

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx., XVII, págs. 139-150 (1965).

ANALISIS MEDIANTE RESONANCIA MAGNETICA
NUCLEAR-II*

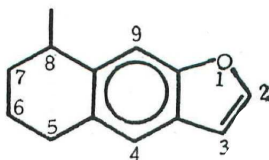
DETERMINACION DE ESTRUCTURAS DE FUROTETRA-
LINAS

E. Díaz, P. Joseph-Nathan y J. Romo.

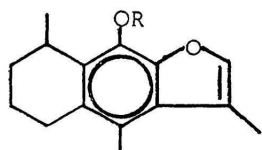
Contribución No. 203 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, octubre 10, 1965.

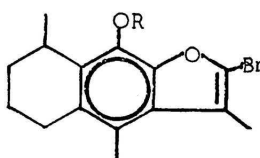
Recientemente, en un estudio de los constituyentes químicos de la raíz de matarique (*Cacalia decomposita* A. Gray) (1), se determinaron las estructuras de un nuevo tipo de sustancias que no habían sido aisladas con anterioridad de la naturaleza que pertenecen al grupo de las furotetralinas, y posteriormente se efectuaron estudios del comportamiento químico de estos compuestos (2).



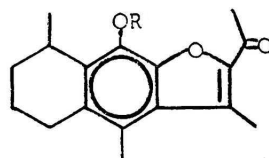
* Parte I. E. Díaz, P. Joseph-Nathan, A. Romo de Vivar y J. Romo. Este Boletín XVII, 122 (1965).



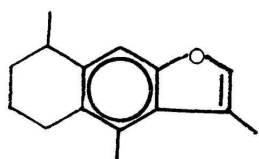
Ia, R=H (Fig. 1)
 b, R=Ac (Fig. 2)
 c, R=Me (Fig. 3)



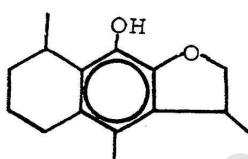
IIa, R=H (Fig. 4)
 b, R=Ac (Fig. 5)



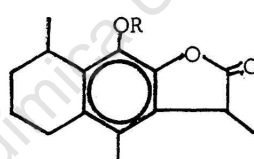
IIa, R=H (Fig. 6)
 b, R=Ac (Fig. 7)



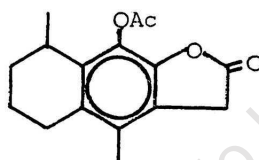
IV (Fig. 8)



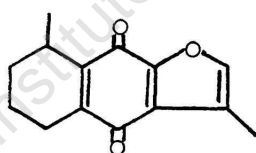
V (Fig. 9)



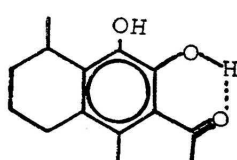
VIa, R=Ac (Fig. 10)
 b, R=H (Fig. 11)



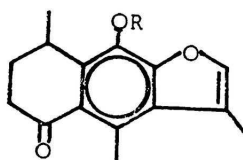
VII (Fig. 12)



VIII (Fig. 13)



IX (Fig. 14)



Xa, R=H (Fig. 15)
 b, R=Ac (Fig. 16)

En el presente trabajo se hace un análisis de las señales de resonancia magnética nuclear (rmn) ** de estos compuestos.

El espectro del cacalol Ia (Fig. 1) muestra la presencia de tres grupos metilo que se manifiestan como una señal doble en 1.1 (J, 7 cps) correspondiente al que está insertado en C-8, y dos señales simples en 2.27 y 2.40 correspondientes a los que están en C-3 y C-4,

