

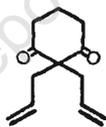
Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx. 21, 173-205 (1969).

APLICACION DE LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
EN LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS.—IV. DERIVA-
DOS ALILICOS DE LA CICLOHEXAN-1,3-DIONA.

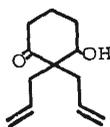
*R. Enriquez Habib**, *R. Zawadzki*, *M. C. Rock*, *M. Salmón* ..
y *F. Walls*

Contribución No. 304 del Instituto de Química.
Recibido, Noviembre 3, 1969.

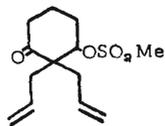
Como continuación de los estudios de rnm de derivados de la dimedona¹⁻³ se preparó una serie de 21 compuestos obtenidos a partir de la ciclohexan-1,3-diona. De estos derivados son pocos a los que se les puede asignar, con base en las resonancias, una conformación definida: los dioles 6 y 7, 15 y 16 y al mesilato 12. Los demás compuestos solamente se identificaron por sus constantes espectroscópicas.



1

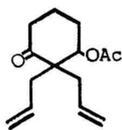


2

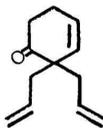


3

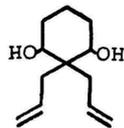
* Tomado en parte de una tesis que presentará Raúl Enriquez Habib a la Facultad de Química de la U.N.A.M., para obtener el título de químico.



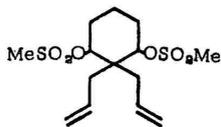
4



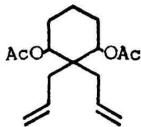
5



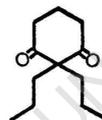
6 y 7



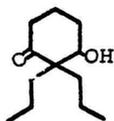
8



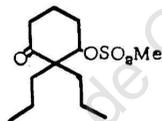
9



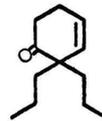
10



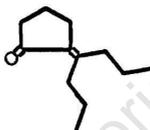
11



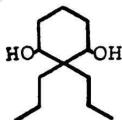
12



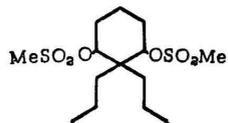
13



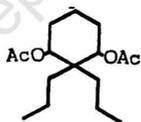
14



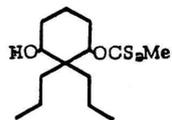
15 y 16



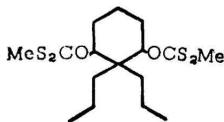
17



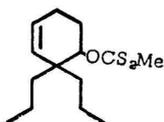
18



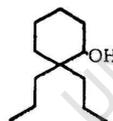
19



20



21



22

ANÁLISIS DE LAS RESONANCIAS

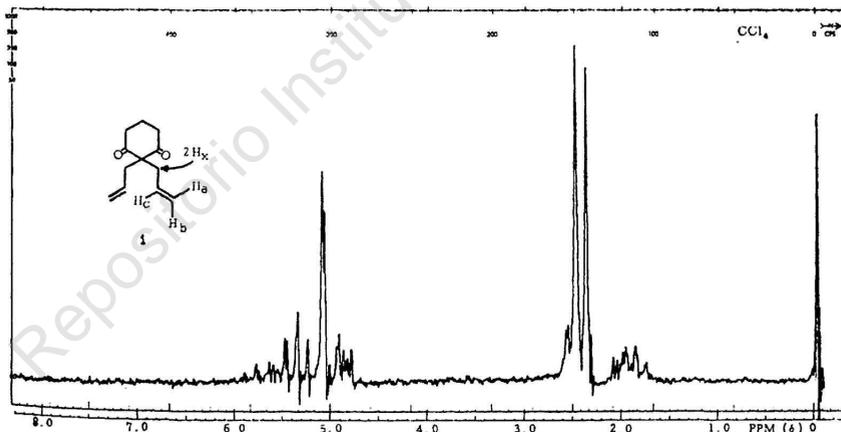
2,2-Dialilciclohexan-1,3-diona 1.

Figura 1.—Se observa una señal múltiple entre 4.8 y 5.9 debida a las partes abc de los sistemas $abcx_2$; a 2.45, una señal doble de las partes x_2 de los sistemas $abcx_2$, sobrepuesta a la señal múltiple debida a los hidrógenos de C_4 y C_6 . Centrada en 1.96 está la señal múltiple de los hidrógenos de C_5 .

2,2-Dialilciclohexan-1-ol-3-ona, 2

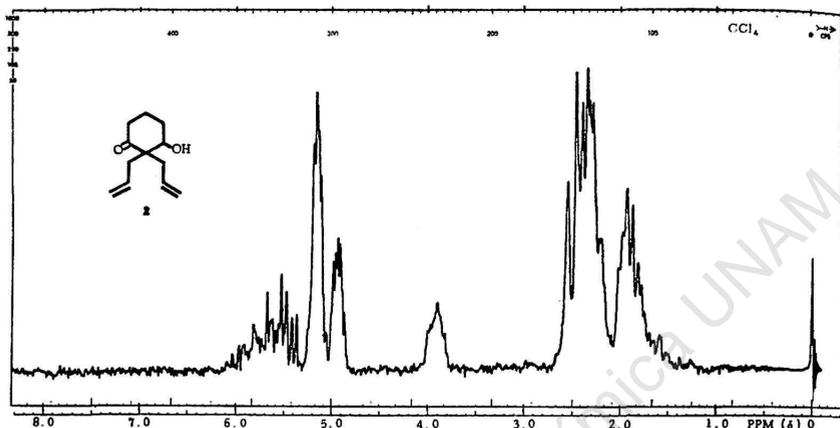


Figura 2.—La señal de los hidrógenos de los metilenos del anillo, se complica por la interacción con el hidrógeno de la base del OH, cuya señal está centrada a 3.9.

Mesilato de la 2,2-dialilciclohexan-1-ol-3-ona, 3.

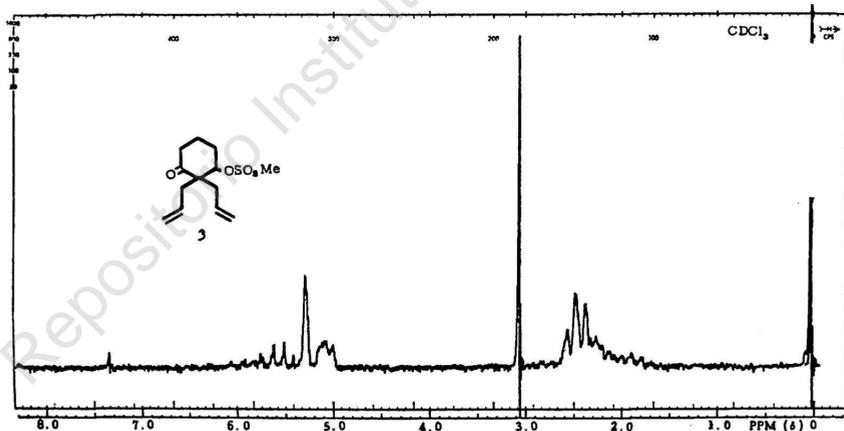


Figura 3.—La señal del hidrógeno de la base del mesilo aparece en 5.03, sobrepuesta a la señal abc de los sistemas abc_2 ; la señal simple en 3.01 se debe a los hidrógenos del metilo del mesilo.

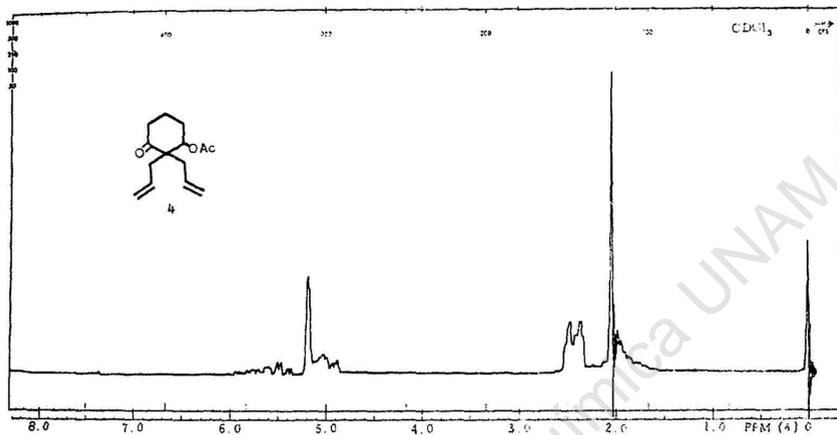
Acetato de la 2,2-dialilciclohexan-1-ol-3-ona, 4.

Figura 4.—La señal del hidrógeno en la base del acetato, en 4.9, también sobrepuesta a la de los hidrógenos del grupo alilo; los hidrógenos del metilo del acetato dan una señal simple en 2.05.

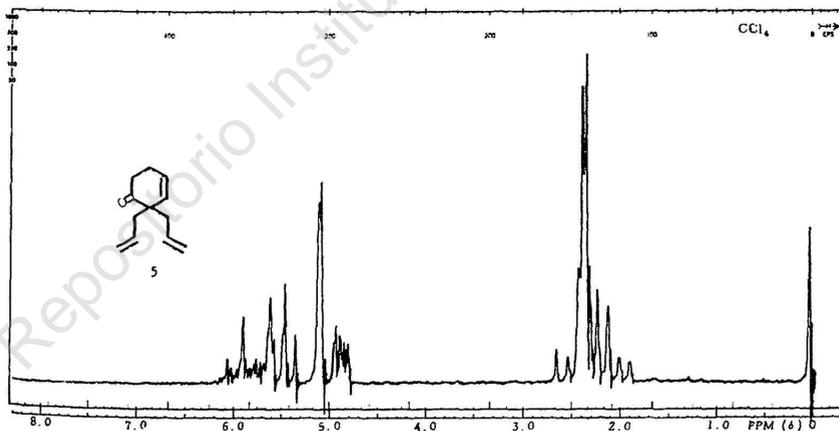
2,2-Dialilciclohex-1-en-3-ona 5.

Figura 5.—Se observan dos grupos de señales múltiples, uno de ellos debido a los 8 hidrógenos vinylicos, entre 4.8 y 6.0, y el otro, entre 1.8 y 2.7, debido a los hidrógenos alílicos y a los del metileno vecino a la cetona.

2,2-Dialilciclohexan-cis-1,3-diol 6 y 2,2-dialilciclohexan-trans-1,3-diol 7.

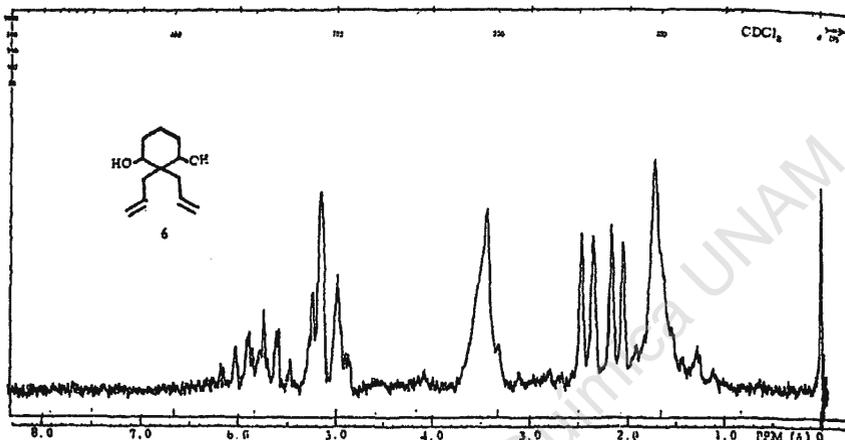


Figura 6.—Entre 4.8 y 6.2 se observa una señal múltiple debida a los hidrógenos vinílicos; la señal ancha, centrada en 3.51, se asigna a los hidrógenos de las bases de los OH; la señal múltiple, centrada en 3.23, desaparece al agregar D₂O, y corresponde a los hidrógenos de los oxhidrilos; la de los H alílicos aparece como los señales dobles centradas a 2.4 y 2.1 y el resto de los metilenos produce una señal múltiple, entre 1.0 y 2.0.

