

5
24

300627



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTUDIO DE TRANSPOSICION EN QUINONAS SUSTITUIDAS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

NELLY MARIA DE LOS DOLORES GÜEMEZ PERERA

DIRECTORA DE TESIS: Q.F.B. LETICIA LINARES ESTUDILLO



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

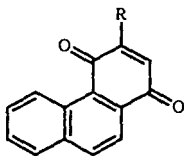
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química de la U.N.A.M., bajo la dirección del **Dr. Federico García Jiménez** y el **M.C. Gabriel Cuevas González Bravo** a quienes expreso mi más profundo agradecimiento.

CAPITULO 1

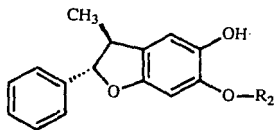
INTRODUCCION

Se sabe que las quinonas reaccionan con olefinas a través de reacciones de cicloadición de tipo $[2+2]$, $[3+2]$ y $[5+2]$ ^{1,2}. Cada tipo de ciclo adición se ve determinada por las condiciones de reacción. Así, en la reacción de estirenos con benzoquinonas se pueden observar cuatro productos de cicloadición formal; el producto (1) se puede aislar mediante el empleo de calor³. Con ácidos de Lewis las 2-alcoxi-1,4-benzoquinonas generan benzofuranos (2) originados por una cicloadición $[3+2]$; las biciclo $[4.2.0]$ oct-3-eno-2,8-diona (3) son originadas por cicloadición $[2+2]$ y las biciclo $[3.2.1]$ oct-3-eno-2,8-dionas (4) son generadas por cicloadiciones $[5+2]$ ⁴.



1

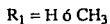
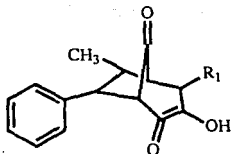
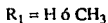
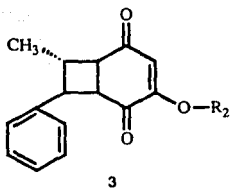
R = H, CH₃ ó OCH₃



2

R₁ = H ó CH₃

R₂ = CH₃



El efecto estabilizante de los sustituyentes capto-dativos (del latín capio-captum: tomar y do-datum: dar) en reacciones de cicloadición no se ha estudiado hasta ahora; restringiéndose los estudios al efecto de los catalizadores en el curso de estas transformaciones.

El presente trabajo tiene como finalidad evaluar el efecto capto-dativo en sistemas del tipo p-quinoides en el curso de reacciones de cicloadición.

CAPITULO 2

GENERALIDADES

En un principio los radicales libres se clasificaron en dos grupos:

- 1.- Radicales de tiempo de vida media igual o mayor a un minuto, que se encuentran estabilizados por resonancia.
- 2.- Radicales de tiempo de vida corta, carentes de estabilización ⁵.

Posteriormente el concepto de estabilidad se disoció del concepto de persistencia.

La persistencia de un radical R^{*} se refiere a su tiempo de vida bajo condiciones experimentales⁶ mientras que la estabilidad se ha definido en términos de energía de disociación del enlace R-H⁷. Así un radical persistente no necesariamente se encuentra estabilizado.

Otra definición de estabilidad radical se sustenta en base a la determinación de constantes de equilibrio derivadas de procesos redox polarográficos en sistemas reversibles⁸.

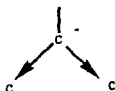
La deslocalización de la densidad de spin (o densidad del electrón no apareado) también refleja la estabilidad termodinámica de un radical libre. Los grupos sustituyentes en un radical libre modifican drásticamente su estabilidad.

Por un lado los carbenios se estabilizan mediante grupos electrodonadores (d):



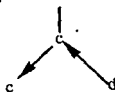
d = grupo electrodonador (dativo).

mientras que los carbaniones se estabilizan mediante grupos aceptores (grupos captos)⁹.



c = grupo electro aceptor (capto).

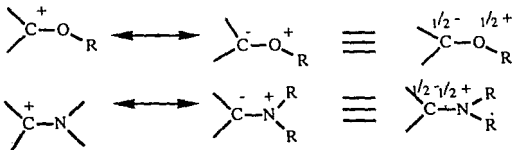
Los radicales libres muestran una estabilización importante cuando se encuentran sustituidos simultáneamente por un grupo donador y por otro aceptor



Es así como nace el concepto de sustituyente capto-dativo¹⁰.

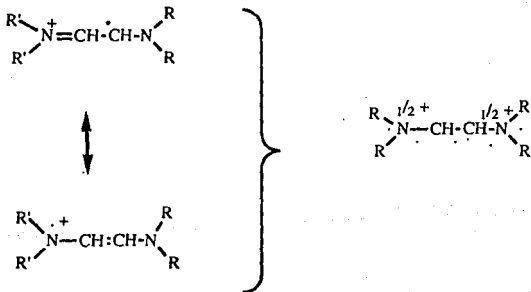
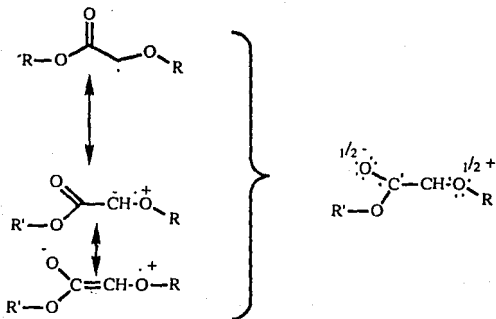
El grupo donador estabiliza el radical adyacente por resonancia, pero la separación de carga en estas formas resonantes llevan consigo un incremento de la energía del sistema debido a que se opone a la electronegatividad relativa de los átomos involucrados.

Las estructuras de Linnett llevan a la misma conclusión: La deslocalización del spin imparte una configuración electrónica a todos los átomos, pero la polaridad es desfavorable.

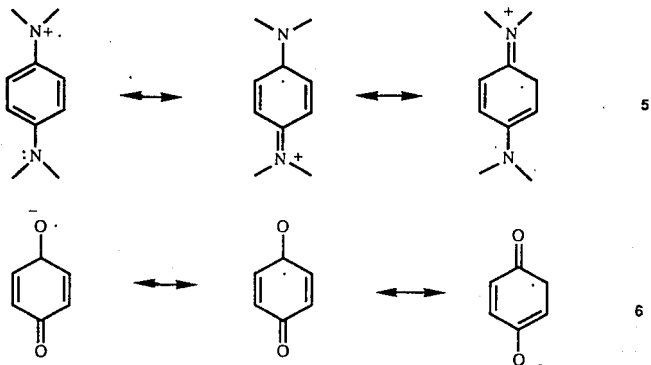


Si estos radicales sufren una segunda sustitución por un grupo electroaceptor, la estabilidad se ve incrementada por resonancia, ya que la carga negativa se deslocaliza sobre este grupo.

Los radicales con una sustitución capto-dativa, derivados de ésteres alcoxiacéticos o de 1,2-diamino etilenos muestran una estabilidad particular por resonancia, además de tener la polaridad "correcta".

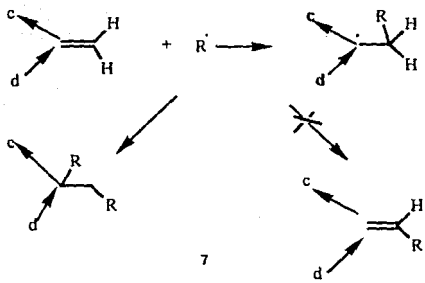


En los radicales iónicos abajo indicados, el efecto capto-dativo se incrementa por deslocalización en el sistema del anillo aromático.



Los tautómeros (5) y (6) cuentan con 8 híbridos de resonancia que los estabilizan.

Katritzky ¹¹ ha establecido el concepto de meroestabilización para el fenómeno de estabilización debido al efecto capto-dativo. Los radicales estabilizados por sustituyentes capto-dativos no siguen las reacciones típicas de polimerización ó de pérdida de hidrógeno, sino que por lo general atrapan otro radical R' ó se dimerizan.

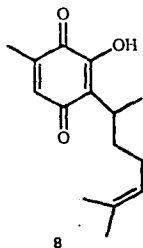


La definición de radicofilicidad¹² corresponde principalmente a la estabilización termodinámica del aducto radical (7) por el efecto capto-dativo. No se excluye el hecho de que algún aspecto cinético controle la adición (que depende principalmente de factores estéricos o polares) ¹³ .

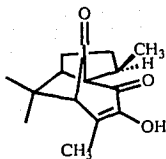
CAPITULO 3

DISCUSION DE RESULTADOS

En el año 1850 el Dr. Dn. Leopoldo Rfo de la Loza aisló una quinona sesquiterpénica a la que denominó ácido pipitzahoico¹⁴. Este sesquiterpeno se aisla con relativa facilidad a partir de plantas del género Perezia y hoy se le conoce como perezona 2-(1,5-Dimetil-4-hexenil)-3-hidroxi-5-metil-1,4-benzo quinona (8).

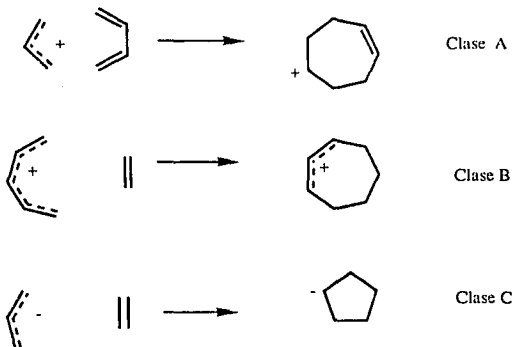


Cuando la perezona se somete a condiciones de reacción térmica se produce una mezcla diastereomérica de pipitzoles¹⁵ sesquiterpenos con esqueleto de cedreno (también denominados cedranólidos).



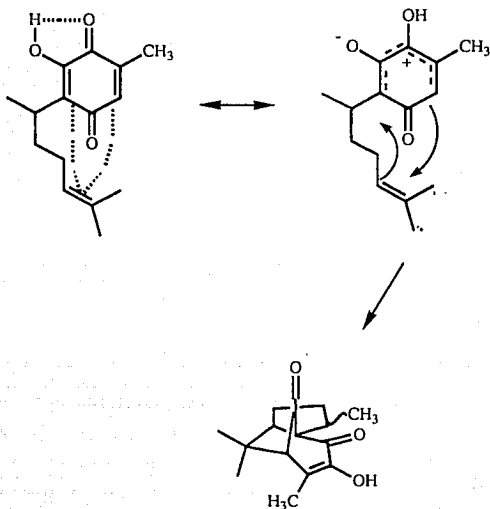
De igual manera, cuando el éter metílico de la perezona se somete a condiciones ácidas, se obtiene la mezcla de pipitzoles descrita, a través de una reacción pericíclica de cicloadición.

De acuerdo con Woodward, las cicloadiciones iónicas pueden ocurrir por la combinación de los siguientes elementos¹⁶.



10

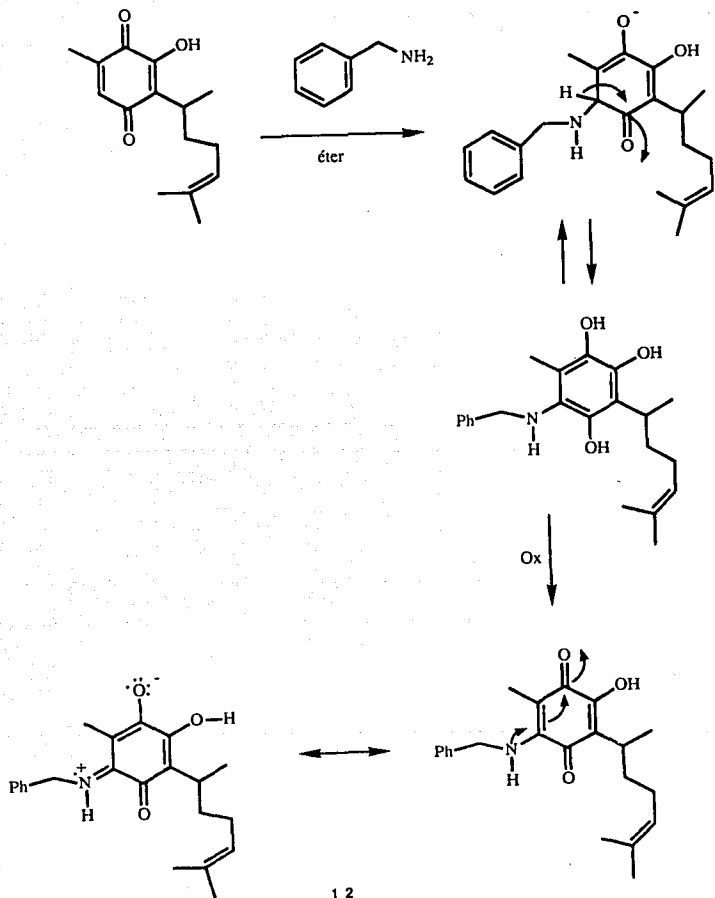
La cicloadición de la perezona a pipitzoí, es una cicloadición que puede agruparse a la clase B de Woodward.



