

MOMENTOS DIPOLARES DE AMBROSINA Y PARTENINA.

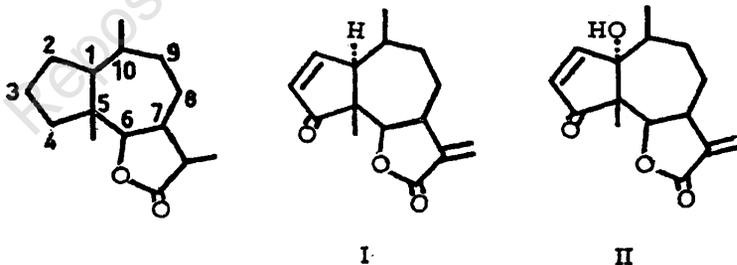
O. Chao, J. Romo, A. Romo de Vivar y R. Cetina.

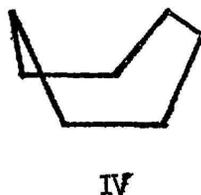
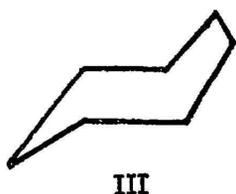
Contribución N° 256 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, septiembre 21 de 1967.

Las estructuras y estereoquímica de la ambrosina (I) y de la partenina (II) fueron determinadas por Herz *et al.* (1) en las que la fusión de los anillos de 5 y 7 átomos de carbono en 1 y 5 es *trans* y la de las lactonas tienen una unión *cis* en 6 y 7. Estas dos lactonas pertenecen al grupo de los pseudoguayanólidos (2). Sin embargo, el anillo de 7 átomos de carbono puede adoptar una conformación de silla (III) u otra de bote (IV).

El objeto del presente trabajo fue determinar, utilizando momentos dipolares, cuál de las dos conformaciones es la más probable en la ambrosina y en la partenina.





Utilizando modelos Büchi y con la representación de Newman (3), se ve que en las formas de bote, a diferencia del ciclohexano, en el cicloheptano no existe interacción entre los hidrógenos en 1 y 4, ya que el hidrógeno en 1 queda entre los hidrógenos de los carbonos 4 y 5.

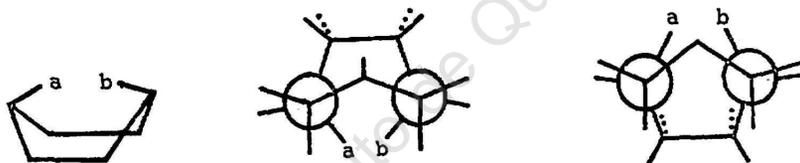


Fig. 1

En cambio hay una interacción transanular entre los hidrógenos *a* y *b* (Fig. 1) que es casi idéntica a la misma interacción entre esos hidrógenos cuando la molécula está en forma de silla.

Si se deforma el bote para alejar *a* y *b* entre sí, se ve que, en cambio, el hidrógeno en 1 se acerca al del 4 ó al del 5, dependiendo

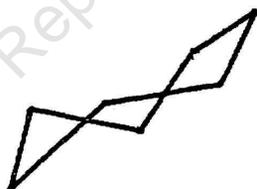


Fig. 2

del sentido de la deformación (Fig. 2). En cambio, al deformar la silla y alejar a de b no se producen nuevas interacciones, lo cual está de acuerdo con los cálculos de Allinger (4), Pauncz y Ginsburg (5) o Hendrickson (6), quienes han calculado que en el cicloheptano hay una pequeña preponderancia de la conformación de silla deformada sobre la de bote deformado.

Al construir con modelos Büchi la molécula de ambrosina siguiendo los resultados de Herz y sus colaboradores (1) (Fig. 3), se ve que en la forma de silla deformada (figura izquierda) existe una interacción transanular entre el metilo de C-5, el hidrógeno de C-8 y el metilo de C-10. En cambio, en la forma de bote deformado (Fig. 3, derecha) el metilo en 10 no tiene ninguna interacción, pero en cambio la interacción transanular entre el metilo en 5 y el hidrógeno en 9 se intensifica y es muy marcada. Por lo tanto, no hay una gran diferencia en las energías de interacción entre los átomos no unidos de ambas conformaciones, pero debido a la rigidez que le confieren al cicloheptano los otros dos anillos, la conformación que adopte la molécula deberá conservarla.