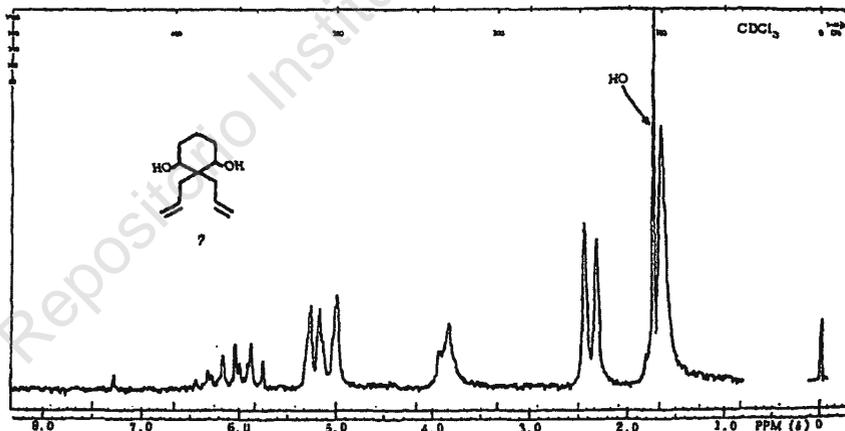


Figura 7.—Los hidrógenos de las bases de los oxhidrilos están desplazados hacia campos más bajos (3.85); aparece una señal doble, centrada en 2.36, debida a los metilenos de los dos grupos alilo, que son equivalentes. Finegold

y Kwart,⁴ han reportado una diferencia de 0.58 ppm en la posición de las señales de las bases de los oxhidrilos entre los isómeros *cis* y *trans* del ciclohexan-1,3-diol; en este caso, la diferencia es de 0.34 ppm. Se propone para el isómero 6 (figura 6), la conformación *cis*-axial-axial para los grupos OH. La diferencia en el desplazamiento de las señales de los dos metilenos alílicos se atribuye a la proximidad de uno de ellos con los dos grupos axiales. Además, la posición de los H de las bases de los oxhidrilos se encuentran a campo más alto que la del isómero 7, lo cual está en concordancia con las posiciones relativas de esas señales, determinadas por Finegold y Kwart⁴ para los *cis* y *trans* ciclohexan-1,3-dioles. Cuando se determinaron los espectros en el infrarrojo del isómero 6 la banda del OH asociado aparece, aun cuando la concentración es mínima, sugiriendo la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular.⁶ Esto está de acuerdo con la fórmula *cis*-axial-axial de los grupos OH propuesta para 6. Se sugiere una conformación *trans* para los oxhidrilos del isómero 7, al descartar la posibilidad de una estructura *cis*-ecuatorial que se desplazaría hacia la conformación *cis*-axial-axial, más estable por la formación de un puente de hidrógeno intramolecular.⁴ Sólo queda disponible la conformación *trans*, en la que los metilenos de los grupos alílicos son equivalentes.

Dimesilato del 2,2-dialilciclohexan-1,3-diol, 8.

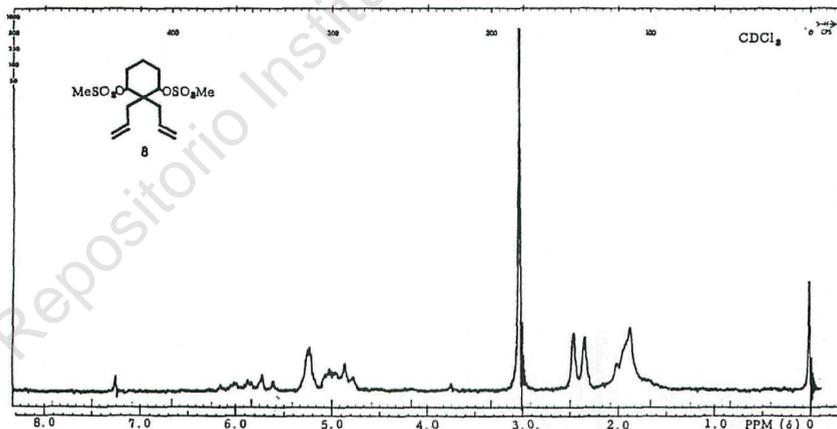


Figura 8.—La señal múltiple de los hidrógenos en la base de los mesilatos, centrada en 4.63, aparece sobrepuesta en parte a la señal de los grupos alílicos; los hidrógenos de los mesilatos aparecen como señal simple en 3.0.

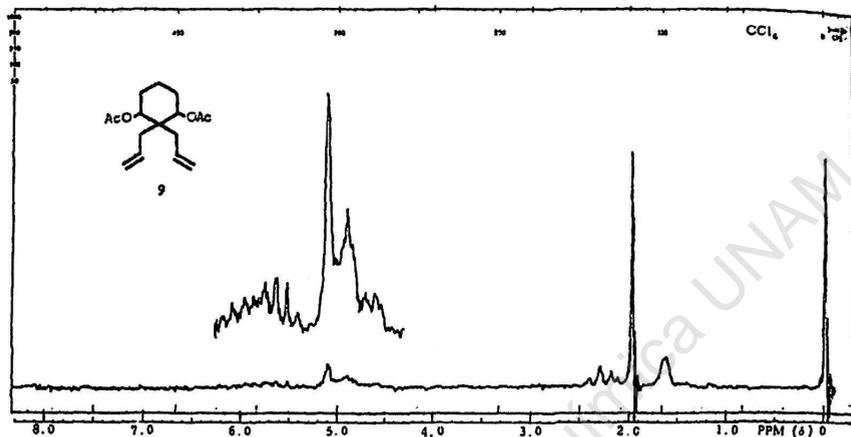
Diacetato del 2,2-dialilciclohexan-1,3-diol, 9.

Figura 9.—La señal de los hidrógenos en las bases de los acetatos aparece como un múltiple centrado en 4.7, sobrepuesto a la señal de los hidrógenos alílicos. Los metilos de los acetatos dan una señal simple en 1.98. El resto de los metilenos dan dos múltiples, en 2.3 y 1.66.

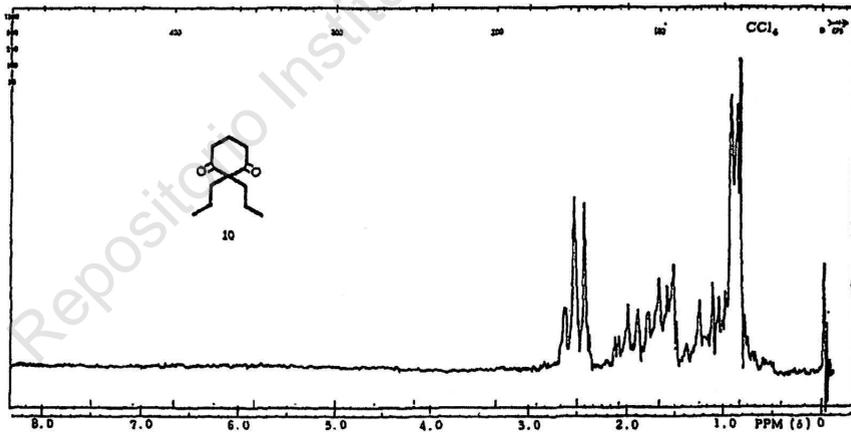
2,2-Dipropilciclohexan-1,3-diona, 10.

Figura 10.—Los metilenos vecinos a los grupos cetónicos, producen una señal múltiple, centrada en 2.52 y el resto de los metilenos una múltiple centrada en 1.45.

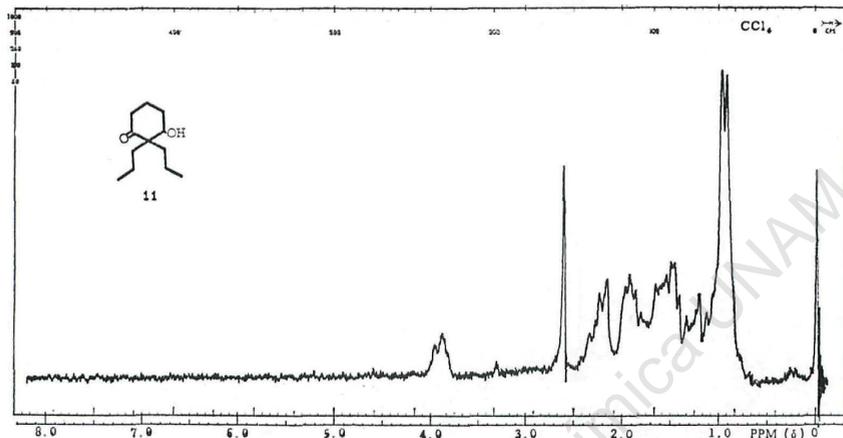
2,2-Dipropilciclohexan-1-ol-3-ona, 11.

Figura 11.—La señal múltiple, centrada en 3.9 se debe al hidrógeno en la base del alcohol. La múltiple, centrada en 1.59 se debe a los hidrógenos del resto de la molécula.

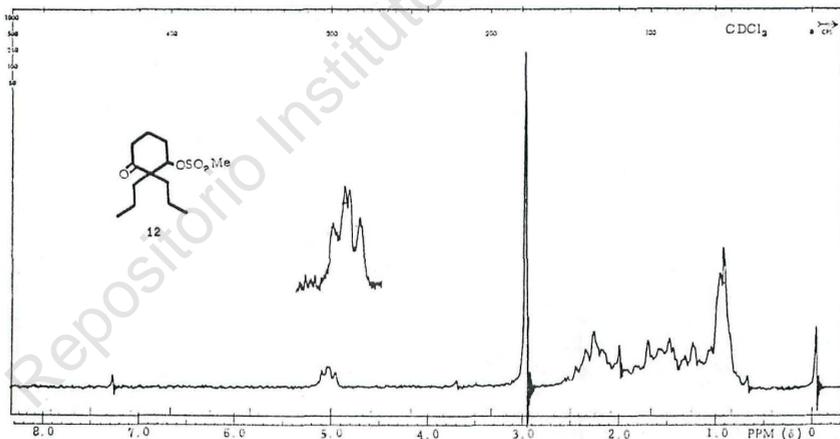
Mesilato de la 2,2-dipropilciclohexan-1-ol-3-ona, 12.

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 centrada en 1.63, se debe al resto de los hidrógenos.

