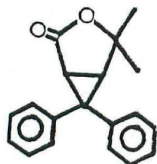


SINTESIS DE CICLOPROPANOS SUSTITUIDOS

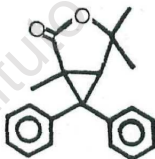
*F. Franco**, *N. Rosas* y *F. Walls*

Contribución No. 296 del Instituto de Química
Recibido, Mayo 21 de 1969.

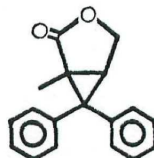
Se han sintetizado cinco ciclopropanos sustituidos, no descritos en la literatura, que se caracterizaron por medio de sus constantes espectroscópicas. Los compuestos estudiados fueron el 1-oxabicyclo (3,1,0) hexan-2-oxo-6,6-dimetil-4,4 difenilo 1, el 1-oxabicyclo (3,1,0)



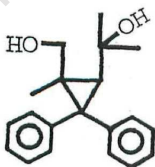
1



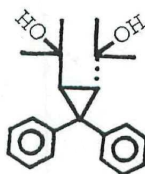
2



3



4



5

* Tomado en parte de una tesis que presentó Francisco Franco Amador a la Facultad de Química de la Universidad Veracruzana para obtener el título de Químico.

hexan-2-oxo-5,6,6-trimetil-4,4-difenilo 2, el 1-oxabicyclo (3,1,0) hexan-2-oxo-6-metil-4,4-difenilo 3, el 1-metil-1-hidroximetilen-2-hidroxi-isopropilen-3,3-difenilciclopropano 4 y el *trans*-1,2 di(hidroxi-iso-propileno)-3,3-difenilciclopropano 5.

PARTE EXPERIMENTAL*

1-Oxabicyclo (3,1,0) hexan-2-oxo-6,6-dimetil-4,4-difenilo 1.

Se preparó el 1-oxabicyclo (3,1,0) hexan-2,6-dioxo-4,4-difenilo 6 de acuerdo con Van Alphen;¹ p. f. 162°; IR, Fig. 1; rmn, Fig. 2.

Se goteó una solución del producto 6 [1.88 g en 30 ml de benceno (0.0044 mol)] sobre 3.3 ml de solución 1.0 molar de bromuro de metil magnesio en 250 mg de benceno, manteniendo la temperatura a 5° durante 2 horas. Se agregaron 100 ml de solución acuosa saturada de cloruro de amonio. La capa bencénica se evaporó y se cromatografió primero en columna de sílice y después en cromatoplaça preparativa. La zona adecuada se eluyó y el residuo se sublimó a 125° y 0.05 mm. Se obtuvieron 0.265 g de 1, p. f. 145°; IR, Fig. 3; rmn, Fig. 4; M⁺ 278. Analiza para C₁₉H₁₈O₂; PM, 278.33.

1-Oxabicyclo (3,1,0) hexan-2-oxo-5,6,6-trimetil-4,4-difenilo 2.

La materia prima para sintetizar este compuesto [1-oxabicyclo (3,1,0) hexan-5-metil-2,6-dioxo-4,4-difenilo 7], se preparó en forma aná-

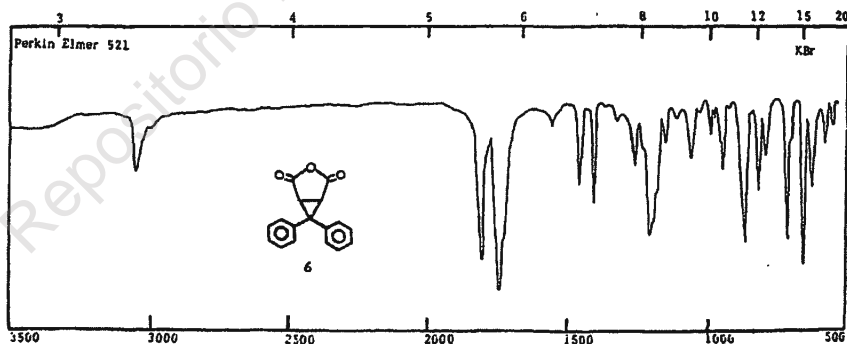


Figura 1

* Véase nota en la página 40.

loga que al preparar 6, empleando anhídrido citracónico en vez de anhídrido maléico. P. f. 123-125°; IR, Fig. 5; rmn, Fig. 6; M^+ 278.

