

## Hacia una síntesis convergente del dodecaedro: Estudios, modelo, preparación de precursores y primeros ensayos de las rutas 10 + 10 y 12 + 8.

Santiago Vázquez Cruz

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**UNIVERSIDAD DE BARCELONA**  
**Departamento de Farmacología y Química Terapéutica**

**HACIA UNA SÍNTESIS CONVERGENTE DEL DODECAEDRANO: ESTUDIOS**  
**MODELO, PREPARACIÓN DE PRECURSORES Y PRIMEROS ENSAYOS DE**  
**LAS RUTAS 10 + 10 Y 12 + 8**

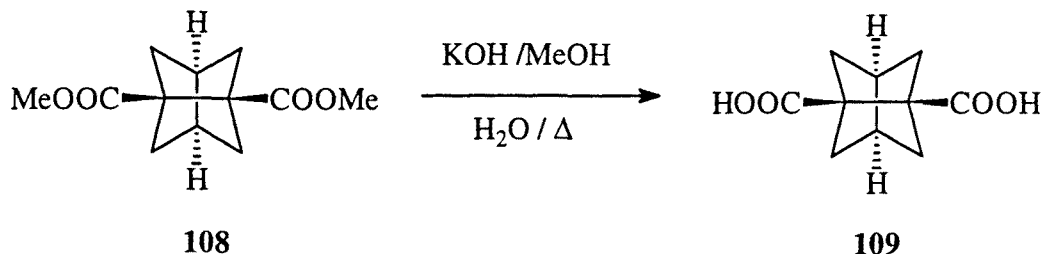


Santiago Vázquez Cruz

Barcelona, Octubre de 1996

**Obtención del ácido triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano-1,5-dicarboxílico, 109<sup>46</sup>:**

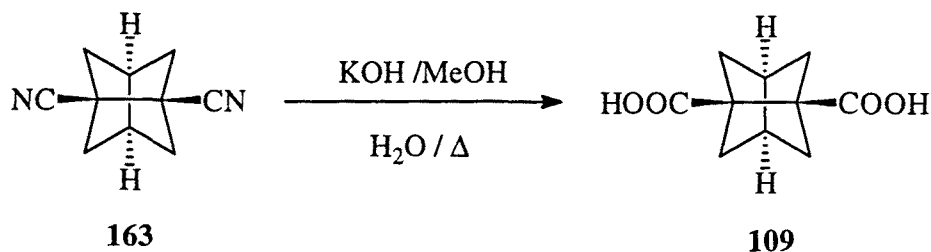
**a. Por hidrólisis de triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano-1,5-dicarboxilato de dimetilo, 108:**



En un matraz de 50 ml se colocó diéster **108** (1,00 g, 4,46 mmol) y solución de KOH en metanol al 10% (18 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas. Se añadió agua (13 ml) y se calentó a reflujo 3 horas más. La mezcla se enfrió en baño de hielo, se acidificó con HCl conc. y se evaporó a sequedad.

El residuo obtenido se digirió con éter dietílico a reflujo (3 x 90 ml). Los extractos orgánicos reunidos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente a presión reducida, obteniéndose el diácido **109** (0,93 g, 97% de rendimiento).

**b. Por hidrólisis de triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano-1,5-dicarbonitrilo, 163:**



En un matraz de 50 ml se colocó **163** (0,45 g, 2,85 mmol) y solución de KOH en metanol al 40% (10 ml) y se calentó a reflujo durante 3 horas. Se añadió agua (30 ml) y se calentó a reflujo 3 horas más. La mezcla se enfrió en baño de hielo, se acidificó con HCl concentrado y se evaporó a sequedad.

El residuo obtenido se digirió con éter dietílico a reflujo (5 x 50 ml). Los extractos orgánicos reunidos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente a presión reducida, obteniendo el diácido **109** (0,45 g, 80,4% de rendimiento).

Datos espectrales y analíticos del ácido triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano-1,5-dicarboxílico, **109**:

Punto de fusión: 130°C (descomposición).

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 1,68 [s, 8 H, 2(4,6,8)-H<sub>2</sub>], 2,35 [s, 2 H, 3(7)-H], 12,1 [absorción ancha, 2 H, COOH].

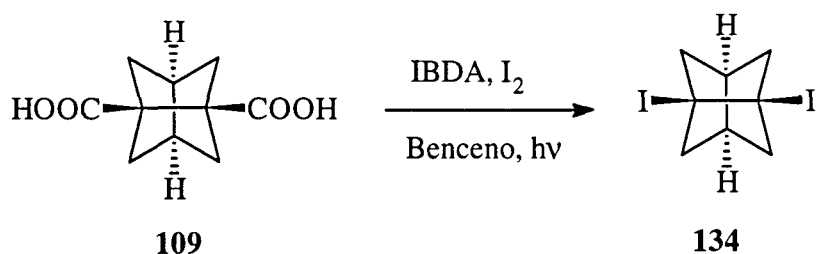
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37,3 [CH, C3(7)], 50,1 [CH<sub>2</sub>, C2(4,6,8)], 57,7 [C, C1(5)], 179,6 (C, CO).

IR (KBr) ν: 3160 (OH st), 1700 (CO st) cm<sup>-1</sup>.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> :	C 61,22%	H 6,16%
Encontrado:	C 60,91%	H 6,01%

**Obtención de 1,5-Diyodotriciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano, 134:**



En un matraz de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo y entrada y salida de argon se suspendieron diácido **109**, (0,87 mg, 4,46 mmol), iodobenzodiacetato (2,82 g, 8,90 mmol) y yodo (2,26 g, 8,90 mmol) en benceno anhidro (65 ml). La suspensión resultante se irradió a reflujo con dos lámparas de 100 W durante cuatro horas. La disolución resultante se enfrió, se le añadieron iodobenzodiacetato (2,82 g, 8,90 mmol) y yodo (2,26 g, 8,90 mmol) y se continuó la irradiación y el reflujo 18 horas más. La disolución se enfrió y se lavó con solución de tiosulfato sódico al 10% (2 x 25 ml) y con disolución acuosa saturada de NaCl (25 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó, obteniendo 2,90 g de un aceite rojizo formado exclusivamente por yodobenceno y **134**. Por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con hexano se obtuvo el producto diyodado puro (0,55 g, 34,4% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales para **134**:

Punto de fusión: 78-79°C (cloroformo).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2,03 [m, 6 H, 3(7)-H y 2(4,6,8)-H<sub>a</sub>], 2,12 [d ancho, J = 8,2 Hz, 4 H, 2(4,6,8)-H<sub>b</sub>].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 38,4 (CH), 44,3 (C), 59,4 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr) ν: 2987, 2931, 2286, 1473, 1280, 1257, 1234, 1165, 1130, 1107, 1091, 995, 950, 926, 897, 801, 609 cm<sup>-1</sup>.

EM (impacto electrónico):

m/e (%): 360 ( $M^+$ , 4), 233 (33) [ $M^+ - I$ ], 106 (100) [ $M^+ - 2I$ ], 105 (38), 91 (38), 79 (25), 78 (31), 77 (16), 65 (14).

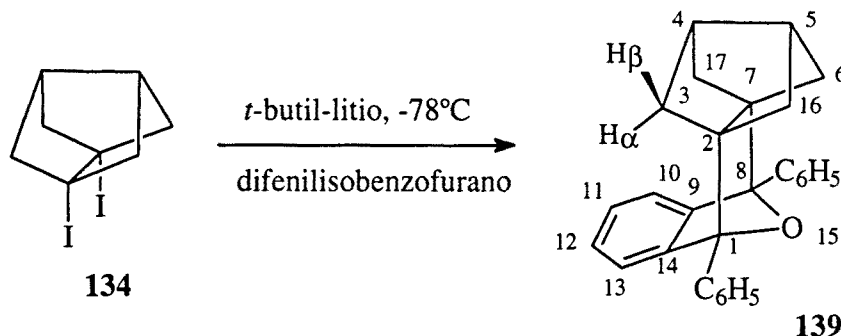
Análisis elemental:

Calculado para  $C_8H_{10}I_2$ :      C 26,69%      H 2,80%      I 70,51%

Encontrado:                      C 26,70%      H 2,78%      I 70,67%

Obtención de 1,8-difenil-15-oxahexaciclo[6.6.1.1<sup>2,5</sup>1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]heptadeca-9,11,13-trieno,

139.



En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de atmósfera de argón y termómetro de baja temperatura se preparó una disolución **134** (210 mg, 0,58 mmol) y difenilisobenzofurano (189 mg, 0,70 mmol) en THF anhidro (15 ml). Se enfrió a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se adicionó, gota a gota, una disolución 1,5 M de *t*-butil-litio en pentano (0,66 ml, 0,99 mmol). Acabada la adición se dejó 30 minutos a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se dejó atemperar. Se añadieron 5 ml de metanol y 25 ml de agua y la mezcla se extrajo con éter dietílico (3 x 40 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh., se filtraron y se evaporaron a sequedad, obteniendo un residuo (280 mg) compuesto muy mayoritariamente por el aducto deseado ligeramente impurificado por 1,3-DPIBF y 2-benzoilbenzofenona. Por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con hexano/acetato de etilo (85:15) se aisló **139** (180 mg). Cristalizado de isopropanol se obtuvo **139** puro (145 mg, 75,% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **139**:

Punto de fusión:  $176,5\text{-}177^{\circ}\text{C}$  (isopropanol).

$^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,91 [dd,  $J = 3,0$  Hz,  $J' = 8,0$  Hz, 2 H, 3(17)- $\text{H}_{\alpha}$ ], 1,48 [dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J' = 3,0$  Hz, 2 H, 6(16)- $\text{H}_{\alpha}$ ], 1,57 [dd,  $J = 2,0$  Hz,  $J' = 8,0$  Hz, 2 H, 6(16)- $\text{H}_{\beta}$ ], 1,68 [dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, 3(17)- $\text{H}_{\beta}$ ], 2,42 [s ancho, 2H, 4(5)-H], 6,95 [m, 2 H, 11(12)-H], 7,09 [m, 2 H, 10(13)-H], 7,36 (t, 2 H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7,44 (m, 4 H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7,62 (d, 4 H,  $J = 7$  Hz,  $\text{H}_{\text{orto}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39,9 (CH, C4), 40,7 (CH, C5), 47,4 [ $\text{CH}_2$ , C6(16)], 47,5 [ $\text{CH}_2$ , C3(17)], 66,5 [C, C2(7)], 87,8 [C, C1(8)], 119,9 [CH, C11(12)], 125,8 (CH, Ar-C<sub>orto</sub>), 126,4 [CH, C10(13)], 127,3 (CH, Ar-C<sub>para</sub>), 128,3 (CH, Ar-C<sub>meta</sub>), 138,3 (C, Ar-C<sub>ipso</sub>), 148,4 [C, C9(14)].

IR (KBr)  $\nu$ : 3046, 3023, 3000, 2965, 2931, 2885, 1600, 1495, 1472, 1445, 1347, 1305, 1284, 1172, 1066, 980, 925, 887, 769, 747, 700, 671  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI)  $m/e$  (%): 376 ( $\text{M}^+$ , 5), 334 (15), 272 (24), 271 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}$ , 100), 270 (16), 241 (10), 229 (25), 215 (11), 165 (13), 105 (28), 77 (16).