11

Cuando la perezona se refluja en éter con un equivalente de benzilamina se obtiene un compuesto cristalino de intenso color morado.

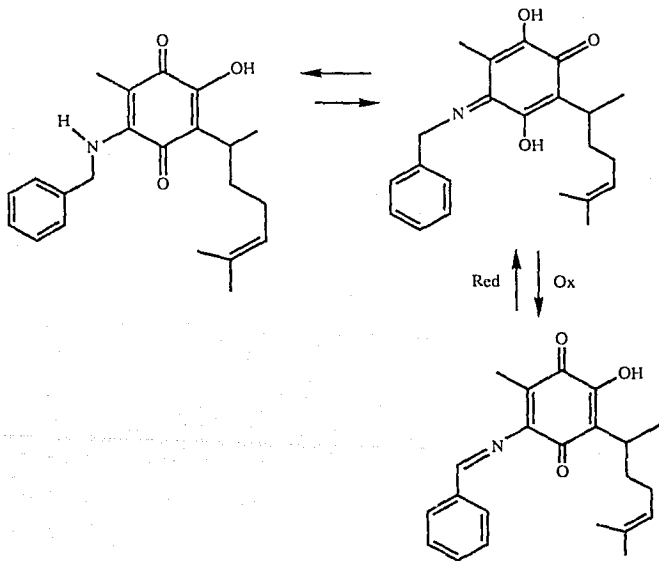
Esta coloración se ha atribuido a la participación del efecto capto-dativo en la estabilización de este aducto, y que contrasta con el color anaranjado de la perezona en disolución.



12

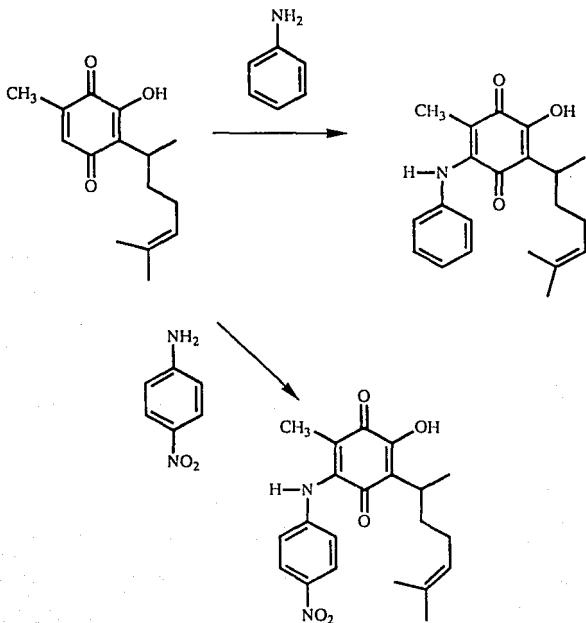
La estructura se determinó en base a sus propiedades espectroscópicas

Resulta importante destacar el hecho de que aún cuando la benzilamino perezona se conservó en un vial apropiado el espectro de ^{13}C muestra la existencia de 3 compuestos, que pudiesen corresponder a los siguientes sin, que hasta el momento, se tengan pruebas contundentes de sus estructuras,



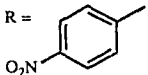
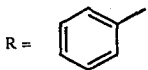
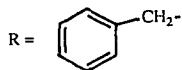
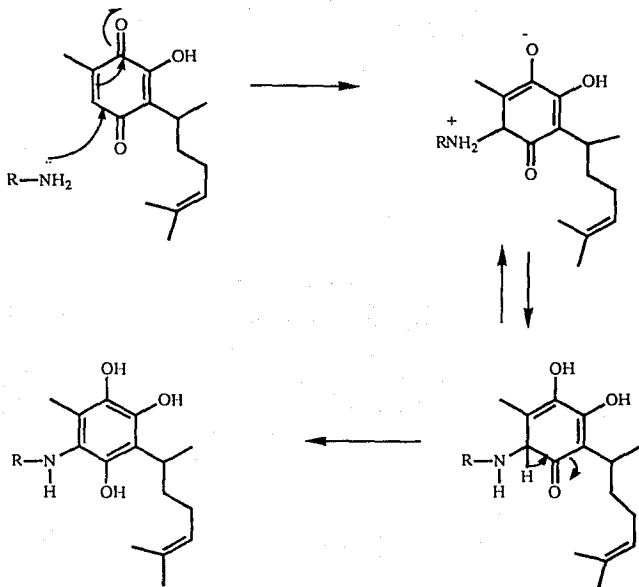
y que son compuestos que pueden coexistir en las condiciones de oxido-reducción de este compuesto.

Se prepararon las quinonas sustituidas con las siguientes aminas:

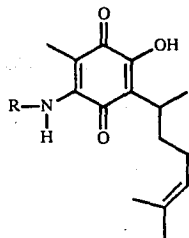


13

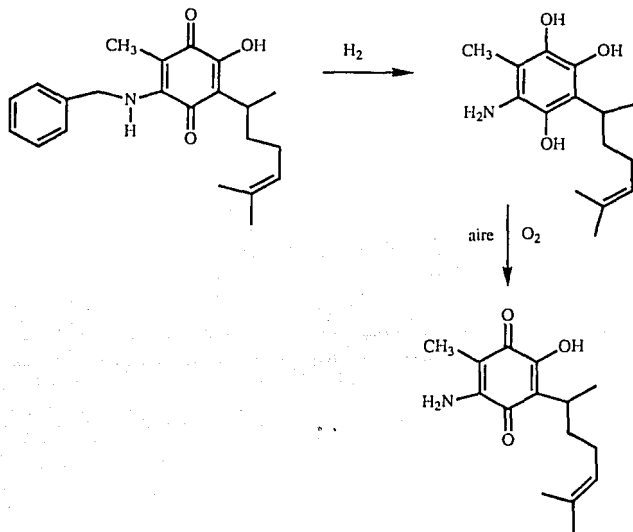
El mecanismo de esta reacción se inicia por la adición tipo Michael a la perezona, seguido de un proceso de auto oxidación para regenerar la quinona.



O_2 (aire)



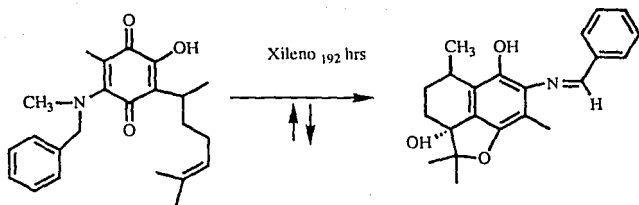
La N-bencilamino perezona se sometió a hidrogenólisis seguida de oxidación para generar la amino-perezona.



15

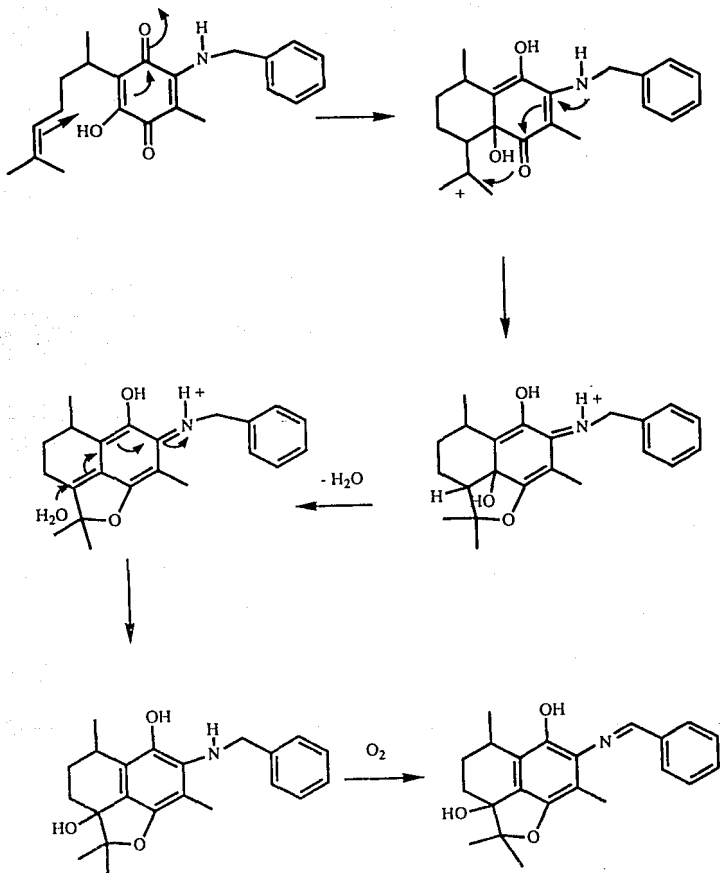
Es importante subrayar el hecho de que en el caso de los sustituyentes R = bencilo, y R = fenilo y, R = H; el aducto presenta una intensa coloración morada, mientras que el aducto de la p-nitroanilina muestra color rojo (lo que apoya el argumento de la meroestabilización).

Cuando el aducto de la bencilamina se somete a condiciones térmicas que favorecen la formación de pipitzales se obtiene un producto que se aisló y caracterizó y que no guarda relación estructural con los pipitzales, y que corresponde a un análogo de la perezinona ¹⁸.

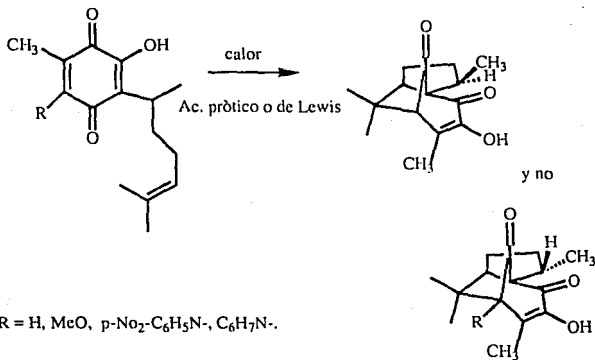


16

Se puede proponer un mecanismo probable en base a la estructura del producto.



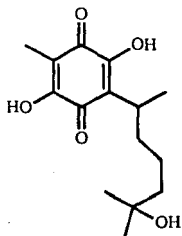
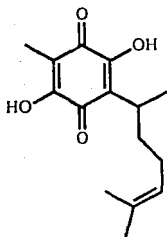
Sin embargo cuando el resto de los compuestos se someten a condiciones similares de reacción se aísla una mezcla de alfa y beta pipitzoles, sin que hasta el momento se tengan evidencias de cómo es que se produce la eliminación del grupo sustituyente (amina ó alcoxi), aún cuando el resultado parece indicar una fragmentación por radicales libres.



18

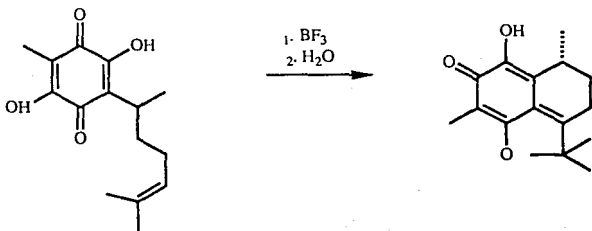
Estos intermediarios pueden explicar el hecho de que al afectar la cicloadición de la perezona catalizando con eterato de trifluoruro de boro se aísla la diperezona²⁰. Los radicales meroestabilizados se dimerizan.

