

TABLA IV. Reproducibilidad de las lecturas

	1a.	2a.	3a.	4a.	5a.	Promedio	Tab.	T Rel. %
Cu	0.0114	0.0123	0.0123	0.0123	0.0119	0.01204	0.000398	3.31
Fe	0.1500	0.1500	0.1494	0.1500	0.1494	0.14976	0.000329	0.22
Ni	0.1457	0.1445	0.1427	0.1439	0.1433	0.14402	0.001154	0.80
Pb	0.0264	0.0259	0.0264	0.0264	0.0259	0.02620	0.000274	1.05
V	0.0526	0.0531	0.0531	0.0531	0.0531	0.05300	0.000224	0.42

BIBLIOGRAFÍA

1. KALM, H. L., *J. Chem. Ed.* **43**, 1, 200 (1966).
2. Analytical Methods for A. A.; Perkin-Elmer, Norwalk Connecticut, U. S. A. Nov. 1966.
3. SLAVIN, W., A. A. Newsletter, Boletín técnico de Perkin-Elmer. **3** 10, pp. 131-140, 1964.
4. CAPACHO DELGADO, L., *ibid.* **5** 1, pp. 2-3, 1966.
5. BURROWS, J. A., J. C. HEERDT, y J. B. WILLIS, *Anal. Chem.* **37**, 579 (1965).
6. MEANSAND, E. A. y D. RATCLIFFE, A. A. Newsletter, Boletín técnico de Perkin-Elmer **4**, p. 174, 1965.
7. SLAVIN, W., *Ibid* **4**, 367, 1965.
8. National Bureau of Standards. Monograph Analytical Standards for Trace Elements in Petroleum Products. **54**, 1962.
9. DOB, CH. y J. W. MOORE, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2585 (1952).
10. WOODLE, R. A. y W. B. CHANDLER, JR., *Ibid* **44**, 2591, (1952).
11. DUNNING, H. N. y N. A. RABON, *Ibid* **48**, 951 (1956).
12. WILLARD, H. H., L. L. MERRITT y J. A. DEAN, *Instrumental Methods of Analysis*. D. Van Nostrand Co., Inc. 4ª ed. pp. 77-80, 1965.

Química orgánica

Análisis conformacional de algunos sesquiterpenos por resonancia magnética nuclear doble*

Trabajo recibido el 3 de febrero de 1969

P. Joseph-Nathan, Ma. P. González**

Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional, Ap. Post. 14-740, México 14, D. F., MEXICO.

y E. Díaz***

Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, México 20, D. F., MEXICO.

ABSTRACT

The conformation of the alicyclic ring, in some derivatives of the naphtho(2,3-b)furan and of the 2H-naphtho-(1,8-bc)furan systems, has been established by accurate measurements of the coupling constants between a proton located at an asymmetrical center and the protons of a neighboring methylene group, during frequency sweep double nuclear magnetic resonance experiments performed at 23.5 K-gauss. It has been found that in the compounds herein studied, the methyl group located in the same asymmetric center as the observed proton, lies in *quasi-axial* positions. This is justified considering the steric hindrance of several substituents located in *peri* position to the methyl group.

Durante los estudios tendientes a la determinación estructural de los constituyentes de las raíces de algunas plantas mexicanas de la familia Compositae, han sido examinados detalladamente tanto extractos de algunas *Pereziae*¹⁻⁴ como de algunas *Cacaliae*⁵⁻¹⁰. De las primeras han sido aisladas perezona^{1, 2, 4}, hidroxiperezona³ y α - y β -pipitzol^{1, 2} en tanto que de las segundas, ha sido posible aislar derivados del eremofilano⁸, del furonaftaleno^{7, 9, 10} y de la furotetralina^{5, 6, 10}.

La perezona^{1, 2, 4} puede ser convertida fácilmente en el hidrato de la hidroxiperezona^{11, 12} y tan-

to éste como la hidroxiperezona natural^{3, 11, 12} pueden ser transformadas por ciclación con ácidos en perezinona (Va). Esta última por modificaciones químicas posteriores¹¹, origina otros derivados (V-VIII) del 2H-nafto (1,8-bc)furano.