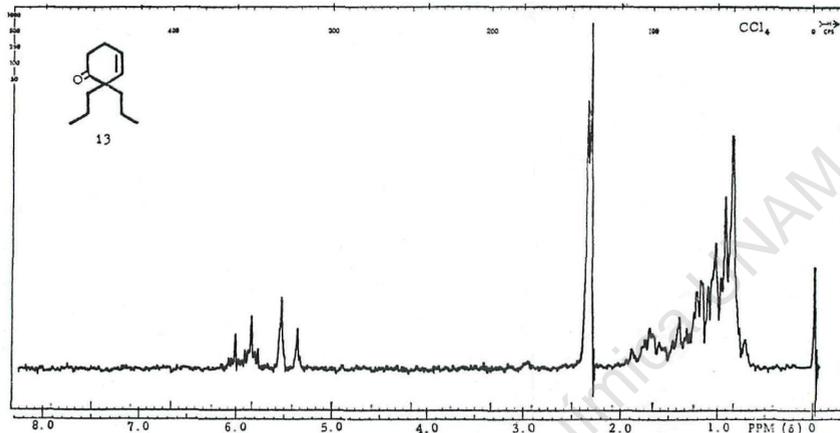
2,2-Dipropilciclohex-1-en-3-ona, 13.

Figura 13.—La señal múltiple, centrada en 5.7 se debe a la parte abx_2 del sistema abx_2 de los hidrógenos vinílicos del anillo. La múltiple, en 2.38, se debe a los hidrógenos vecinos a la doble ligadura y a la cetona.

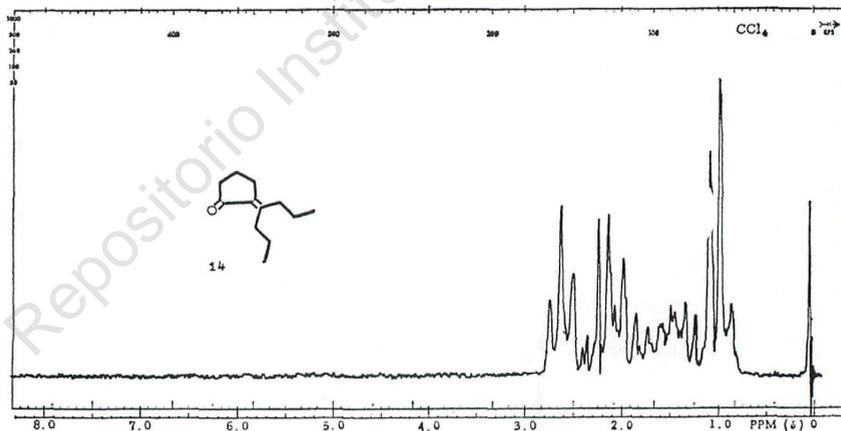
2-(4-heptiliden)-ciclopentan-1-ona, 14.

Figura 14.—Las señales de los metilenos son más complejas, ya que se superponen las de los metilenos de la cadena lateral y los del anillo, produciendo señales múltiples entre 0.9 y 2.9.

2,2-Dipropilciclohexan-*cis*-1,3-diol 15 y 2,2-dipropilciclohexan-*trans*-1,3-diol 16.

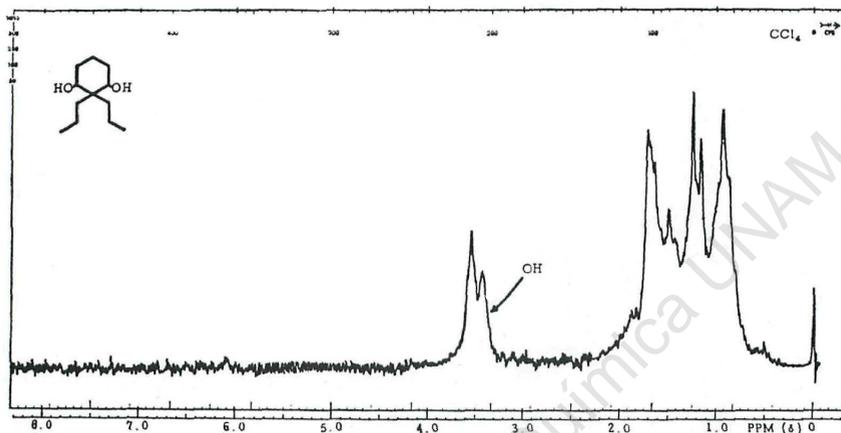


Figura 15.—Aparece una señal ancha en 3.53, debida a los hidrógenos en la base de los alcoholes. La señal múltiple de los metilenos centrada en 1.45 es más compleja que la correspondiente del isómero *trans* (Figura 16). Debido a que en el espectro de IR aparece una banda de OH asociado independientemente de la dilución, se propone para este isómero la conformación *cis*-axial-axial.

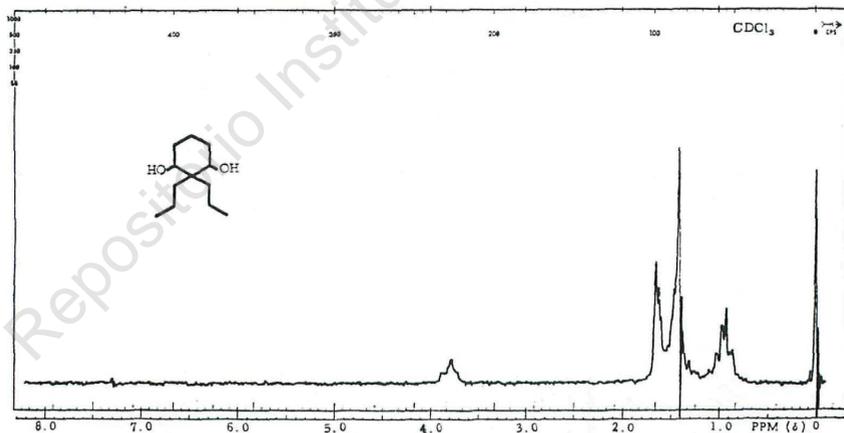


Figura 16.—La señal de los hidrógenos en la base de los alcoholes es múltiple, centrada en 3.83. La señal de los metilenos es múltiple pero más sencilla que la del isómero *cis*, centrada en 1.27; la de los hidrógenos de los

oxhidrilos es simple, en 1.31 y desaparece al tratar la muestra con D_2O . En el IR (Figura 17) se observa que la banda de OH asociado desaparece cuando disminuye la concentración de la muestra. Debido a ello se sugiere la conformación *trans* para el isómero 16.

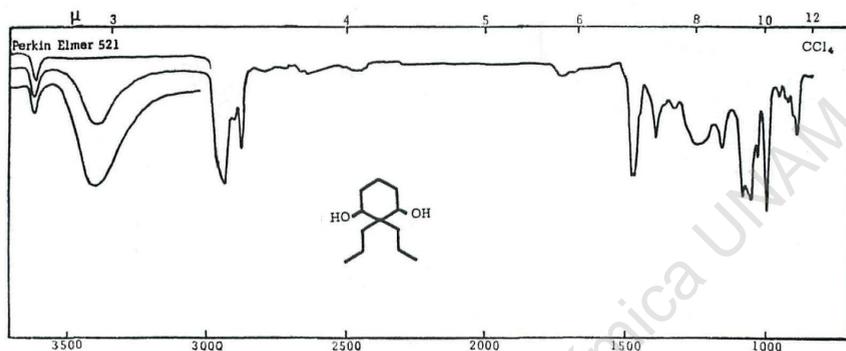


Figura 17

Dimesilato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol, 17.

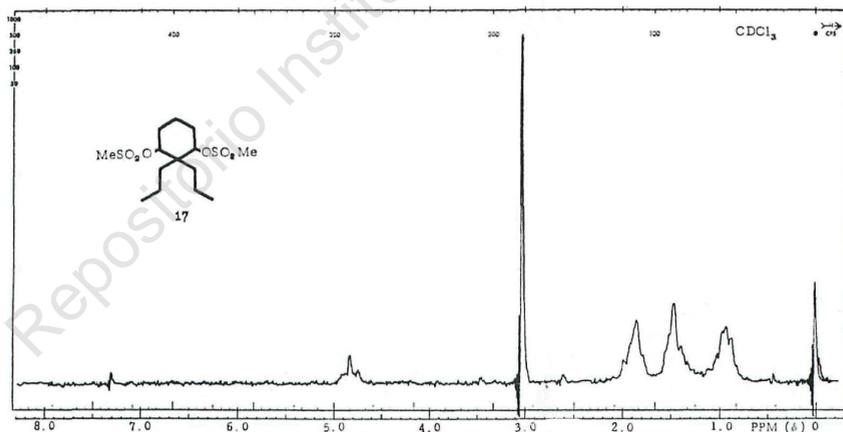


Figura 18.—La señal en 4.82 corresponde a las bases de los mesilatos; la que está en 3.01 se debe a los hidrógenos de los mesilos. Los metilenos y metilos de la molécula producen tres señales múltiples, centradas en 1.8, 1.45 y 0.95.

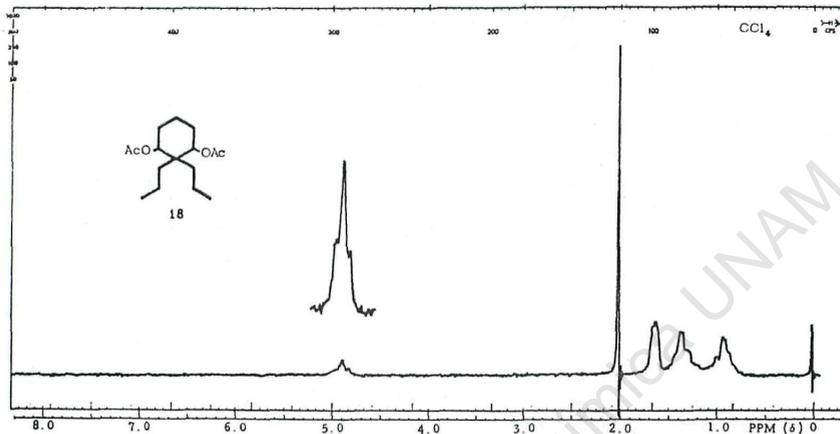
Diacetato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol, 18.

Figura 19.—La base de los acetatos da una señal múltiple en 4.86. En 2.0 aparecen los hidrógenos de los acetatos. El resto de los hidrógenos de la molécula dan tres señales múltiples, centradas en 1.65, 1.35 y 0.93.

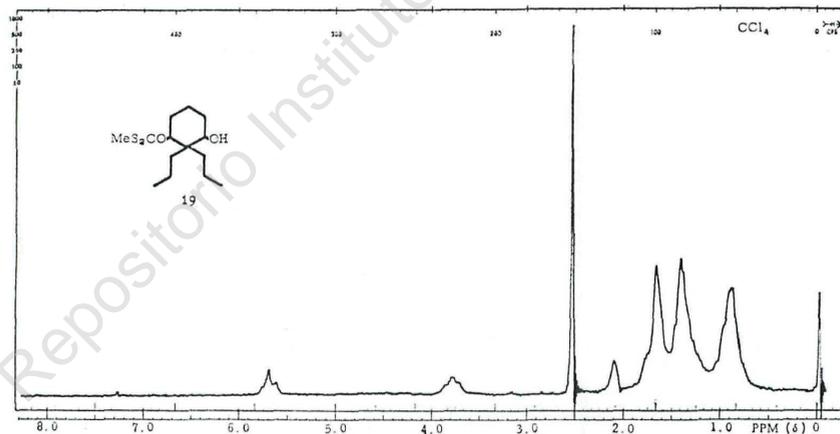
Xantato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol, 19.