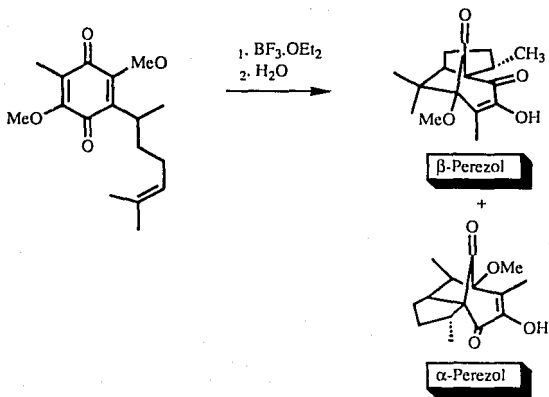
En la literatura se encuentra que el tratamiento del aducto de la fenil amina con ácido sulfúrico concentrado (80% en agua), genera tres productos; la mezcla de pipitzoles (alfa y beta), la hidroxiperezona y la dihidroxi-perezona¹⁷.



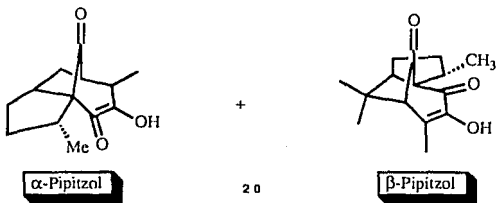
19

Además de los resultados que se indican a continuación:

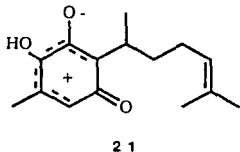




Finalmente el tratamiento térmico (reflujo en xileno) del aducto de la p-nitro anilina generó los siguientes productos: α y β pipitzol.



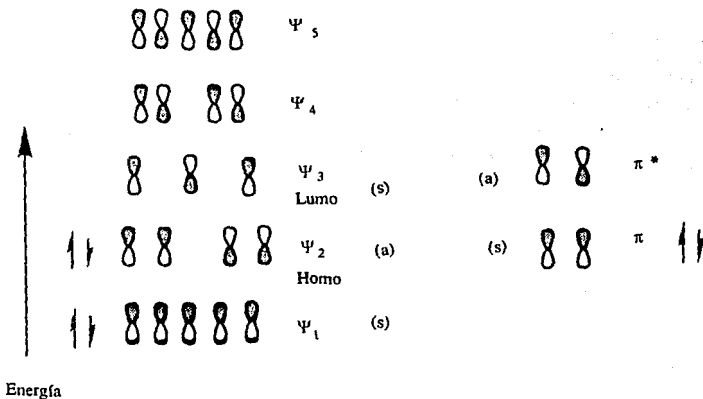
Como ya se indicó, ésta cicloadición requiere del siguiente híbrido de resonancia:



Con el fin de evaluar la energía relativa de los orbitales frontera que intervienen en la cicloadición, se decidió emprender un estudio teórico de esta reacción.

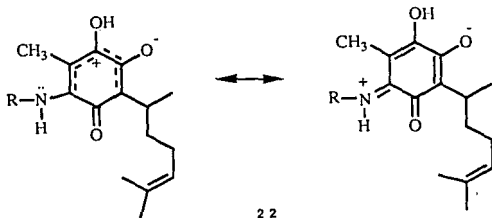
El diagrama cualitativo para relacionar los elementos de simetría involucrados en el proceso se muestra a continuación:

DIAGRAMA DE CORRELACION DE LA CICLO ADICION DE LA PEREZONA PARA GENERAR PIPITZOLES

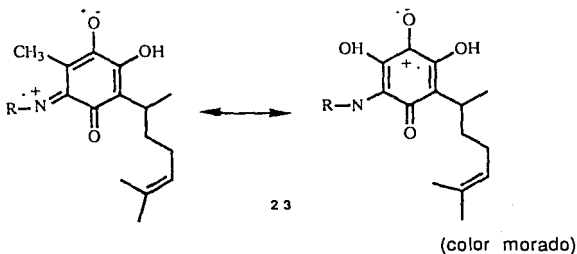


En el caso del aducto de la p-nitro anilina, no se produce la estabilización captó-dativa (incluso el aducto es de color rojo) debido a la intervención del grupo nitro, que impide la donación electrónica del grupo amino al anillo quinóide.

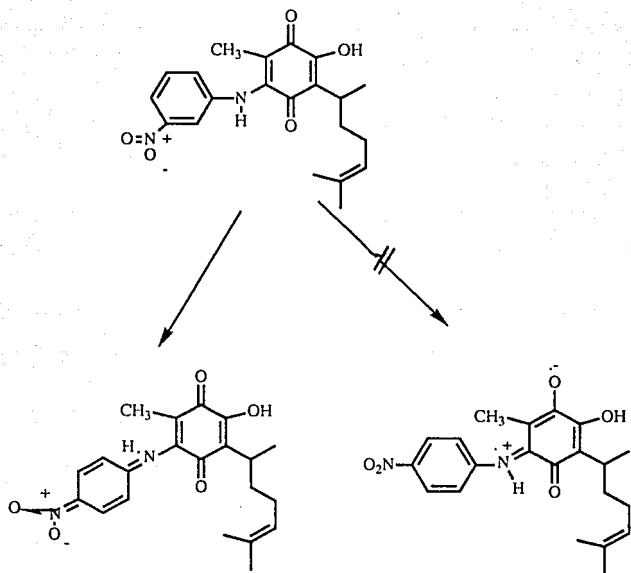
Cuando se introduce un sustituyente electrodonador en la quinona, éste híbrido de resonancia se evita:



Por lo tanto se puede proponer que la quinona meroestabilizada tiene la siguiente estructura:

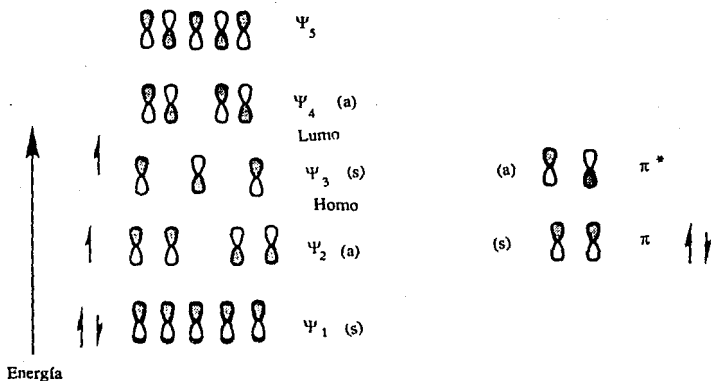


lo que impide la cicloadición que lleva a los pipitroles.



24

DIAGRAMA DE CORRELACION DE LA CICLOADICION DE LA n-alquil amino PEREZONA
 PARA GENERAR PRODUCTOS DE CICLOADICION



En este caso no hay correlación posible, por lo que una cicloadición de este tipo violaría el principio de conservación de la simetría orbital. Se puede predecir que esta reacción sucedería en condiciones fotoquímicas en las que un electrón fuera promovido al orbital foto excitado.

El diagrama de correlación demuestra como la incorporación de un electrón más al sistema viola el principio de conservación de la simetría orbital.

Con esta alternativa de reacción bloqueada, se producen rutas de reacción alternas que llevan a los productos descritos.

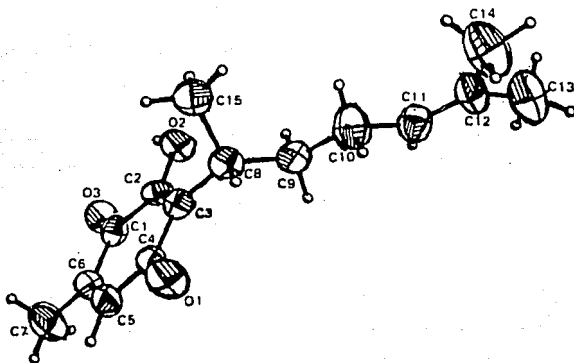
Se efectuó un estudio preliminar por el método Extended Hückel para evaluar la energía relativa de los orbitales frontera que intervienen en la cicloadición.

Las coordenadas de entrada requeridas para la corrida se obtuvieron a partir de los datos cristalográficos publicados de la perezona¹⁹. En esta publicación se dan las coordenadas de malla que son transformadas en coordenadas cartesianas, empleando las características de la red unitaria .

TABLA 1
COORDENADAS ATOMICAS (X 10⁴) DE LA PEREZONA.

	X	Y	Z
O (1)	7609 (7)	4898 (7)	5875 (3)
O (2)	7738 (7)	11227 (6)	6205 (3)
O (3)	7489 (6)	11418 (7)	4359 (3)
C (1)	7527 (7)	9888 (9)	4688 (4)
C (2)	7664 (8)	9661 (8)	5719 (4)
C (3)	7721 (7)	8044 (8)	6142 (4)
C (4)	7613 (9)	6430 (10)	5540 (4)
C (5)	7474 (8)	6636 (10)	4527 (4)
C (6)	7429 (8)	8246 (8)	4102 (4)
C (7)	7288 (11)	8509 (13)	3067 (4)
C (8)	7835 (8)	7786 (8)	7171 (3)
C (9)	9786 (8)	8579 (9)	7713 (4)
C (10)	10205 (9)	7979 (11)	8714 (4)
C (11)	12129 (9)	8777 (10)	9238 (4)
C (12)	12750 (10)	8683 (9)	10135 (4)
C (13)	14728 (12)	9414 (14)	10560 (5)
C (14)	11533 (13)	7788 (14)	10797 (5)
C (15)	5945 (9)	8532 (11)	7516 (4)

Como no se dan coordenadas de los átomos de hidrógeno, estos se colocaron en la molécula empleando un programa de mecánica molecular (MM2) y se obtuvieron las coordenadas completas de todos los átomos de la molécula²¹. En la siguiente tabla se muestran también las bases que se emplearon para la construcción de los orbitales s y p requeridos.



Los niveles de energía de los 92 orbitales se encuentran en la siguiente tabla, teniéndose 92 orbitales, siendo el orbital HOMO de energía -12.18186 eV y el orbital LUMO con energía -11.14373 eV, siendo la diferencia energética HOMO-LUMO de 1.03813 eV.

TABLA 2**ENERGIA CALCULADA PARA LOS ORBITALES DE LA PEREZONA.
ORBITAL Homo (44) y Lumo (43).**

Niveles de energia	(EV)	
E (1)	65.1515	0.00000
E (2)	64.9193	0.00000
E (3)	57.1488	0.00000
E (4)	49.9525	0.00000
E (5)	44.0525	0.00000
E (6)	41.7179	0.00000
E (7)	40.3758	0.00000
E (8)	38.5427	0.00000
E (9)	37.9619	0.00000
E (10)	36.4998	0.00000
E (11)	31.6323	0.00000
E (12)	27.6675	0.00000
E (13)	26.6141	0.00000
E (14)	22.2383	0.00000
E (15)	20.1743	0.00000
E (16)	18.2299	0.00000
E (17)	15.9759	0.00000
E (18)	13.5568	0.00000
E (19)	10.7696	0.00000
E (20)	10.1807	0.00000
E (21)	8.9772	0.00000
E (22)	7.9356	0.00000
E (23)	7.6726	0.00000
E (24)	6.5342	0.00000
E (25)	5.8725	0.00000
E (26)	5.6786	0.00000
E (27)	5.2412	0.00000
E (28)	5.0684	0.00000

E (29)	4.8407	0.00000
E (30)	4.4486	0.00000
E (31)	4.1601	0.00000
E (32)	3.8663	0.00000
E (33)	3.4203	0.00000
E (34)	2.7917	0.00000
E (35)	2.3118	0.00000
E (36)	1.9570	0.00000
E (37)	.9550	0.00000
E (38)	-.5483	0.00000
E (39)	-4.3279	0.00000
E (40)	-7.4760	0.00000
E (41)	-7.5123	0.00000
E (42)	-7.6673	0.00000
E (43)	-11.1437	0.00000
E (44)	-12.1818	2.00000
E (45)	-12.2830	2.00000
E (46)	-12.5176	2.00000
E (47)	-12.8262	2.00000
E (48)	-13.1123	2.00000
E (49)	-13.3582	2.00000
E (50)	-13.4242	2.00000
E (51)	-13.6052	2.00000
E (52)	-13.8033	2.00000
E (53)	-13.9921	2.00000
E (54)	-14.1318	2.00000
E (55)	-14.3652	2.00000
E (56)	-14.6334	2.00000
E (57)	-14.6966	2.00000
E (58)	-14.8927	2.00000
E (59)	-14.9316	2.00000
E (60)	-15.1106	2.00000
E (61)	-15.1291	2.00000
E (62)	-15.3393	2.00000

E (63)	-15.4149	2.00000
E (64)	-15.4275	2.00000
E (65)	-15.5107	2.00000
E (66)	-15.5482	2.00000
E (67)	-15.6130	2.00000
E (68)	-15.6995	2.00000
E (69)	-15.8209	2.00000
E (70)	-15.8909	2.00000
E (71)	-15.9291	2.00000
E (72)	-16.0124	2.00000
E (73)	-16.0542	2.00000
E (74)	-16.3882	2.00000
E (75)	-16.7564	2.00000
E (76)	-18.0005	2.00000
E (77)	-18.2093	2.00000
E (78)	-18.8227	2.00000
E (79)	-19.9331	2.00000
E (80)	-21.3103	2.00000
E (81)	-22.4862	2.00000
E (82)	-23.5575	2.00000
E (83)	-23.9763	2.00000
E (84)	-24.1265	2.00000
E (85)	-25.2196	2.00000
E (86)	-26.3599	2.00000
E (87)	-28.0449	2.00000
E (88)	-28.5304	2.00000
E (89)	-29.1638	2.00000
E (90)	-34.3161	2.00000
E (91)	-34.8116	2.00000
E (92)	-35.2212	2.00000

La energía total calculada para esta geometría es de -
1805.1144 Ev.