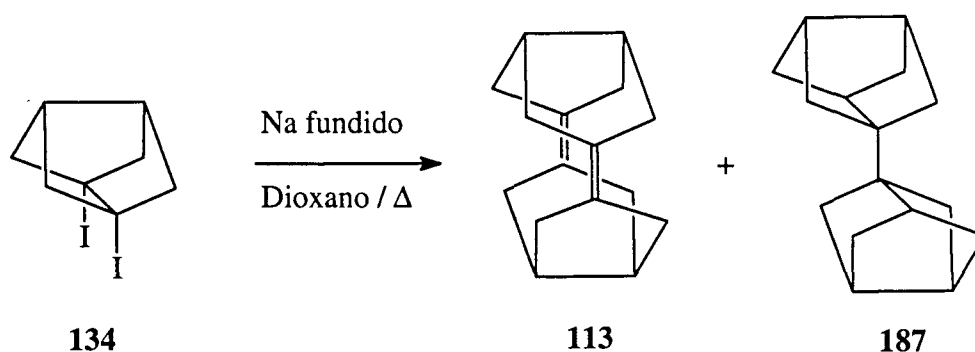
Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$ :      C 89,32%      H 6,43%

Encontrado:                      C 89,40%      H 6,41%



**Obtención de pentaciclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>]hexadeca-1,7-dieno, 113.**



En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de entrada y salida de argon y refrigerante de reflujo se colocó sodio (230 mg, 10 mmol) en dioxano anhidro (10 ml) y se calentó a reflujo. Cuando el sodio fundió, se adicionó de una sola vez **134** (340 mg, 0,94 mmol) y se mantuvo el reflujo cuatro horas más. Se enfrió, y una vez a temperatura ambiente se filtró sobre Celite® y el dioxano se evaporó a sequedad, obteniéndose un crudo (120 mg) formado (RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y EM/GM) por **113** y 1-[triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1-il]-triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano, **187**. Por cromatografía en columna en gel de sílice, eluyendo con hexano se separó **113** (80 mg, 80% de rendimiento) y **187** (10 mg, 10% de rendimiento).

Datos espectrales y analíticos del pentaciclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>] hexadeca-1,7-dieno, **113**:

Punto de fusión: 165-168°C (cloroformo).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2,17 [dd, J = 12,5 Hz, J' = 7,0 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>a</sub>], 2,37 [m, 4H, 4(5,10,11)-H], 2,43 [d, J = 12,5 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>β</sub>].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 33,7 [CH, C4(5,10,11)], 39,7 [CH<sub>2</sub>, C3(6,9,12,13,14,15,16)], 133,0 [C, C1(2,7,8)].

IR (KBr) ν: 2944, 2924, 2894, 2864, 2836, 1697, 1451, 1311, 1254, 1146, 780, 741 cm<sup>-1</sup>.

GLC/MS (EI) m/e (%): 213 (16) [M<sup>+</sup> +1], 212 (100) [M<sup>+</sup>], 197 (7), 169 (13), 143 (21), 131 (11), 130 (12), 129 (21), 128 (15), 117 (10), 115 (11), 107 (12), 106 (19), 105 (11), 91 (36), 79 (16), 77 (16), 65 (10).

#### Análisis elemental

Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>:            C 90,50%            H 9,50%

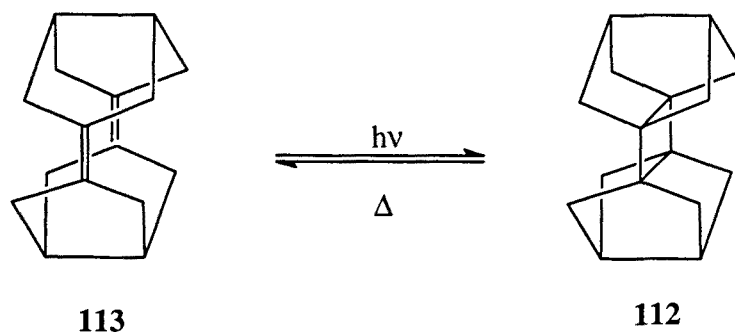
Encontrado:                            C 90,49%            H 9,55%

Datos del 1-[triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1-il]-triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano, **187**:

EM (impacto electrónico):

m/e (%): 214 (1) [M<sup>+</sup>], 185 (24), 173 (13), 172 (14), 171 (21), 157 (11), 148 (10), 144 (11), 143 (28), 133 (15), 131 (27), 130 (14), 129 (32), 128 (12), 119 (18), 117 (24), 115 (12), 107 (17), 106 (21), 105 (41), 104 (11), 93 (19), 92 (18), 91 (75), 81 (16), 80 (20), 79 (56), 78 (14), 77 (32), 67 (100), 66(16), 65 (22), 53 (14).

Obtención de heptaciclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>.0<sup>1,8</sup>.0<sup>2,7</sup>] hexadecano, 112, por irradiación de pentaciclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>] hexadeca-1,7-dieno, 113.



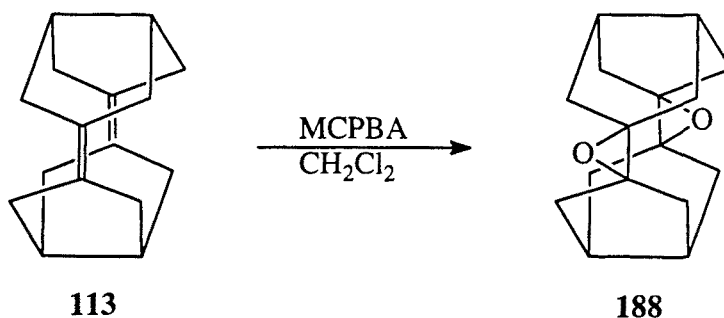
En un reactor de inmersión de cuarzo se preparó una solución de **113** (15 mg) en hexano desoxigenado (100 ml) y se irradió a temperatura ambiente durante 6 horas utilizando una lámpara de vapor de mercurio de 125 W (media presión). El disolvente se eliminó al vacío sin calentar y el residuo obtenido se cristalizó inmediatamente de cloroformo, obteniéndose una mezcla de **112** y **113** en relación aproximada 8:2.

Datos espectrales de **112**:

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,42 [d ancho, J = 8,8 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>α</sub>], 1,52 [d, J = 8,8 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>β</sub>], 2,19 [s ancho, 4 H, 4(5,10,11)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39,4 [CH, C4(5,10,11)], 48,2 [CH<sub>2</sub>, C3(6,9,12,13,14,15,16)], 49,4 [C, C1(2,7,8)].

**Obtención de 1,2/7,8-diepoxiciclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>] hexadeca-1,7-dieno, 188.**



En un matraz de 10 ml se disolvió **113** (15 mg, 0,07 mmol) en diclorometano (5 ml) y se le añadió, a temperatura ambiente, MCPBA (38 mg, 0,21 mmol) y se dejó en agitación cuatro horas. A la disolución orgánica se le añadió diclorometano (10 ml) y se lavó con solución de tiosulfato sódico al 10% (3 x 5 ml) y con disolución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> (3 x 5 ml), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado, obteniendo el diepóxido **188** cuantitativamente.

Datos analíticos y espectrales de **188**:

Punto de fusión: 238-240° C (hexano).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,54 [d, J = 13,7 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>β</sub>], 2,21 (dd, J = 13,7 Hz, J' = 9,3 Hz, 8 H, 3(6,9,12,13,14,15,16)-H<sub>α</sub>), 2,82 [m, 4 H, 4(5,10,11)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 35,4 [CH, C4(5,10,11)], 37,8 [CH<sub>2</sub>, C3(6,9,10,12,13,14,15)], 73,4 [C, C1(2,7,8)].

IR (KBr) ν: 2953, 1451, 1318, 1249, 1172, 1147, 1109, 1038, 954, 906, 818, 771, 669, 533, 503 cm<sup>-1</sup>.

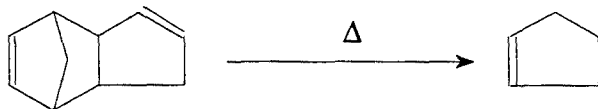
GLC/MS (IQ) m/e (%): 273 (19) [M<sup>+</sup> +29], 245 (72) [M<sup>+</sup> +29], 244 (34) [M<sup>+</sup>], 243 (33), 228 (19), 227 (100) [M<sup>+</sup> -OH], 209 (10), 203 (29), 201 (13), 199 (14), 188 (12), 187 (79), 185 (19).

Análisis elemental

Calculado para  $C_{16}H_{20}O_2$ : C 78,65% H 8,25%

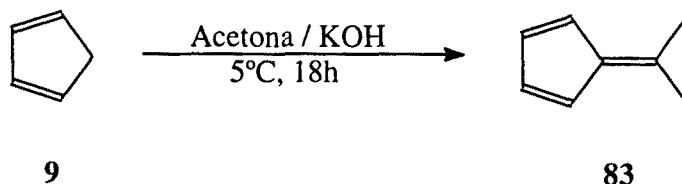
Encontrado: C 78,77% H 8,38%

### Obtención de ciclopentadieno, 9<sup>239</sup>.



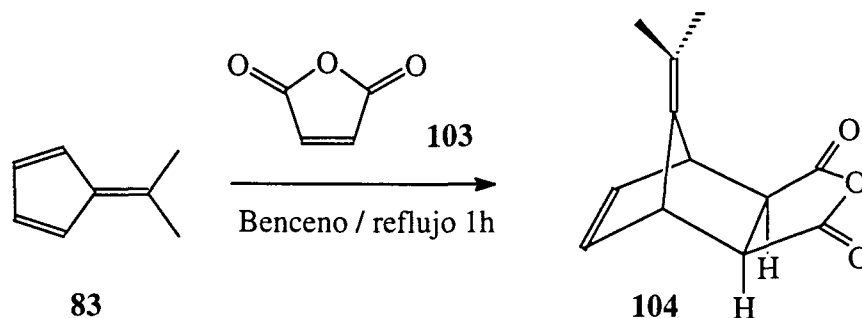
En un matraz de 1 l, conectado a un equipo de destilación provisto de una columna Vigreux de 40 cm, se colocó dicyclopentadieno (400 ml, 2,56 mol, 85% de pureza), limaduras de hierro (30 g) y vidrio en polvo (19 g). Se calentó con manta calefactora destilando (40°C) ciclopentadieno (248 g, 74,3% de rendimiento), que se recogieron en un colector enfriado exteriormente con un baño de acetona y nieve carbónica.

### Síntesis del 6,6-dimetilfulveno, 83<sup>51</sup>.



En un matraz de tres bocas de 1 l, provisto de agitación magnética y termómetro, se disolvió ciclopentadieno recién destilado (248 g, 3,76 mol) en acetona anhidra (276 g). Seguidamente, se enfrió hasta 5°C y se añadió una disolución de KOH al 10% en etanol (172 ml), manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 5°C durante 18 horas (baño criostático). La solución se diluyó con agua (1,5 l) y se extrajo con éter dietílico (6 x 200 ml). Los extractos etéreos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se destiló el éter a presión atmosférica. Por destilación del residuo resultante a presión reducida (65°C/20 torr) se obtuvo 6,6-dimetilfulveno, 83, (235 g, 59% de rendimiento) en forma de líquido amarillo.

**Síntesis del anhídrido del ácido (1R,2R,3S,4S)-7-isopropilidenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico, 104<sup>51</sup>.**



En un matraz de 2 l provisto de refrigerante de reflujo, se colocó 6,6-dimetilfulveno, **83**, (235 g, 2,22 mol), anhídrido maleico, **103**, (217 g, 2,22 mol) y benceno (860 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo una hora y se enfrió en nevera durante una noche. El sólido resultante se filtró, obteniendo el anhídrido del título, **104**, (196 g). El líquido filtrado se evaporó a presión reducida y el residuo aceitoso se cristalizó de éter dietílico, obteniendo 61 g del anhídrido, **104**, (57% de rendimiento global).