Tanto los derivados del nafto (2,3-b)furano aquí estudiados (I-IV), como los del 2H-nafto (1,8-bc)furano (V-VIII) se caracterizan por tener un grupo metilo colocado en un centro asimétrico localizado en un anillo alifático de seis miembros, y en posición *alfa* a un anillo aromático.

La estereoquímica de este centro asimétrico en el cacalol (Ia) fue establecida por el aislamiento de ácido (R)-metil-adípico, de reacciones de degradación^{5, 6}. Como los demás compuestos cuya anillación corresponde al nafto (2,3-b)furano fueron preparados (I, IV)^{5, 6} a partir del cacalol (Ia) o correlacionados (II, III) con éste^{5, 6, 9}, su estereoquímica también es conocida, y corresponde a la representada en las fórmulas. Algunas otras eviden-

* Un resumen de este trabajo fue presentado ante el X Congreso Latinoamericano de Química, San José, Costa Rica, febrero 2-9, 1969.

** Tomado en parte de una tesis que presentó Ma. P. G. al C.I.E.A. del I.P.N., para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias, en Química.

*** Contribución No. 285 del Instituto de Química, UNAM.

cias tanto químicas como espectroscópicas*, permitieron establecer las estructuras y estereoquímica de los derivados del nafto (2,3-b)furano como se indica en las fórmulas I a IV.

Por su parte la perezinona (Va) es obtenida por ciclación del hidrato de hidroxiperezona^{2, 11, 12} (o de la hidroxiperezona natural^{3, 12}) que a su vez es obtenida en una secuencia de dos pasos a partir de la perezona^{2, 11}. La configuración absoluta de esta última es conocida por el aislamiento del ácido (R)-2,6-dimetil-heptanóico en procesos de degradación¹³.

Consecuentemente, en todos los casos estudiados, el metilo secundario se encuentra en un átomo de carbón con configuración absoluta (R). Los otros tres sustituyentes insertados en el carbón asimétrico son: un hidrógeno, un grupo metileno

y un anillo aromático con diversos grados de oxidación. En adición, los compuestos VI y VIII poseen un segundo centro asimétrico cuya configuración absoluta ha sido establecida recientemente por mediciones de dispersión rotatoria¹⁴.

El cacalol (Ia) y sus derivados (Ib, Ic y IV), debido a que poseen un anillo alifático que tiene cuatro carbonos con hibridización sp^3 , ninguno de los cuales forma uniones con ciclos diferentes al anillo aromático central, representan los casos en los que hay más libertad conformacional. Cuatro conformaciones límite (A, B, C y D) y las intermedias entre estas, suman todas las posibilidades.

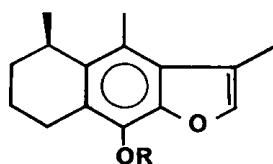
Las formas A y C presentan el anillo alifático como hemisillas, en tanto que en las restantes, está como hemibote. Además, en los conformeros A y B el grupo metilo se encuentra en posición β -ecuatorial, mientras en las otras dos, está en posición β -axial.

En la cacalona (IIa) y en su acetato (IIb), empleando modelos Dreiding todavía se pueden construir, aunque con cierta dificultad los cuatro conformeros, en tanto que en el metil-dehidrocacalol (III), solo son posibles una conformación con el metilo en posición β -axial y una con el metilo como sustituyente β -ecuatorial.

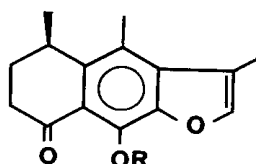
En el caso de los derivados del 2H-nafto (1,8-bc) furano (V y VII) la presencia de los carbonos sp^2 en el anillo alifático origina que solo sean factibles dos conformaciones, como en el caso del metil-dehidrocacalol (III). Por su parte, los compuestos restantes de esta serie (VI y VIII) asimismo sólo pueden existir en dos conformaciones (B y C), ya que la fusión del anillo alifático con el anillo furánico crea un nuevo centro asimétrico cuya configuración ha sido establecida recientemente¹⁴.