TABLA 3

**COORDENADAS ATOMICAS PARA LA GEOMETRIA COMPLETA DE
LA PEREZONA Y LAS FUNCIONES BASE PARA LOS ORBITALES
CORRESPONDIENTES.**

ATOM	X	Y	Z	N	EXP	COUL	PN	EXP	COUL
O 1	17.34	3.135	6.250	2	2.275	-32.3	.2	2.275	-14.8
O 2	15.89	5.537	2.518	2	2.275	-32.3	2	2.275	-14.8
O 3	16.46	6.112	2.051	2	2.275	-32.3	2	2.275	-14.8
C 4	16.23	5.387	3.010	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 5	16.82	5.059	3.867	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 6	16.48	4.320	4.425	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 7	17.58	3.840	5.278	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 8	18.97	4.199	4.961	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 9	19.31	4.943	3.912	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 10	20.73	5.325	3.556	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 11	15.87	3.927	4.768	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 12	14.18	5.139	5.064	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 13	12.86	4.795	5.718	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 14	12.00	6.000	6.000	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 15	10.75	6.000	6.406	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 16	10.01	7.241	6.736	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 17	14.56	4.742	6.603	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
C 18	14.42	3.035	3.684	2	1.625	-21.4	2	1.625	-11.4
H 19	14.98	5.280	2.817	1	1.300	-1.30			
H 20	19.68	3.844	5.593	1	1.300	-1.30			
H 21	21.16	5.930	4.368	1	1.300	-1.3			
H 22	21.33	4.415	3.418	1	1.300	-1.3			
H 23	20.73	5.910	2.624	1	1.300	-1.3			
H 24	15.07	3.379	5.720	1	1.300	-1.3			
H 25	15.94	5.661	4.124	1	1.300	-1.3			
H 26	14.71	5.826	5.742	1	1.300	-1.3			
H 27	13.85	4.293	6.678	1	1.300	-1.3			
-H 28	12.29	4.124	5.060	1	1.300	-1.3			

H 29	9.13	7.332	6.081	1	1.300	-1.3			
H 30	9.69	7.200	7.785	1	1.300	-1.3			
H 31	10.67	8.107	6.535	1	1.300	-1.3			
H 32	9.64	4.873	7.651	1	1.300	-1.3			
H 33	9.08	4.752	5.944	1	1.300	-1.3			
H 34	10.59	3.875	6.358	1	1.300	-1.3			
H 35	15.18	2.976	2.836	1	1.300	-1.3			
H 36	14.31	2.027	4.092	1	1.300	-1.3			
H 37	13.52	3.458	3.343	1	1.300	-1.3			
H 38	12.48	6.883	5.842	1	1.300	-1.3			

Aún cuando el Eigenvalor obtenido para estos orbitales mediante este cálculo no tiene una relación directa con el potencial de ionización de la perezona, es útil evaluar el posible efecto de los sustituyentes donadores en el curso de la transposición.

CONCLUSION

De la evidencia experimental aquí expuesta se concluye que la *n*-alquil-perezona meroestabilizada no genera pipitzales, pues el híbrido intermediario requerido no se produce y, la reacción viola el principio de conservación de la simetría orbital por la presencia de un electrón más. A modo de regla, se puede decir que si el sustituyente en posición 6 de la perezona puede donar densidad electrónica al anillo quinoide sin involucrar intermediarios de alta energía, el producto tendrá un esqueleto de perezinona, si no puede donar este sustituyente, el producto tendrá el esqueleto de cedrano.

Este fenómeno se presenta tanto en nuestros casos como en otros ya descritos en la bibliografía ¹⁷ en los que no se ha dado una explicación apropiada ó se soslaya el asunto.

Estos resultados cualitativos preliminares abren las posibilidades de efectuar estudios fisicoquímicos más precisos con el fin de evaluar el efecto capto-dativo en esta cicloaddición. También indican la necesidad de efectuar cálculos teóricos apropiados para lograr una descripción más adecuada y completa de este sistema reactivo, pues existe aún la posibilidad de que la energía relativa de los orbitales HOMO-LUMO sea responsable de que no se produzca la interacción.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones Generales

Los espectros de infrarrojo (IR), ultravioleta (UV) y visible, fueron obtenidos por el Q. Misael Torres, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 208 y/o 681. Para el IR se utilizaron además, celdas de cloruro de sodio con la muestra en disolución en cloroformo. Cuando los productos ameritaron el uso de otra técnica, esto se indica oportunamente.

Los espectros de $^1\text{HRMN}$ fueron obtenidos por el Q. Jorge Cárdenas y el Q. Rubén Gaviño, empleando un aparato Varian FT-80A de 80 MHz, empleando TMS como referencia interna y deuterocloroformo como disolvente. Las excepciones están indicadas. Los espectros de $^1\text{HRMN}$ y $^{13}\text{CRMN}$ de 300 MHz, fueron obtenidos por la Q. Josefina Espiñeira y el Q. José Federico del Río en un aparato Varian VXR-300S.

Para los espectros de masas se utilizó un espectrofotómetro Hewlett-Packard 5985-B por impacto electrónico con introducción directa de la muestra y fueron obtenidos por el Q. Luis Velasco.

Las cromatografías preparativas se efectuaron con placas de sílice F-254 de Merck de 20 x 20 cm y 2 mm de espesor.

Las cromatografías en columnas se efectuaron utilizando sílica gel 60 Merck con gránulos de 0.2 a 0.5 mm de diámetro aproximadamente (25 a 70 mesh ASTM).

La pureza de los productos y el seguimiento de las reacciones se realizó empleando placas de 10 x 5 cm de gel de sílice 60 Merck F-25.

Los puntos de fusión se determinaron empleando un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

Respecto al trabajo de las reacciones, el término "trabajar en forma usual" significa extraer con el disolvente indicado (por regla general éter), lavar con solución saturada de cloruro de sodio, posteriormente con agua, secar sobre sulfato de sodio anhidro y evaporar a sequedad en el evaporador rotatorio.

Obtención de la 2-(1,5-dimetil-4-hexil)-3-hidroxi-5-metil-1,4-benzoquinona (perezona)

400 g de raíz de Perezia sp. seca y finamente molida se extrajo con 1.5 litros de hexano a reflujo durante 12 horas. Los extractos se evaporaron hasta que se inició la cristalización de la perezona. Estos cristales se filtraron y se recrystalizaron de hexano caliente, obteniéndose 12 g de perezona como cristales anaranjados, que se identificaron por comparación con una muestra auténtica. p.f. 101-103 C, ¹HRMN (80 MHz), δ 7.05, 1H, ancho, D₂O (OH-enólico), δ 6.45, d, J = 1.8 Hz, (H-quinona), δ = 5.1, m, 1H (H-olefina) δ 3.1, m, 1H (CH-Me), δ 2.05, d, 3H, J = 1.8 Hz (Me-quinona), δ 2.5-1.9, 4H (CH₂-CH₂), δ 1.65, s, 3H (Me-C), δ 1.55, s, 3H (Me-C), δ 1.15, d, J = 6 Hz, (Me-CH).

Obtención del aducto de la bencilamina-perezona.

Una solución de 1 g de perezona en 50 ml de éter, se reflujo durante 2 horas en presencia de 0.5 g de bencilamina. La solución adquiere un intenso color morado, la solución se transfiere a un embudo de separación y se trabaja en la forma usual, incluyendo un lavado con solución al 5% de HCl. El producto crudo de reacción se cromatografió eluyendo con una mezcla de hexano-acetato de etilo 8:2, se obtuvieron cristales morados, p.f. 120-121 C. IR (cm⁻¹) 3030, 2910, 1640, 1575, 1500, 1400, 1380, 1280. UV, λ máx. 213 (ϵ = 20600), 314 (ϵ = 1240). Ms, 353 M⁺, 262, 244, 220, 180, 91. ¹HRMN (80 MHz), δ 7.35, m, 5H, (Ar-H), δ 5.06, m, 1H (H-olefinico) δ 4.75, d, 2H (CH₂-Ar), δ 3.5, m, 1H (CH-Me), δ 2.25, s, 3H (Me-quinona), δ 1.25-2.0, m, 4H, (CH₂-CH₂), δ 1.75, s, 3H, (Me-C), δ 1.65, s, 3H, (Me-C), δ 1.45, d, 3H, J = 6 Hz (Me-CH).

Obtención del aducto p-nitro-anilino-perezona

Se siguió la técnica anterior sustituyendo la bencil amina por p-nitro-anilina. IR_{película} (cm⁻¹) 3340, 3280, 2960, 2940, 1680, 1600, 1590, 1500, 1480, 1410, 1375, 1340, 1300, 1270, 1110, 850, 755, 748. UV λ máx. 213, 273, 364, 490. Ms 358, M⁺, 302, 222, 109, 41. ¹HRMN (80 MHz), δ 8.17, d, 2H, J = 9 Hz,(2H-aromáticos), δ 7.70, ancha, 2H, D₂O, 6.92, d, 2H , J = 9 Hz,(2H-aromáticos), δ 5.05, m, 2H,(H-olefínico), δ 2.8, m, 1H (CH-Me), 2.80, ancha, 4H,(CH₂-CH₂), δ 1.64, s, 3H,(Me-quinona), δ 1.64, s, 3H,(Me-C), δ 1.52, s, 3H,(Me-C), δ 1.20, d, J = 6 Hz,(Me-CH).

Obtención de la amino-perezona

En un matraz para hidrogenación, se prehidrogenaron 50 mg de paladio adsorto en carbón al 10% en 10 ml de etanol absoluto. Posteriormente se adicionó con cuidado una solución de 0.5 g de bencil-amino-perezona en 10 ml de etanol absoluto y se siguió la reacción por cromatografía en capa fina. Cuando la bencil-amino-perezona ha desaparecido por completo, el producto se filtró cuidadosamente cambiando la solución incolora a intensamente morada (oxidación de la dihidro quinona en contacto con el oxígeno del aire). El producto se recristalizó de hexano-acetato de etilo 1:1. p.f. 110-113 C. ¹HRMN (80 MHz)(CDCl₃, DMSO-D₆),δ 7.55, ancha, 3H, D₂O, δ 5.05, m, 1H (H-vinílico), δ 3.10, m, 1H,(CH-Me), δ 1.85, m, 4H,(CH₂-CH₂), δ 1.7, s, 3H,(Me-quinona), δ 1.5, s, 3H,(Me-C), δ 1.6, s, 3H,(Me-C), δ 1.20, d, 3H, J = 6 Hz.

Tratamiento térmico de la bencilaminoperezona.

0.5 g de bencilaminoperezona se refluja en tolueno durante 48 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el líquido obtenido se redisolvió en éter y se trabajó en forma usual, obteniéndose un líquido amarillo.

IR_{CHCL₃} (cm⁻¹) 3600, 3542, 2967,2930, 1646, 1556, 1488, 1448, 1420, 1325, 1286, 1057,909. UV λ max 210, 312,320, 318. Ms. 351 M⁺, 267, 241, 177, 147, 119, 105. ¹HRMN 90 MHz. λ 8.2, m, 2H (H-orto), λ 7.5, m, 3H,(H-m,p), λ 5.85, 2H, D₂O, λ 5.1, 1H,, s,(H-C=N), λ 3.3, 1H, m,(Me-CH), λ 2.2, ancha, 4H,(CH₂CH₂),λ 1.75, 3H, s,(Ar-CH₃), λ 1.45, 6H, s,(CH₃-C).