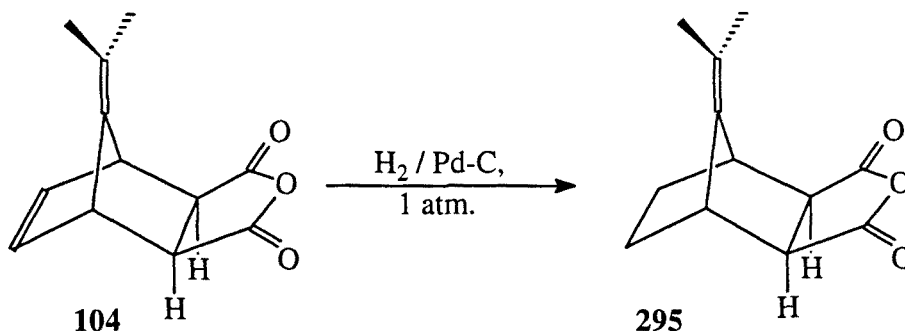
Datos analíticos y espectrales de **104**:

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,59 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3,06 [s, 2 H, 2(3)-H], 3,87 [t, J = 1,9 Hz, 2 H, 1(4)-H], 6,45 [t, J = 1,9 Hz, 2 H, 5(6)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 19,5 (CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46,6 [CH, C1(4)], 49,0 [CH, C2(3)], 116,8 [C, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 137,8 [CH, C5(6)], 139,5 [C, C7], 171,1 [C, CO].

IR (KBr) ν: 1854, 1769 cm<sup>-1</sup>.

**Obtención del anhídrido del ácido (1R,2R,3S,4S)-7-isopropilidenbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxílico, 295<sup>51</sup>.**



En un reactor de hidrogenación a presión se disolvió anhídrido **104** (90 g, 442 mmol) en acetato de etilo (800 ml) y se añadió paladio sobre carbono al 10% (6 g). La mezcla se hidrogenó a presión hasta que finalizó la absorción de hidrógeno (varios minutos). Se filtró el catalizador, se evaporó el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se secó a presión reducida obteniendo **295** (88 g, 97% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **295**:

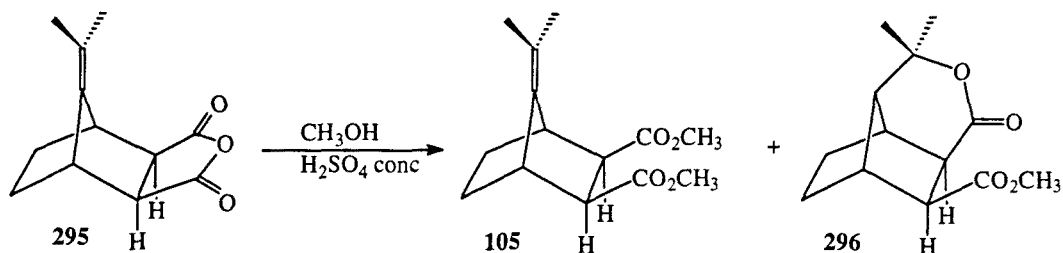
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,46 [m, 5(6)-H<sub>endo</sub>, 2 H], 1,66 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1,7-1,8 [m, 2 H, 5(6)-H<sub>exo</sub>], 2,97 [s, 2 H, 2(3)-H], 3,20 [pseudo t, J = 2,2 Hz, 2 H, 1(4)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 20,6 (CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26,8 [CH<sub>2</sub>, C5(6)], 40,4 [CH, C1(4)], 48,5 [CH, C2(3)], 122,9 [C, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 133,4 [C, C7], 172,7 [C, CO].

IR (KBr) ν: 1840, 1770 cm<sup>-1</sup>.



**Obtención de (1R,2R,3S,4S)-7-isopropilidenbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxilato de dimetilo, 105<sup>51</sup>.**



A una disolución de ácido sulfúrico concentrado (12 ml) en metanol anhidro (225 ml), se añadió el anhídrido **295** (9,3 g, 45 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 18 horas. La disolución se enfrió (baño de hielo) y se añadió sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anh. en polvo (32 g). Se filtró el precipitado y se lavó con 50 ml de diclorometano. El filtrado y lavados reunidos se evaporaron a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en diclorometano (150 ml), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a vacío, obteniendo una mezcla del diéster **105** y de la lactona **296** (10,8 g, área relativa por CGL 93/7). Por cristalización de isopropanol se separó el diéster **105** (7,9 g, 70% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **105**:

Punto de fusión: 100-101°C (isopropanol).

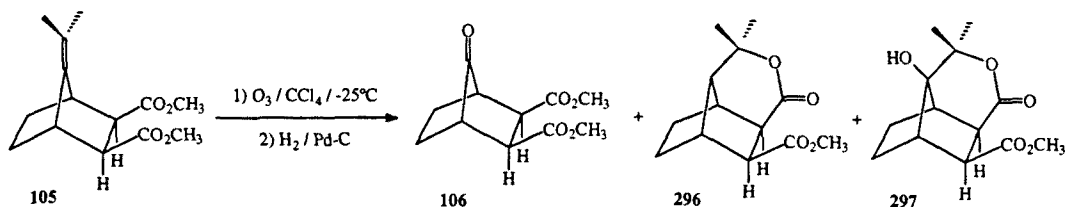
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,34 [m, 2 H, 5(6)-H<sub>endo</sub>], 1,62 [m, 2 H, 5(6)-H<sub>exo</sub>], 1,71 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2,81 [s, 2 H, 2(3)-H], 2,96 [dd, J = 2,0 Hz, J' = 2,7 Hz, 2 H, 1(4)-H], 3,59 (s, 6 H, COOCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 20,7 (CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28,0 [CH<sub>2</sub>, C5(6)], 39,2 [CH, C1(4)], 50,3 [CH, C2(3)], 51,5 [CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>], 118,9 [C, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 137,6 [C, C7], 173,0 [C, CO].

IR (KBr) ν: 1745 cm<sup>-1</sup>.

## Obtención de (1R,2R,3S,4S)-7-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxilato de dimetilo.

106<sup>51</sup>.



Una disolución del diéster **105** (5,00 g, 19,8 mmol) en tetracloruro de carbono (150 ml) se enfrió a  $-25^{\circ}\text{C}$  (baño criostático) y se borboteó ozono hasta que la disolución tomó un color azul persistente. Se añadió paladio sobre carbono al 10% (250 mg) y se adaptó a un equipo de hidrogenación a presión atmosférica. Finalizada la absorción de hidrógeno (una noche\*) se separó el catalizador por filtración y se evaporó el disolvente del filtrado a presión reducida. En el análisis por CGL del residuo obtenido se observó una mezcla 90:6:4 de cetodiéster **106**, hidroxilactona **297** y lactona **296**, respectivamente. Por cristalización de este residuo en isopropanol se obtuvo el cetodiéster puro (2,9 g, 64% de rendimiento).

\* En algunas operaciones, a mayor escala, se utilizó un equipo de hidrogenación a presión; en estos casos la absorción de hidrógeno tenía lugar en algunos minutos.

Datos analíticos y espectrales de **106**:

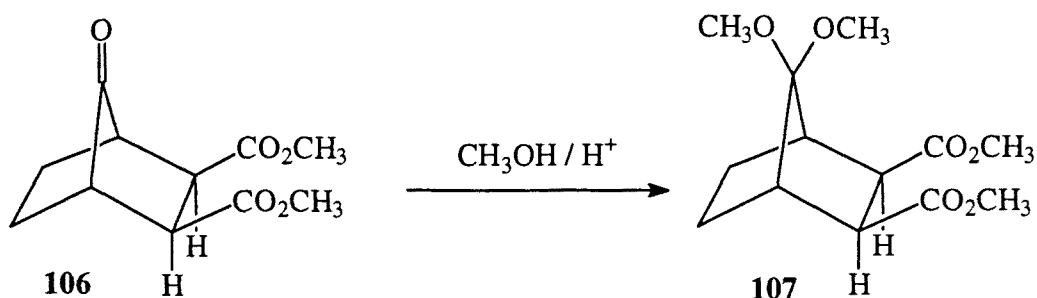
Punto de fusión:  $71-73^{\circ}\text{C}$  (isopropanol).

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,60 [m, 2 H, 5(6)- $\text{H}_{\text{endo}}$ ], 1,98 [m, 2 H, 5(6)- $\text{H}_{\text{exo}}$ ], 2,35 [dd,  $J = 2,8\text{ Hz}$ ,  $J' = 2,0\text{ Hz}$ , 2 H, 1(4)-H], 3,05 [s, 2 H, 2(3)-H], 3,66 (s, 6 H,  $\text{COOCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22,2 [ $\text{CH}_2$ , C5(6)], 40,6 [CH, C1(4)], 45,8 [CH, C2(3)], 52,1 [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ], 171,6 [C,  $\text{COOCH}_3$ ], 209,9 [C, C=O].

IR (KBr)  $\nu$ : 1785, 1745  $\text{cm}^{-1}$ .

Obtención de (1R,2R,3S,4S)-7,7-dimetoxibiciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxilato de dimetilo, 107<sup>51</sup>.



A una disolución de ácido sulfúrico concentrado (2,5 ml, 46 mmol) en metanol anhidro (50 ml), se añadió la cetona diéster 106 (1,5 g, 6,63 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente y en atmósfera inerte durante 18 horas. La disolución se enfrió (baño de hielo) y se añadió sobre carbonato potásico anhidro en polvo (6,5 g, 47 mmol). Se filtró el sólido y se lavó con diclorometano. El filtrado y lavados reunidos se evaporaron a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en diclorometano, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a vacío, obteniendo el acetal 107 (1,75 g, 97% de rendimiento), en forma de aceite (puro por CGL).

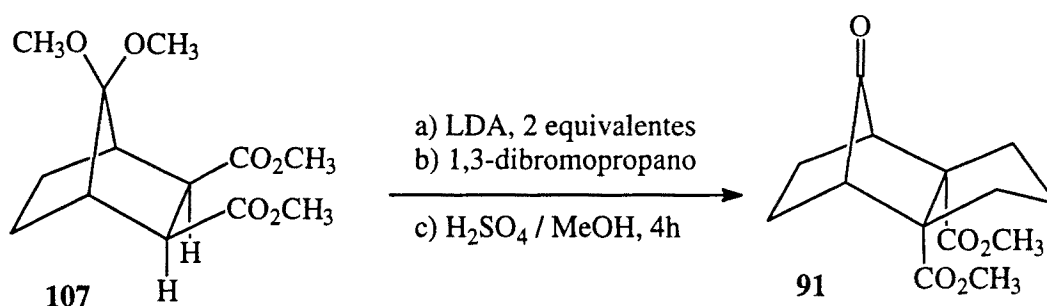
Datos espectrales y analíticos de 107:

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,29 [m, 2 H, 5(6)-H<sub>endo</sub>], 1,89 [m, 2 H, 5(6)-H<sub>exo</sub>], 2,60 [pseudo t, J = 2,3 Hz, 2 H, 1(4)-H], 2,84 [s, 2 H, 2(3)-H], 3,28 (s, 3 H) y 3,29 (s, 3 H), (2 OCH<sub>3</sub>), 3,70 (s, 6 H, COOCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 26,8 [CH<sub>2</sub>, C5(6)], 41,1 [CH, C1(4)], 48,9 [CH, C2(3)], 50,6 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51,5 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 52,1 [CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>], 113,1 (C, C7), 172,4 [C, COOCH<sub>3</sub>].

IR (KBr) ν: 1745 cm<sup>-1</sup>.

Obtención de (1R,2S,6R,7S)-10-oxotriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-2,6-dicarboxilato de dimetilo, 91<sup>51b</sup>.