Figura 20.—En 5.7 se encuentra la señal múltiple debida al H en la base del xantato; en 3.8 está la que corresponde a la del H en la base del alcohol; la simple en 2.58, se debe a los hidrógenos del metilo del grupo xantato. Centrada a 1.30 se encuentra la señal múltiple debida a los hidrógenos del resto de la molécula.

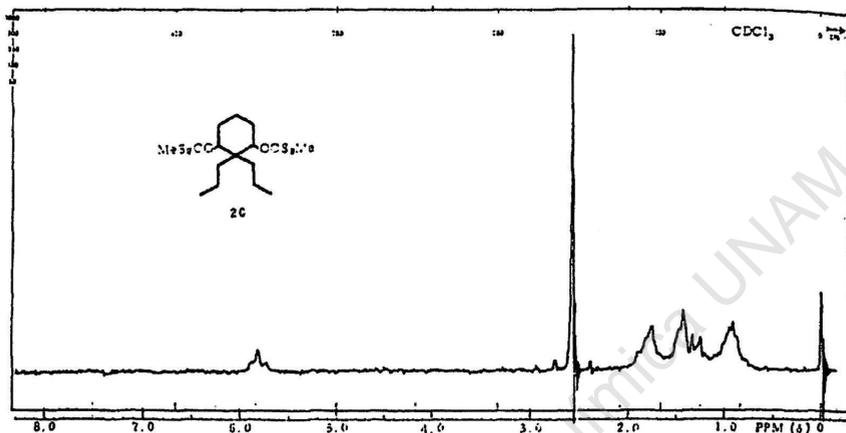
Dixantato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol, 20.

Figura 21.—En 5.86 está la señal de las bases de los xantatos; en 2.56, la de los hidrógenos de los metilos de los xantatos. La múltiple, centrada en 1.4 corresponde al resto de los hidrógenos de la molécula.

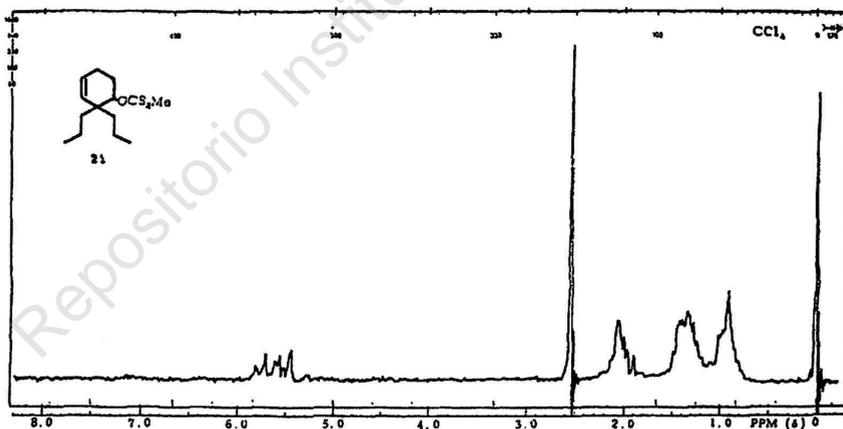
Xantato del 2,2-dipropilciclohex-3-en-1-ol, 21.

Figura 22.—Los protones vinílicos y la base del xantato muestran una señal múltiple centrada a 5.55. El resto de los hidrógenos dan tres señales múltiples centradas a 1.45.

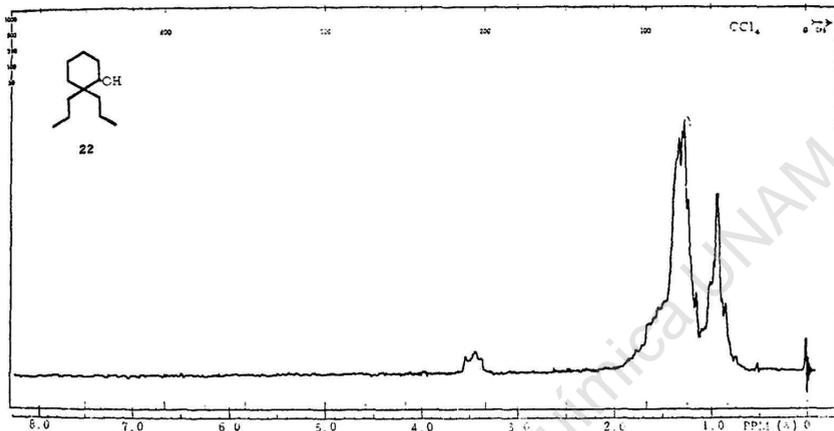
2,2-dipropilciclohexan-1-ol, 22.

Figura 23.—La base del alcohol da la señal múltiple en 3.4; el resto de los hidrógenos dan una señal múltiple centrada en 1.31. En 1.38 está la señal del OH.

PARTE EXPERIMENTAL*

2,2-Dialilciclohexan-1,3-diona 1. Aún cuando la síntesis de este compuesto se encuentra descrita en la literatura⁶, se hicieron varios cambios que produjeron un mejor rendimiento que el descrito: se disuelven 23 g d 2-alilciclohexan-1,3-diona [rmn, Fig. 24] en una solución de 18 g de KHCO_3 en 70 ml de agua y se agita durante tres días con 20.1 g de bromuro de alilo. Se neutraliza, extrae con éter y se purifica por cromatografía en sílice, eluyendo con benceno. La fracción se destila a 78° y 2 mm; se obtienen 27 g de 1 (85%). IR idéntico al descrito⁷; rmn, Fig. 1; EM, Fig. 25, M^+ 192. Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, PM 192.25.

* Ver nota en la pág. 40.

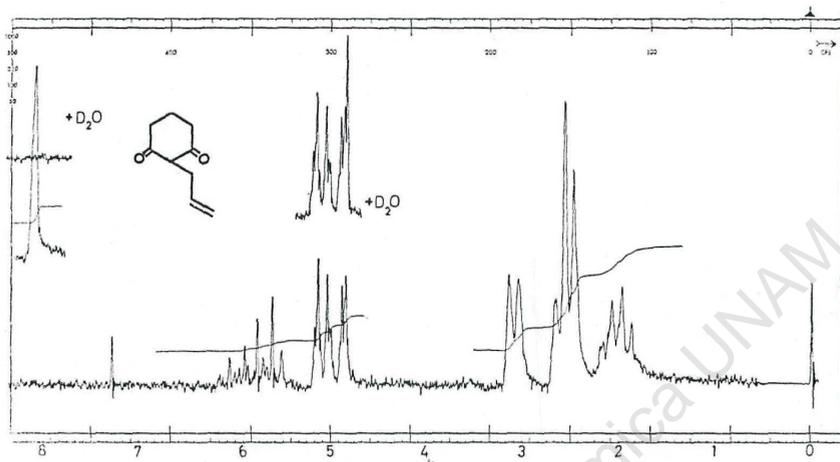


Figura 24.—El producto se encuentra enolizado: en 8.56 aparece una señal de OH que desaparece con D_2O . Centrada a 5.46 se encuentra la parte abc del sistema $abcx_2$; a 3.05, la señal doble del metileno alílico, en 2.5 los hidrógenos 4 y 6 y en 2.0, los de la posición 5.

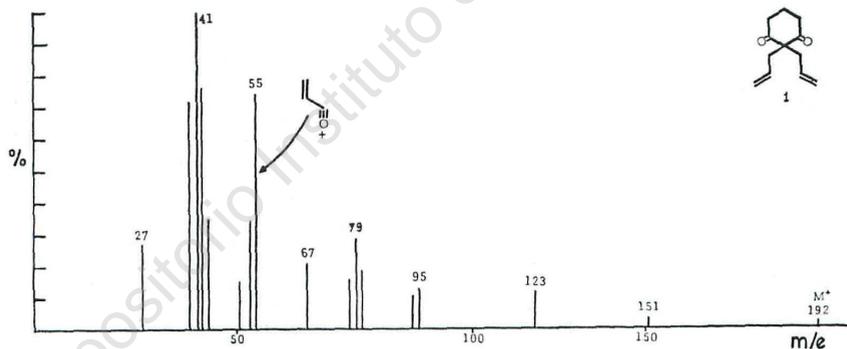


Figura 25

2,2-Dialilciclohexan-1-ol-3-ona 2. Por reducción a -25° con $NaBH_4$ (120 mg), de 2 g de la dialildicetona 1, disueltos en 100 ml de metanol, se obtuvieron 1.1 g (55%) del ceto alcohol 2; IR, Fig. 26; rnmn, Fig. 2; EM, Fig. 27, M^+ 194. Calculado para $C_{12}H_{18}O_2$, PM 194.26.