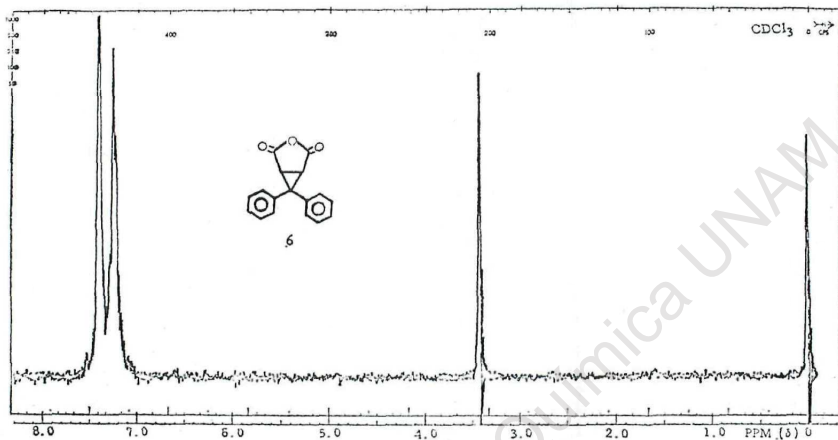


Figura 2

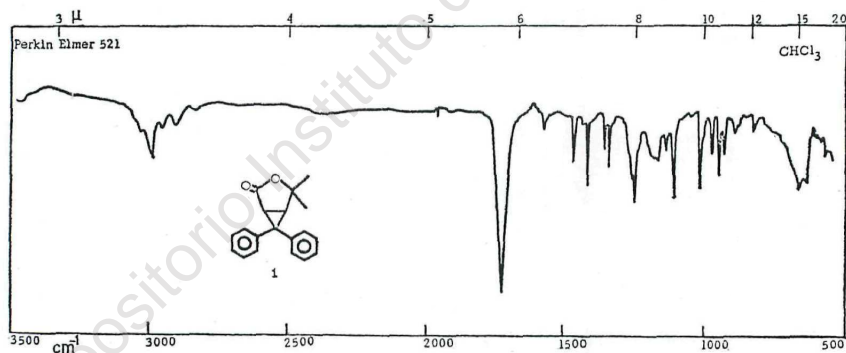


Figura 3

El Grignard de 7 (2.78 g, 0.01 mol) con bromuro de metil magnesio (7.3 ml 1 molar), se hizo en forma similar que al obtener 1. Se obtuvieron 0.4882 g de 2, (rendimiento 15%), p. f. 181°; IR, Fig. 7; rmn, Fig. 8; M^+ 292. Calculado para $C_{20}H_{20}O_2$; PM, 292.36.

1-Oxabiciclo (3,1,0) hexan-2-oxo-6-metil-4,4-difenilo 3.