Ahora bien, el átomo de hidrógeno insertado en el centro asimétrico y los protones del grupo metileno vecino, presentan interacciones spin-spin en los espectros de resonancia magnética protónica (rmp), originando patrones de acoplamiento del tipo ABX. El protón X de estos sistemas, en todos los casos estudiados presenta multiplicidad adicional, debida a interacciones de spin con los hidrógenos del grupo metilo insertado en el mismo centro asimétrico que el protón X. Además, la parte AB del sistema ABX muestra interacciones con un protón vinílico en los compuestos III y VII o con un grupo metileno en los compuestos restantes, excepto en la oxoperezinona (Vb), en que se observan claramente las ocho líneas correspondientes a los protones A y B, por no haber otros hidrógenos vecinos con los que estos protones puedan interactuar y en la aciloina (VIII) en que solamente origina cuatro señales.

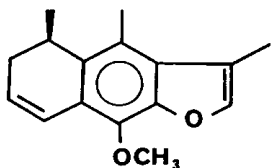
La magnitud de las constantes de acoplamiento entre los protones considerados¹⁵, es una función del ángulo que estos guardan entre sí. Consecuentemente, es factible establecer la orientación relativa de todas las valencias de dos átomos de carbono con hibridización sp^3 que forman parte del anillo alifático por medio de una medición adecuada de las constantes de acoplamiento entre los protones que forman el sistema ABX, y de ahí deducir la conformación del aliciclo.



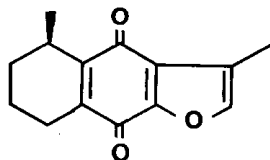
I a: R = H
b: R = Ac
c: R = Me



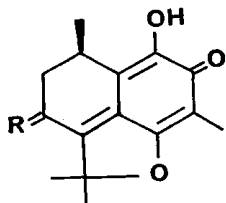
II a: R = H
b: R = Ac



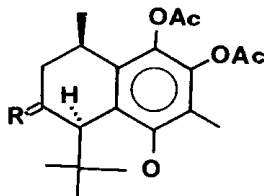
III



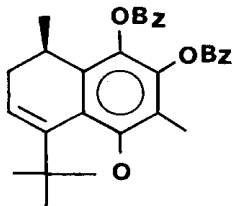
IV



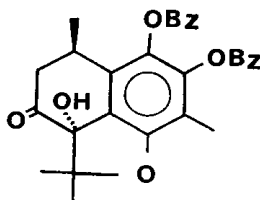
V a: R = H₂
b: R = O



VI a: R = H₂
b: R = O

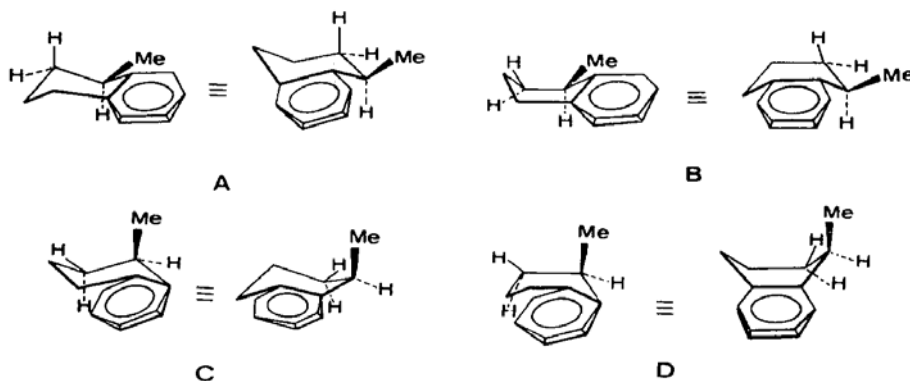


VII



VIII

* Comunicación personal del Dr. J. Romo (Instituto de Química, UNAM), a quien agradecemos esta información, previa a su publicación. H. Kakisawa, Y. Inouye y J. Romo, *Tetrahedron Letters*, (en prensa).