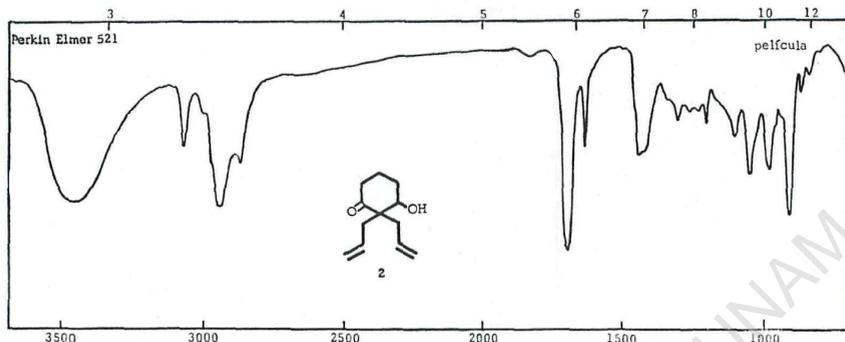


Figura 26

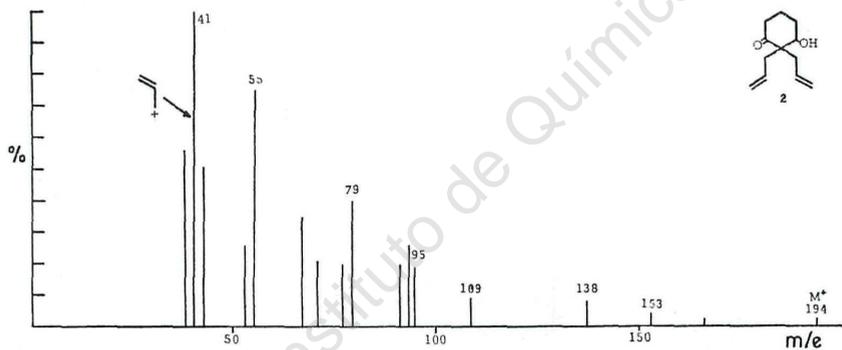


Figura 27

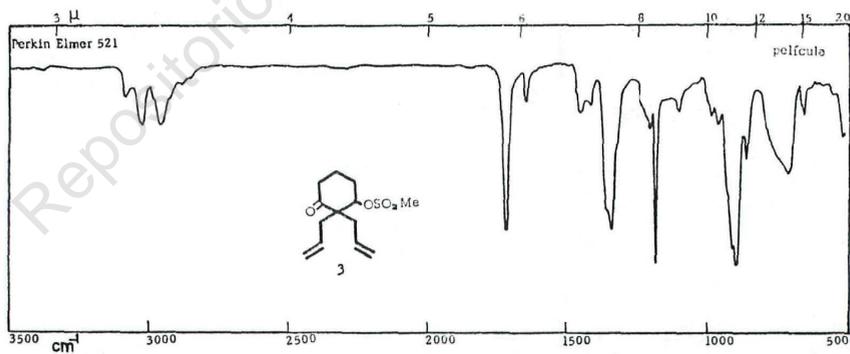
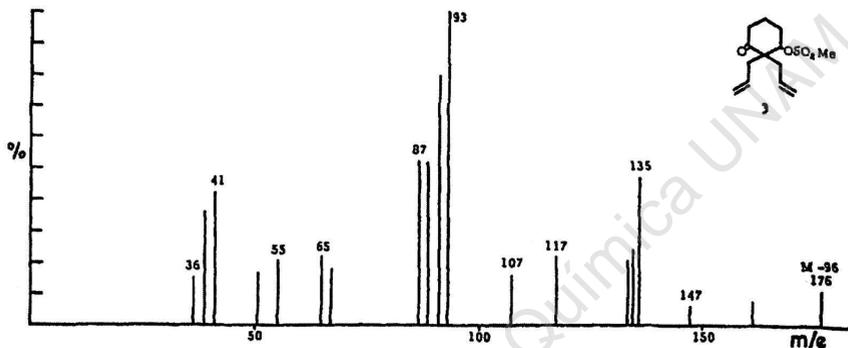
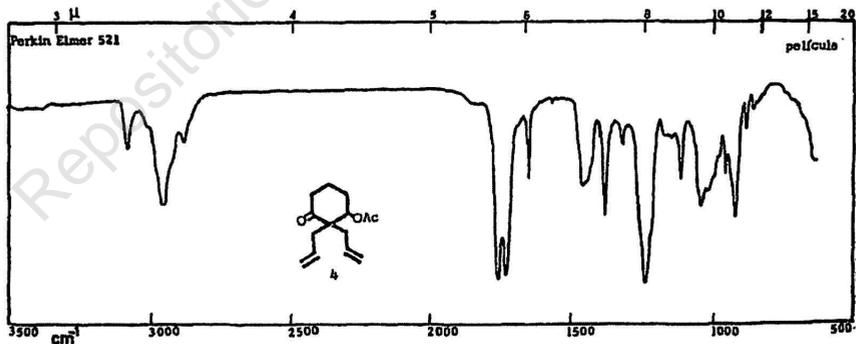


Figura 28

Mesilato del 2,2-dialilciclohexan-1,3-ona 3. A una solución de 200 mg de 2 en 3 ml de piridina fría se agregó 0.5 ml de cloruro de mesilo y se dejó dos horas a temperatura ambiente. Se obtuvieron 271 mg (97%) del mesilato 3. P. f. 73-74°, IR, Fig. 28; rmn, Fig. 3; EM, Fig. 29, M-96, 176.



Acetato de la 2,2-dialilciclohexan-1-ol-3-ona 4. Se acetilaron 100 mg del cetoalcohol 2 con Ac_2O y piridina a temp. ambiente. Se obtuvieron, después de destilar a 60° y 0.2 mm, 110 mg de 4. IR, Fig. 30, rmn, Fig. 4; EM, Fig. 31, M^+ 236. Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, PM 236.30.



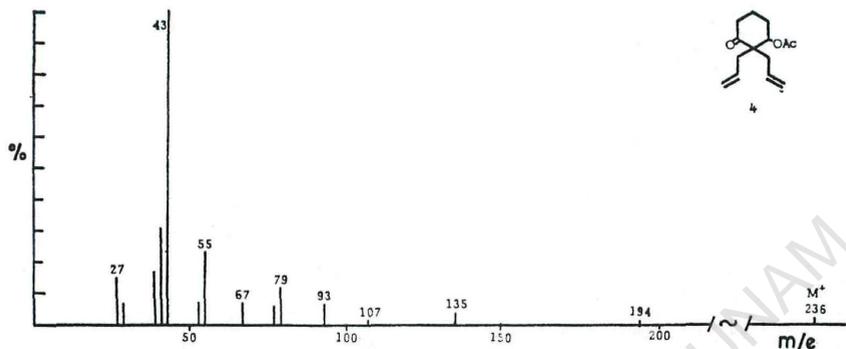


Figura 31

2,2-Dialilciclohex-3-en-1-ona 5. Se desmesilaron 800 mg de 3 por ebullición durante 20 horas en 4 ml de colidina.⁸ Se obtuvieron 110 mg (21%) del producto puro, después de cromatografiar y destilar la fracción adecuada, a 54° y 0.2 mm; IR, Fig. 32; rmn, Fig. 5; EM, Fig. 33, M⁺ 176. Calculado para C₁₂H₁₆O, PM 176.25.

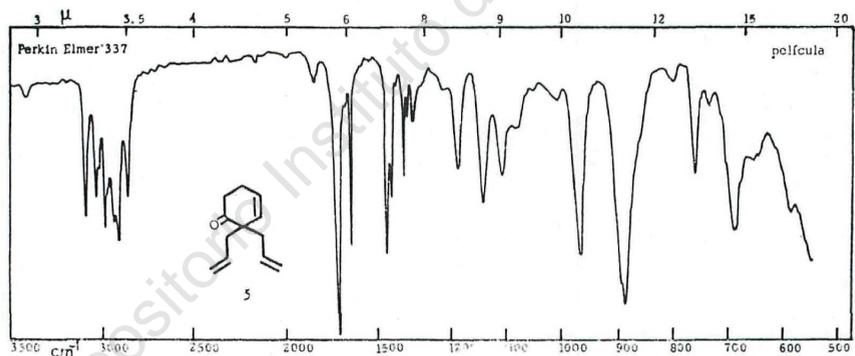


Figura 32

2,2-Dialilciclohexan-cis-1,3-diol 6 y *2,2-dialilciclohexan-trans-1,3-diol* 7. Se redujeron 1.5 g de la dicetona 1, disueltos en 40 ml de metanol con 250 mg de NaBH₄, dejándolo reaccionar con agitación, durante una hora. Después de proceder en la forma usual, se obtuvieron 1.53 g de producto crudo, que se cromatografió en cromatoplaças

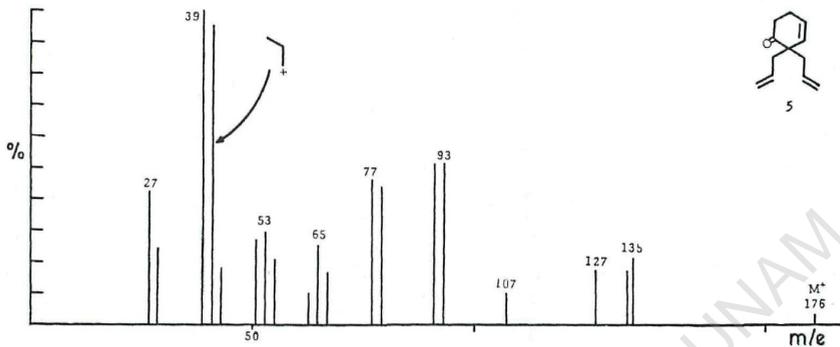


Figura 33

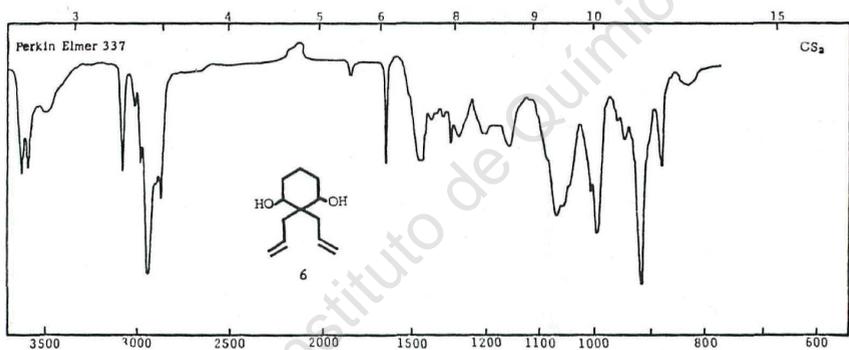


Figura 34

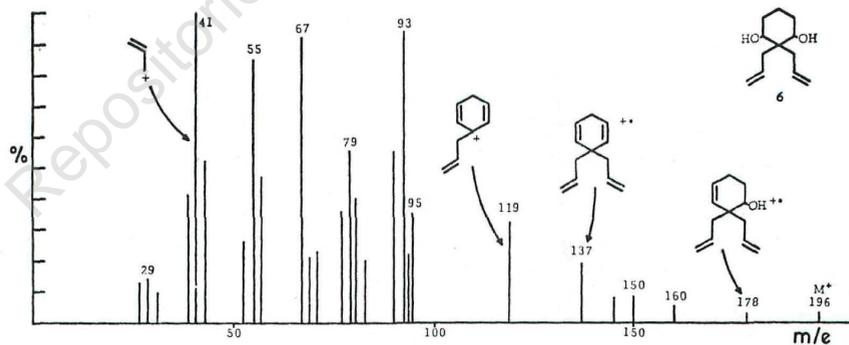


Figura 35

preparativas. La zona menos polar (40%) que se identificó como el isómero *cis* 6 [IR, Fig. 34; rmn, Fig. 6; EM, Fig. 35, M⁺, 194. Calculado para C₁₂H₁₈O₂, PM 194.26]; la fracción más polar (60%) corresponde al isómero *trans* 7; IR, Fig. 36; rmn, Fig. 7; EM, Fig. 37.

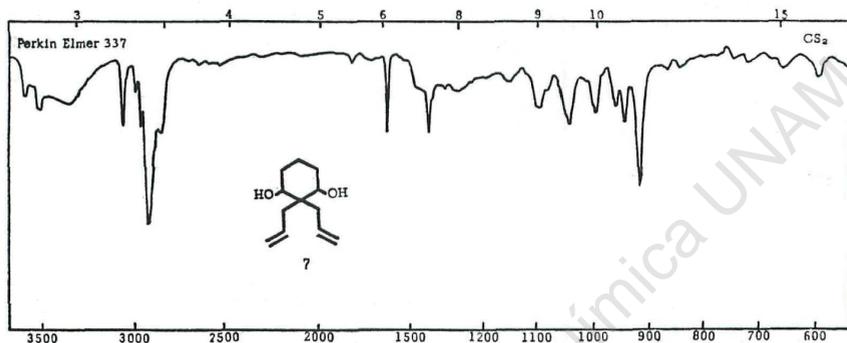


Figura 36

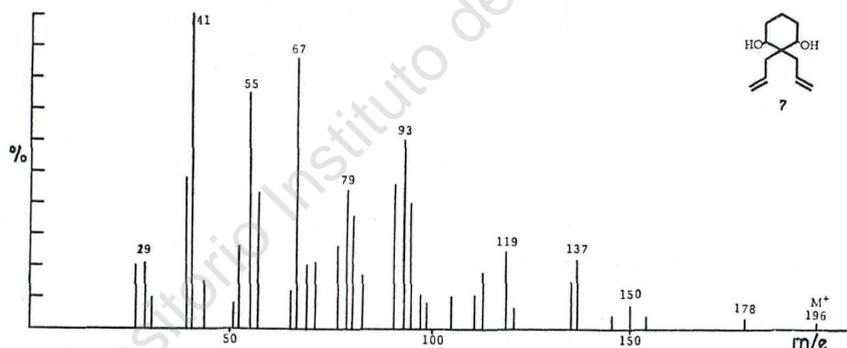


Figura 37

Dimesilato del 2,2-dialilciclohexan-1,3-diol 8. Se disolvieron 500 mg de la mezcla de los dioles 6 y 7 en 2 ml de piridina fría y se les agregó 0.5 ml de cloruro de mesilo. Se dejó reposar 2 horas. Después de proceder en la forma usual, se obtuvieron 0.9 g de la mezcla de dimesilatos *cis* y *trans* que no se separaron. IR, Fig. 37a, rmn, Fig. 8.