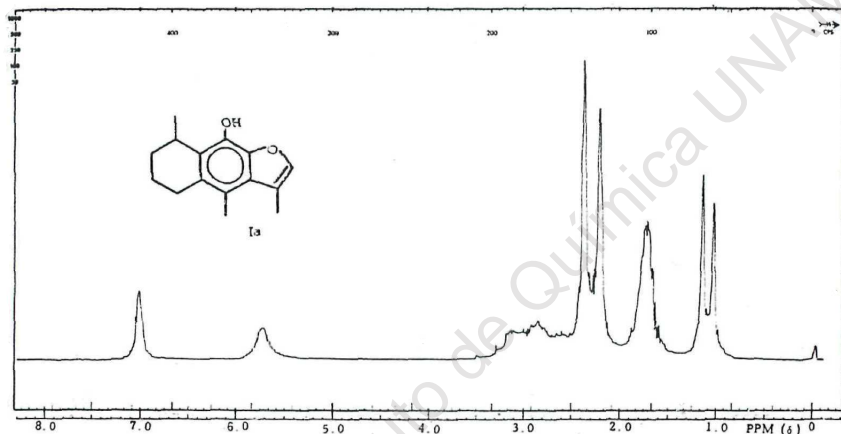


Fig. 1. Cacalol

respectivamente. El protón del grupo oxhidrilo en C-9 muestra una señal simple en 5.71, que desaparece en presencia de D_2O , y el protón vinílico en C-2, una señal en 7.02. Una señal múltiple en 1.75 corresponde a los 4 protones en C-6 y C-7. Las señales que se encuentran entre 2.5 y 3.4 corresponden a los tres protones alílicos en C-5 y C-8.

Los espectros del acetato (Ib) (Fig. 2) y del metoxicacalol (Ic) (Fig. 3) se caracterizan por la desaparición del protón del OH y la aparición de la señal del sustituyente respectivo.

El protón vinílico en C-2 puede ser sustituido por bromo (IIa) (Fig. 4) y (IIb) (Fig. 5). También puede ser sustituido por un grupo acetilo (IIIa) (Fig. 6) y (IIIb) (Fig. 7). Estos cuatro espec-