Ahora bien, salvo raras excepciones la parte AB de los sistemas ABX se encuentra sobrepuesta a señales debidas a otros protones de las moléculas, y consecuentemente solo puede ser localizada por experimentos de doble irradiación que no permiten determinar adecuadamente, como idealmente se desea, las constantes de acoplamiento.

Sin embargo, el protón X del sistema analizado, excepto en el caso del acetato de cacalona (IIb), se encuentra, aún en los espectros obtenidos a 60 MHz, lo suficientemente desplazado a campos menores, como para que no esté sobrepuesto con otras señales de resonancia debidas a protones unidos a átomos de carbono. Solamente en algunos casos, la señal de resonancia de protones directamente unidos a átomos de oxígeno, aparece a campos semejantes que el protón X, pero esta interferencia es fácilmente eliminada adicionando una pequeña cantidad de óxido de deuterio, con lo que el protón lábil unido al elemento electronegativo se intercambia por deuterio, el cual en los campos de 14.1 y 23.5 K-gauss aquí usados origina señales a 9.21 y 15.35 MHz respectivamente, en tanto que las observaciones son efectuadas a 60 y 100 MHz respectivamente.

Debido a lo anterior, al determinar los espectros de rmp a 100 MHz, es posible observar adecuadamente el protón X del sistema ABX como una señal compleja, ya que además de las cuatro líneas que debe presentar como resultado de las interacciones con los protones AB, muestra las debidas a los átomos de hidrógeno del grupo metilo insertado en el centro asimétrico.

La diferencia de campos a los que aparecen el protón X y el grupo metilo secundario, es lo suficientemente grande como para permitir que una segunda frecuencia de resonancia sea introducida en la muestra mientras se determina el espectro. Si esta segunda frecuencia se introduce en la posición de resonancia del grupo metilo, los protones de éste orientan sus spines a 90° respecto al campo magnético principal, con lo que la interacción de spin originalmente presente entre los protones del grupo metilo y el protón X desaparece, por lo que la multiplicidad remanente de este último, es la debida a las interacciones del sistema ABX, lo que permite medir las constantes de acoplamiento J_{AX} y J_{BX} necesarias para determinar los ángulos entre los protones A y X y B y X, y ahí deducir las conformaciones deseadas. Los valores de J así obtenidos y los ángulos entre protones calculados con estos datos, se encuentran sumarizados en la tabla I. Solamente en la oxoperezinona (Vb) no es necesario recurrir a las técnicas de doble resonancia a 100 MHz, ya que la parte AB (el metileno) del sistema ABX se encuentra adecuadamente desprotegida por efecto del carbonilo vecino aún a 60 MHz, lo que permite observar directamente ahí, la magnitud de las constantes de acoplamiento. En algunos otros casos, como por ejemplo en el espectro de rmp del dibenzoato de perezinona (VII) obtenido a 100 MHz es posible observar adecuadamente tanto el protón A como parte del protón B, e incluso pueden efectuarse otros experimentos de resonancia doble para verificar la mag-

TABLA I. Constantes de acoplamiento y ángulos entre protones en sistemas ABX determinados a 100 MHz

Compuesto	Fórmula	J_{ax}	J_{bx}	$H_a H_x$	$H_b H_x$	$\Sigma \angle$
Cacalol	Ia	3.0	4.0	$56^\circ 50'$	$50^\circ 45'$	$107^\circ 35'$
Acetato de cacalol	Ib	3.0	3.0	$56^\circ 50'$	$56^\circ 50'$	$113^\circ 40'$
Metilcacalol	Ic	3.5	2.5	$53^\circ 45'$	$60^\circ 00'$	$113^\circ 45'$
Cacalona	IIa	3.5	3.5	$53^\circ 45'$	$53^\circ 45'$	$107^\circ 30'$
Acatato de cacalona	IIb	no observable por sobreposición con otras señales				
Metilhidrocacalol	III	6.5	~ 1.0	$36^\circ 15'$	$71^\circ 35'$	$107^\circ 50'$
Norquinona	IV	3.5	3.5	$53^\circ 45'$	$53^\circ 45'$	$107^\circ 30'$
Perezinona	Va	4.0	4.0	$50^\circ 45'$	$50^\circ 45'$	$101^\circ 30'$
Oxoperezinona*	Vb	6.0	4.0	$39^\circ 10'$	$50^\circ 45'$	$89^\circ 55'$
Diacetato de dihidroperezinona	VIa	5.0	2.0	$45^\circ 00'$	$63^\circ 25'$	$108^\circ 25'$
Dibenzoato de perezinona	VII	7.0	2.5	$33^\circ 15'$	$60^\circ 00'$	$93^\circ 15'$
Dibenzoato de hidroxioxoperezinona	VIII	4.5	3.0	$47^\circ 50'$	$56^\circ 50'$	$104^\circ 40'$