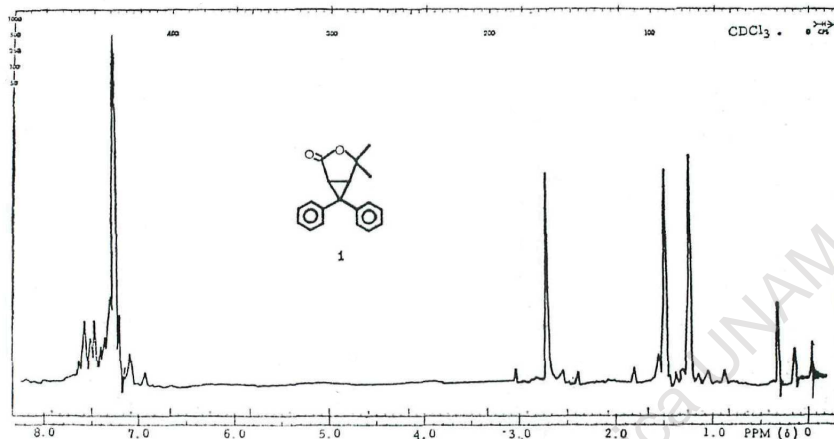


Figura 4

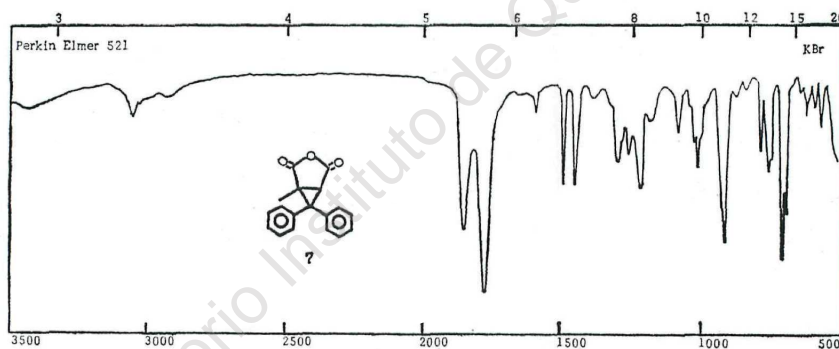


Figura 5

Se obtuvo por reducción con LiAlH_4 (1.9 g) en éter (190 ml) del producto 7 (1 g). Se procedió en la forma usual,² y se obtuvieron 0.163 g de 3 (rendimiento 17%), p. f. 196°; rmn, Fig. 9; M^+ 264. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, PM, 264.31.

1-Metil-1-hidroximetilen-2-hidroxi-iso-propilen-3,3-difenilciclopropano 4.

Para comprobar la fórmula 2 o sea que el Grignard se había adicionado en la posición 6 y no en la 4, a 0.26 g de 2 (0.0009 mol)

se les agregó 0.5 g de LiAlH_4 en 50 ml de éter. Se obtuvieron, después de purificar en cromatoplasas, .22 g de 4, p. f. 106°; IR, Fig. 10; rnm, Fig. 11 (nótense las dos señales simples a 4.17 ppm, correspondientes a los dos protones de un sistema ab del hidroximetileno, vecino al metilo); M^+ 296. Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$, PM, 296.39.