** Ver nota en la pág. 175.

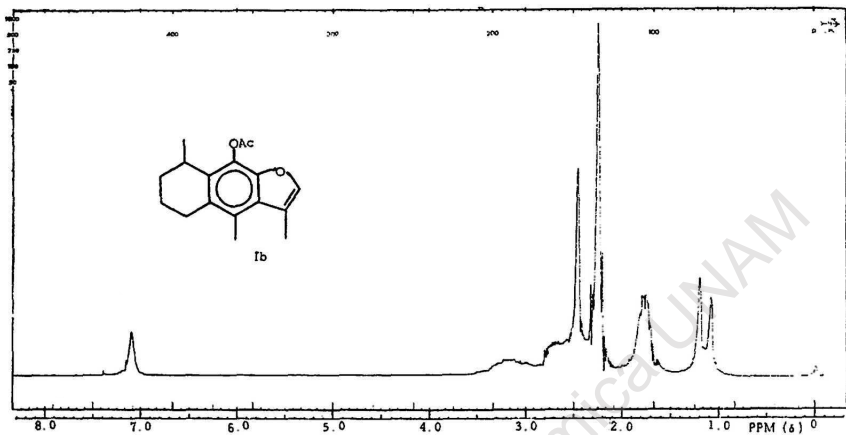


Fig. 2. Acetato de cacalol

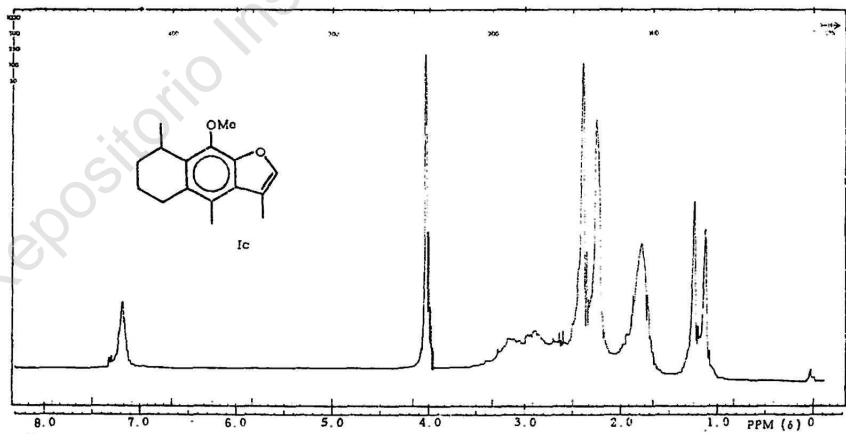


Fig. 3. Metoxicacalol

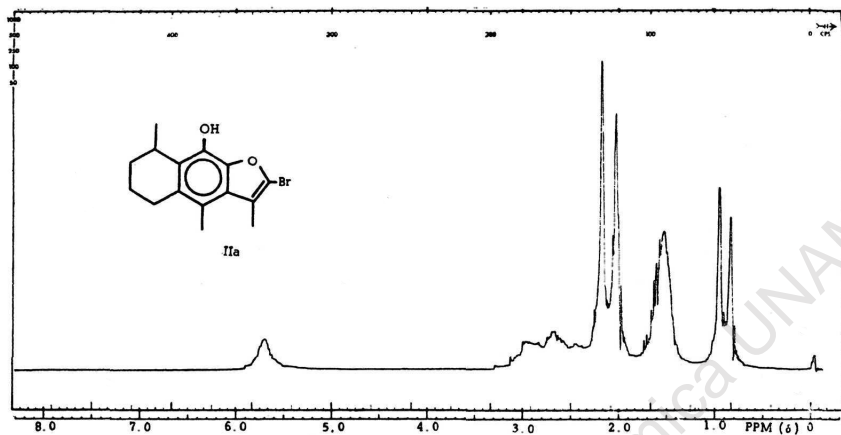


Fig. 4. 2 Bromo cacalol

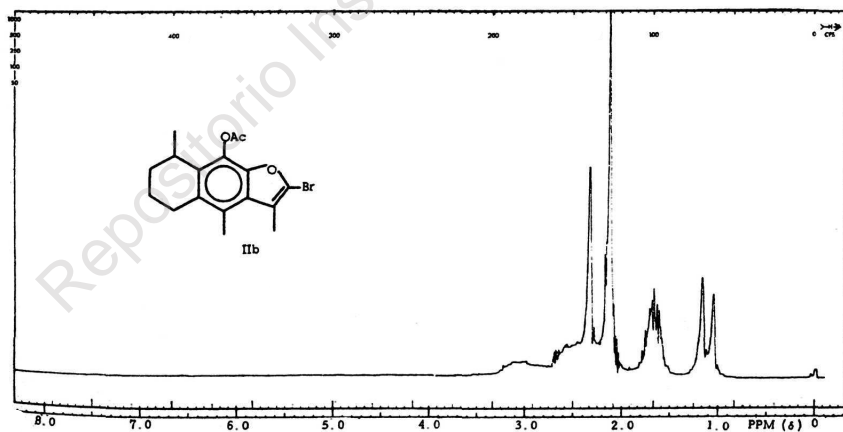


Fig. 5. Acetato de 2 bromo cacalol

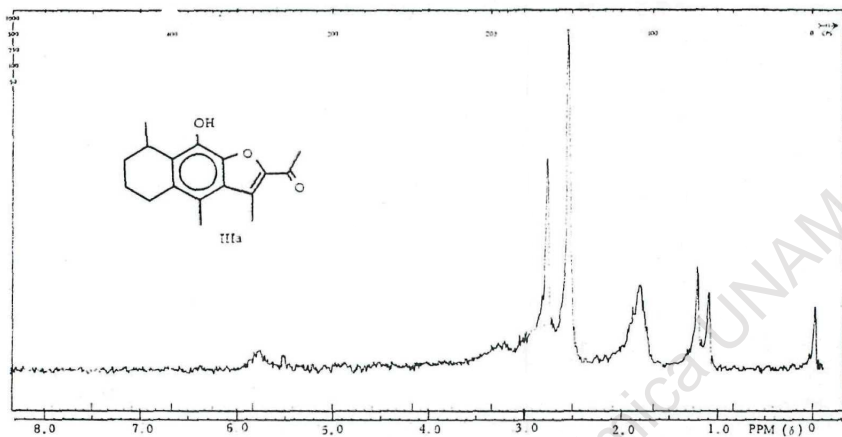


Fig. 6. 2 Acetil cacalol

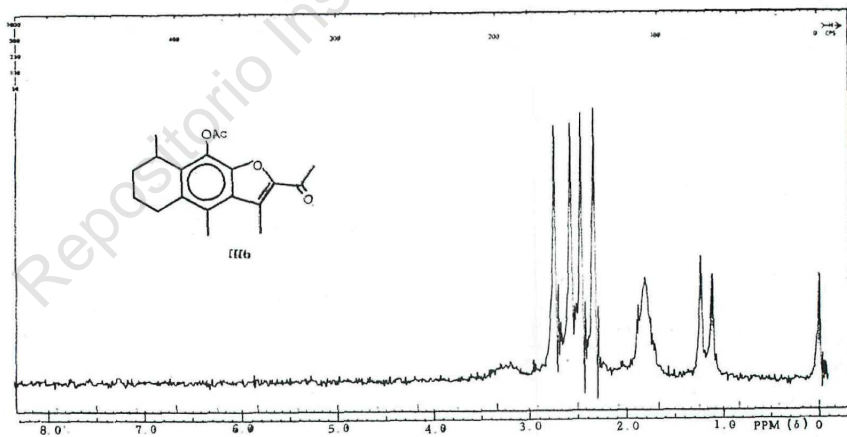


Fig. 7. Acetato de 2 acetil cacalol

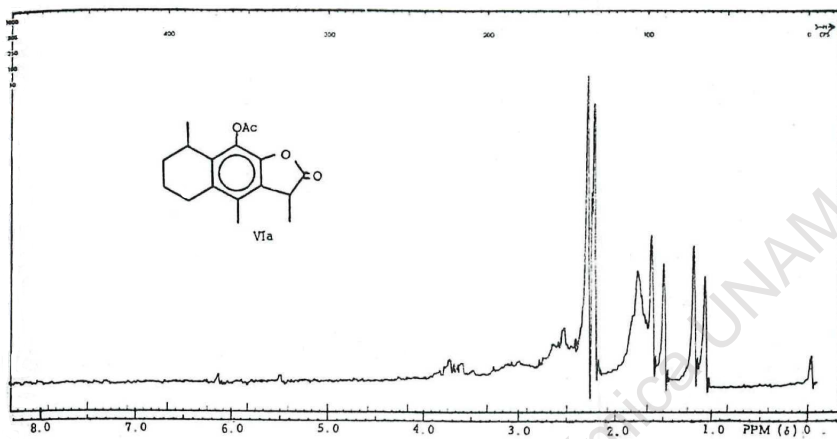


Fig. 10. Cacalolida