Los mismos argumentos son válidos para la partenina II, ya que el oxhidrilo en C-1 casi no produce ninguna interacción adicional.

Para determinar teóricamente el momento dipolar en los modelos Büchi se sumaron vectorialmente cada una de las contribuciones de los grupos polares tributarios. Arbitrariamente se consideró que el cicloheptano, el metil cicloheptano y el metilo tienen momento dipolar cero, ya que el ciclohexano, ciclopentano, ciclobutano, ciclopropano y los isómeros *cis* y *trans* del decahidronaftaleno, así como el metil ciclohexano y el metil ciclopentano en los que el grupo metilo tiene distintas direcciones respecto al plano general de la molécula, tienen momento dipolar cero (7). Se utilizaron los valores de McClellan (8) para los siguientes agrupamientos:

γ -lactona	4.14 Debye
Ciclopentenona	3.44
Ciclopentanona	3.03
Oxhidrilo alcohólico	1.69
Eter dimetílico	1.29

Para medir los ángulos entre los contribuyentes al momento dipolar de la molécula y sacar las resultantes, se tendieron hilos delgados siguiendo las direcciones de los dipolos. Si estos hilos no se cortaban, se agregaba uno nuevo paralelo y, con el valor del ángulo así obtenido y el valor numérico de los dos vectores, se calculó la dirección y valor de la resultante. Entre ésta y un nuevo contribuyente se sacaba en igual forma la resultante hasta obtener el momento dipolar de la molécula. Así se midieron las dos conformaciones de las dos moléculas estudiadas, obteniéndose los valores que aparecen en la Tabla I.

T A B L A I
Momentos dipolares (μ) experimentales y calculados

Compuesto	μ valor calculado		μ , valor experimental
	Silla Deformada	Bote Deformado	
Ambrosina	7.32	7.20	7.36
Partenina	8.29	8.39	8.31

Para obtener los valores experimentales, se midieron los momentos dipolares con un dipolímetro W. T. W. modelo DM 01 y los índices de refracción de concentraciones variadas en un refractómetro de Abbe, Bausch and Lomb. El valor experimental del momento dipolar se obtuvo aplicando la ecuación

$$\mu = 14.43 \times 10^{-38} \frac{({}^a\epsilon_1 + {}^a\eta_1) M}{d(\epsilon_1 + 2)^2}$$

en la que μ es el momento dipolar, ${}^a\epsilon_1$ es el coeficiente angular de la recta resultante que se obtiene al trazar las diferencias entre las constantes dieléctricas de la solución y la del disolvente contra la fracción de peso del soluto en las soluciones, ${}^a\eta_1$ es el coeficiente angular de la recta obtenida al trazar la diferencia de los cuadrados de los índices de refracción de cada una de las soluciones y la del disolvente contra la fracción de peso del soluto en las soluciones,