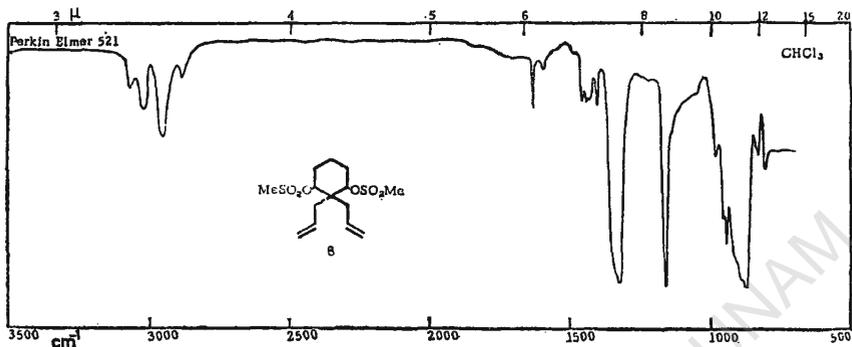


Figura 37a

Diacetato del 2,2-dialilciclohexan-1,3-diol 9. Se acetilaron 200 mg de la mezcla de dioles, obteniéndose 275 mg de la mezcla de acetatos *cis* y *trans* que no se separaron. IR, Fig. 38, *rmn*, Fig. 9; EM, Fig. 39, M^+ 280. Calculado para $C_{18}H_{24}O_4$, PM 280.35.

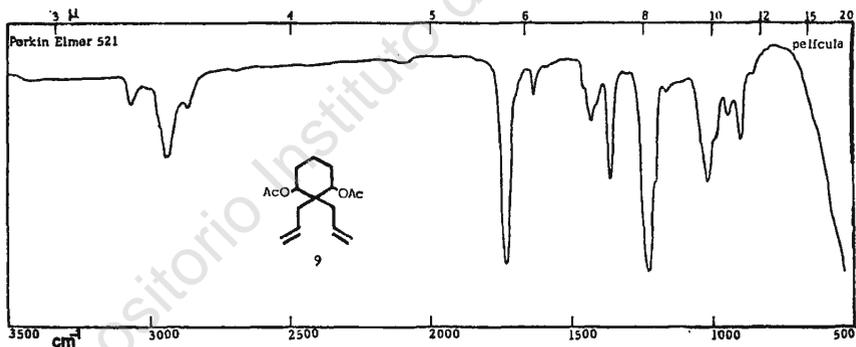


Figura 38

2,2-Dipropilciclohexan-1,3-diona 10. Se disolvieron 10 g de 1 en 150 ml de AEt y se agregaron 100 mg de Pd/C al 10%. Se hidrogenó a presión ambiente hasta que no absorbió más hidrógeno. Rendimiento cuantitativo. IR, Fig. 40; *rmn*, Fig. 10, EM, Fig. 41, M^+ 196. Calculado para $C_{12}H_{20}O_2$, PM 196.28.

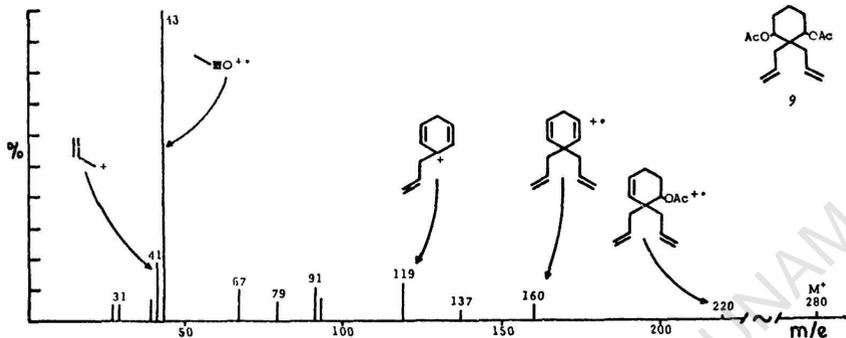


Figura 39

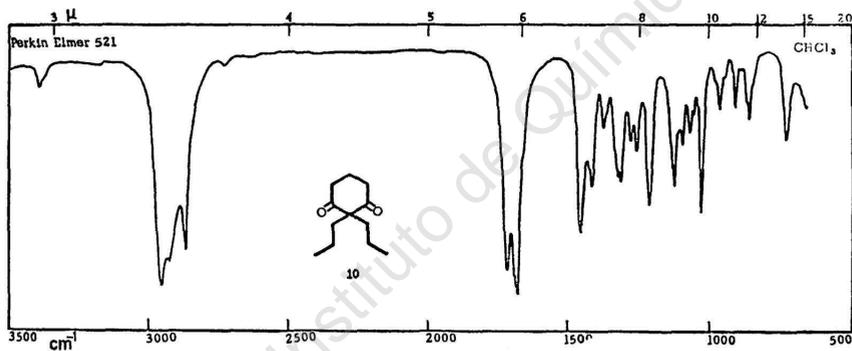


Figura 40

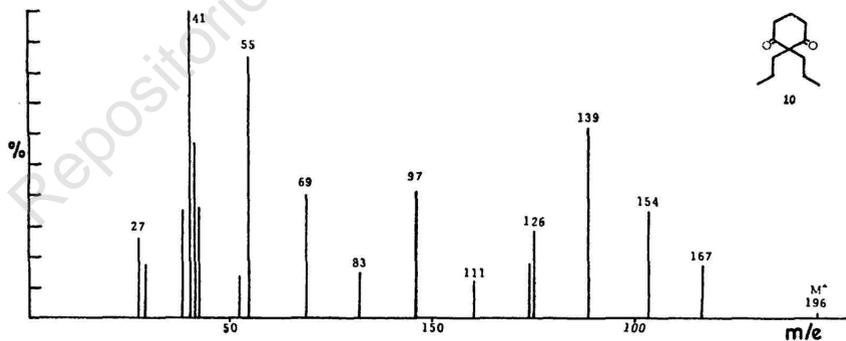


Figura 41

2,2-Dipropilciclohexan-1-ol-3-ona 11. Se disolvieron 200 mg de 2 en 30 ml de AEt y se hidrogenaron a presión ordinaria en presencia de 25 mg de Pd/C al 10%. Rendimiento cuantitativo. IR, Fig. 43; rmn, Fig. 11; EM, Fig. 44, M^+ , 196. Calculado para $C_{12}H_{20}O_2$, PM 196.28.

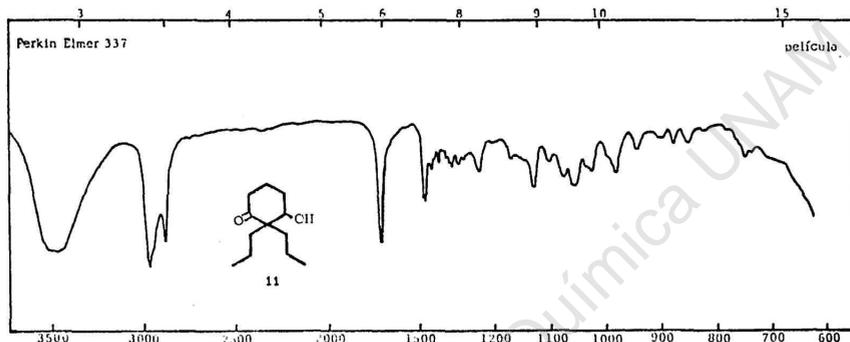


Figura 42

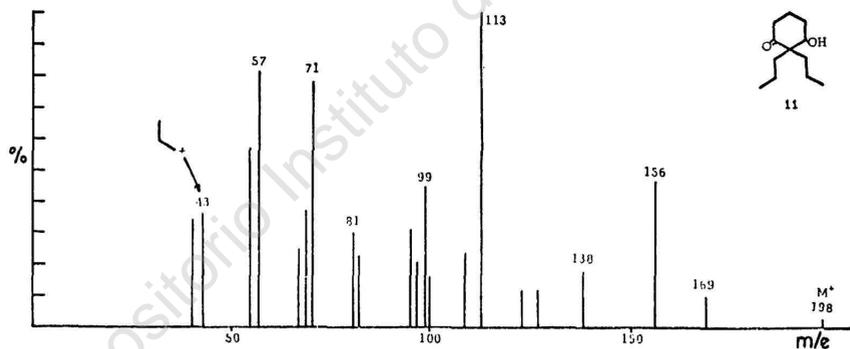


Figura 43

Mesilato de la 2,2-dipropilciclohexan-1-ol-3-ona 12. Se preparó en igual forma que el mesilato 3, p. f. 80-81°; IR, Fig. 44; rmn, Fig. 12; EM, Fig. 45, M^+ 96, 180.

2,2-Dipropilciclohex-3-en-1-ona 13. Se preparó por desmesilación de 1 g de 12 en igual forma que la empleada para obtener 5. Se ob-

tiene una mezcla que se separó por cromatografía. Se obtuvieron 90 mg de la cetona 13 (15%) y 65 mg del producto 14 que se describe más adelante. El producto 13 es líquido; IR Fig. 46; rmn, Fig. 13; EM, Fig. 47, M^+ 180. Calculado para $C_{12}H_{20}O$, PM 180.28.

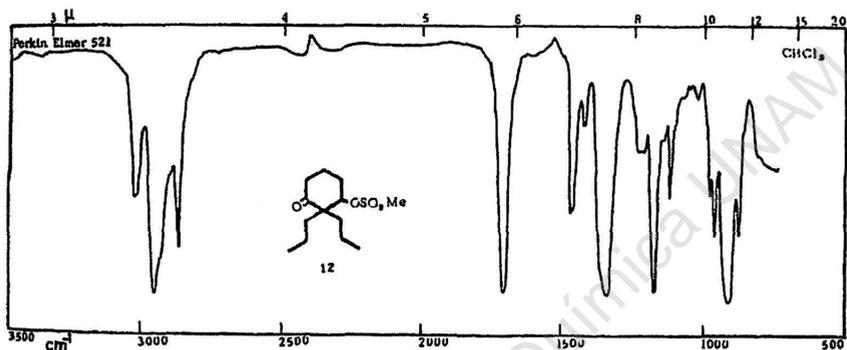


Figura 44

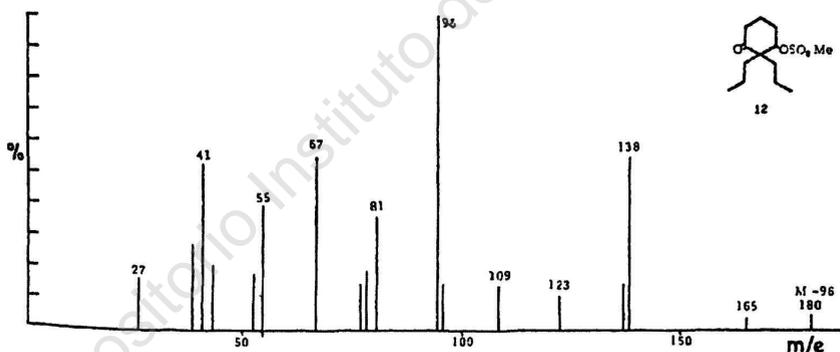


Figura 45

2-[7-heptiliden]-ciclohexan-1-ona 14. IR, Fig. 48; rmn, Fig. 14; EM, 49, M^+ 180. Calculado para $C_{12}H_{20}O$, PM 180.28.