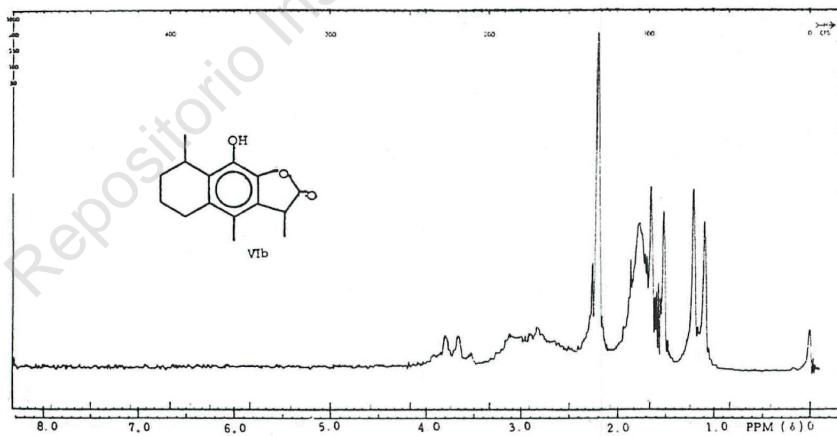


Fig. 11. Desacetyl cacalolida

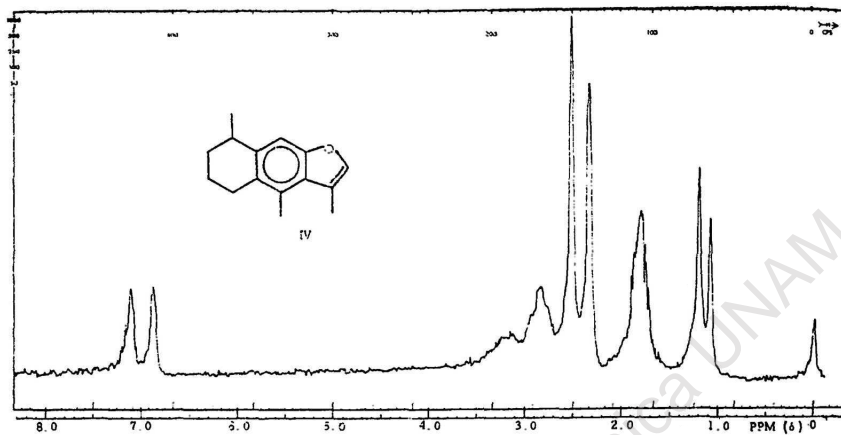


Fig. 8. Desoxicacalol

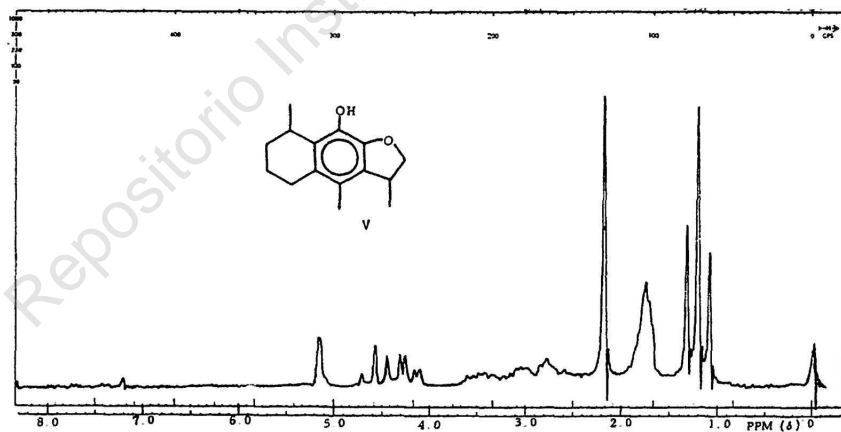


Fig. 9. Dihidro cacalol

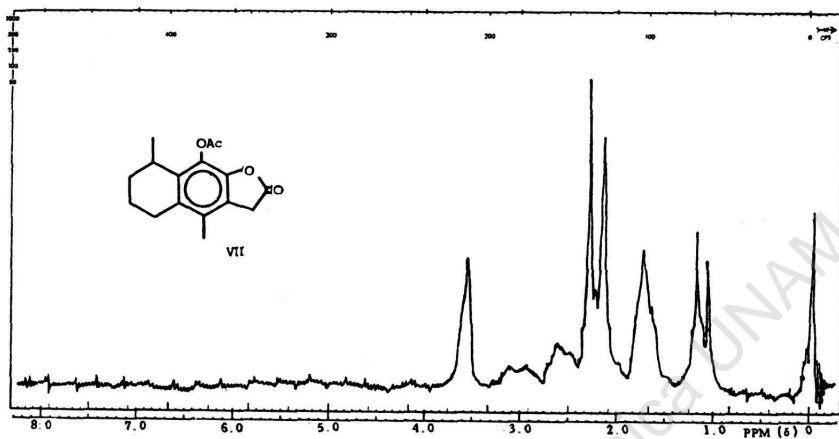


Fig. 12. Norcocalolida

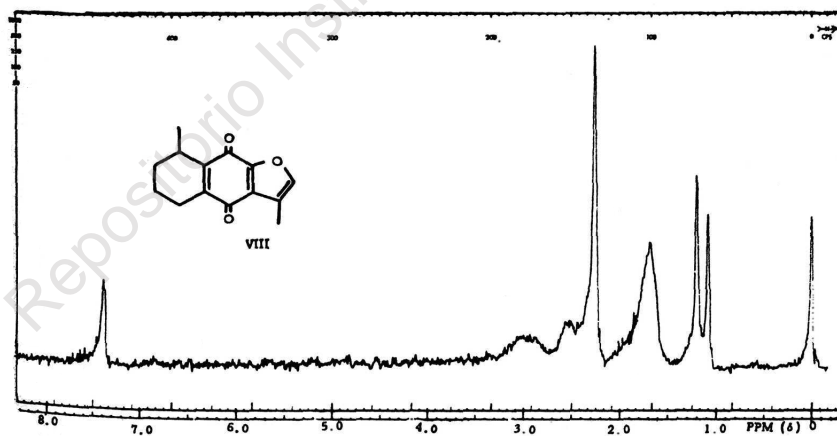


Fig. 13. Norquinona de cacalol

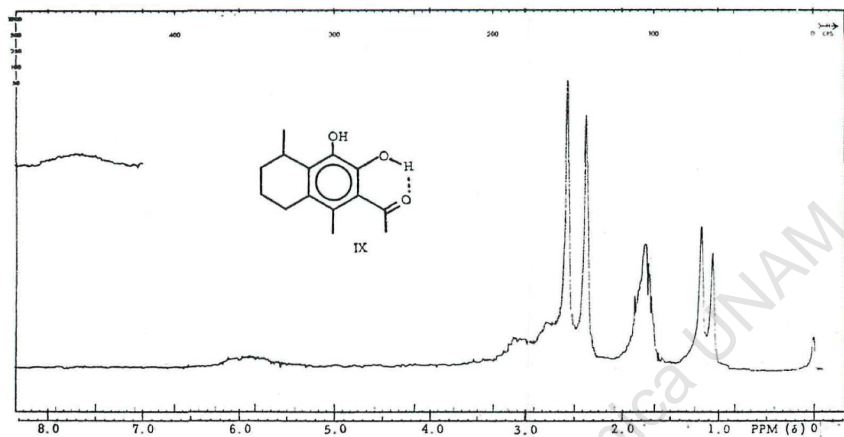


Fig 14. Producto de ozonización del cacalol.

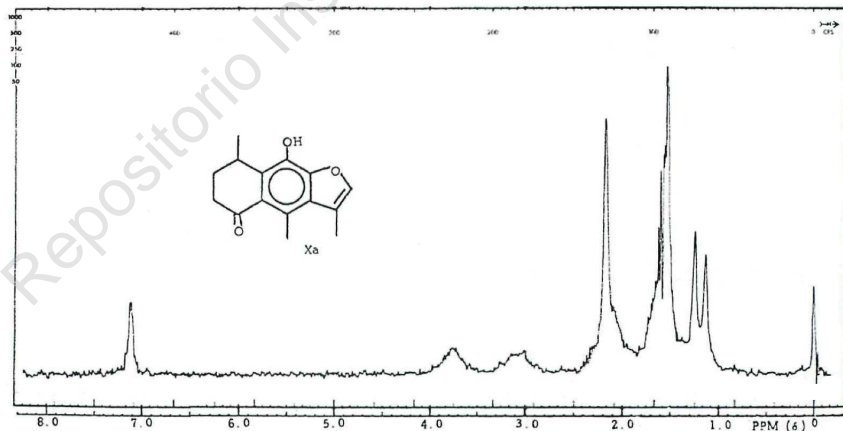


Fig. 15. Cacalona.