En un matraz de 250 ml provisto de agitación magnética, embudo de adición de presión compensada y atmósfera de argón, se colocó diisopropilamido de litio (15,5 ml de una solución 2 N en THF/heptano/etilbenceno, 31 mmol) y se enfrió a -78°C. A la solución fría se le adicionó el acetal **107** (3,74 g, 14 mmol) en THF anhidro (20 ml) y se dejó a esta temperatura durante 1 hora. Posteriormente, se calentó a 0°C, se dejó tres horas a esta temperatura y se volvió a enfriar a -78°C. Se adicionó 1,3-dibromopropano (1,44 ml, 14 mmol) y se dejó atemperar durante toda la noche. La solución se neutralizó cuidadosamente con HCl 6 N y se evaporó la fase orgánica al rotavapor. El residuo resultante se extrajo con cloroformo (3 x 50 ml), los extractos orgánicos reunidos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporaron. El aceite anaranjado que se obtuvo (4,93 g) se filtró a través de gel de sílice eluyendo con hexano y acetato de etilo (9/1). Se obtuvieron 2,7 g de un aceite amarillo formado mayoritariamente por una mezcla de acetales. Esta mezcla se sometió a hidrólisis enérgica por tratamiento con metanol (33 ml) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (2,5 ml) durante cinco horas. La solución se basificó con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 N, se evaporó el metanol y el residuo acuoso se extrajo con diclorometano (3 x 50 ml). Los extractos orgánicos reunidos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporaron. Se obtuvo un aceite anaranjado que cristalizado de metanol a razón de 1 ml por gramo rindió la cetona tricíclica **91** como sólido blanco (1,51 g, 41% de rendimiento).

Datos espectrales y analíticos de 91:

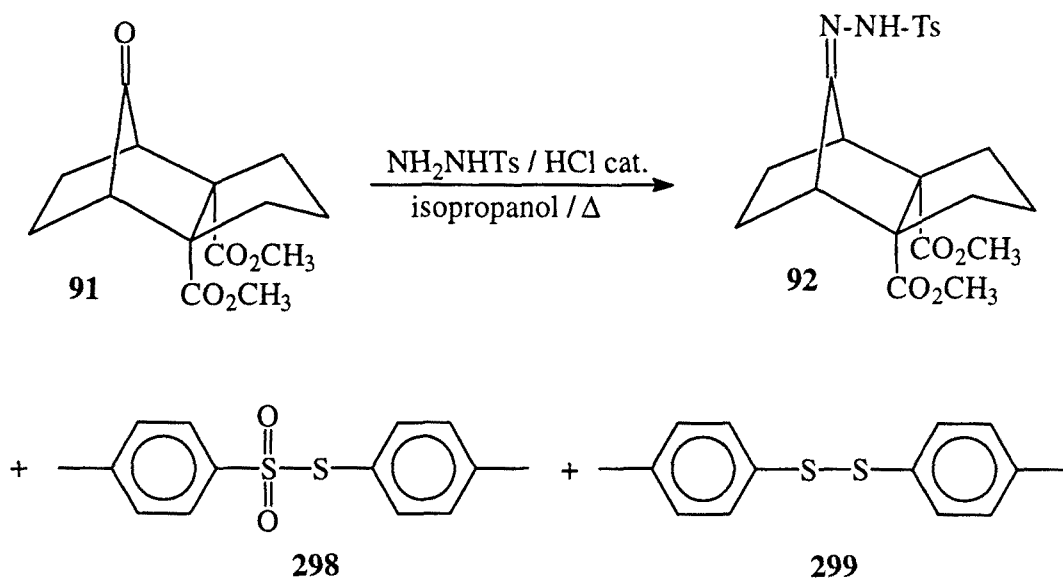
Punto de fusión: 82-84°C (metanol).

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,64-1,72 [absorción compleja, 5 H, 3(5)- $\text{H}_{anti}$  y 8(9)- $\text{H}_{exo}$  y 4 $\text{H}_{sin}$  ó 4 $\text{H}_{anti}$ ], 1,74-1,86 [m, 1 H, 4 $\text{H}_{anti}$  ó 4 $\text{H}_{sin}$ ], 1,98 [m, 2 H, 8(9)- $\text{H}_{endo}$ ], 2,09 [pseudo t, 2 H,  $J = 2,5$  Hz, 1(7)-H], 2,38 [m, 2 H, 3(5)- $\text{H}_{sin}$ ], 3,67 (s, 6 H,  $\text{COOCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18,5 [ $\text{CH}_2$ , C8(9)], 24,6 ( $\text{CH}_2$ , C4), 38,3 [ $\text{CH}_2$ , C3(5)], 49,8 [CH, C1(7)], 51,9 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ), 59,0 [C, C2(6)], 173,5 (C,  $\text{COOCH}_3$ ), 212,2 (C, C10).

IR (KBr)  $\nu$ : 1770, 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

**Obtención de la tosilhidrazona de (1R,2S,6R,7S)-10-oxotriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-2,6-dicarboxilato de dimetilo, 92<sup>44</sup>.**



En un matraz de 50 ml provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo se colocó oxodiester **91** (1,5 g, 5,6 mmol) y tosilhidrazida (1,57 g, 8,4 mmol) y se disolvieron en isopropanol (11,5 ml). Se adicionaron 4 gotas de HCl concentrado y se calentó 24 h a reflujo. Se enfrió y se dejó cristalizar tres días en la nevera. El sólido formado se filtró obteniendo la tosilhidrazona **92** (1,29 g, 53% de rendimiento). Por cromatografía en columna de gel de sílice de las aguas madres de cristalización se aislaron dos productos identificados como bis-(4-metilfenil)disulfuro S,S-dióxido, **298**, y bis(4-metilfenil)disulfuro, **299**, a través de sus datos espectroscópicos.

NOTA: Como ya se ha comentado en la parte teórica, la reproducibilidad de esta reacción no es satisfactoria obteniendo resultados y rendimientos muy dispares en operaciones aparentemente similares.

Datos espectrales y analíticos de **92**:

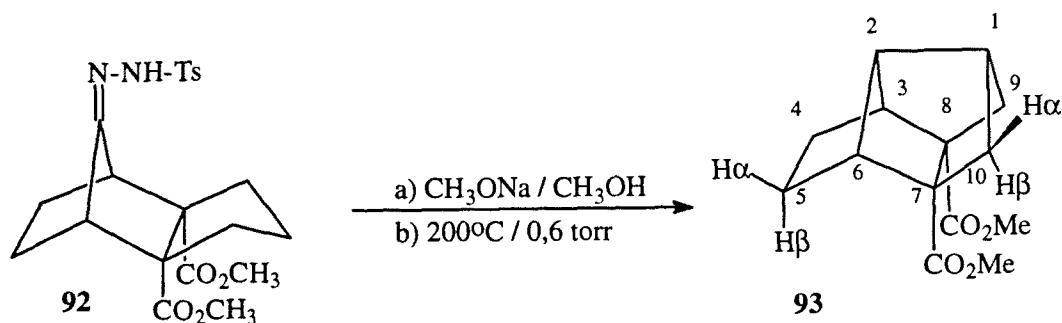
Punto de fusión: 170-173°C (isopropanol).

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,98 (m, 1 H), 1,14 (m, 1 H), 1,32-1,66 (m, 4 H), 1,68-2,02 (m, 2 H), 2,12-2,32 (m, 2 H) [protones metilénicos], 2,43 (s + m, 4 H, ar- $\text{CH}_3$  y 7-H), 2,87 (d,  $J = 3,1$  Hz, 1 H, 1-H), 3,63 (s, 6 H,  $\text{COOCH}_3$ ), 7,32 [d,  $J = 8,3$  Hz, 2 H, 3'(5')], 7,84 [d,  $J = 8,3$  Hz, 2 H, 2'(6')-H], 7,90 (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21,1 ( $\text{CH}_2$ ) y 21,9 ( $\text{CH}_2$ ) (C8 y C9), 21,6 ( $\text{CH}_3$ , ar- $\text{CH}_3$ ), 24,8 ( $\text{CH}_2$ , C4), 38,3 ( $\text{CH}_2$ ) y 39,4 ( $\text{CH}_2$ ), (C3 y C5), 43,1 (CH, C1), 49,0 (CH, C7), 51,8 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ), 60,7 (C) y 61,3 (C) (C2 y C6), 127,8 [CH, C3'(5')], 129,6 [CH, C2'(6')], 135,1 (C) y 144,2 (C) (C1' y C4'), 167,0 (C, C10), 173,4 (C,  $\text{COOCH}_3$ ), 173,6 (C,  $\text{COOCH}_3$ ).

IR (KBr)  $\nu$ : 3438, 3238 (NH st), 2953, 1726, 1705  $\text{cm}^{-1}$ .

**Obtención de tetraciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano-7,8-dicarboxilato de dimetilo, 93<sup>44</sup>.**



En un matraz de 50 ml, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de CaCl<sub>2</sub> y agitación magnética, se disolvió tosilhidrazona **92** (1,04 g, 2,39 mmol) en metanol anhidro (20 ml). Se añadió metóxido sódico (2,39 mmol) y se calentó a reflujo durante 40 minutos. Se evaporó el metanol al rotavapor y el residuo se secó durante la noche a temperatura ambiente en un desecador con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El matraz se conectó a un horno de bolas rotatorias previamente calentado a 200°C. A esta temperatura y con una presión de 0,6 torr destiló un aceite que solidificó a temperatura ambiente, consistente en el diester **93** (0,41 g, 68,4% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **93**:

Punto de fusión: 62-63°C (acetato de etilo-hexano)

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,46 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>α</sub>], 1,83 [m, 2 H, 9(10)-H<sub>β</sub>], 1,91 [m, 2 H, 9(10)-H<sub>α</sub>], 1,98 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>β</sub>], 2,34 [absorción compleja, 3 H, 3(6)-H y 1-H], 2,40 (pseudo c, J = 3,0 Hz, 1 H, 2-H), 3,62 (s, 6 H, COOCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22,2 [CH<sub>2</sub>, C4(5)], 34,7 (CH, C1), 50,0 [CH<sub>2</sub>, C9(10)], 50,3 (CH, C2), 51,4 (CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>), 57,8 [CH, C3(6)], 58,3 [C, C7(8)], 173,1 (C, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

IR (KBr) ν : 1726 cm<sup>-1</sup>.

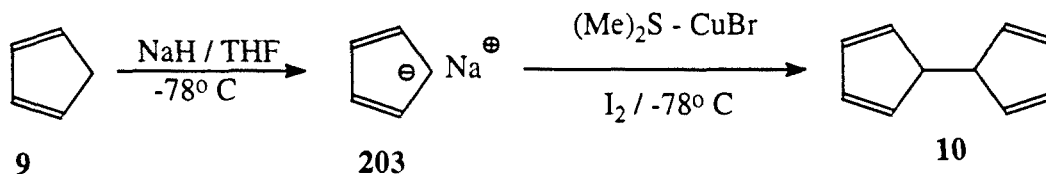


GLC/MS (IE) m/e (%): 250 (1) [M<sup>+</sup>], 219 (38), 218 (85), 191 (12), 190 (52), 159 (23), 158 (22), 152 (21), 151 (46), 132 (14), 131 (100), 130 (24), 129 (15), 125 (28), 124 (17), 105 (16), 93 (16), 91 (30), 79 (18), 77 (19), 67 (22), 66 (18), 65 (17), 59 (20).

Obtención de pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodeca-5,11-dien-8,9-dicarboxilato de dimetilo,

11<sup>168b</sup>.