2,2-Dipropilciclohexan-cis-1,3-diol 15 y 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol 16. Se redujeron 5 g de la cetona 10 disueltos en 100 ml de metanol a -70° , con 500 mg de $NaBH_4$ que se agregaron en 10 por-

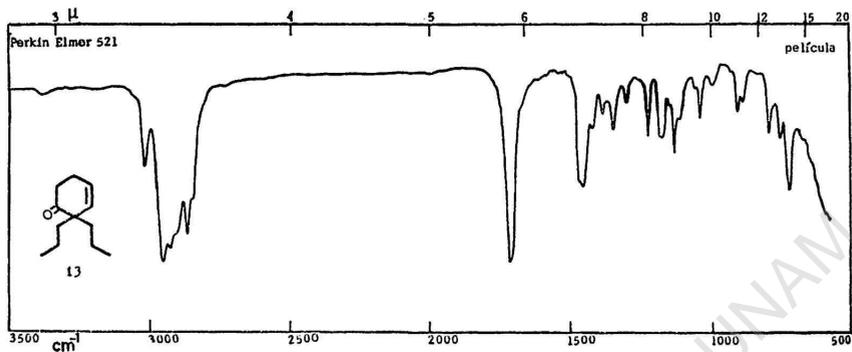


Figura 46

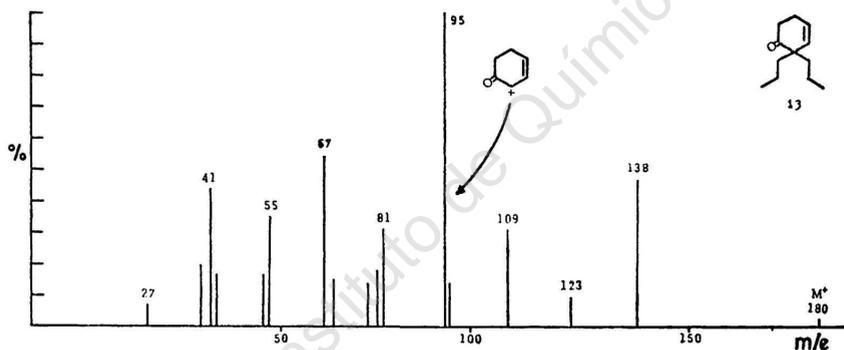


Figura 47

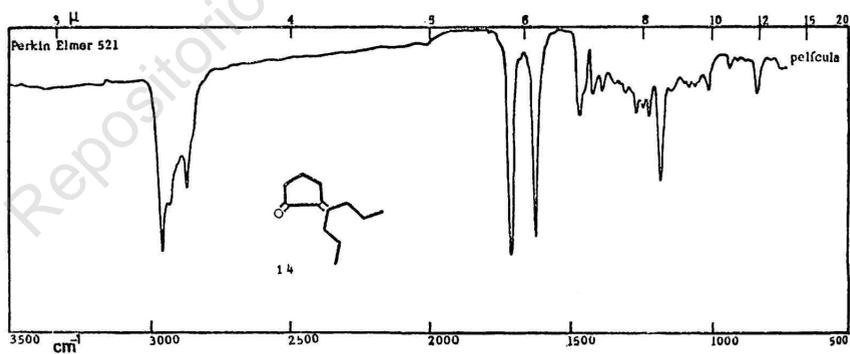


Figura 48

ciones. Después de proceder en la forma usual, el residuo se cristalizó de cloroformo-hexano, obteniéndose 3.5 g del isómero *trans* 16, p. f. 108-109°; IR, Fig. 16; rmn, Fig. 15; EM, Fig. 50, M⁺ 200. Calculado para C₁₂H₂₄O₂, PM 200.31.

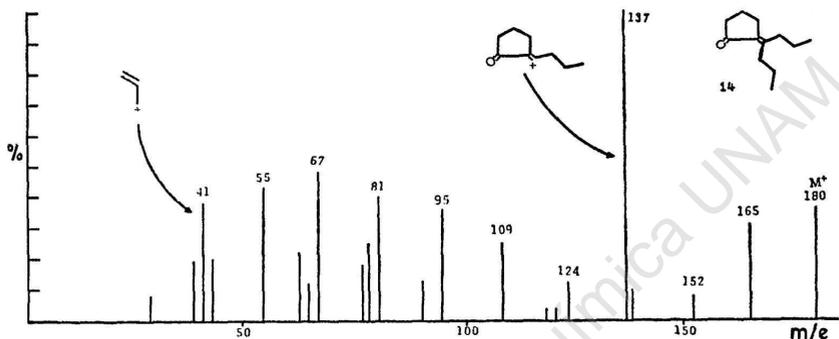


Figura 49

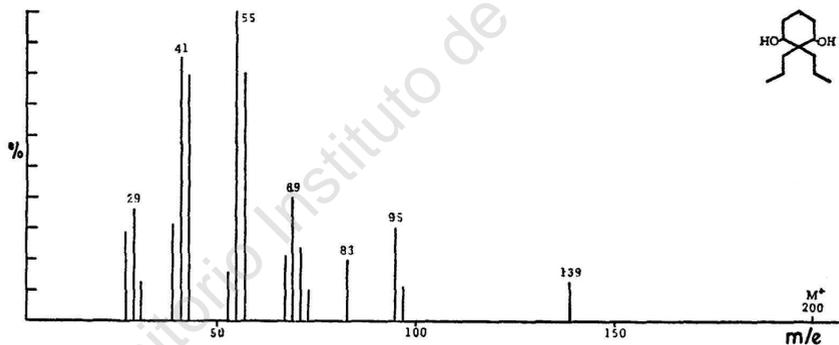


Figura 50

De las aguas madres del producto anterior, por medio de cromatoplasmas preparativas, y destilación a 123° a 0.2 mm, se obtiene el isómero *cis* 15, que es un líquido viscoso, rmn, Fig. 15.

Dimesilato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol 17. Se obtuvo en la forma descrita anteriormente, a partir de 500 mg del diol *trans* 16; se obtuvieron 690 mg; p. f. 144° (d); IR, Fig. 51; rmn, Fig. 18; EM, Fig. 52, M⁺ 192, 164.

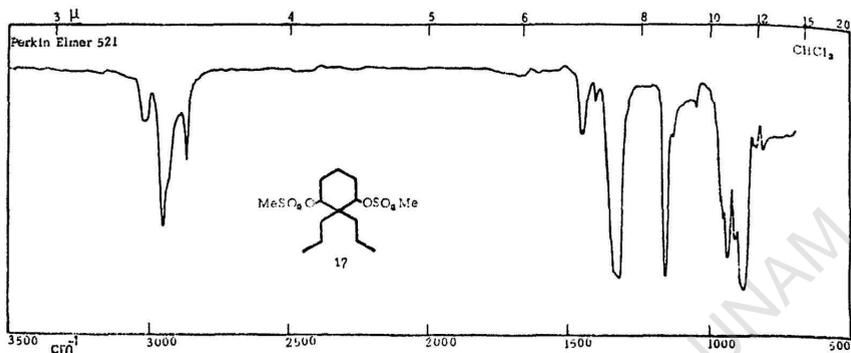


Figura 51

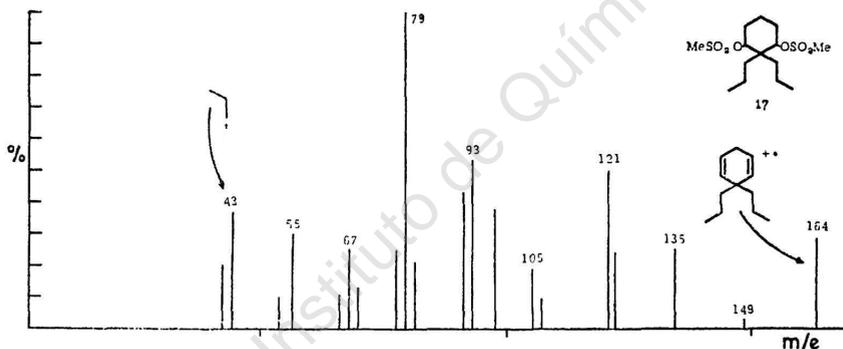


Figura 52

Diacetato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol 18. Se acetilaron a temperatura ambiente 200 mg del diol *trans* 16 disueltos en 2 ml de piridina con 1 ml de Ac_2O . Se obtuvieron 261 mg del acetato, líquido, IR, Fig. 53; rmn, Fig. 19; EM, Fig. 54, M-42, 242.

Xantato del 2,2-dipropilciclohexan-trans-1,3-diol 19. A 1 g del dialcohol *trans* 16 en 30 ml de benceno anhidro se les agregó 0.02 moles de butil litio, en atmósfera de nitrógeno. Se agitó durante 30 min y se agregaron 10 ml de CS_2 ; se dejó durante la noche. Se agregaron 15 ml de yodometano y se calentó a ebullición durante 2 días. Se filtró, evaporó al vacío y el residuo se cromatografió, obteniéndose 580 mg de la fracción menos polar, que corresponde al di-