* Determinado a 60 MHz.

nitud de las constantes de acoplamiento. Específicamente en el caso del compuesto VII, el protón vinílico interacciona con los protones del metileno considerado como la parte AB del sistema ABX y como tanto el protón A y parte del protón B pueden interpretarse adecuadamente, es factible además de la determinación de las constantes de acoplamiento por el método anteriormente descrito, irradiar la frecuencia de resonancia del protón vinílico y determinar las constantes de acoplamiento J_{AB} , J_{AX} y J_{BX} por observación directa en las señales de resonancia de los protones A y B.

Desde un punto de vista absolutamente estricto, el método ideal para la determinación de las constantes de acoplamiento es precisamente efectuar mediciones en la parte AB de los sistemas ABX, como se describe para el caso del dibenzoato de perezinona (VII), ya que frecuentemente en la parte X de estos sistemas la separación de líneas de una señal múltiple no concuerda exactamente con las constantes de acoplamiento. Sin embargo cuando no es posible efectuar las mediciones en la parte AB, pueden considerarse aquellas hechas sobre el protón X como una muy buena aproximación.

Para justificar plenamente la validez de las determinaciones en el protón X, se efectuó la siguiente comprobación: El ancho de una señal múltiple de resonancia, es una función de las constantes de acoplamiento que estén involucradas en dicha señal. Si se determina el ancho de la señal considerada a dos campos magnéticos distintos y si este ancho es igual en ambos casos, es indicio de que las constantes de acoplamiento involucradas en el protón considerado, no cambian. Esto quiere decir que ya en la determinación efectuada en el campo magnético menor, el protón X está lo suficientemente lejos de los protones A y B, como para que su acoplamiento con estos últimos no cambie por ser de primer orden, en cuyo caso además, la separación de líneas suele ya coincidir con la constante de acoplamiento. En el presente trabajo, se observó que la señal debida al protón X, en todos los casos mostró el mismo ancho de señal cuando se determinó a 14.1 que cuando se midió a 23.5 K-gauss.

En los espectros de rmp aquí determinados, existen casos interesantes de acoplamientos a larga distancia. Por ejemplo en el espectro de la acilofina VIII, existe un acoplamiento entre el metileno que forma la parte AB del sistema ABX y los metilos del isopropilo, ya que en un espectro determinado a 100 MHz las señales de estos dos últimos son más anchas y por lo tanto menos altas que las de otros grupos metilo presentes en la molécula. Sin embargo al introducir una segunda frecuencia de resonancia en el lugar en que aparecen los protones A y B, las señales de los metilos del isopropilo se vuelven más angostas y del mismo tamaño que las de los otros grupos metilo presentes en la molécula. Además en el caso de la acilofina VIII, también es factible observar directamente las constantes de acoplamiento en los protones AB, que esta vez solo aparecen como cuatro líneas, de las cuales dos están sobrepuestas por lo que solo se observan tres, ya que $J_{AB} = 0$.