Hidrólisis de la dihidroamino-metoxi-perezona.

1 g de la mencionada quinona se disolvió en acetona y se adicionó 1 ml de una solución 0.1 M de HCl. La mezcla de reacción se refluja una hora. Posteriormente se neutralizó con KOH 0.1 M y se evaporó a sequedad a presión reducida. El producto se redisolvió en éter etílico y se trabajó en la forma usual, obteniéndose un líquido rojo que se identificó como el acetal de la o-quinona indicada en la parte experimental. IR (cm⁻¹) 3300, 2910, 2860, 1640, 1610, 1460, 1340, 1330, 1290, 1070, 870. UV λ máx. 208, 292, 300, 310, 380. Ms 305 M⁺, 306 (M⁺ + 1, 190, 162, 220, 194, 192. ¹HRMN, δ 7.60, ancha, 1H, D₂O (N-H), δ 2.90, m, 1H,(Me-CH-Me), δ 2.14, s, 3H,(Me-quinona), δ 1.65, s, 6H,(Me-C-Me), δ 1.30-1.12, m, 6H,(CH₂-CH₂-CH₂), δ 0.80, d, 3H, J = 6 Hz,(Me-CH).

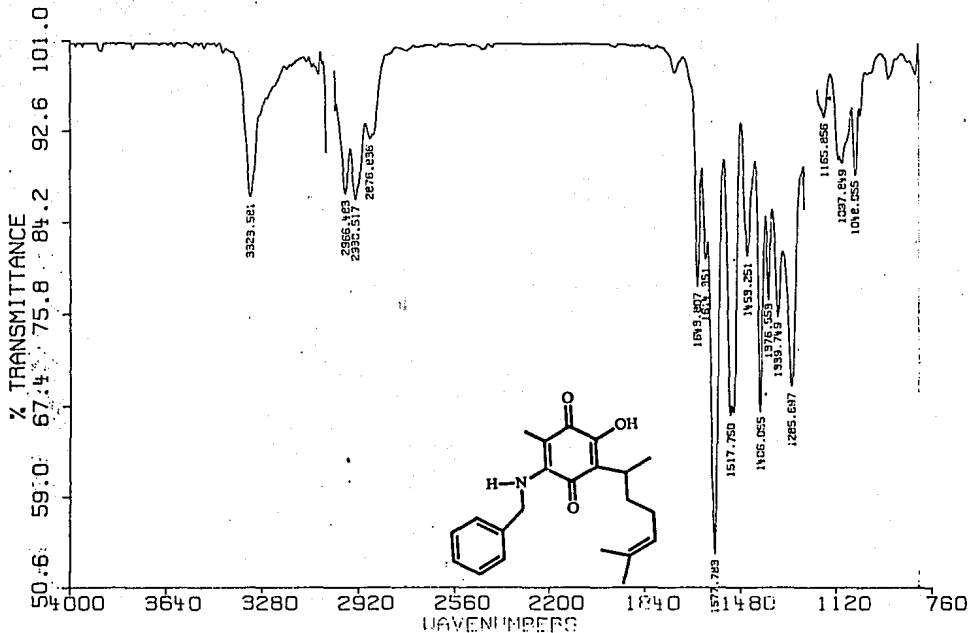
Hidrólisis de la dihidroamino-metoxi-perezona.

1 g de la quinona mencionada en el título se disolvió en acetona y se adicionó 1 ml de una solución 0.1 M de HCl. La mezcla de reacción se refluxó una hora. Posteriormente se neutralizó con KOH 0.1 M y se evaporó a sequedad a presión reducida. El producto se redisolvió en éter etílico y se trtabajó en la forma usual, obteniéndose un líquido rojo que se identificó como el acetal de la o-quinona indicada en la parte experimental. IR (cm^{-1}) 3300, 2910, 2860, 1640, 1610, 1460, 1340, 1330, 1290, 1070, 870. UV λ máx. 208, 292, 300, 310, 380. Ms 305 M^+ , 306 ($M^+ + 1$, 190, 162, 220, 194, 192. $^1\text{HRMN}$, δ 7.60, ancha, 1H, D_2O (N-H), δ 2.90, m, 1H,(Me-CH-Me), δ 2.14, s, 3H,(Me-quinona), δ 1.65, s, 6H,(Me-C-Me), δ 1.30-1.12, m, 6H,($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), δ 0.80, d, 3H, J = 6 Hz,(Me-CH).

CAPITULO 6

ESPECTROS

DR.F.GARCIA BENCILAMINA SOL./CHCL3 8/02/90 TORRES

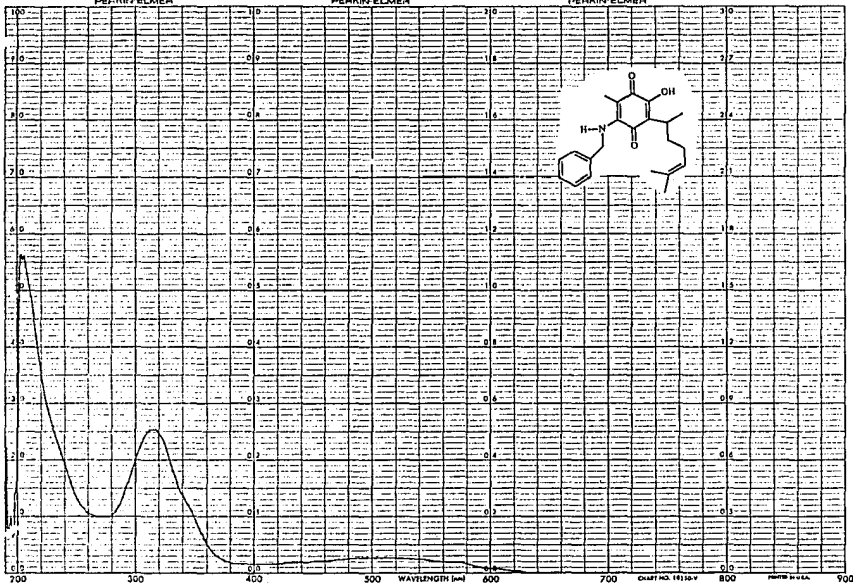
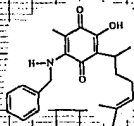


PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER

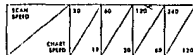
PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2699SAMPLE BenzilamideDr. GarciaCONCENTRATION ---PATHLENGTH 10mm OTHERSOLVENT MeOHACCESSORY ---REFERENCE MeOHREMARKS Cubittivity

RANGE	0.100M	0.25	0.50	CONC
X	3	4	5	0.5
%T	100	75	50	25

RECORDS PRESENTATION	X	Y	Z	W	V	U	T
X	3	4	5	6	7	8	9
Y	100	75	50	25	10	5	2



RESPONSE	FAST	MEDIUM	SLOW
----------	------	--------	------

BANDPASS (nm) 1

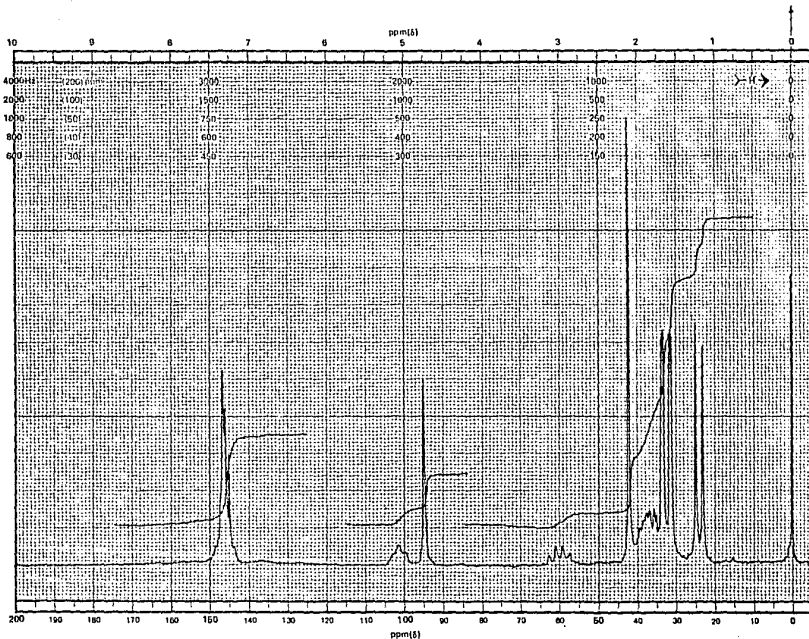
ZERO SUPPRESSION	ON	OFF
------------------	----	-----

DATE 21/11/78 OPERATOR DH24/11/78

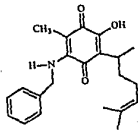
CHART NO. 1810-V

PERKIN-ELMER

900



CFT-20
 SPECTRUM NO. 2797
 OPERATOR RG DATE 10 VII 1
 SAMPLE E. Garcia 90
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm



Bencilamina

NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P

LOCK INTERNAL EXTERNAL

LOCK SIGNAL CDCl₃

SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C

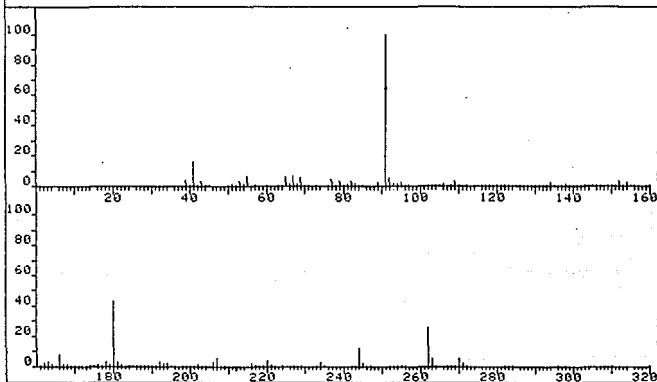
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

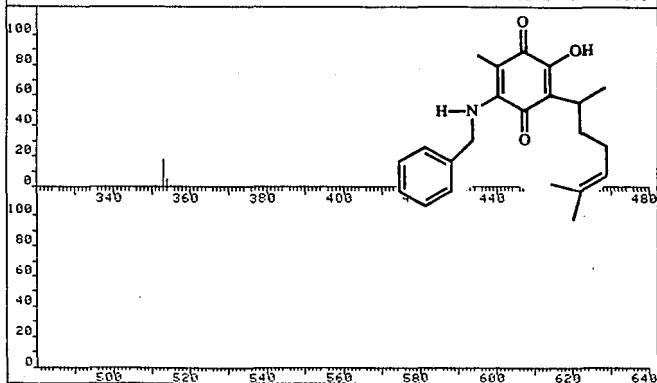
DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ MHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

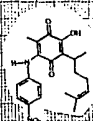
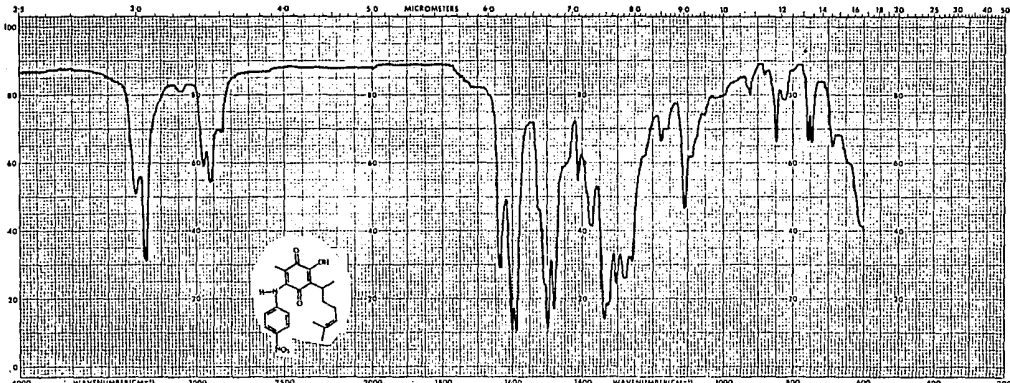
DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____ TMS

FRN 5149	SPECTRUM 54	RETENTION TIME 3.7
LARGST 4: 91.1, 100.0	180.1, 43.0	262.2, 25.5 353.2, 18.0
LAST 4: 351.1, .4	353.2, 18.0	354.2, 4.8 355.2, .7
		PAGE 1 Y = 1.00