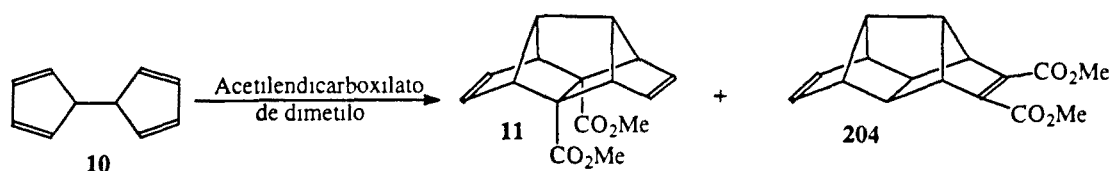
a. Obtención de 9,10-dihidrofulvaleno, 10:



En un reactor de 2 l provisto de atmósfera de argón, termómetro, agitación mecánica y dos embudos de adición de presión compensada, se preparó una suspensión de hidruro sódico (50 g, 2,08 mol) en THF anh. (1 l). El reactor se enfrió mediante un baño de hielo-agua y se añadió, gota a gota (30-40 minutos), ciclopentadieno recién destilado (137 g, 2,08 mol), evitando la excesiva formación de espumas. Una vez acabada la adición de ciclopentadieno se dejó atemperar y se mantuvo en agitación una hora a temperatura ambiente.

Seguidamente, se añadió complejo de sulfuro de dimetilo-bromuro de cobre (I) (0,75 g) y la disolución se enfrió a -78°C con un baño de acetona/nieve carbónica. A continuación se adicionó, gota a gota (90 minutos), yodo (265 g, 1,04 mol) en THF anh. (250 ml). Acabada la adición, la suspensión resultante se mantuvo quince minutos a -78°C.

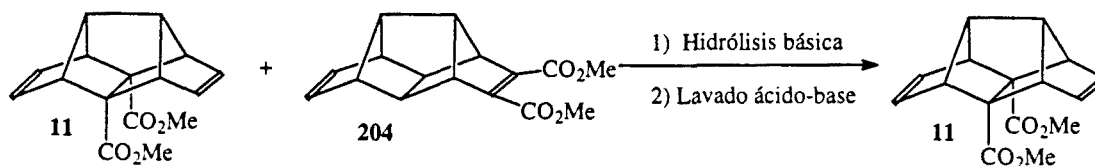
b. Reacción de Diels-Alder:



A la solución fría anterior se adicionó rápidamente, acetilendicarboxilato de dimetilo (165 g, 1,16 mol). Se dejó 30 minutos a esta temperatura, se retiró el baño de acetona/nieve carbónica y se dejó cuatro horas en agitación. Durante este período se formó un precipitado

blanco-amarillento de yoduro sódico y se observó una ligera exotermia. Seguidamente, la suspensión oscura obtenida se filtró a través de Celite® y se lavó repetidamente con THF (750 ml). El disolvente se evaporó al vacío sin superar los 30°C y el aceite rojizo obtenido se redisolvió en éter dietílico (750 ml). La solución obtenida se agitó quince minutos, se volvió a filtrar sobre Celite® y se evaporó al vacío sin superar los 30°C. El concentrado rojizo obtenido, mezcla de los diesteres **11** y **204**, se guardó en nevera durante la noche.

c. Hidrólisis selectiva de **204** y obtención de **11**:



En un matraz de 2 l de tres bocas provisto de embudo de adición de presión compensada, salida de gases, agitación mecánica y termómetro se disolvió el producto de la fase b en metanol (1 l), y se enfrió a -5°C con un baño de hielo/sal. A la disolución se le adicionó solución de KOH (110 g) en agua (200 ml) previamente enfriada a 0°C, de tal manera que la temperatura interna no superase los 10°C. Acabada la adición, se mantuvo en agitación durante dos horas a 0°C y una hora más a temperatura ambiente. A continuación, se le adicionó ácido acético glacial (50 ml) y carbonato sódico en polvo para llevar el pH a 8. La suspensión se filtró sobre Celite<sup>R</sup> y el filtrado se concentró hasta unos 500 ml a presión reducida por debajo de 35°C. El residuo se diluyó con un litro de agua y se extrajo con éter de petróleo (6 x 300 ml). Los extractos orgánicos reunidos se lavaron con disolución acuosa de tiosulfato sódico al 10% (2 x 200 ml) y se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh.. La concentración a presión reducida por debajo de 30°C proporcionó el diester **11** en forma de aceite (21,4 g, 7,5% de rendimiento), que se utilizó como tal en el paso siguiente.

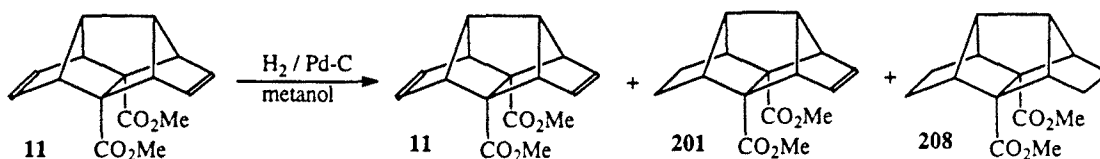
Datos espectrales de **11**:

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2,48 [m, 2 H, 2(3)-H], 3,28 [m, 4 H, 1(4,7,10)-H], 3,56 (s, 6 H, COOCH<sub>3</sub>), 6,05 [pseudot, J = 2,0 Hz, 4 H, 5(6,11,12)-H].

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 51,5 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ), 58,7 [ $\text{CH}$ , C2(3)], 64,2 [ $\text{CH}$ , C1(4,7,10)], 69,3 [C, C8(9)], 132,6 [ $\text{CH}$ , C5(6,11,12)], 172,6 (C, CO).

IR (KBr)  $\nu$ : 1724  $\text{cm}^{-1}$ .

**Obtención de pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-5-en-8,9-dicarboxilato de dimetilo, 201 y pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>] dodecan-8,9-dicarboxilato de dimetilo, 208.**



En un matraz de 1 l se disolvió el diéster **11** (9,64 g, 35,4 mmol) en metanol (375 ml) y se añadió Pd-C al 5 %. El matraz se conectó a una bureta de hidrogenación a presión atmosférica y se hizo un seguimiento de la reacción mediante CGL. Cuando la proporción del compuesto **201** rondaba el 55-60% (área relativa por CGL) se paró la hidrogenación, se filtró el catalizador y el filtrado se evaporó a sequedad, obteniéndose una mezcla de los diésteres **11**, **201** y **208** en proporción aproximada 1:2:1 (9,7 g).

Con la finalidad de aislar y caracterizar completamente el producto de monorreducción, **201**, una mezcla de los diésteres anteriores (4,0 g) se sometió a cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con mezclas de hexano-acetato de etilo. Eluyendo con hexano-acetato de etilo (93:7) se obtuvo **208** (0,85 g) y eluyendo con hexano-acetato de etilo (9:1) se obtuvo **201** (1,78 g).

Datos analíticos y espectrales de **201**:

Punto de fusión: 82-83°C (hexano-acetato de etilo)

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,52 [m, 2 H, 11(12)-H<sub>α</sub>], 1,99 [m, 2 H, 11(12)-H<sub>β</sub>], 2,05 (dt, J = 3,5 Hz, J' = 3,0 Hz, 1 H, 2-H), 2,54 (dt, J = 3,5 Hz, J' = 3,0 Hz, 1 H, 3-H), 2,78 [dt, J = 2 Hz, J' = 3,0 Hz, 2 H, 1(10)-H], 3,11 [dt, J = 3,0 Hz, J' = 2,0 Hz, 2 H, 4(7)-H], 3,59 (s, 6 H, COOCH<sub>3</sub>), 5,91 [t, J = 2,0 Hz, 2 H, 5(6)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22,8 [CH<sub>2</sub>, C11(12)], 46,0 (CH, C2), 51,3 (CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>), 60,2 [CH, C1(10)], 60,5 (CH, C3), 62,8 [CH, C4(7)], 63,1 [C, C8(9)], 130,8 [CH, C5(6)], 172,3 (C, CO).

IR (KBr)  $\nu$  : 1725 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

GLC/MS (IE) m/e (%): 274 (4) [M<sup>+</sup>], 243 (16), 242 (61), 215 (29), 214 (41), 210 (21), 186 (12), 183 (40), 182 (27), 181 (14), 165 (13), 156 (19), 155 (100), 154 (37), 153 (36), 151 (11), 129 (16), 128 (26), 127 (14), 115 (24), 92 (41), 91 (26), 79 (15), 78 (12), 77 (30), 65 (14), 59 (22), 51 (13).

Análisis elemental:

Calculado para a C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C 70,06% H 6,61%

Encontrado: C 70,10% H 6,62%

Datos analíticos y espectrales de **208**:

Punto de fusión: 133-135°C (hexano-acetato de etilo)

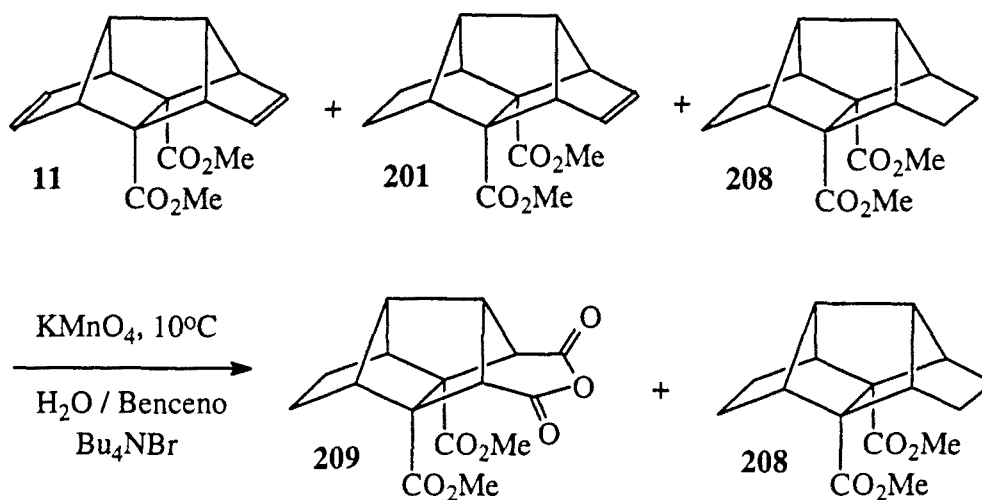
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1,49 [m, 4 H, 5(6,11,12)-H<sub>a</sub>], 1,86 [m, 4 H, 5(6,11,12)-H<sub>b</sub>], 2,36 [s ancho 2 H, 2(3)-H], 2,49 [d ancho, 4 H, 1(4,7,10)-H], 3,67 [s, 6 H COOCH<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22,4 [CH<sub>2</sub>, C5(6,11,12)], 47,4 [CH, C2(3)], 51,1 (CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>), 57,9 [CH, C1(4,7,10)], 60,2 [C, C8(9)], 172,3 (C, CO).

IR (KBr)  $\nu$  : 1722 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

GLC/MS (IE) m/e (%): 276 (1) [M<sup>+</sup>], 245 (31), 244 (100), 216 (40), 185 (12), 184 (14), 157 (57), 156 (22), 150 (13), 129 (19), 128 (11), 115 (12), 92 (14), 91 (18), 80 (11), 79 (13), 77 (13), 67 (12).

**Obtención del anhídrido del ácido 7,8-bis(metoxicarbonilo) tetraciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano-9,10-dicarboxílico, 209.**



En un matraz de 1 l de tres bocas provisto de termómetro, embudo de adición de presión compensada y agitación mecánica se disolvió KMnO<sub>4</sub> (45 g, 0,28 mol) en agua (450 ml) y la disolución se enfrió a 10°C con un baño de hielo. A la disolución fría se adicionó, gota a gota, una solución de la mezcla de 11, 201 y 208 (15,87 g, relación de áreas por CGL: 24/56/20) y bromuro de tetrabutilamonio (0,5 g) en benceno (225 ml). Acabada la adición, se retiró el baño de hielo y se dejó agitando 18 horas a temperatura ambiente. Seguidamente, la mezcla se filtró al vacío y el sólido se lavó con agua (200 ml) y benceno (75 ml). Se separaron las fases del filtrado y la fase acuosa se lavó con benceno (3 x 100 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado al vacío, obteniendo un sólido blanco correspondiente al diéster 208 (2,53 g). A la fase acuosa se le añadió bisulfito sódico (13 g) y se acidificó con HCl conc. hasta pH ~ 2. La fase acuosa ácida se extrajo con acetato de etilo (6 x 100 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniendo anhídrido 209 sólido (8,14 g, 79% de rendimiento aproximado, calculado sobre la base del contenido de 201 en la mezcla, suponiendo que la relación de áreas coincide con la relación molar). La muestra analítica de 209 se obtuvo por sublimación a 280°C / 0,7 torr.

