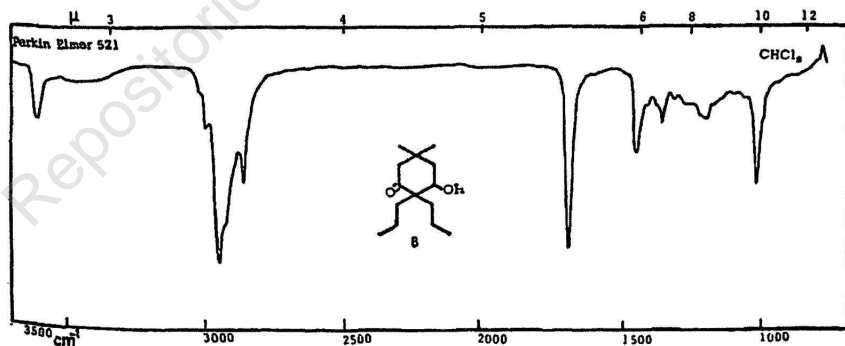


Figura 30

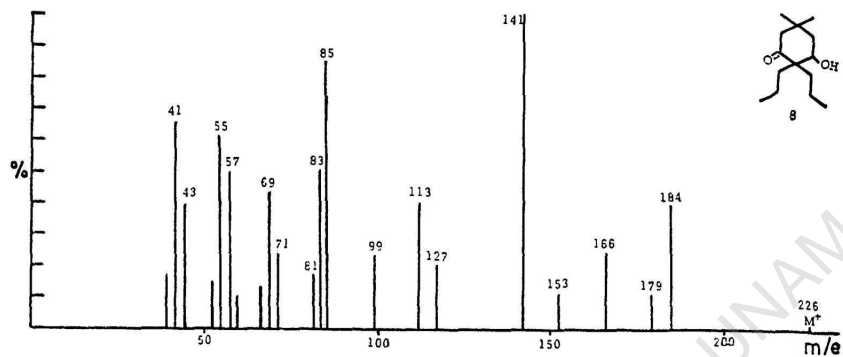


Figura 31

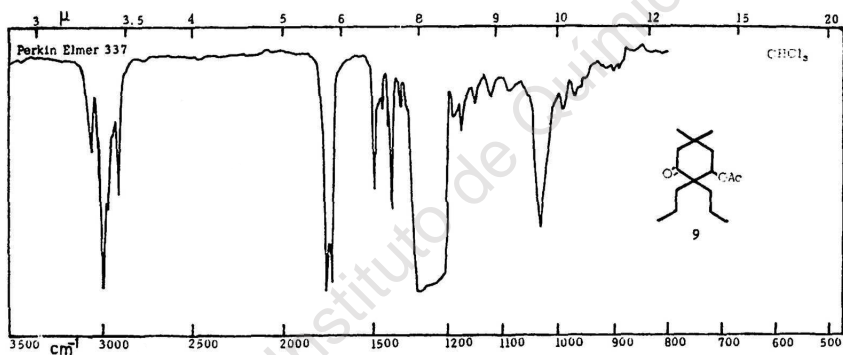


Figura 32

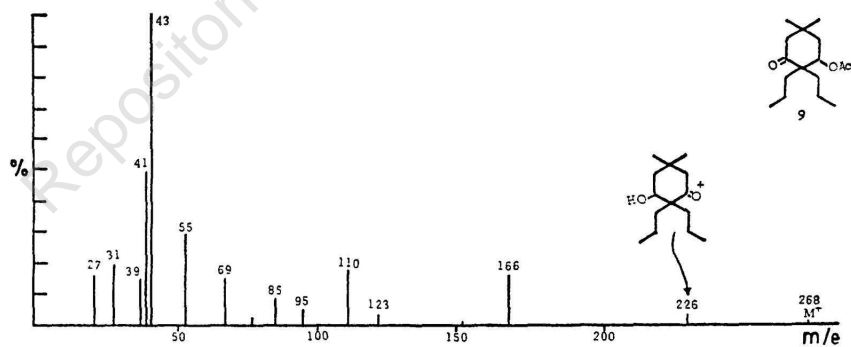


Figura 33

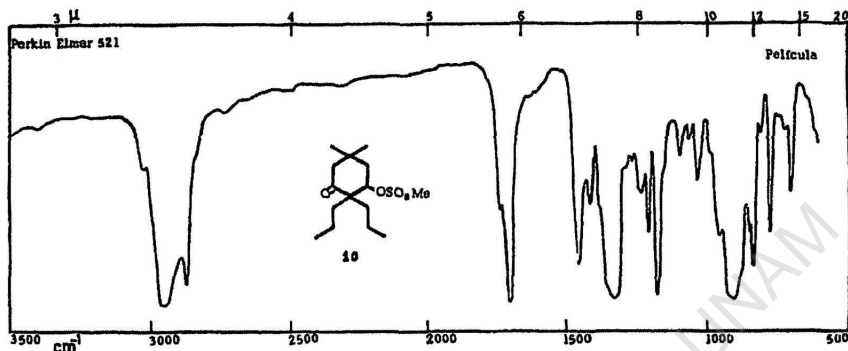


Figura 34

*Acetato de 8.* Se preparó por hidrogenación del acetato 5 en la forma usual. Se destiló a  $80^\circ$  y 0.7 mm. IR, Fig. 32; rmn, Fig. 10; EM, Fig. 33,  $M^+$  268. Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$ , PM 268.38.

*Mesilato de 8.* Se obtuvo por hidrogenación del mesilato 6 en la forma usual. El producto no se puede destilar ni calentar porque se descompone. IR, Fig. 34; rmn, Fig. 11.