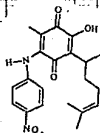
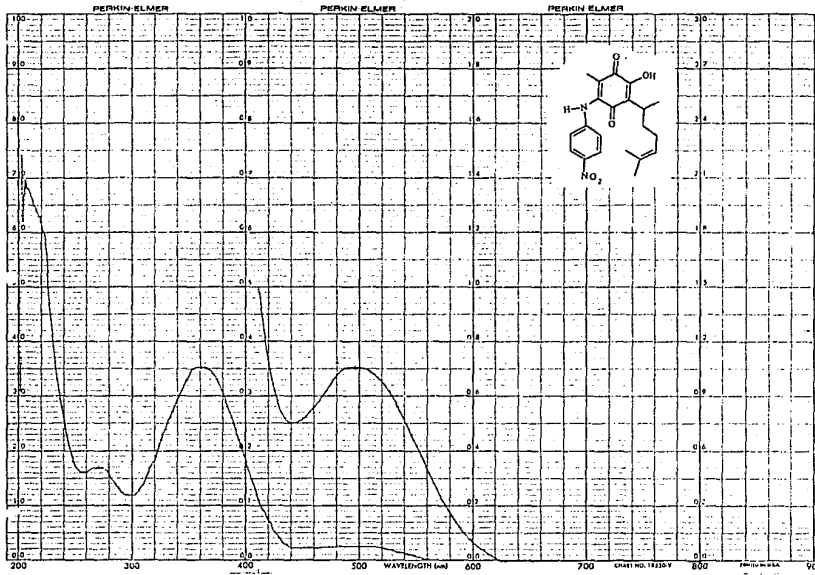


FRN 5149	SPECTRUM 54	RETENTION TIME 3.7
LARGST 4: 91.1, 100.0	180.1, 43.0	262.2, 25.5 353.2, 18.0
LAST 4: 351.1, .4	353.2, 18.0	354.2, 4.8 355.2, .7
		PAGE 2 Y = 1.00





SAMPLE P-BA-Pa3o		IDENTIFICATION PULCICAC		ABSCISSA EXPANSHON 3.0		ORDINATE		PREPARED BY	
CELL PATH WACI		CONCENTRATION		SCAN		EXPANSHON 1.1		CHART NO. 25122	
REFERENCE		CELL PATH		MICH SIM		SINGLE BEAM		OPERATOR	
				EDW LIMIT		SPE PROGRAM		DATE 22/11/59	
				FILE 807		SPE SAMPLE CHOPPER		REF No 1382	



PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2299

SAMPLE: D-DA-1030

DR. Federico Garcia

CONCENTRATION:

PATHLENGTH, 10mm OTHER

SOLVENT: MeOH

ACCESSION:

REFERENCE: MeOH

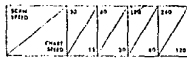
REMARKS: Qualitative

RANGE

0 INCL	0.1	0.25	0.5	1.0
--------	-----	------	-----	-----

RESOLUTION PERFORMANCE

1	2	3	0.1	0.2	0.3	0.05	0.03
100	50	20	10	5	3	2	1

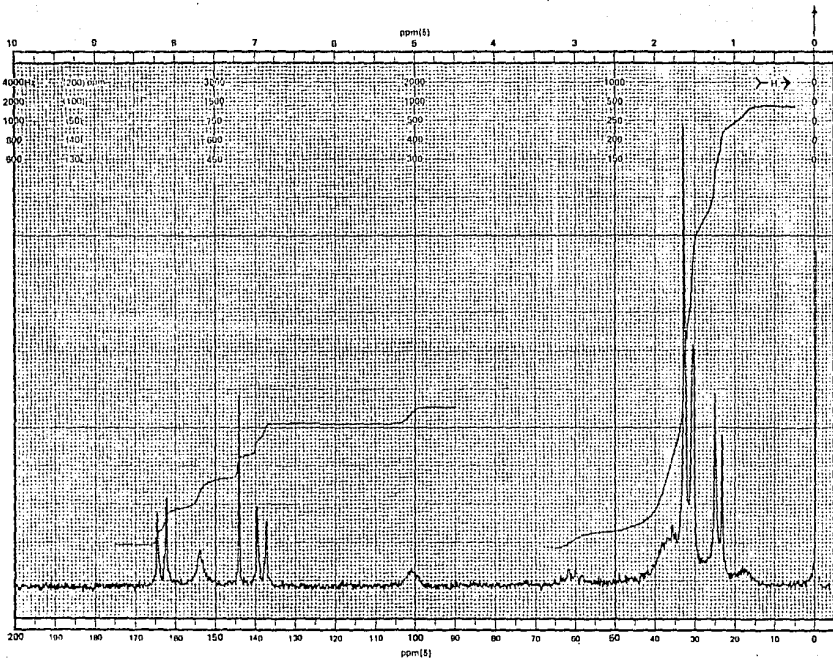


RESPONSE: FAST MEDIUM SLOW

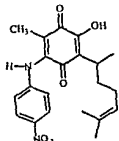
BANDPASS (microns): 3

ZERO SUPPRESSION: ON OFF

DATE: 12/1/54 OPERATOR: JEM



CFT-20
 SPECTRUM NO. 3256
 OPERATOR RG DATE 27/VI/90
 SAMPLE P. Garcia
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm



NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P

LOCK: INTERNAL EXTERNAL

LOCK SIGNAL: CDCl₃

SPIN RATE: _____ rpm TEMP: _____ °C

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

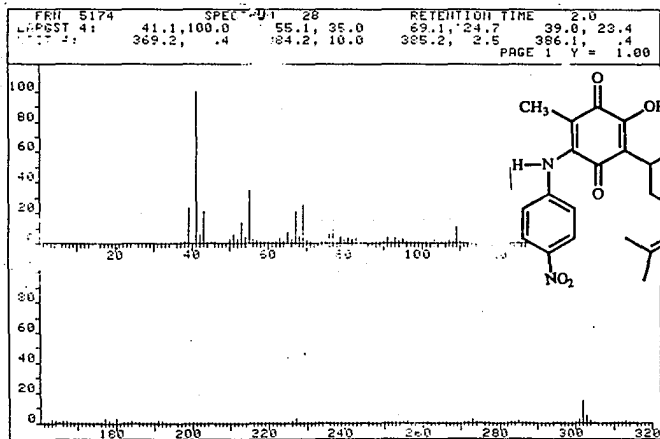
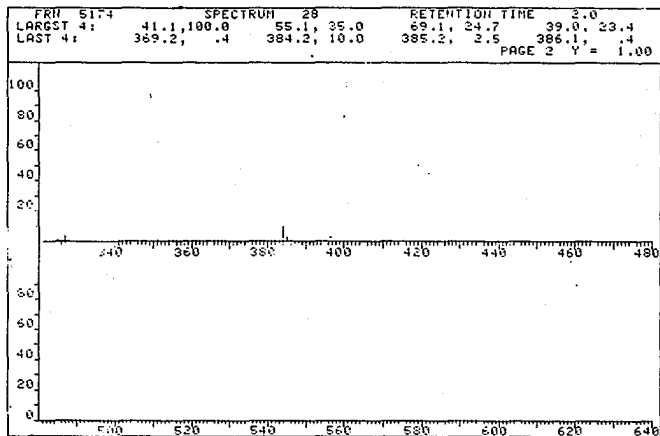
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

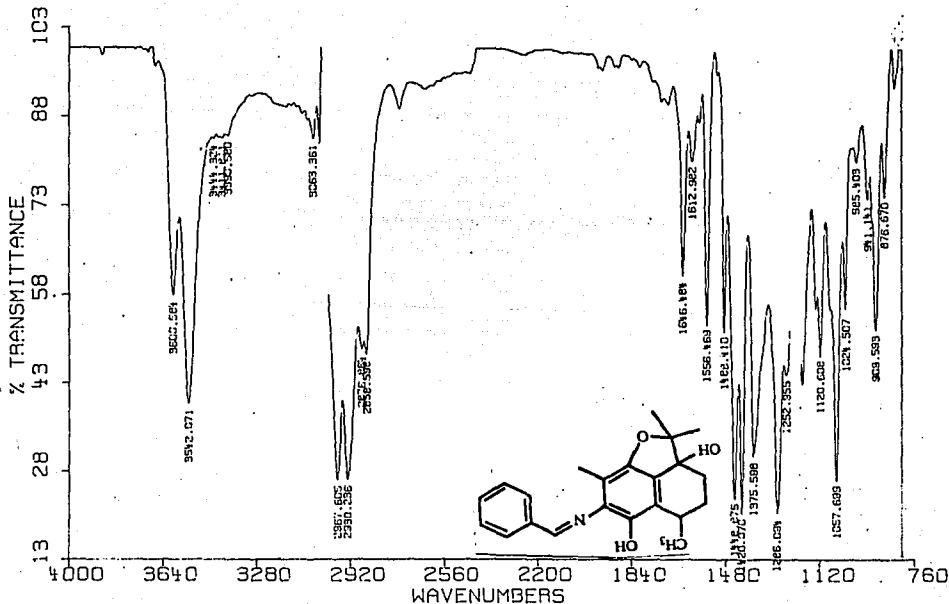
DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____ 7Hz

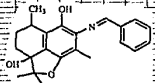
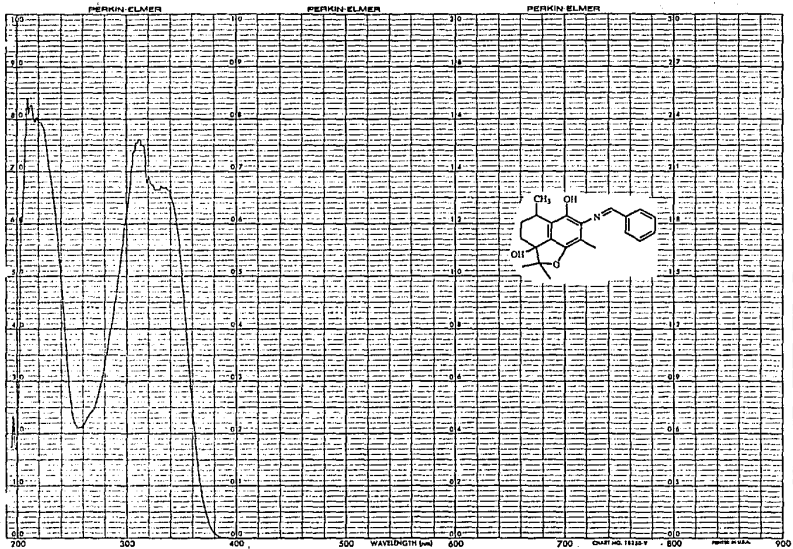
WILMAD GLASS CO. INC.
 U.S. Route 40 and Oak Road
 BURLINGAME, CA 94010 U.S.A.