Datos analíticos y espectrales de 209:

Punto de fusión: 115°C (sublimado).

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,65 [m, 2 H, 4(5)- $\text{H}_\alpha$ ], 2,08 [m, 2 H, 4(5)- $\text{H}_\beta$ ], 2,73 (pseudoq,  $J = 3,1$  Hz, 1 H, 2-H), 2,79 [dt,  $J = 2,0$  Hz,  $J' = 2,7$  Hz, 2 H, 3(6)-H], 3,07 (dt,  $J = 3,6$  Hz,  $J' = 2,7$  Hz, 1 H, 1-H), 3,39 [d,  $J = 2,7$  Hz, 2 H, 9(10)-H], 3,70 [s, 6 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ].

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20,8 [ $\text{CH}_2$ , C4(5)], 39,5 (CH, C1), 49,7 (CH, C2), 52,3 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ), 57,9 [CH, C9(10)], 58,2 [CH, C3(6)], 62,7 [C, C7(8)], 165,6 (C, C9(10)- $\text{CO}$ ), 168,4 (C,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

IR (KBr)  $\nu$  : 1816, 1758, 1727  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (introducción directa) (IE) m/e (%): 321 (3), 320 (1) [ $\text{M}^+$ ], 290 (12), 289 (75), 288 (63), 261 (14), 260 (32), 254 (52), 232 (23), 223 (12), 222 (100), 217 (12), 216 (47), 215 (13), 214 (12), 209 (12), 201 (15), 195 (17), 189 (41), 188 (22), 187 (12), 184 (12), 177 (16), 173 (13), 157 (27), 156 (21), 155 (14), 152 (11), 151 (21), 150 (36), 130 (14), 129 (66), 128 (53), 127 (20), 124 (13), 119 (35), 115 (25), 105 (17), 91 (20), 79 (12), 78 (14), 77 (26), 67 (37), 66 (47), 65 (23), 63 (14), 59 (39), 51 (18).

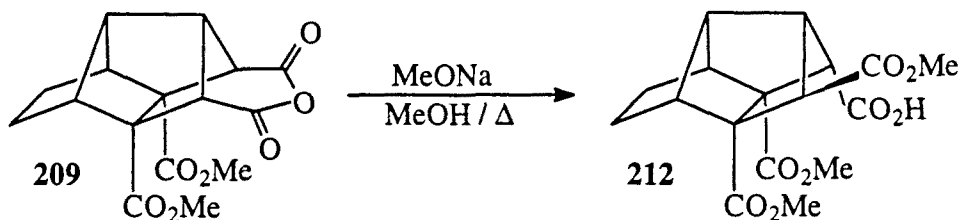
Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$ : C 60,00% H 5,04%

Encontrado: C 59,98% H 5,06%



**Obtención del ácido (±)-7,8,10*anti*-tris(metoxicarbonil)-tetraciclo[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano-9*sin*-carboxílico, 212.**



En un matraz de 500 ml provisto de refrigerante de reflujo con tubo de CaCl<sub>2</sub> se disolvió el anhídrido **209** (4,04 g, 12,6 mmol) en metanol anh. (250 ml), se añadió metóxido sódico sólido (3,41 g, 63,1 mmol) y la suspensión se calentó 18 horas a reflujo. El metanol se evaporó y el sólido obtenido se redisolvió en agua (200 ml) y se lavó con acetato de etilo (200 ml). La fase acuosa se acidificó con HCl conc. y se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 x 100 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado al vacío, obteniendo el triéster-ácido **212** (3,81 g, 86% de rendimiento) en forma de sólido. La muestra analítica se obtuvo por cristalización de acetato de etilo-hexano.

Datos analíticos y espectrales de **212**:

Punto de fusión: 199-200°C (acetato de etilo/hexano)

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,45-1,61 (absorción compleja, 3 H, 4-H<sub>α</sub>, 4-H<sub>β</sub> y 5-H<sub>α</sub>), 2,38 (absorción compleja, 2 H, 5-H<sub>β</sub> y 6-H), 2,49 (m, 1 H, 3-H), 2,57 (pseudoq, J = 3,5 Hz, 1 H, 2-H), 3,02 [pseudot, J = 3,0 Hz, 1 H, 1-H], 3,19 (d, J = 2,5 Hz, 1 H, 9-H), 3,21 (s, 1 H, 10-H), 3,60 (s, 3 H), 3,66 (s, 3 H) y 3,68 (s, 3H) (3 COOCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 21,7 (CH<sub>2</sub>, C5), 21,8 (CH<sub>2</sub>, C4), 39,5 (CH, C1), 50,1 (CH, C2), 51,9 (CH<sub>3</sub>), 52,16 (CH<sub>3</sub>) y 52,25 (CH<sub>3</sub>) (3 COOCH<sub>3</sub>), 52,8 (CH, C6), 56,8 (C, C7), 60,2 (CH, C3), 60,6 (CH) y 61,2 (CH) [C9 y C10], 63,8 (C, C8), 170,97 (C), 171,05 (C) y 171,13 (C) (3 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 174,9 (C, CO<sub>2</sub>H).

IR (KBr)  $\nu$  : 3700-2800 (OH st), 1752, 1732, 1703 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (introducción directa) (IE) m/e (%): 353 (2) [ $\text{M}^+ +1$ ], 334 (11), 322 (11), 321 (62), 320 (45), 302 (38), 293 (35), 289 (38), 288 (93), 276 (24), 275 (59), 274 (64), 268 (11), 262 (13), 261 (64), 260 (58), 254 (14), 248 (28), 247 (20), 246 (46), 244 (30), 243 (23), 242 (26), 236 (18), 233 (21), 232 (27), 229 (54), 228 (29), 217 (27), 216 (100), 215 (62), 214 (37), 210 (13), 209 (27), 201 (33), 200 (18), 195 (14), 189 (25), 188 (30), 187 (40), 186 (18), 185 (11), 184 (23), 183 (23), 182 (19), 177 (39), 173 (24), 164 (16), 163 (20), 157 (26), 156 (27), 155 (33), 152 (15), 151 (28), 150 (21), 145 (13), 143 (11), 139 (11), 136 (13), 130 (14), 129 (61), 128 (57), 127 (25), 124 (13), 119 (27), 117 (13), 115 (26), 105 (32), 103 (11), 93 (11), 92 (14), 91 (28), 83 (11), 79 (18), 78 (17), 77 (34), 67 (33), 66 (26), 65 (25), 59 (59), 53 (12), 51 (13).

Análisis elemental:

Calculado per a  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$ :

C 57,95%    H 5,73%

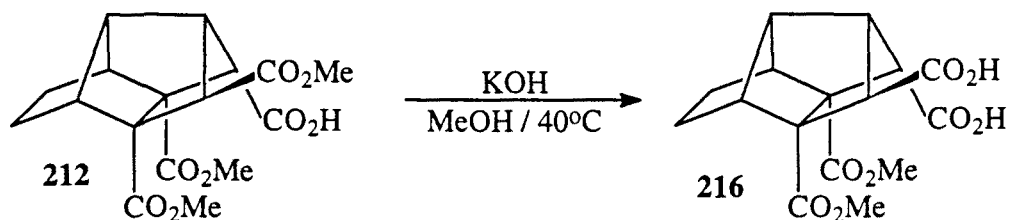
Encontrado:

C 57,87%    H 5,76%



ARMAR

**Obtención del ácido (±)-7,8-bis(metoxicarbonil)tetraciclo[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano-9sin,10anti-dicarboxílico, 216.**



En un matraz de 1 l provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética se disolvió **212** (6,08 g, 17,3 mmol) en metanol (200 ml) y agua (200 ml). Se añadió KOH (28 g, 85% de pureza, 425 mmol) y se calentó 1 h a 40°C. La solución obtenida se atemperó, se acidificó con HCl concentrado y se evaporó a sequedad. El residuo obtenido se disolvió en agua (150 ml) y se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado al vacío, obteniendo una mezcla de **212** y **216** (0,26 g) siendo mayoritario **212**. La fase acuosa ácida se evaporó a sequedad y el residuo obtenido se digirió con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 x 100 ml) a temperatura ambiente. Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniendo el diácido **216** (5,50 g, 94,2% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **216**:

Punto de fusión: 150-151°C

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 1,33 (m, 1 H, 4-H<sub>β</sub>), 1,49 (absorción compleja, 2 H, 4-H<sub>α</sub> y 5-H<sub>α</sub>), 2,34 (m, 1 H, 5-H<sub>β</sub>), 2,39 (m, 1 H, 6-H), 2,51 (q, J = 3,5 Hz, 1 H, 2-H), 2,55 (m, 1 H, 3-H), 2,76 (t, J = 3,0 Hz, 1 H, 1-H), 3,02 (s, 1 H, 10-H), 3,23 (d, 1 H, J = 3 Hz, 9-H), 3,55 (s, 3 H) y 3,57 (s, 3H) (2 COOCH<sub>3</sub>), 12,5 (s ancho, 2 H, COOH).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21,6 ( $\text{CH}_2$ , C4), 21,9 ( $\text{CH}_2$ , C5), 39,8 ( $\text{CH}$ , C1), 50,3 ( $\text{CH}$ , C2), 52,0 ( $\text{CH}_3$ ) y 52,1 ( $\text{CH}_3$ ) (2  $\text{COOCH}_3$ ), 53,0 ( $\text{CH}$ , C6), 56,4 (C, C7), 59,9 ( $\text{CH}$ , C3), 60,8 ( $\text{CH}$ , C10), 60,9 ( $\text{CH}$ , C9), 63,8 (C, C8), 170,5 (C) y 171,2 (C) (2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 175,9 (C) y 176,4 (C) (2  $\text{CO}_2\text{H}$ ).

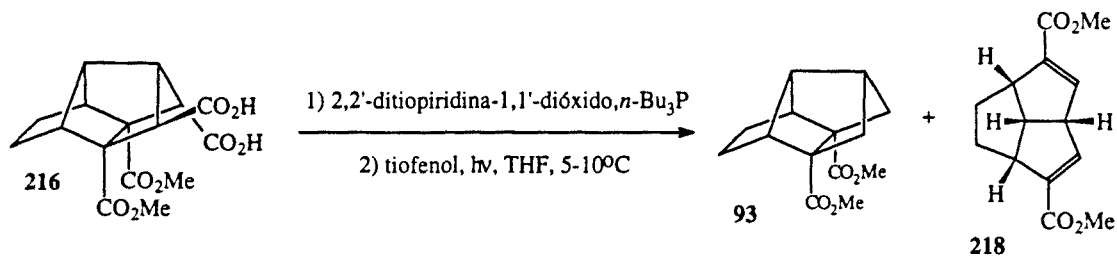
IR (KBr)  $\nu$  : 3650-2400 (OH st), 1737, 1705 (CO st)  $\text{cm}^{-1}$ .