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3,5-diol 11.* Se disolvieron en 100 ml de metanol 7 g de la dicetona 2 y se agregaron lentamente, 3 g de  $\text{NaBH}_4$ . Se procedió en la forma usual, obteniéndose, después de destilar a  $65^\circ$  y 1 mm, y de cristalizar, 6.475 g del producto 11. P. f.  $65-66^\circ$ ; IR, Fig. 35; rmn, Fig. 12, EM, Fig. 36  $M^+$  224. Calcu-

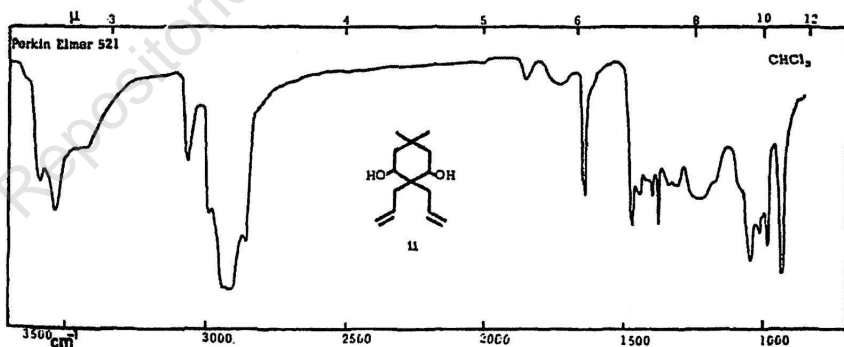


Figura 35

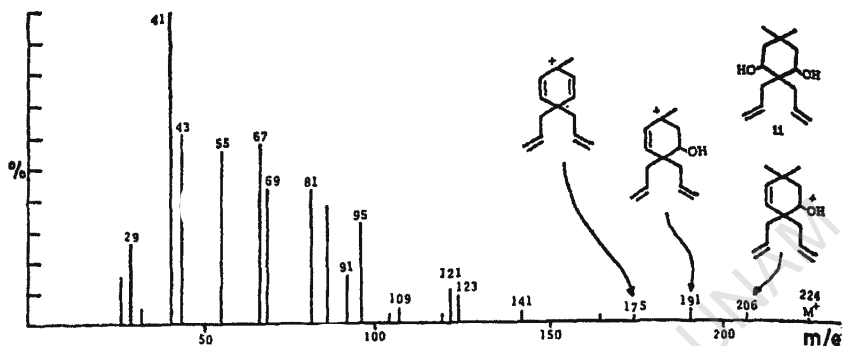


Figura 36

lado para  $C_{14}H_{24}O_2$ , PM 224.33. Se obtiene una mezcla de alcoholes que se separaron e identificaron por medio de sus p-nitrobenzoatos.