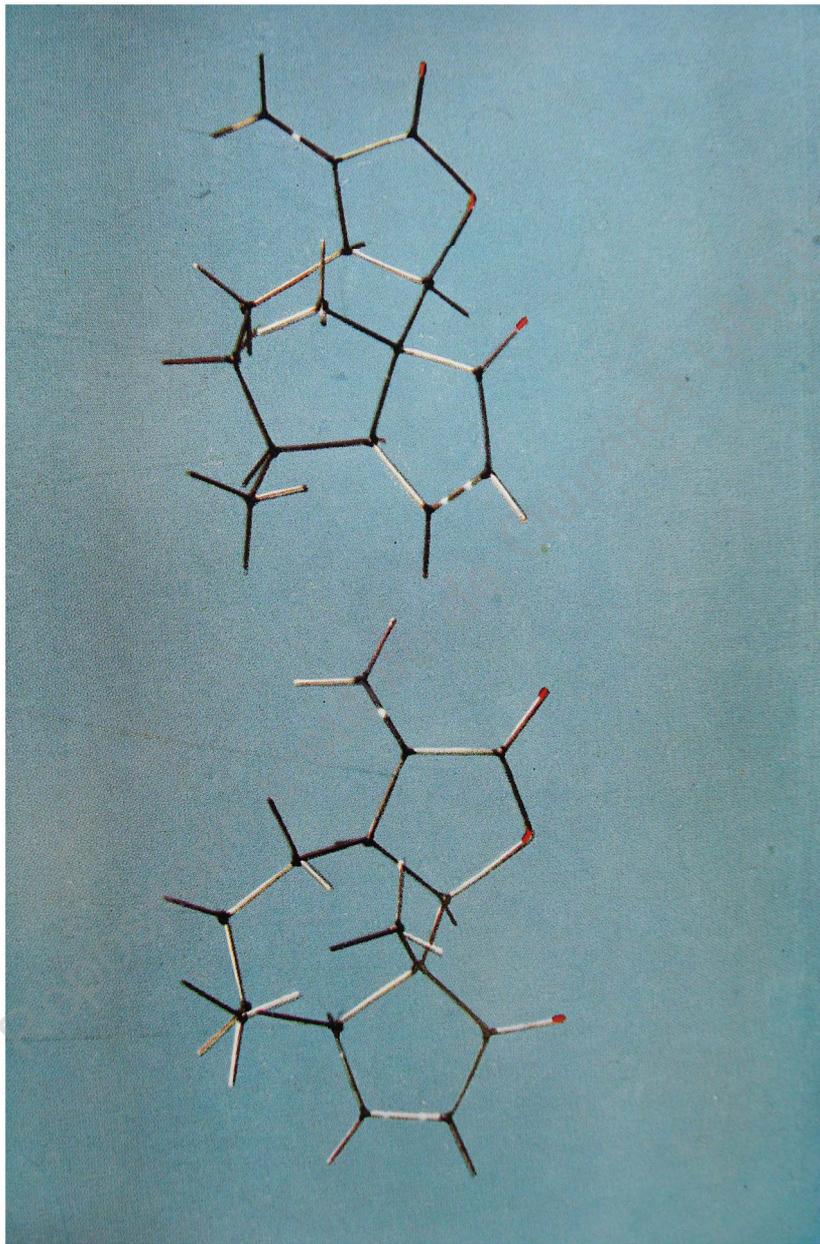


Fig. 3.—Modelos Büchi de la ambrosina mostrando el anillo de 7 átomos de carbono en la forma de silla deformada (izquierda) y de bote deformado (derecha).

ϵ_1 , es la constante dieléctrica del disolvente, d , la densidad del disolvente y M , el peso molecular. n_{12} , n_{11} así como la curva de calibración del dipolímetro, se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados. En todos los casos el coeficiente de correlación fue superior a 0.97