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ :    C 55,81%    H 5,47%

Encontrado:                                    C 55,81%    H 5,56%

**Obtención del tetraciclo[5.2.1.0,<sup>2,6</sup>,0<sup>3,8</sup>]decan-7,8-dicarboxilato de dimetilo, 93, y 8,9-dihidrotriquinaceno-2,6-dicarboxilato de dimetilo, 218.**



En un matraz de 3 bocas de 100 ml provisto de atmósfera de argón, termómetro, agitación magnética y protegido de la luz con papel de aluminio, se disolvió diácido **216** (0,5 g, 1,48 mmol) y 2,2'-ditiopiridina-1,1'-dióxido (0,93 g, 3,70 mmol) en THF anh. (20 ml). La solución obtenida, de color topacio, se enfrió a 0°C y se añadió tri-*n*-butilfosfina (748 mg, 1,0 ml, 3,70 mmol). Acabada la adición, se dejó agitando 2 horas a temperatura ambiente, observándose la formación del color amarillo limón típica de los ésteres tiohidroxámicos. Después, se enfrió la disolución a 5-10°C y se añadió tiofenol recién destilado (1,6 g, 1,5 ml, 15 mmol). Se retiró el papel de aluminio y se irradió 2 horas con 2 lámparas de wolframio de 100 W. Acabada la irradiación, se añadió éter (35 ml) y la fase orgánica se lavó sucesivamente con solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (3 x 15 ml), HCl 3 N (3 x 15 ml), H<sub>2</sub>O (2 x 15 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (2 x 15 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a sequedad, obteniendo un residuo oleoso (1,68 g) que se sometió a cromatografía en columna de gel de sílice (90 g). Eluyendo con hexano-acetato de etilo (9:1) se separó una mezcla de **93** y **218** (155 mg). Cristalizando de hexano-acetato de etilo se separó **93** (112 mg, 30% de rendimiento). Por cromatografía en columna de gel de sílice (4 g) de las aguas madres se aisló **218** puro (32 mg, 9% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **218**:

Punto de fusión: 83,8-84,0°C (acetato de etilo/hexano).

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,71 (m, 2 H) y 1,99 (m, 2 H) [8(9)- $\text{H}_\alpha$  y 8(9)- $\text{H}_\beta$ ], 3,35 [m, 2 H, 1(7)-H], 3,58 (q,  $J = 8,8$  Hz, 1 H, 10-H), 3,73 (s, 6 H,  $\text{COOCH}_3$ ), 3,86 (dm,  $J = 8,8$  Hz, 1 H, 4-H), 6,62 [dd,  $J = 2,7$  Hz,  $J' = 1,4$  Hz, 2 H, 3(5)-H].

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 33,6 [ $\text{CH}_2$ , C8(9)], 49,8 [CH, C1(7)], 51,4 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 51,9 (CH, C10), 56,4 (CH, C4), 139,6 [C, C2(6)], 142,3 [CH, C3(5)], 165,3 (C,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

IR (KBr)  $\nu$  : 1720 y 1699 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

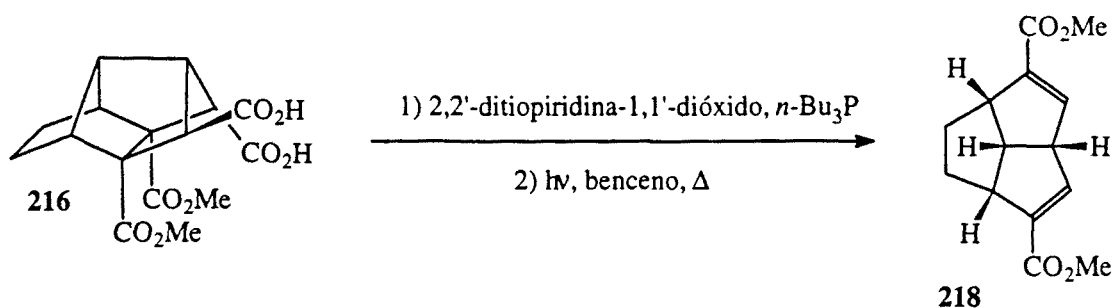
GLC/MS (IE)  $m/e$  (%): 248 (36) [ $\text{M}^+$ ], 217 (35), 216 (52), 190 (16), 189 (100), 188 (14), 157 (23), 156 (12), 130 (15), 129 (52), 128 (26), 115 (11), 64 (11), 59 (15).

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ :      C 67,73%                      H 6,50%

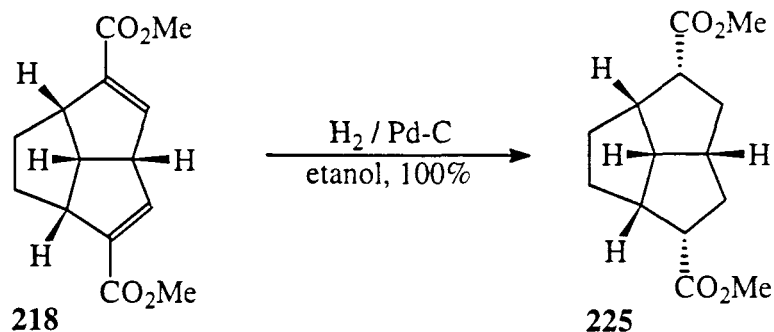
Encontrado:                      C 67,80%                      H 6,52%

**Obtención de 8,9-dihidrotriquinaceno-2,6-dicarboxilato de dimetilo, 218.**



En un matraz de 3 bocas de 100 ml provisto de atmósfera de argón, termómetro, agitación magnética y protegido de la luz con papel de aluminio, se disolvió diácido **216** (0,25 g, 0,74 mmol) y 2,2'-ditiopiridina-1,1'-dióxido (0,465 g, 1,85 mmol) en benceno anh. (10 ml). La solución obtenida se enfrió a 5-10°C y se añadió tri-*n*-butilfosfina (374 mg, 0,5 ml, 1,85 mmol). Acabada la adición, se dejó agitando 2 horas a temperatura ambiente, observándose la formación del color amarillo limón típica de los ésteres tiohidroxámicos. Después, se retiró el papel de aluminio y se irradió a reflujo 2 horas con 2 lámparas de wolframio de 100 W. Acabada la irradiación, se añadió éter (20 ml) y la fase orgánica se lavó sucesivamente con solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (3 x 10 ml), HCl 3 N (3 x 10 ml), H<sub>2</sub>O (2 x 10 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (2 x 10 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a sequedad, obteniendo un residuo oleoso (0,40 g) que se sometió a cromatografía en columna de gel de sílice. Eluyendo con hexano-acetato de etilo (82:18) se separó el producto **218** (110 mg, 60% de rendimiento).

Obtención de perhidrotriquinaceno-2endo,6endo-dicarboxilato de dimetilo, 225.



Una suspensión de **218** (110 mg, 0,44 mmol) y Pd-C al 10% (10 mg) en etanol absoluto (80 ml) se hidrogenó a temperatura ambiente a 12 atmósferas de presión durante 12 horas. La suspensión resultante se filtró y el residuo se lavó con etanol (2 x 10 ml). Por evaporación del disolvente del filtrado y lavados reunidos se obtuvo cuantitativamente el diéster **225**.

Datos analíticos y espectrales de **225**:

Punto de fusión: 44-45°C (acetato de etilo/hexano).

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,40 (m, 2 H) y 1,58 (m, 2 H<sub>9</sub> [8(9)-H <sub>$\alpha$</sub>  y 8(9)-H <sub>$\beta$</sub> ], 1,75 [m, 2 H, 3(5)-H <sub>$\alpha$</sub> ], 2,06 [m, 2 H, 3(5)-H <sub>$\beta$</sub> ], 2,44 (m, 1 H, 4-H), 2,65 [m, 2 H, 1(7)-H], 2,96 [m, 3 H, 2(6)-H y 10-H], 3,61 (s, 6 H,  $\text{COOCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 29,8 [ $\text{CH}_2$ , C8(9)], 35,1 [ $\text{CH}_2$ , C3(5)], 41,8 (CH, C4), 46,8 [CH, C1(7)], 51,18 [CH, C2(6)], 51,2 (CH<sub>3</sub>,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 56,8 (CH, C10), 174,3 (C,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

IR (KBr)  $\nu$  : 1722 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

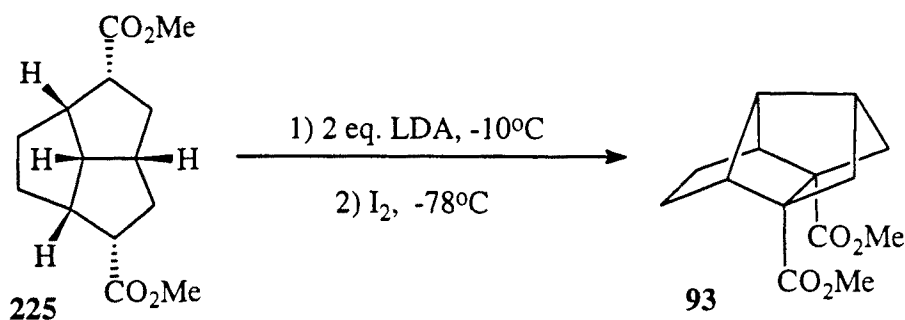


GLC/MS (IE) m/e (%): 253 (1) [M<sup>+</sup> +1], 221 (42), 220 (90), 193 (43), 192 (100), 189 (13), 188 (85), 161 (33), 160 (50), 154 (13), 153 (10), 152 (17), 151 (12), 134 (26), 133 (53), 132 (81), 131 (14), 127 (12), 126 (97), 119 (15), 118 (21), 117 (15), 107 (16), 106 (31), 105 (40), 95 (33), 94 (41), 93 (33), 92 (21), 91 (78), 87 (67), 81 (14), 80 (31), 79 (60), 78 (19), 77 (29), 67 (47), 66 (30), 65 (17), 59 (25), 55 (38), 53 (15).

Análisis elemental:

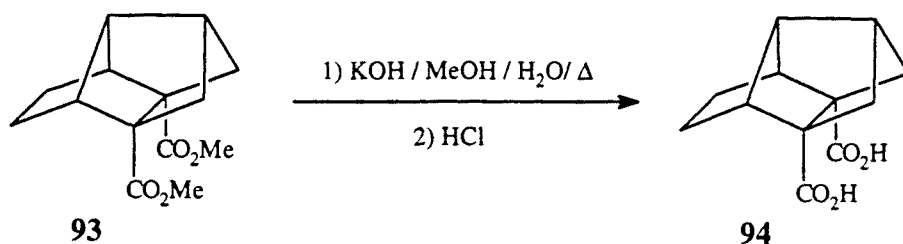
Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> :	C 66,65%	H 7,99%
Encontrado:	C 66,51%	H 8,08%

Obtención del tetraciclo[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decan-7,8-dicarboxilato de dimetilo, 93, a partir de 225.



En un matraz de 3 bocas de 100 ml provisto de atmósfera de argón, termómetro de baja temperatura, agitación magnética y embudo de adición de presión compensada, se colocó diisopropilamido de litio (2,1 ml de disolución 2 N en una mezcla de THF/heptano/etilbenceno, 4,2 mmol) y se enfrió a -10°C. A la disolución fría se le adicionó, gota a gota, diester **225** (470 mg, 1,86 mmol) en THF anh. (7 ml). La suspensión formada se dejó una hora a -10°C y otra a -78°C. A esta temperatura se le adicionó yodo (474 mg, 1,86 mmol) en THF anh. (10 ml) y finalizada la adición, se dejó atemperar toda la noche. La disolución se acidificó con HCl 2 N (10 ml) y se extrajo con éter (5 x 10 ml). Las fases etéreas reunidas se lavaron con disolución acuosa de tiosulfato sódico al 10% (3 x 10 ml) y con disolución acuosa saturada de NaCl (2 x 10 ml), se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado a vacío obteniendo un aceite (510 mg) que se sometió a cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano-acetato de etilo. Eluyendo con hexano-acetato de etilo (92,5 / 7,5) se aislaron 47 mg del diester **93** (88% de área relativa por CGL, 10% de rendimiento aproximado).