A 1 g de la mezcla anterior de alcoholes, disuelto en 3 ml de piridina se le agregó 2 g de cloruro de p-nitrobenzoilo y se calentó a  $92^\circ$  durante una hora. Se procedió en la forma usual y el residuo se purificó en cromatoplas, corriéndolas tres veces sucesivas con H/B 25/75. Se separaron así dos zonas, la más polar que corresponde al isómero 12 y la menos polar, que corresponde a 13.

*Di-(nitrobenzoato) del 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5e-diol 12.* La fracción más polar anterior se cristalizó (0.087 g); p. f.  $150-151^\circ$ ; IR, Fig. 37; rmn, Fig. 15.

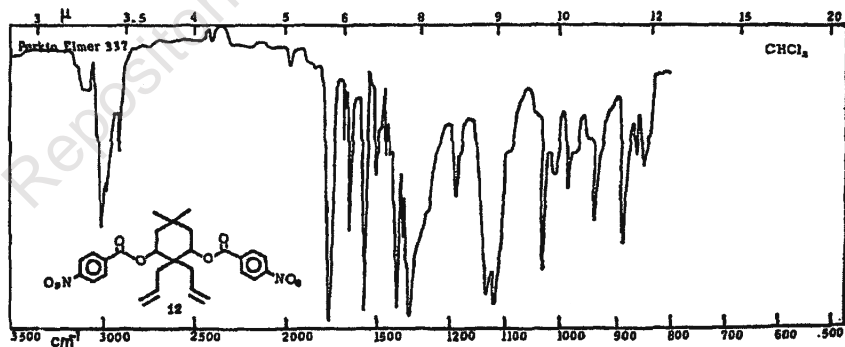


Figura 37

*Di-(p-nitrobenzoato) del 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5a-diol 13.*  
 La fracción menos polar, después de cristalizar, dio 133 mg de 13;  
 p. f. 132-134°; IR, Fig. 38; rmn, Fig. 16.

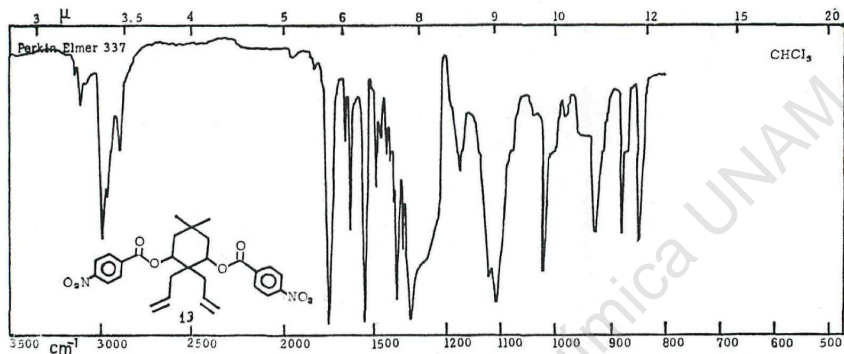


Figura 38

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5e-diol 11a.* Se saponificaron 90 mg del di-(p-nitrobenzoato) 12 con 10 ml de KOH al 50% en agua y 2 ml de EtOH, calentándolo a ebullición durante 3 horas. Después de extraer, lavar, etc., se obtuvieron 21 mg de cristales, p. f. 84-85°; IR, Fig. 39; rmn Fig. 13. La configuración se basa en el análisis de esta resonancia; EM, Fig. 40,  $M^+$  224. Calculado para  $C_{14}H_{24}O_2$ , PM 224.33.