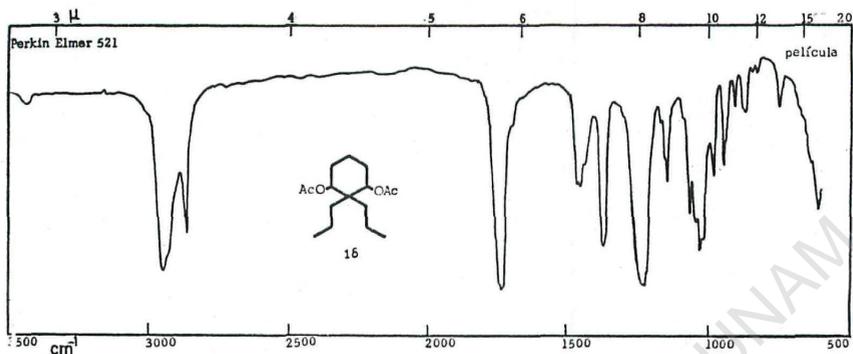


Figura 53

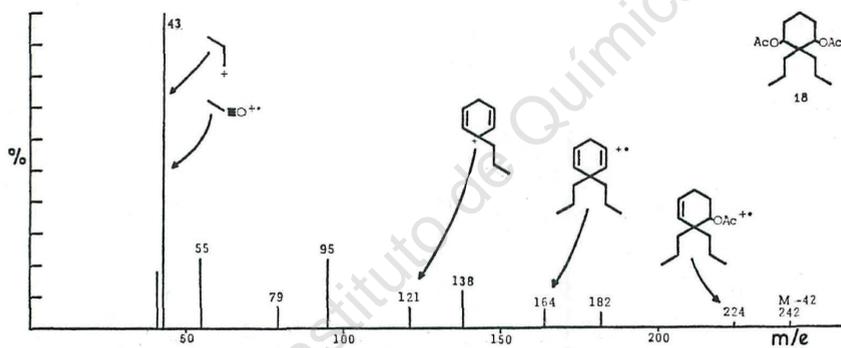


Figura 54

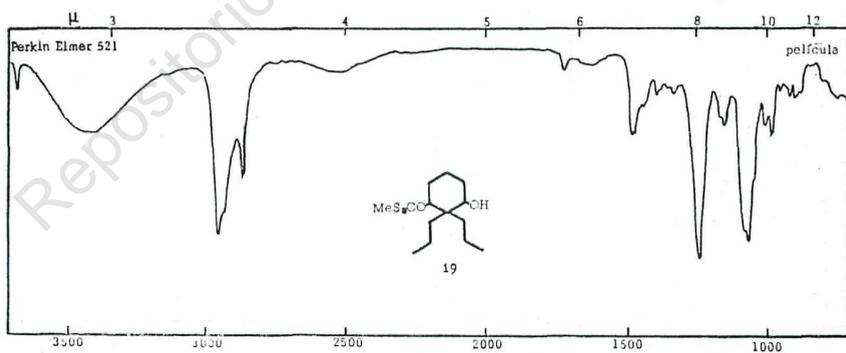


Figura 55

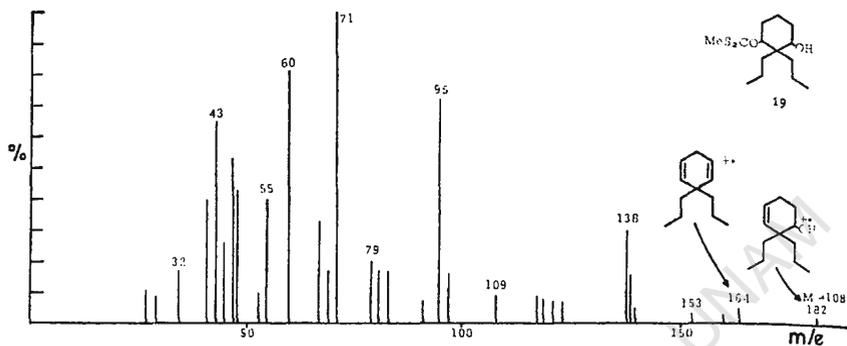


Figura 56

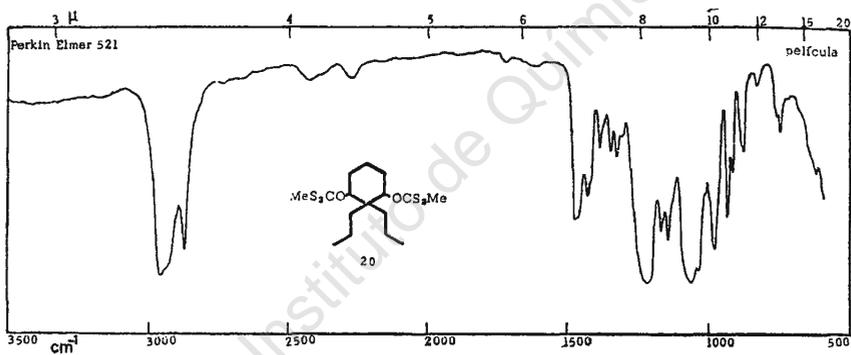


Figura 57

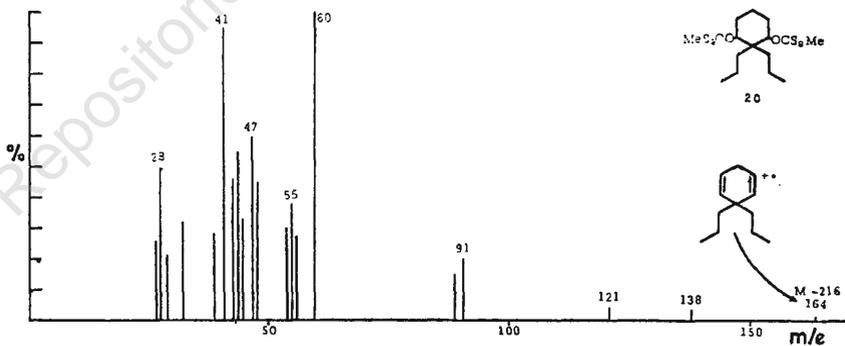


Figura 58

xantato **20** que se describe más adelante. De la fracción más polar se obtuvieron 235 mg del monoxantato **19**. Debido a su inestabilidad no se purificó más. IR, Fig. 55, rmn, Fig. 20; EM, Fig. 56, M-108, 182.

El dixantato **20**, obtenido de la cromatografía anterior, mostró IR, Fig. 57; rmn, Fig. 21; EM, Fig. 58, M-216, 164.

Monoxantato del 2,2-dipropilciclohex-3-eno-1-ol **21**. Se pirolizaron en un tubo de cuarzo a 300°, lleno de pedazos de Vycor, con atmósfera de nitrógeno, 500 mg del dixantato **20**, disueltos en tolueno y recibiendo los productos en una trampa de vidrio enfriada con CO₂ sólido y con una diferencia de potencial de 8 000 a 10 000 volts

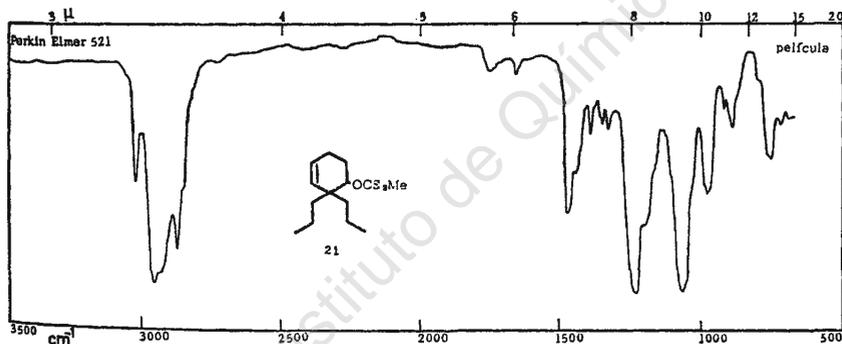


Figura 59

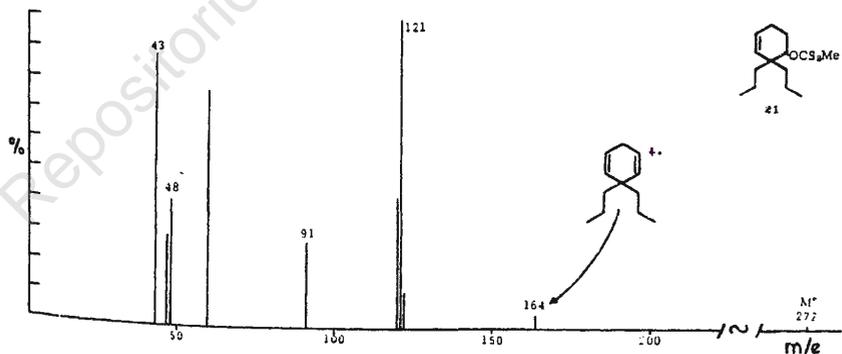


Figura 60

entre el interior de la trampa y la pared externa para condensar los humos. De la fracción colectada, después de evaporar el tolueno al vacío y de cromatografiar, se obtuvieron 95 mg. de un aceite que se identificó como el producto 21; IR, Fig. 59; rmn, Fig. 22; EM, Fig. 60 M^+ 272 (determinado a 10 eV y 215° en la cámara de ionización). Calculado para $C_{14}H_{24}OS_2$, PM 272.46.

2,2-Dipropilciclohexan-1-ol 22. Se hizo una reducción de Birch a 2 g del dimesilato 17.⁹ Después de proceder en la forma usual se cromatografió en placa preparativa. La fracción que se pudo separar, se destiló a 145° y 0.2 mm. Se identificó como el alcohol 22; IR,

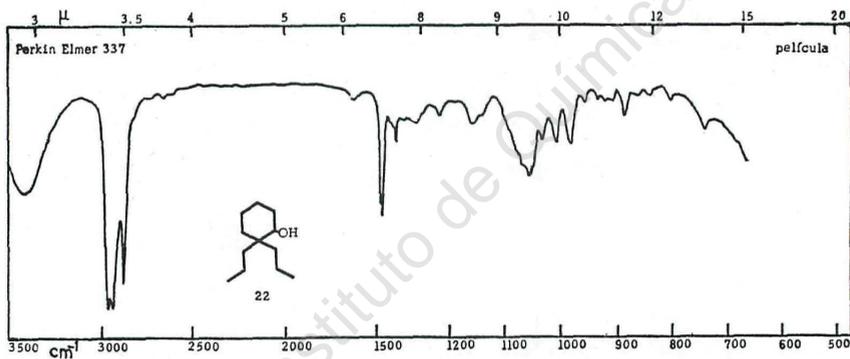


Figura 61

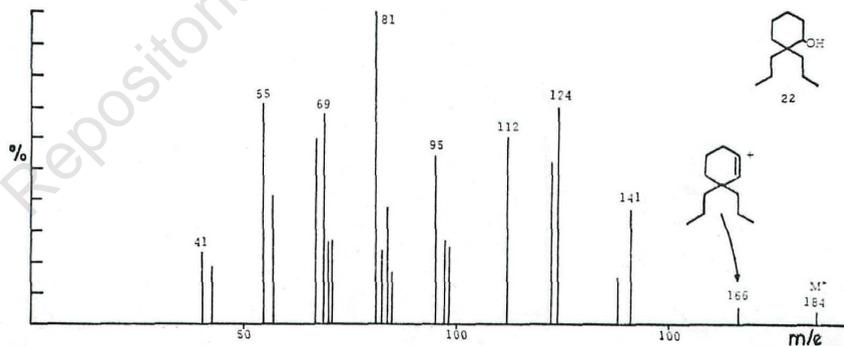


Figura 62

Fig. 61; rmn, Fig. 23; EM, Fig. 62, M⁺ 184. Calculado para C₁₂H₂₄O, PM 184.31.

RESUMEN

Como continuación de una serie de estudios sobre rmn de dimedona y de sus derivados,¹⁻³ se sintetizaron 21 compuestos nuevos. Las características espectrales más importantes de estas sustancias (que incluyen IR, rmn y EM), se reproducen totalmente y se discuten con detalle.

ABSTRACT

In furtherance of ongoing NMR studies,¹⁻³ of dimedon and its derivatives, 21 new compounds have been synthesized. The most important spectral features (including IR, NMR and MS) of these substances are reproduced in full and discussed in detail.

BIBLIOGRAFIA

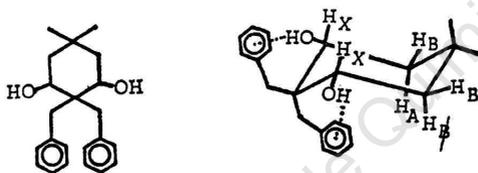
1. E. Cortés y F. Walls, *Este Boletín*, **17**, 165 (1965).
2. M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart, *Ibid.*, **21**, (1969).
3. H. Barrios, M. C. Rock, M. Salmón y F. Walls, *Ibid.*, **21**, (1969).
4. H. Finegold y H. Kwart, *J. Org. Chem.*, **27**, 2361 (1962).
5. L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1951).
6. R. Lukeš y J. Hofman, *Chem. listy*, **51**, 2309 (1957); cf. *Chem. Abstr.*, **52**, 6172 (1958).
7. Sadtler, *Espectro* Nos. 29,444 y 5,440.

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;⁶ 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]-ciclopentan-3-ona 14, cuya rnm (Fig. /4
- 132 1,1-Dimetil-3-[1',1'-dibencilmetilen]-ciclopentan-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,⁴ 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