Un caso de acoplamiento a larga distancia to-

avía menos frecuente, a la vez que más significativo desde el punto de vista conformacional, se presenta en el espectro de rmp del metil-dehidrocacalol (III), entre el protón X del sistema ABX y el protón vinílico vecino a la parte AB. La interacción se manifiesta como una constante de acoplamiento de 1.1 cps que se demuestra al irradiar el protón X, en cuyo caso las dieciseis señales que originalmente presenta el protón vinílico se reducen a únicamente ocho. Por su parte, al irradiar la frecuencia de resonancia del protón vinílico, la señal del protón X aparece como un quinteto ($J = 6.5$ cps) con señales ligeramente anchas, ya que la constante de acoplamiento entre los protones A y X es muy semejante a la constante entre el protón X y los del grupo metilo insertado en el centro asimétrico. Los acoplamientos a larga distancia, como el presente en el espectro de rmp del metil-dehidrocacalol (III), sólo se manifiestan cuando los protones considerados se encuentran casi en un mismo plano y en arreglo con las valencias a través de las cuales se transmite la interacción en forma de "M" o "W". Este hecho por sí solo permite concluir que el metil-dehidrocacalol (III) está en la conformación en que el grupo metilo es axial o *quasi*-axial.

Los ángulos observados entre los protones A y X y B y X sugieren que todas las moléculas estudiadas están en conformación tal, que son hemisillas, con el metilo en posición *quasi*-axial. Independientemente, se puede llegar a la misma conclusión sin calcular los ángulos entre protones, ya que por una parte si el metilo fuese ecuatorial, el protón X sería axial, y entonces en el sistema ABX debería de haber un acoplamiento axial-axial que se manifiesta como una constante de acoplamiento mayor de 10 cps. Debido a que esto no se observa, los conformeros con metilo ecuatorial pueden fácilmente ser descartados. En adición, si el metilo fuese axial y por tanto el protón X ecuatorial pero el anillo fuese un hemi-bote, entonces necesariamente uno de los protones de la parte AB del sistema ABX estaría a casi 90° con respecto al protón X, y la constante de acoplamiento entre estos dos protones, sería de casi 0 cps.

Como argumento adicional cabe mencionar el hecho de que en el diacetato de leuco-dihidroperezinona (VIa), el protón bencílico unido al mismo centro asimétrico que el anillo furánico, tiene necesariamente que ser axial. Efectivamente en el espectro de rmp de este compuesto, lo anterior se demuestra ya que dicho protón presenta una constante de acoplamiento del orden de 10 cps que corresponde a una interacción axial-axial entre el protón considerado y uno de los protones del metileno vecino.

Por todas las evidencias anteriormente expuestas, no queda más que postular que las moléculas están en una conformación muy semejante a la representada en las estereofórmulas C.

En principio, es perfectamente sabido que un ciclohexano es más estable en forma de silla que de bote, y que un sustituyente localizado en el anillo prefiere estar en posición ecuatorial. Sin embargo un análisis detallado de los diferentes conformeros posibles, empleando modelos Dreiding, revela que en los compuestos aquí estudiados es

TABLA II. Datos analíticos de resonancia magnética nuclear de derivados del 2H-nafto (1,8-bc)furano*

	Compuesto					
	Va	Vb	VIa	VIIb	VII	VIII
Metilos en C-2.	1.52	1.62 y	1.15 y	1.18 y	1.51	1.24 y
Protón en C-2a.	(6 H)	1.66	1.59	1.76	(6 H)	1.71
Metileno en C-3.	—	—	3.05	3.65	—	—
Protón en C-3.	2.44	—	—	—	—	—
Metileno en C-4.	—	—	—	—	5.26	—
Protón en C-5.	1.90	2.50 y	—	2.45	2.67 y	2.64
Metilo en C-8.	(2 H)	2.82	—	(2 H)	2.25	(2 H)
J _{2a-3}	—	—	—	—	—	—
J _{2a-3'}	—	—	—	—	—	—
J ₃₋₄	—	—	—	—	3.0	—
J _{3-4'}	—	—	—	—	5.0	—
J _{4-4'}	—	17.0	—	—	17.0	0.0
J _{5-Me}	7	7	7	7	7	7

* Desplazamientos químicos en partes por millón (ppm) como unidades δ respecto a la señal del tetrametilsilano (TMS; $\delta = 0$ ppm). Constantes de acoplamiento (J), en ciclos por segundo (cps). Las constantes de acoplamiento entre los protones 4 y 5 y entre los protones 4' y 5', se encuentran sumariadas en la tabla I como J_{ax} y J_{bx} respectivamente.

más importante la compresión estérica entre el metilo ecuatorial y los sustituyentes en posición *peri* a él, que la interacción 1, 3-diaxial existente cuando el metilo está como sustituyente axial. Lo anterior justifica que las moléculas aquí estudiadas tengan la conformación asignada en la presente comunicación.