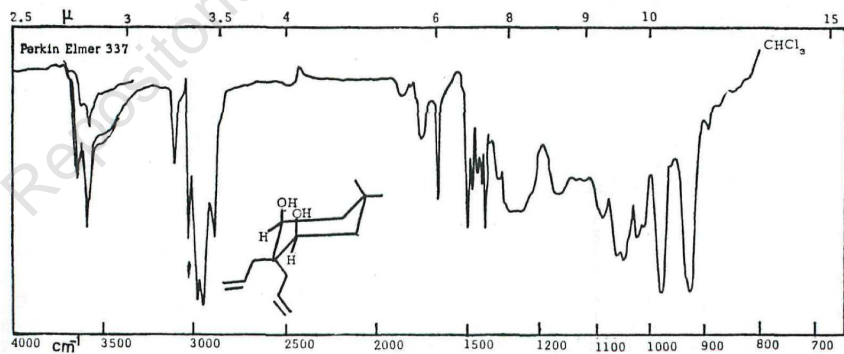


Figura 39



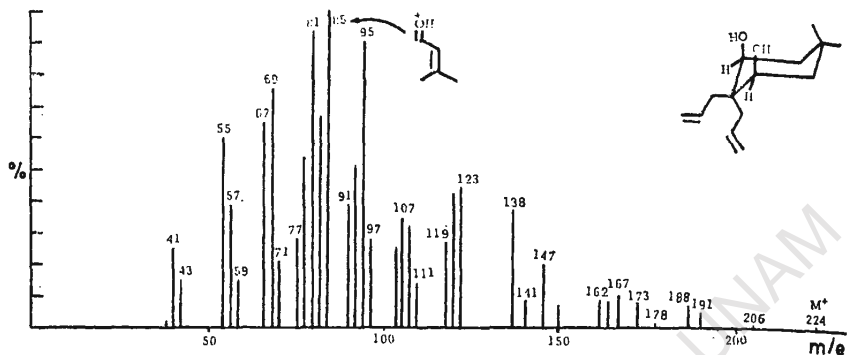


Figura 40

*1,1-Dimetil-4,4-dialilciclohexan-3a,5e-diol* 11b. Se saponificaron 120 mg del di-(*p*-nitrobenzoato) 13, en iguales condiciones que en el caso anterior. Se obtuvieron 0.47 g de cristales p. f. 67-68°; IR, Fig. 41; rmn, Fig. 14. Del análisis de la resonancia se obtuvo la configuración axial-axial para este diol. EM, Fig. 42,  $M^+$  224. Calculado para  $C_{11}H_{24}O_2$ , PM 224.33.

*Estabilidad de los isómeros 11a y 11b.* Para comprobar que no se isomerizan uno en otro se calentó a ebullición con KOH una pequeña cantidad de 11a puro; en cromatoplaaca solo se observó la mancha correspondiente a 11a. Se calentó también con KOH a la mezcla de los dos isómeros y al analizar el producto en cromato-

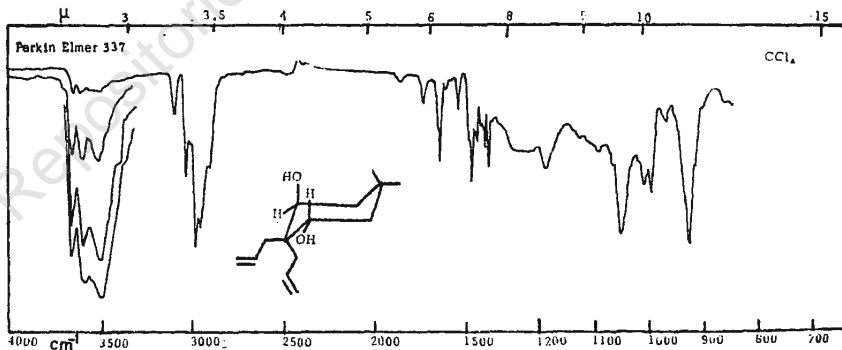


Figura 41

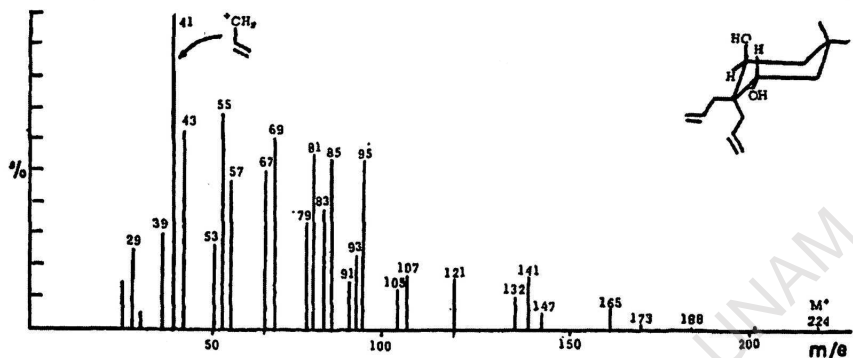


Figura 42

placa se encontró la misma proporción de isómeros que la utilizada inicialmente. Se saponificó la mezcla de di-(p-nitrobenzoatos) 12 y 13 obteniéndose la misma relación de isómeros 11a y 11b que la de los paranitrobenzoatos utilizada. Finalmente, la saponificación de cada uno de los di-(p-nitrobenzoatos) 12 y 13, dio un solo producto, respectivamente.