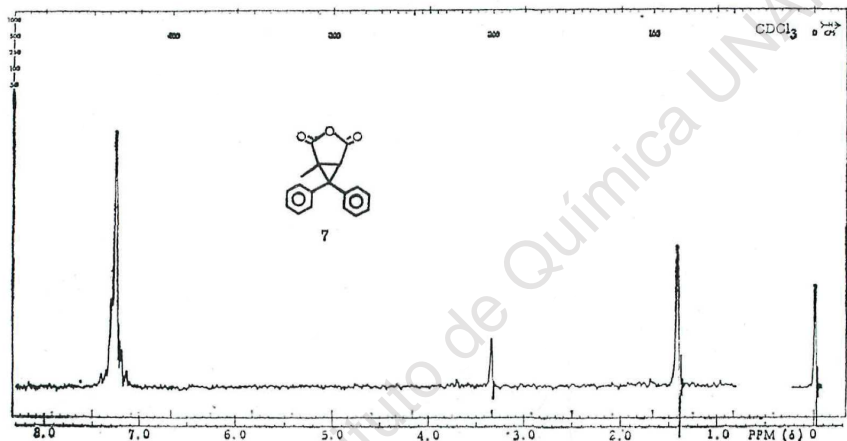


Figura 6

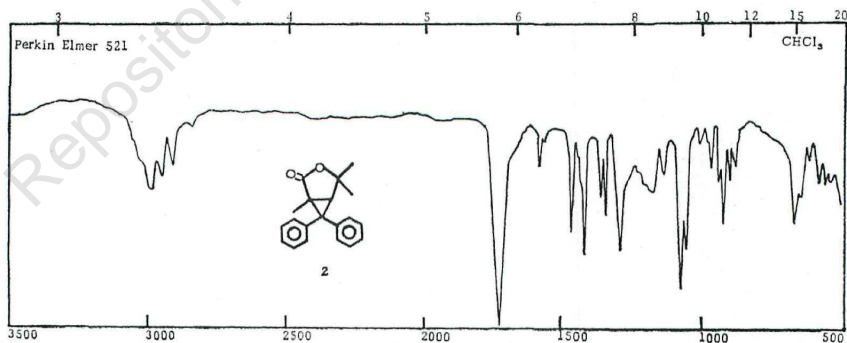


Figura 7

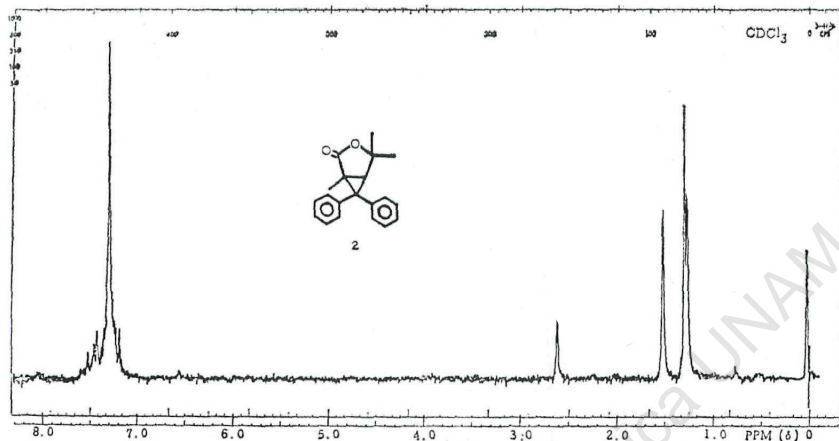


Figura 8

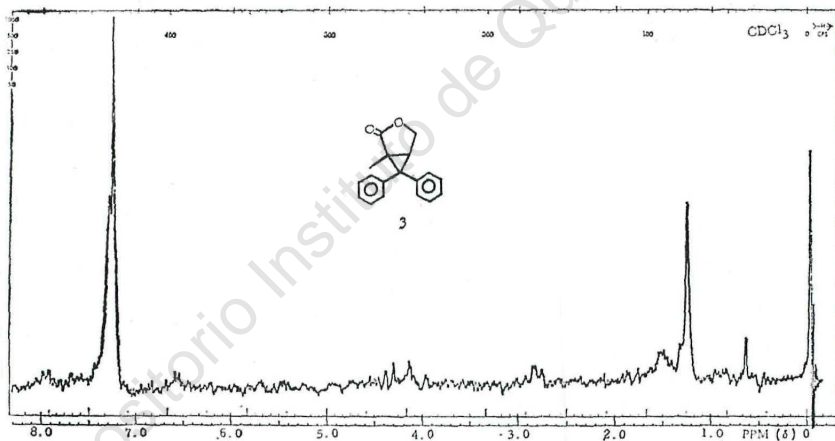


Figura 9

Trans-1,2-di(hidroxi-iso-propilen)-3,3-difenilciclopropano 5.

Se obtuvo por tratamiento con Grignard del éster dimetílico del ácido ciclopropan-3,3-difenil-*trans*-1,2-dioico³ [p. f. 176°; IR, Fig. 12; rnm, Fig. 13; M^+ 310. (Calculado para $C_{10}H_{15}O_4$, PM, 310.33)]. El producto 5 mostró p. f. 161°; IR, Fig. 14; rnm, Fig. 15; M^+ 310. Calculado para $C_{21}H_{26}O_2$, PM, 310.42.