DATOS ANALITICOS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Valores en ppm (δ) respecto al TMS utilizado como referencia interna.
S, señal simple; D, doble; T, triple; C, cuádruple.

Fig.	C-2 (a)	Metilo en C-3 (b)	Metilo en C-4 (c)	C-6 y C-7 (d)	Metilo en C-8 (e)	C-9 (f)
1	7.02	2.21S	2.38	1.71	1.09	5.72 (1)
2	7.09	2.22S	2.46	1.76	1.13	2.22 (3)
3	7.19	2.25S	2.39	1.78	1.19	4.02 (3)
4		2.02S	2.19	1.52	0.91	5.70 (1)
5		2.12S	2.33	1.68	1.10	2.12 (3)
6	2.54	2.54	2.79	1.81	1.14	5.78 (1)
7	2.32, 2.47, 2.57 ó 2.74	2.32, 2.47, 2.57 ó 2.74	2.32, 2.47, 2.57 ó 2.74	1.81	1.17	2.32, 2.47, 2.57 ó 2.74 (3)
8	7.12	2.31	2.50	1.79	1.12	6.88 (1)
9	4.58 T y 4.19 C	1.28D	2.19	1.74	1.12	5.14 (1)
10		1.62D	2.30 ó 2.37	1.75	1.17	2.37 ó 2.30 (3)
11		1.69D	2.20	1.77	1.15	6.00 (1)
12		3.52	2.16 ó 2.26	1.78	1.10	2.26 ó 2.16 (3)
13	7.39	2.25S		1.69	1.13	
14		2.39S	2.59	1.78	1.15	5.80 (1) y 11.83 (1) *
15	7.17	2.28S	1.52		1.15	3.75 (1)
16	7.31	2.03 ó 2.07	1.68		1.29	2.03 ó 2.07 (3)

(a) Señal simple de un protón, excepto en las figuras 6 y 7 en que es señal simple de grupo acetilo y en la figura 9 en que son dos protones con la multiplicidad indicada.