Printed in U.S.A. W. A. M. INC. CHART NO. WCV-20



DR.F.GARCIA XILEN02 SOL/CHCL3 29/03/90 RPM



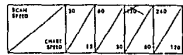


PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2285
 SAMPLE Xilend. I
P. Garcia
 CONCENTRATION ---
 PATHLENGTH 10mm OTHER ---
 SOLVENT MeOH
 ACCESSORY ---
 REFERENCE MeOH
 REMARKS Qualitative

SCALE			
DENSITY	0.1A	0.1A	CONC
0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.1	0.1	0.1
0.2	0.2	0.2	0.2
0.3	0.3	0.3	0.3
0.4	0.4	0.4	0.4
0.5	0.5	0.5	0.5
0.6	0.6	0.6	0.6
0.7	0.7	0.7	0.7
0.8	0.8	0.8	0.8
0.9	0.9	0.9	0.9
1.0	1.0	1.0	1.0

RECORD PREPARATION										
NO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NT										

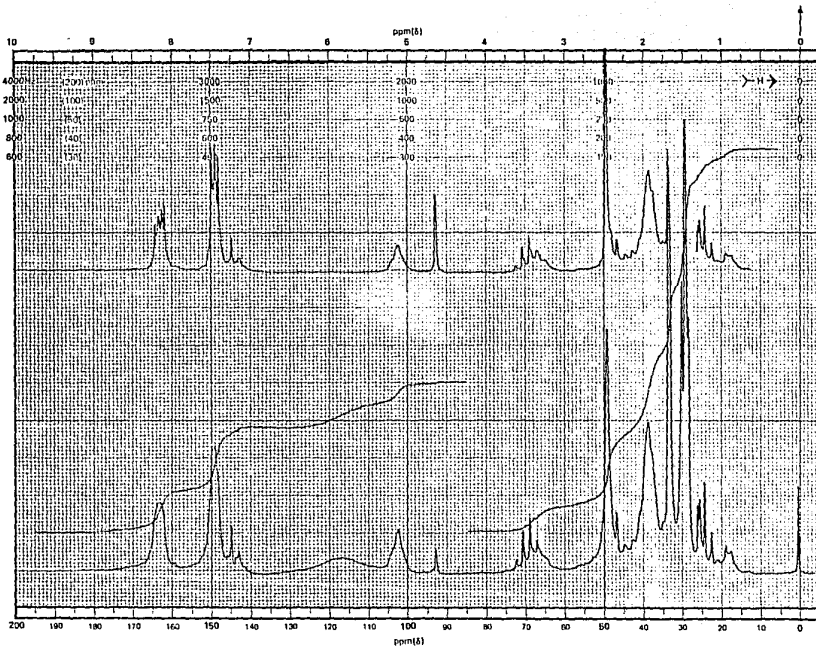


RESPONSE FAST MEDIUM SLOW

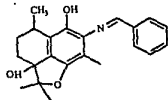
BANDPASS (nm) 1

ZERO SUPPRESSION ON OFF

DATE 29/III/90 OPERATOR P. Garcia



CFT-20
 SPECTRUM NO. 11362
 OPERATOR RG DATE 3/15/90
 SAMPLE F. Garcia 90
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm



Xileno II

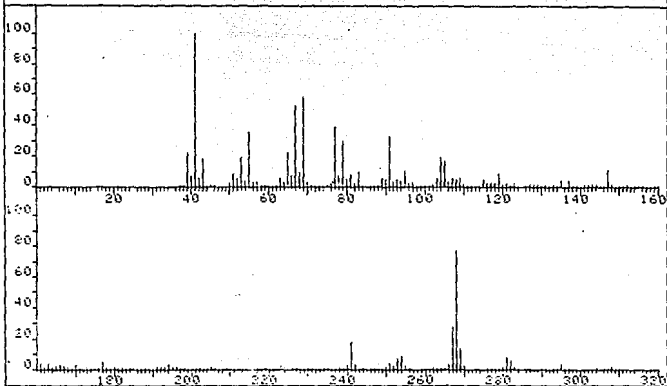
NUCLEI: ^1H ^{13}C ^3F ^3P
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL CDCl₃
 SPIN RATE _____ rpm. TEMP. _____ $^{\circ}\text{C}$

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

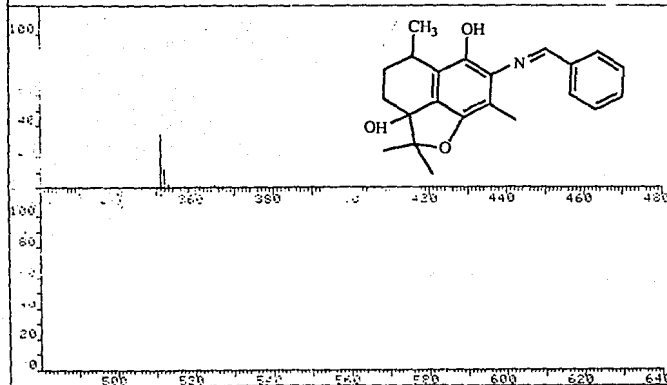
DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) TMS

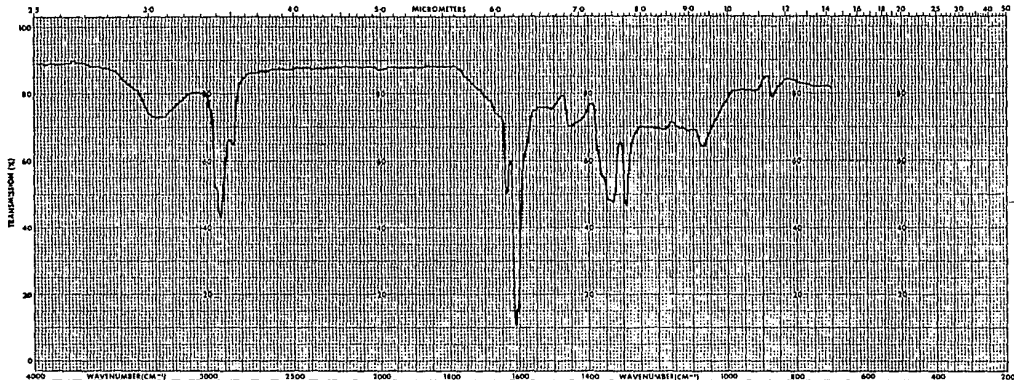
FFN 5056	SPECTRUM 39	RETENTION TIME 2.7
LARGST 4: 41.1, 100.0	268.0, 77.1	69.1, 58.8
LAST 4: 354.2, .3	365.2, 1.3	367.2, .2
		PAGE 1 Y = 1.00



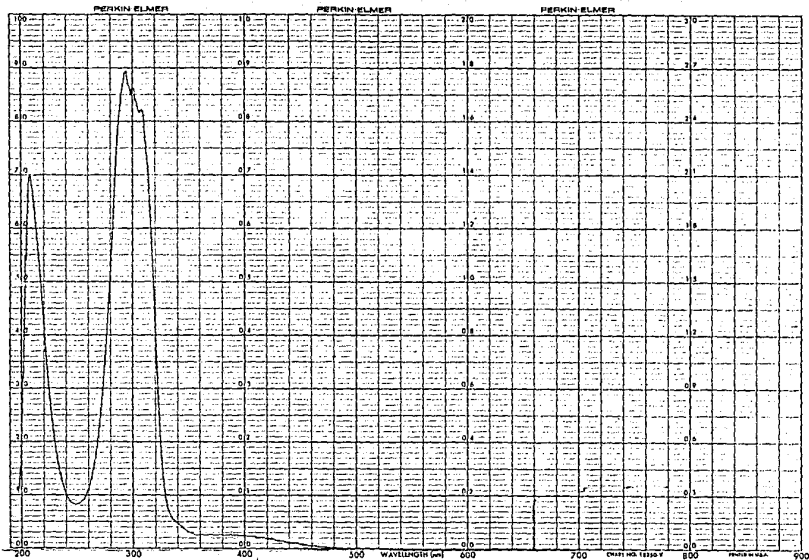
FFN 5056	SPECTRUM	RETENTION TIME 2.7
LARGST 4: 41.1, 100.0	268.0, 77.1	69.1, 58.8
LAST 4: 354.2, .3	365.2, 1.3	367.2, .2
		PAGE 2 Y = 1.00



Xileno II. Dr. Garcia 3/VI/90



SAMPLE NICKEL SULFATE	SUBSTANCE	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH ATTENUATOR	ABSCISSA REP SCAN HIGH LIMIT LOW LIMIT	EXPANSION WAVELENGTH TIME DIVIDER	SCAN TIME RESPONSE SLIT POSITION	ORDINATE SEPARATION SHIELD BEAM PER SAMPLE CORRECT	PERKINELMER® CHART NO. 33 1211 OPERATOR DATE EXP. NO.
Operator: F. Barcia							



PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2747

SAMPLE BIDROLISSIS

F. Sarcis

CONCENTRATION ---

PATHLENGTH 10mm OTHER ---

SOLVENT MeOH

ACCESSORY ---

REFERENCE MeOH

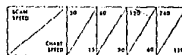
REMARKS For illustration

SCALE

<input type="checkbox"/> 100%	<input type="checkbox"/> 75%	<input type="checkbox"/> 50%	<input type="checkbox"/> CONC
-------------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------

RECORDER PERFORMANCE

N	S	E	A	60	80	91	900	980
5.1				100	50	20	10	5

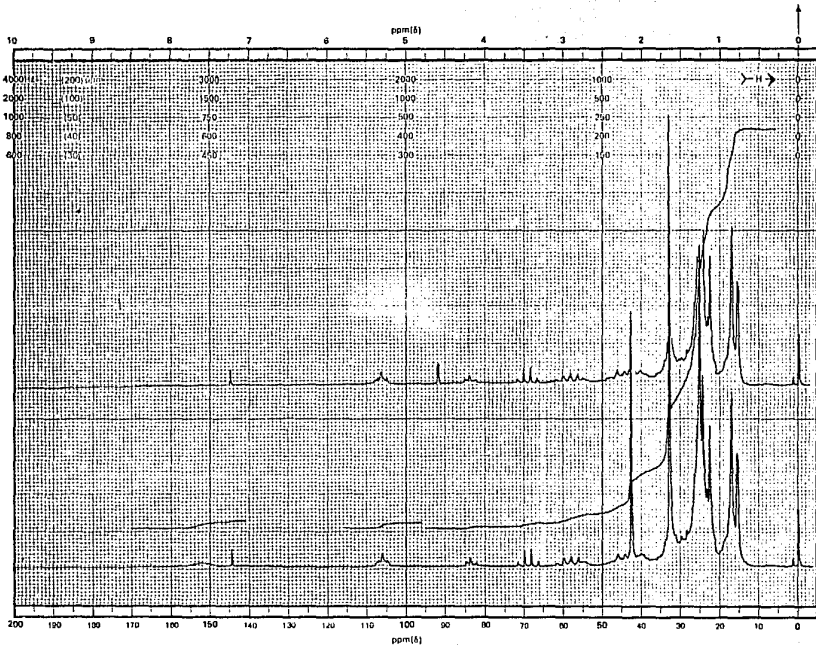


RESPONSE FAST MEDIUM SLOW

BANDPASS ---

ZTC SUPPRESSION ON OFF

DATE 2/11/69 OPERATOR SPH



CFT-20
 SPECTRUM NO. 2902
 OPERATOR RG DATE 22/11/81
 SAMPLE F. Garcia
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

HIDROLISIS

NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P

LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL CDC1
 SPIN RATE _____ rpm TEMP _____ °C

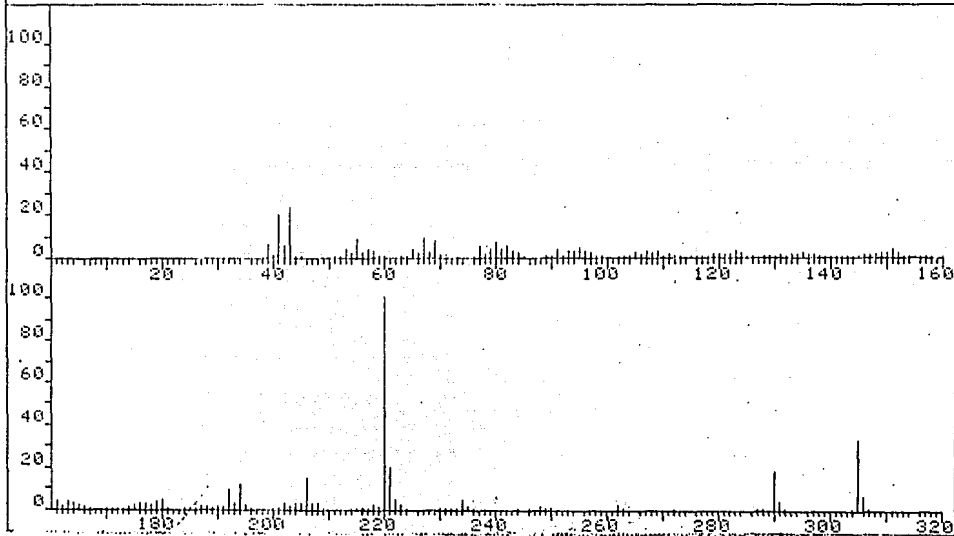
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (Pw) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (Pd) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