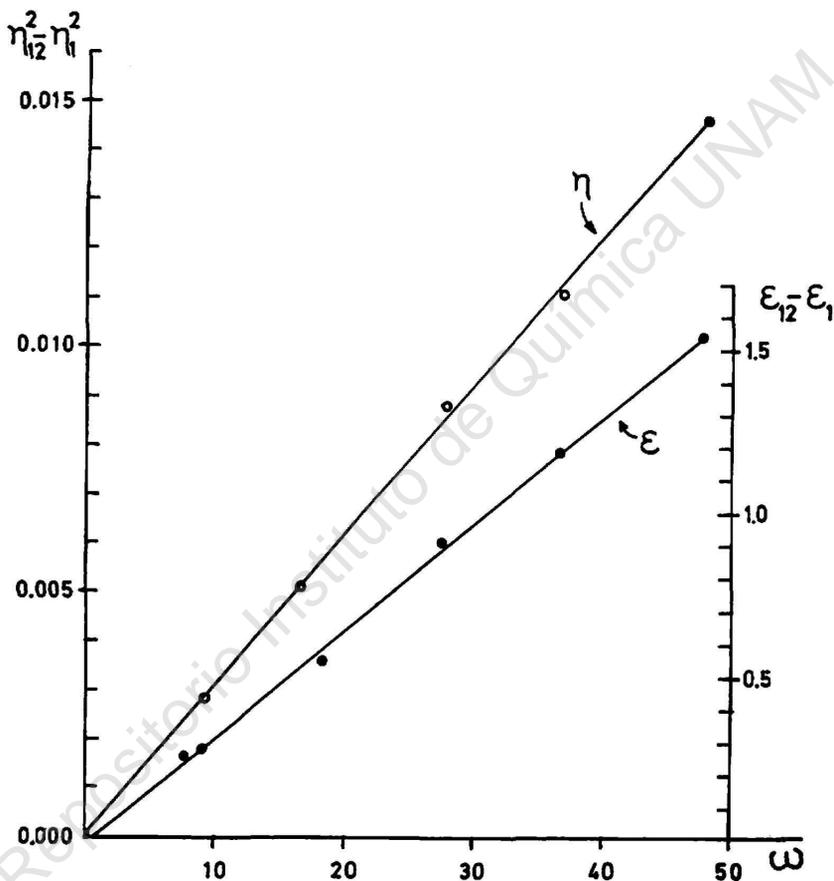


Fig. 4

En la Figura 4 y en la Tabla II se encuentra un ejemplo de los datos empleados para obtener μ experimentalmente, obtenidos del promedio de 10 lecturas distintas a 25°. Los valores experimentales obtenidos (Tabla I), indican que se puede atribuir la confor-

mación de silla deformada para el anillo de cicloheptano en las moléculas de ambrosina y partenina.

TABLA II

$\eta_{12}^2 - \eta_1^2$	w_2	$\epsilon_{12} - \epsilon$	w_2
γ	α	γ	α
0.0014	7.71095×10^{-3}	0.24746	7.71095×10^{-3}
0.0029	9.18142×10^{-3}	0.26484	9.18142×10^{-3}
0.0051	18.33220×10^{-3}	0.53850	18.33220×10^{-3}
0.0088	27.56390×10^{-3}	0.90182	27.56390×10^{-3}
0.0111	36.65820×10^{-3}	1.17000	36.65820×10^{-3}
0.0160	47.56910×10^{-3}	1.53360	47.56910×10^{-3}

El dioxano empleado, se purificó por los métodos habituales y se obtuvo anhidro por destilación sobre sodio, guardándolo en ampollas cerradas.

Se agradece al Centro de Cálculo Electrónico de la UNAM los cálculos efectuados en la calculadora CDC-G-20 y al Sr. Jesús Lara Tejeda por la confección de los programas utilizados.

ABSTRACT

The deformed chair conformations have been deduced for the structures of the cycloheptane ring in both Ambrosin and Parthenin on the basis of extensive dipole moment measurements. The tabulated experimental values obtained for each of these substances have been compared with the computed moments for all possible conformations of the (respectively substituted) seven membered rings in these structures. The computed moments were arrived at through inferences drawn from constructions of Büchi models, and the method of vectorial analysis of the various models constructed is discussed in detail.

BIBLIOGRAFIA

1. W. Herz, H. Watanabe, M. Miyazaki y Y. Kishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2601 (1962).
2. J. Romo y A. Romo de Vivar en L. Zechmeister, *Fortschritte der Chemie Organisches Naturstoffe*. xxv, pág. 90-129 (1967). Springer Verlag.
3. M. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1956.
4. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5727 (1959).
5. R. Pauncz y D. Ginsburg, *Tetrahedron*, **9**, 40 (1960).
6. J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961).
7. C. P. Smyth, *Dielectric behaviour and structure*, pág. 262, Tabla 1. 2. McGraw Hill Book Co., Inc., N. Y. 1955.
8. A. L. McClellan, *Table of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co. 1963.