(b) Metilo en C-3 cuya multiplicidad se indica, excepto en la figura 12 en que es la señal simple debida a un metileno.

(c) Señal simple.

(d) Señal múltiple con intensidad de cuatro protones.

(e) Señal doble.

(f) Señal simple cuya intensidad se indica entre paréntesis.

* Protón asociado.

tros se caracterizan por la desaparición de la señal a campo bajo y por la aparición, en IIb y IIIb de la señal del acetato, y en IIIa y IIIb de la señal del grupo acetilo.

El espectro del desoxicacalol (IV) (Fig. 8) muestra un protón aromático y no muestra la señal del oxhidrilo.

En el dihidrocacalol (V) (Fig. 9) desaparecen las señales simples a 2.28 (metilo vinílico) y 7.02 (protón vinílico). En cambio aparece una señal doble en 1.27, sobrepuesta a la señal doble del metilo en C-8, lo cual le da la apariencia de una señal triple; una señal triple en 4.58 y una cuádruple en 4.19, corresponden al metileno en C-2 y forman un sistema ABX en el que X es el protón en C-3 ($J_{AB\text{ gem}}$, 8.5; J_{AX} , 0.5 y J_{BX} , 3.5 cps).

Al oxidar al acetato de cacalol con un perácido, el anillo furánico se transforma en una γ -lactona (VIa)* (Fig. 10). Tanto este compuesto como su fenol libre (VIb) (Fig. 11) no muestran ni el protón furánico en 7.09 ni el metilo vinílico en 1.28. En cambio aparece una señal doble a 1.55 correspondiente al metilo secundario en C-3 y que está parcialmente sobrepuesta a las señales de los metilenos en C-6 y C-7.

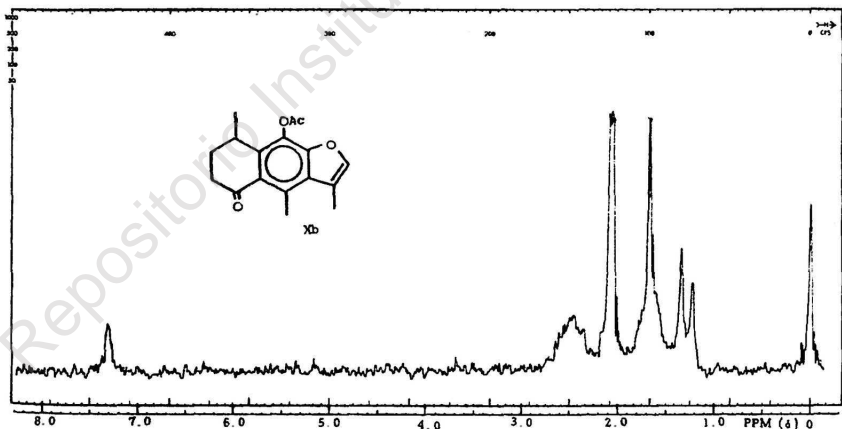


Fig. 16. Acetato de cacalona

* Esta reacción está descrita así como la identificación de los compuestos obtenidos en el otro trabajo anterior (2).

La norcocalolida (VII) (Fig. 12) no muestra la señal doble en 1.55, sino una señal simple a 3.55 correspondiente al metileno en C-3.

El espectro de la quinona VIII (Fig. 13) no muestra las señales del metilo aromático en 2.40 ni la del fenol en 5.72.

La pirocatequina IX (Fig. 14) muestra las señales anchas de dos grupos oxhidrilo en 5.8 y en 11.83, este último por estar asociado al carbonilo de la metilcetona.

En la cacalona (Xa) (Fig. 15) y en su acetato (Xb) (Fig. 16), la señal del metilo aromático se desplaza hasta 1.52, debido a la protección del carbonilo en C-5 y se sobrepone a la señal del metileno en C-7.

ABSTRACT

The proton nmr spectra of a series of furotetralins comprising cacalol and structurally related derivatives have been determined and analyzed. The methyl, hydroxyl and vinylic protons in these compounds have thereby been characterized and the nmr spectral features tabulated in full detail.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Romo y P. Joseph-Nathan. *Tetrahedron* **20**, 2331 (1964).
2. P. Joseph-Nathan, J. J. Morales y J. Romo. *Ibid.*, (en prensa).