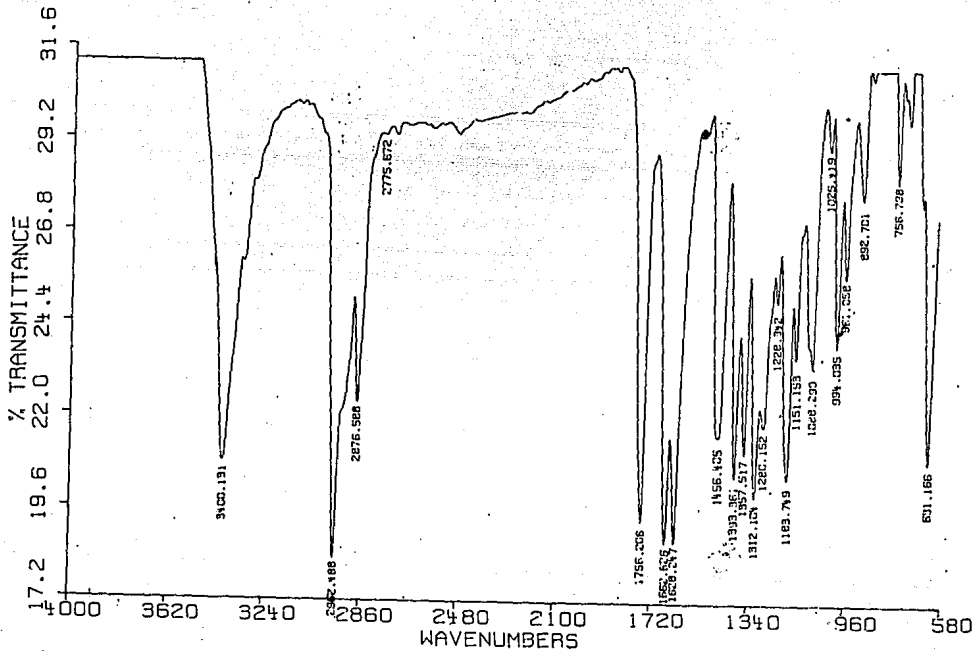
DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____ ppm

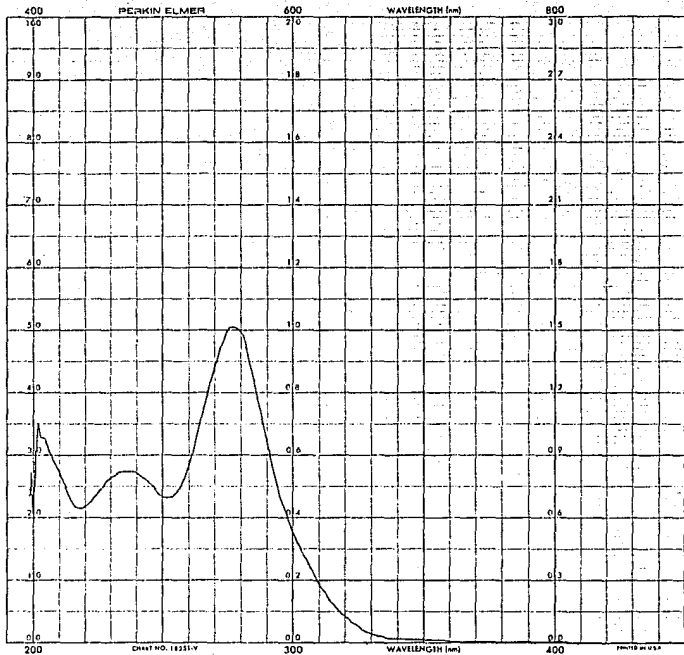
FRN 5064	SPECTRUM 29	RETENTION TIME 2.0
LARGST 4: 220.2, 100.0	305.2, 32.8	43.2, 23.4
LAST 4: 304.3, .4	305.2, 32.8	307.3, .8
		221.2, 20.1
		306.2, 5.6
		307.3, .8
		PAGE 1 Y = 1.00



HIDROLISIS F. GARCIA

DR.F.GARCIA CRISTAL 7/11/90 AP PELICULA 7/11/90 RPM





PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2304

SAMPLE: CRISTAL

F. Garcia

CONCENTRATION: -----

PATHLENGTH: 10mm OTHER

SOLVENT: MeOH

ACCESSORY: -----

REFERENCE: MeOH

REMARKS: Cualitativo

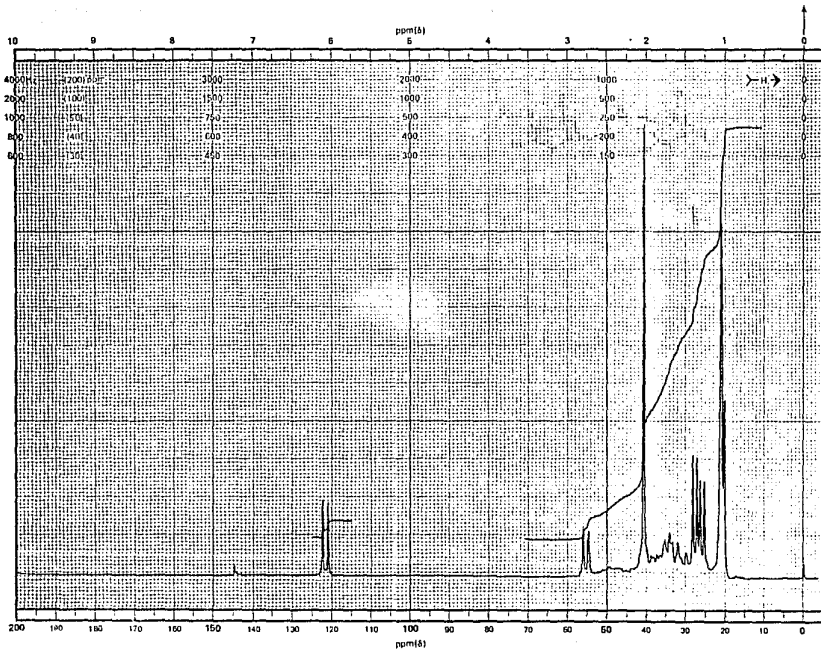
RANGE	0-100%	0-2A	0-3A	CONC
RECORDER PRESENTATION	3 2 1	0.5 0.2 0.1 0.05 0.02	X	
WAVELENGTH RANGE	100 50 20 10 5 2 1	UV	VISBLE	
SCAN SPEED (mm/min)	30 60 120 240			
CHART SPEED (mm/min)	UV 30 60 120 240	VIS 15 30 60 120		

RESPONSE	FAST	MEDIA	SLOW

BANDPASS (nm):

ZERO SUPPRESSION	ON	OFF

DATE 8/XI/90 OPERATOR ppm



CFT-20
 SPECTRUM NO. 4415
 OPERATOR RS DATE 12/1/59
 SAMPLE S-GarF4
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

CRYSTAL

NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL CDG 1
 SPIN RATE cps TEMP °C

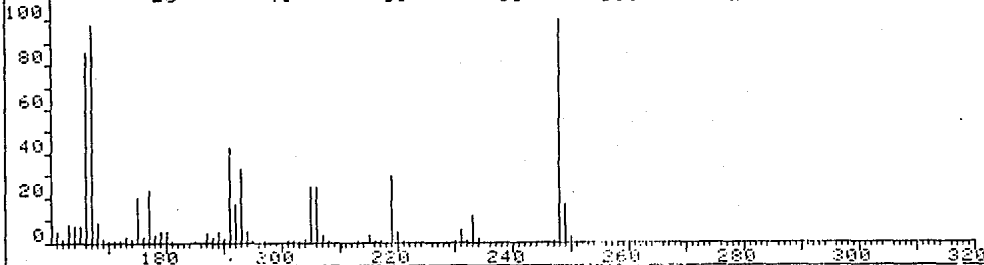
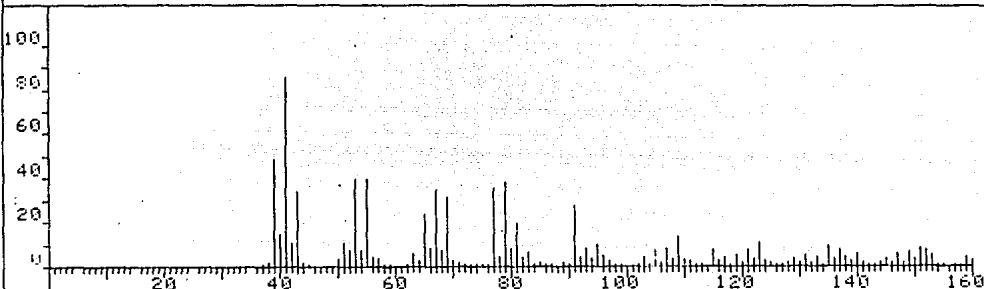
ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT)
 ACQUISITION TIME (AT) sec
 PULSE WIDTH (PW) μ sec
 PULSE DELAY (PD) sec
 DATA POINTS (DP)

TRANSMITTER OFFSET (TO)
 HIGH FIELD LOW FIELD
 RECEIVER GAIN (RG)

DECOUPLER MODE (DM)
 DECOUPLER OFFSET (DO)
 NOISE BANDWIDTH (NB) kHz
 ACQUISITION MODE (AM)

DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) sec
 WIDTH OF PLOT (WP) Hz
 END OF PLOT (EP) Hz
 WIDTH OF CHART (WC) Hz
 END OF CHART (EC) Hz
 VERTICAL SCALE (VS) Hz
 REFERENCE LINE (RL) cps

FRN 5128	SPECTRUM 18	RETENTION TIME 1.3
LARGST 4: 248.1, 100.0	167.0, 97.9	166.1, 85.9 41.1, 85.0
LAST 4: 247.0, .5	248.1, 100.0	249.1, 16.2 250.1, 1.9
PAGE 1 Y = 1.00		



CRISTAL F. GARCIA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- a) Lee Ruff E.; Ablenas F. *Can. J. Chem.* 1989, 67 699; b) Becker H.D.; Turner A.B. In *The Chemistry of Quinonoid Compounds*. Vol. 2 Pata, S; Rappoport, Z. Eds. John Wiley and Sons. New York. 1988. p. 1351.
- 2.- Para una revisión reciente: Finley K. en 1b. p. 537.
- 3.- Engler T.A.; Reddy J.R.; Combrink K.D.; Vender Velde D. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1248 Y referencias ahí citadas.
- 4.- Engler T.A.; Letavic M.A.; Combrink K.D.; Takasagawa, F. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5810.
- 5.- Wurster C.; Sendtner R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1803 (1879).
- 6.- Griller D.; Ingold K.V.; *Acc. Chem. Res.* 9, 13 (1976).
- 7.- O'Neal H.E.; Benson S.W. *Free radicals*. Wiley.(1973).
- 8.- Deuchert K.; Hüning S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 875 (1978).
- 9.- Rüdhardt Ch.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 830 (1970).
- 10.- Stella L.; Janousek Z.; Merenyi R.; Viehe H.G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 691 (1978). Viehe H.G.; Merenyi R.; Stella L.; Janousek Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 917 (1979).
- 11.- Baldock R.W.; Hudson P.; Katritzky A.R.; Soti F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1422 (1974).
- 12.- En la actualidad existe una fuerte controversia entre qué términos son apropiados radicofilicidad ó radicafilea, reacción nucleofílica ó reacción nucleofila, adición electrofílica o adición electrófila, como los términos nucleofílico (a) y electrofílico (a) son los más utilizados en México, se ha preferido el término radicofílico y sus derivados en éste caso radicofilicidad, derivado de las raíces radical (fragmento), filio (amigo) y sufijo dad (del

- lat itas-itatis) que dá la idea abstracta de una cualidad o característica. Torres Lemus Alfonso. *Etimologías grecolatinas*. Ed. Porrúa . p. 67. (1978).
- 13.- Grese B. *Radicals in Organic Synthesis. Formation of Carbon-Carbon Bonds*. Pergamon Press.(1986).
 - 14.- Río de la Loza L. *Disertación presentada a la academia de Medicina*. México. Octubre 30. (1952).
 - 15.- Walls F.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Giral F.; Romo J. *Tet Lett*. 1577 (1965).
 - 16.- Woodward R.B.; Hoffmann R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, (1970).
 - 17.- González M.P. *Preparación, Estructura, Configuración y Formación de derivados de la hidroxiperezona*. Tesis de maestría. CINVESTAV. México, (1969). Santillán R.L. Memorias escuela de primavera 1991. CINVESTAV. p.111 México (1991).
 - 18.- Joseph-Nathan.; Reyes J; González M.P. *Tetrahedron* 24, 4007 (1968).
 - 19.- Soriano-García M.;Toscano R.A.; Flores-Valverde E.; Montoya-Vega F.; López-Celis I. *Acta Cryst. C* 42, 327 (1986).
 - 20.- Sánchez I.H.; Yañez R.; Enriquez R., Joseph-Nathan P. *J. Org. Chem*. 46, 2818 (1981).
 - 21.- Allinger N.L.; Imam M.R.; Frierson M.R.; Yuh Y.H.; Schafer L. *Mathematics and Computational Concepts in Chemistry* Trinajstic N. (Ed.) E. Horwood Ltd. London. 1986, p.8.