## RESUMEN

Como continuación de los estudios de isomerismo conformacional en compuestos derivados de la dimedona,<sup>1, 2</sup> se prepararon la 1,1-dimetil-4,4-dialilciclohexan-3,5-diona 2, y una serie de sus derivados. Se incluyen todos los análisis espectrales (IR, rmn y EM), que se requirieron para su total caracterización; en los casos necesarios se incluye la información detallada de estos análisis.

## ABSTRACT

In continuation of studies<sup>1, 2</sup> of conformational isomerism in compounds derivable from dimedon, 1,1-dimethyl-4,4-diallylcyclohexan-3,5-dione 2 and a number of its derivatives have been prepared. All spectral data (IR, NMR and MS) required for complete characterization are presented in full, and, where pertinent, analysis of this information in detail has been included.

## BIBLIOGRAFIA

1. F. Walls y E. Cortés, *Este Boletín*, **XVII**, 165 (1965).
2. M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart, *Ibid.* **21**, (1969).
3. N. S. Bhacca y D. H. Williams. Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry, p. 47. Holden Day, Inc. 1964.
4. R. Lukeš y J. Hofman, *Chem. listy* **51**, 2309 (1957); cf. *Chem. Abstr.* **52**, 6172c (1958).

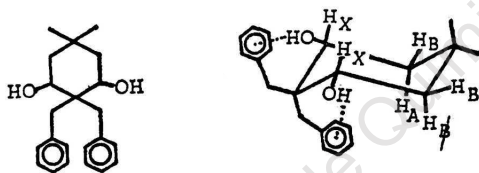
Repositorio Instituto de Química UNAM

## ERRATA, CORRIGENDA, ADENDA,

## Página

- 102 7) Para que el H de la base del OH muestre constante/ de acoplamiento de uno de los anillos aromáticos;<sup>6</sup> cuando se determina el IR en /s  
/i
- 106 hexan/6. El espectro de masas (Fig. 29), muestra  $M^+$  306 (que corresponde a la /-5-ona /M  
108 irradiar en 1.75 ( $H_d$ ), cambia la señal de la base del alcohol a /A

111



7a

- 125 Se sintetizó el 3,3-dimetil-6,6-dibencil-biciclo-[3,3,0]-hexano 13. Su /1
- 128 dimetil-3-[1',1'-dibencilmetilen]-ciclopentano-3-ona 14, cuya rnm (Fig. /4
- 132 1,1-Dimetil-3-[1',1'-dibencilmetilen]-ciclopentano-3-ona 14. La parte /4
- 172 2. M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart, *Ibid.* 21, / (1969). /102
- 175  $C_4$  y  $C_6$ . Centrada en 1.96 está la señal múltiple de los hidrógenos de  $C_5$ . /d
- 178 alílicos aparece como /os señales dobles centradas a 2.4 y 2.1 y el resto de /d
- 179 y Kwart,<sup>4</sup> han reportado una /iferencia de 0.58 ppm en la posición de las se- /d
- 181 Figura 12.—La señal doble de doble, centrada en 5.06 se debe al hidrógeno en la base del mesilato, con  $J_{ax} = 10$  y  $J_{bx} = 6$  Hz. Estas constantes de acoplamiento hacen suponer que el grupo mesilo está en posición ecuatorial. La señal en 3.0 se debe a los hidrógenos del mesilo y la múltiple cen-

{  $J_{ax} = J_{bx} = 4$  Hz. Ya que la molécula se mueve libremente podemos suponer que estas constantes son el promedio de las dos conformaciones.

- 213 dos influencias tienden a cancelarse mutuamente, lo cual /a