Finalmente, cabe hacer notar que (tabla I) en algunos casos la suma de los ángulos entre protones A-X y B-X no se acerca a los 109° 28' que deben de guardar entre sí los protones A-B. Este hecho se justifica fácilmente debido a que los casos en que no coincide son aquellos en que grupos electronegativos están vecinos a la parte AB de los sistemas ABX, y es ampliamente conocido que grupos de tal naturaleza afectan la magnitud de constantes de acoplamiento.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los compuestos estudiados fueron aislados o preparados siguiendo las instrucciones previamente publicadas^{2, 3, 5, 6, 9-11}.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en espectrómetros analíticos Varian A-60 y HA-100, en soluciones de deuterocloroformo y empleando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. En los espectros obtenidos a 100 MHz, el instrumento fue anclado a la señal del TMS, operado en el modo de barrido de frecuencia y los experimentos de decoplamiento de spin, efectuados con la ayuda de un audio oscilador Hewlett-Packard Mod. 200-CD.

Los desplazamientos químicos de todos los protones que se pueden asignar, se indican en partes por millón (ppm) como unidades δ respecto a la

señal del TMS tomada como cero. Un estudio previo efectuado a 60 MHz, describe¹⁶ con detalle las señales de los derivados de nafto (2,3-b)furano, en tanto que los desplazamientos químicos, multiplicidades y constantes de acoplamiento de los derivados del 2H-nafto-(1,8-bc)furano, se encuentran sumariados en la tabla II.

BIBLIOGRAFÍA

1. WALLS, F., J. PADILLA, P. JOSEPH-NATHAN, F. GIRAL, y J. ROMO, *Tetrahedron Letters*, 1577 (1965).
2. WALLS, F., J. PADILLA, P. JOSEPH-NATHAN, F. GIRAL, M. ESCOBAR y J. ROMO, *Tetrahedron*, 22, 2387 (1966).
3. GARCÍA, T., E. DOMÍNGUEZ y J. ROMO, *Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx.*, 17, 16 (1965).
4. WALLS, F., M. SALMÓN, J. PADILLA, P. JOSEPH-NATHAN y J. ROMO, *Ibid.*, 17, 3 (1965).
5. ROMO, J. y P. JOSEPH-NATHAN, *Tetrahedron*, 20, 2331 (1964).
6. JOSEPH-NATHAN, P., J. J. MORALES y J. ROMO, *Ibid.*, 22, 301 (1966).
7. CORREA, J. y J. ROMO, *Ibid.*, 22, 685 (1966).
8. RODRÍGUEZ-HAHN, L., A. GUZMÁN y J. ROMO, *Ibid.*, 24, 477 (1968).
9. ROMO, J., L. RODRÍGUEZ-HAHN, A. MANJARREZ, E. RIVERA y J. BELLIDO, *Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx.*, 20, 19 (1968).
10. JOSEPH-NATHAN, P., MA. P. GONZÁLEZ, y MA. C. NEGRETE, (observaciones no publicadas).
11. JOSEPH-NATHAN, P., J. REYES y MA. P. GONZÁLEZ, *Tetrahedron*, 24, 4007 (1968).
12. ARCHER, D. A. y R. H. THOMPSON, *J. Chem. Soc. (C)*, 1710 (1967).
13. ARGONI, D. y O. JEGER, *Helv. Chim. Acta*, 37, 881 (1954).
14. JOSEPH-NATHAN, P. y MA. P. GONZÁLEZ, *Can. J. Chem.*, (en prensa).
15. BHACCA, N. S. y D. H. WILLIAMS, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Illustrations from the steroid field*, p. 49-54, 135-156, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
16. DÍAZ, E., P. JOSEPH-NATHAN y J. ROMO, *Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx.*, 17, 139 (1965).