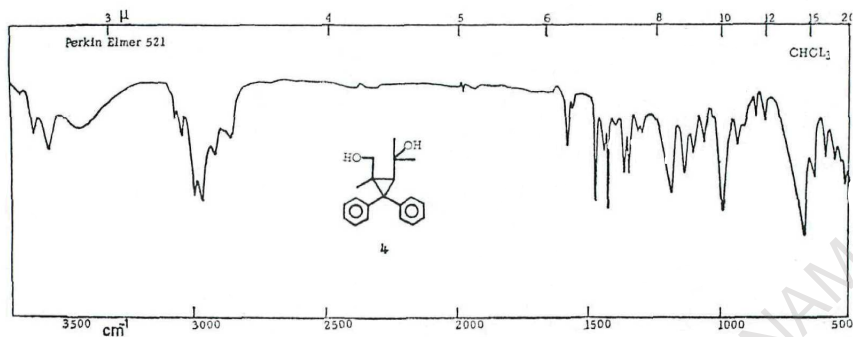


Figura 10

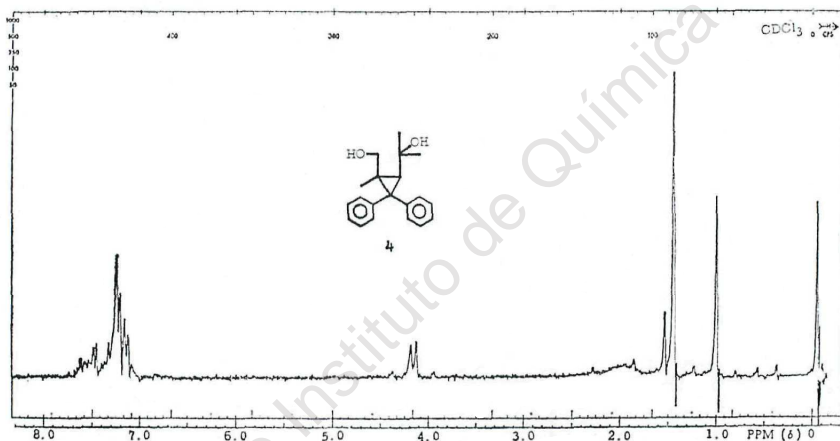


Figura 11

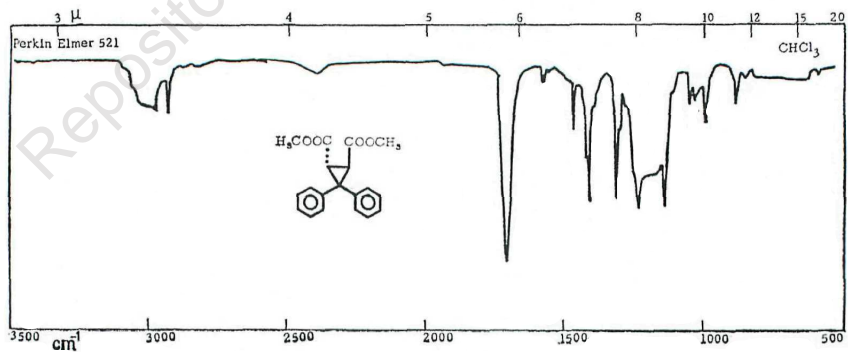


Figura 12

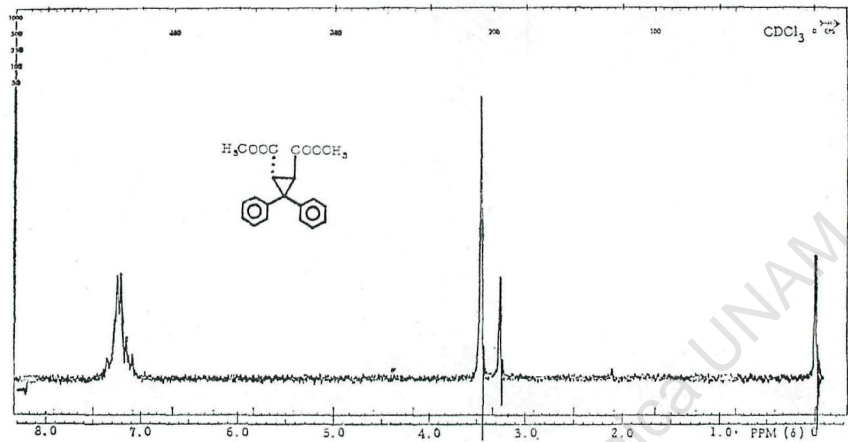


Figura 13

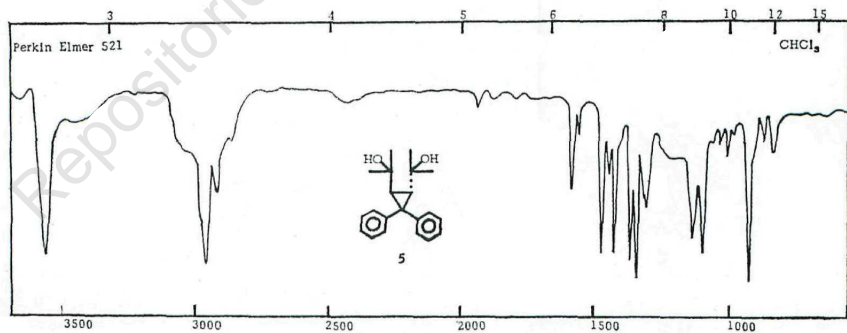


Figura 14

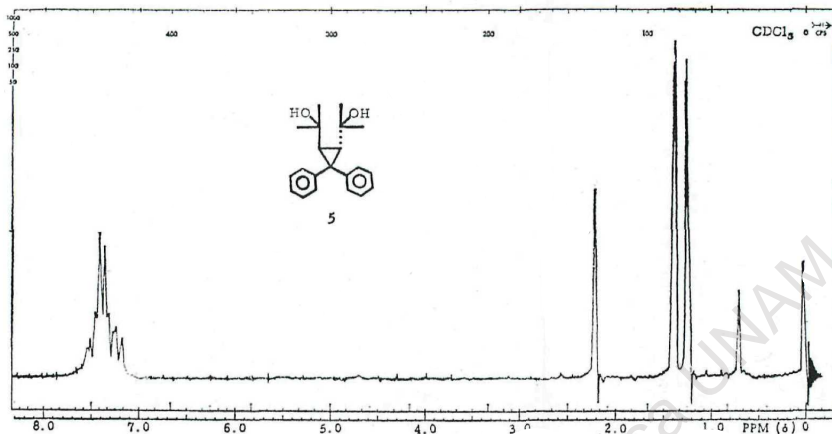


Figura 15

RESUMEN

Por reacción de Grignard se han preparado tres α - β -ciclopropanobutirolactones (1, 2 y 3) y dos dioles (4 y 5) que no estaban descritos en la literatura. Se caracterizaron mediante sus datos espectroscópicos y análisis elemental.

ABSTRACT

Three new substituted α , β -cyclopropanobutyrolactones (1, 2 and 3) and two diols (4, 5) obtainable therefrom through Grignard addition, have been prepared and characterized by spectroscopic data and elementary analysis.

BIBLIOGRAFIA

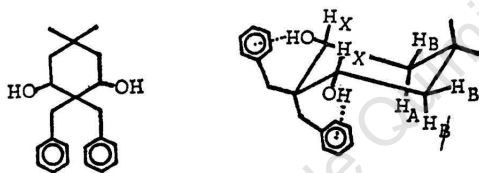
1. J. Van Alphen, *Rec. Trav. Chim.* **62**, 210 (1943).
2. R. L. Hinman, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1645 (1956).
3. W. M. Jones, *Ibid.*, **81**, 3776 (1959)

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

/A

- 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

225 butirolactones (1, 2 y 3) y dos dioles (4 y 5) que no estaban des- /a

227 ~~La primera fracción (55%) (p. e. 54° a 1 mm) se identificó~~
como una mezcla de dimetil nonatrienos, que ya ha sido descrita
en la literatura² y que no se separó en sus componentes.

La primera fracción (55%) (p. e. 54° a 1 mm) se identificó
La otra fracción (40%) (p. e. 68° a 1 mm), se identificó como

255 sa del látex de *Hevea brasiliensis*. La presencia de esta enzima junto /e

259 The obje~~t~~ive of this study was the attainment of an inexpensive, /c

262 Water~~y~~ (ca. 150 ml) was now added slowly while stirring was con- /^{3, 4}

3. At this point addition of ca. 10 ml D₂O and continued stirring until cessation of gas evolution will assure complete deuteration of the product.

4. The carbinol carbon of secondary alcohols is nearly quantitatively deuterated using this procedure. However, the molecule also becomes partially deuterated by exchange reaction occurring simultaneously at carbons α to the (former) carbonyl group. This method of preparing carbinol deuterated alcohols is therefore only applicable where deuteration of positions adjacent to the carbinol group is of no consequence, or are required also to be fully deuterated.