**Obtención del ácido tetraciclo[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano-7,8-dicarboxílico, 94.**



En un matraz de 25 ml se colocó el diéster **93** (112 mg, 0,45 mmol) y disolución de KOH en metanol al 10% (5 ml). La mezcla se calentó 3 horas a reflujo, se añadió agua (5 ml) y se calentó a reflujo 3 horas más. La mezcla fría (baño de hielo) se acidificó con HCl concentrado y se evaporó a sequedad. El residuo obtenido se digirió con éter dietílico a reflujo (5 x 20 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtraron y se evaporó el disolvente del filtrado a sequedad, obteniendo el diácido **94** (90,5 mg, 91% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **94**:

Punto de fusión: 220°C (con descomposición)

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,50 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>α</sub>], 1,91 [m, 2 H, 9(10)-H<sub>β</sub>], 1,98 [m, 2 H, 9(10)-H<sub>α</sub>], 2,10 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>β</sub>], 2,38 (m, 1 H, 1-H), 2,41 [m, 2 H, 3(6)-H], 2,47 (m, 1 H, 2-H).

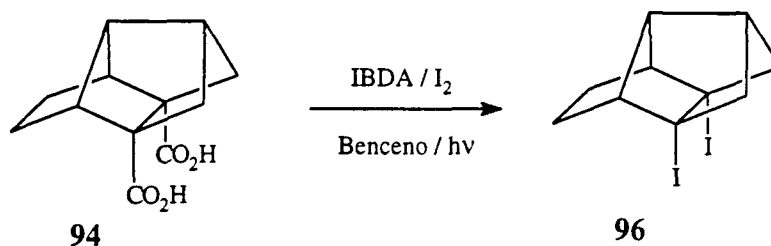
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22,0 [CH<sub>2</sub>, C4(5)], 34,7 (CH, C1), 50,0 [CH<sub>2</sub>, C9(10)], 50,7 (CH, C2), 57,8 [CH, C3(6)], 58,7 [C, C7(8)], 179,8 (C, C=O).

IR (KBr) ν : 3600-2200 (OH st), 1696 (C=O st) cm<sup>-1</sup>.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> :	C 64,85%	H 6,35%
Encontrado:	C 64,90%	H 6,41%

**Obtención del 7,8-diyodotetraciclo[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decano, 96.**



En un matraz de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo, agitación magnética y atmósfera de argón se preparó una suspensión del diácido **94** (188 mg, 0,85 mmol), yodo (425 mg, 1,67 mmol) y yodosobencenodiacetato (540 mg, 1,67 mmol) en benceno anh. (55 ml). La suspensión se irradió a reflujo con dos lámparas de filamento de wolframio de 100 W durante 4 horas. La disolución resultante se dejó atemperar, se le añadió yodosobencenodiacetato (425 mg, 1,67 mmol) y yodo (540 mg, 1,67 mmol) y se continuó la irradiación 18 horas más. La disolución se dejó atemperar, se lavó con solución acuosa de tiosulfato sódico al 10% (3 x 25 ml) y con solución acuosa saturada de NaCl (3 x 25 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a sequedad, obteniéndose un aceite (405 mg) formado exclusivamente por producto diyodado **96** y yodobenceno, que se separaron por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con hexano **96** puro (176 mg, 54% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **96**:

Punto de fusión: 165-168°C (hexano).

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,62 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>α</sub>], 1,80 [m, 2 H, 4(5)-H<sub>β</sub>], 2,00 (m, 1 H, 2-H), 2,16-2,24 [absorción compleja, 7 H, 9(10)-H<sub>α</sub>, 9(10)-H<sub>β</sub>, 3(6)-H y 1-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 24,8 [CH<sub>2</sub>, C4(5)], 37,9 (CH, C1), 44,9 (CH, C2), 55,7 [C, C7(8)], 58,0 [CH<sub>2</sub>, C9(10)], 63,1 [CH, C3(6)].

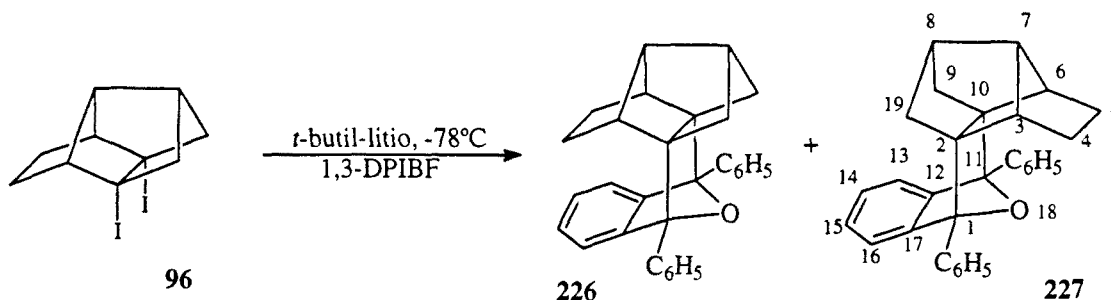
IR (KBr) ν : 2948, 2861, 1454, 1278, 1110, 923 cm<sup>-1</sup>.

GLC/MS (IE) m/e (%): 386 (2) [M<sup>+</sup>], 259 (87), 217 (50), 133 (11), 132 (100), 131 (53), 117 (53), 116 (11), 115 (18), 104 (31), 91 (59), 79 (16), 78 (24), 77 (21), 67 (23), 66 (11), 65 (28), 53 (11), 51 (19).

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> :	C 31,12%	H 3,13%	I 65,75%
Encontrado:	C 31,15%	H 3,12%	I 65,66%

Obtención de la mezcla de *sin* y *anti*-1,11-difenil-18-oxaheptaciclo[9.6.1.1<sup>2,8</sup>0<sup>2,10</sup>,0<sup>3,7</sup>,0<sup>6,10</sup>,0<sup>12,17</sup>]nonadeca-12,14,16-trieno, 226 y 227.



En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de atmósfera de argón y termómetro de baja temperatura se preparó una disolución de **96** (60 mg, 0,16 mmol) y difenilisobenzofurano (50 mg, 0,18 mmol) en THF anh. (10 ml). Se enfrió a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se adicionó, gota a gota, una disolución 1,7 M de *t*-butillitio en pentano (0,16 ml, 0,27 mmol). Acabada la adición se dejó 30 minutos a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se dejó atemperar. Se añadieron 5 ml de metanol y 25 ml de agua y la mezcla se extrajo con éter dietílico (3 x 30 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh., se filtraron y se evaporaron a sequedad, obteniendo un residuo (90 mg) compuesto por una mezcla prácticamente 1 : 1 de los dos posibles aductos Diels-Alder, ligeramente impurificados por 1,3-DPIBF y 2-benzoilbenzofenona. Por cromatografía en columna de gel de sílice (40-60  $\mu\text{m}$ ), eluyendo con hexano/acetato de etilo (95:5) se obtuvo una mezcla de ambos aductos, **226** y **227** (59 mg). Cristalizado de isopropanol se obtuvo una mezcla de ambos aductos enriquecida en **226** ligeramente impurificada por otro producto (48 mg, 76,8% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de la mezcla de **226** y **227**:

Punto de fusión:  $198\text{-}204^{\circ}\text{C}$  (isopropanol).

Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del isómero mayoritario, **226** (*anti*):

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,16 [m, 2 H, 4(5)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,52 [m, 4 H, 9(19)- $\text{H}_\alpha$  y 9(19)- $\text{H}_\beta$ ], 1,67 [m, 2 H, 4(5)- $\text{H}_\beta$ ], 2,24 (m, 1 H, 8-H), 2,34 [pseudo c, 2 H,  $J = 2,5$  Hz, 3(6)-H], 2,52 (pseudo c, 1 H,  $J = 3,0$  Hz, 7-H), 6,92 [dd, 2 H,  $J = 5,5$  Hz,  $J' = 3,0$  Hz, 14(15)-H], 7,05 [dd, 2 H,  $J = 5,5$  Hz,  $J' = 3,0$  Hz, 13(16)-H], 7,34 (t ancho, 2 H,  $\text{H}_{para}$ ), 7,43 (t, 4 H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{meta}$ ) y 7,57 (dd, 4 H,  $J = 8$  Hz,  $J' = 1,5$  Hz,  $\text{H}_{orto}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 23,5 [ $\text{CH}_2$ , C4(5)], 33,9 (CH, C8), 48,1 [ $\text{CH}_2$ , C9(19)], 54,8 [CH, C3(6)], 56,8 (CH, C7), 64,9 [C, C2(10)], 88,4 [C, C1(11)], 121,2 [CH, C14(15)], 125,6 (CH,  $\text{C}_{orto}$ ), 125,9 [CH, C13(16)], 127,2 (CH,  $\text{C}_{para}$ ), 128,2 (CH,  $\text{C}_{meta}$ ), 138,6 (C,  $\text{C}_{ipso}$ ), 148,2 [C, C12(17)].

Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del isómero minoritario, **227** (sin):

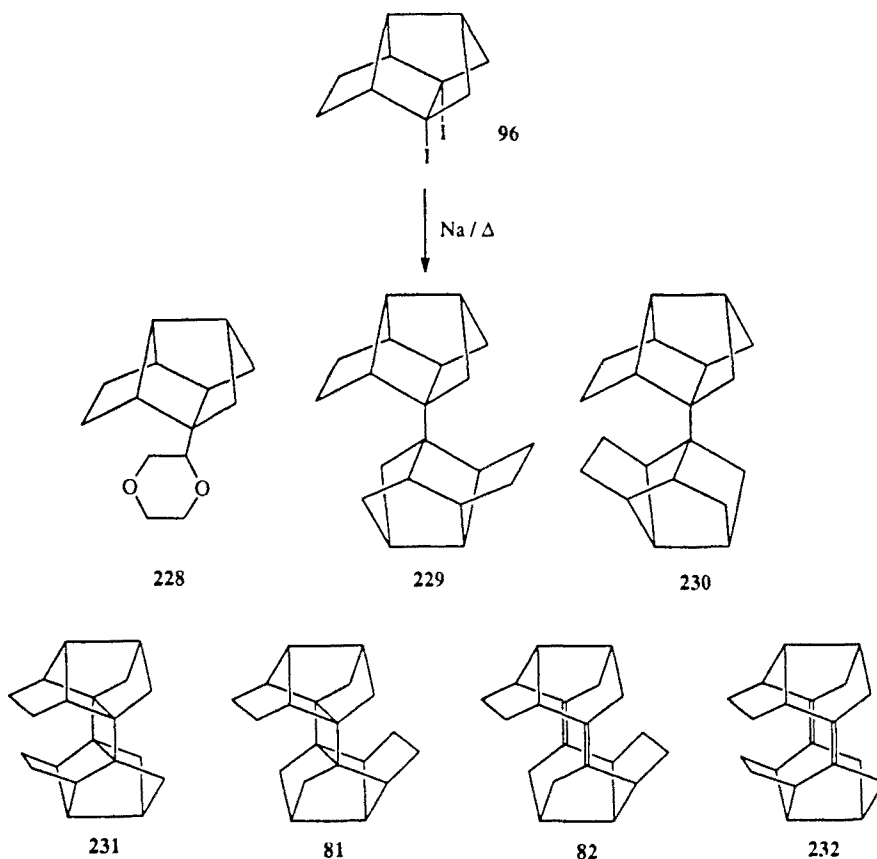
$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,96 [m, 4 H, 4(5)- $\text{H}_\beta$  y 9(19)- $\text{H}_\beta$ ], 1,16 [m, 2 H, 4(5)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,75 [dd, 2 H,  $J = 8$  Hz,  $J' = 2,5$  Hz, 9(19)- $\text{H}_\alpha$ ], 2,28 [pseudo q, 2 H,  $J = 2,5$  Hz, 3(6)-H], 2,31 (m, 1 H, 8-H), 2,42 (pseudo c, 1 H,  $J = 3,0$  Hz, 7-H), 6,85 [dd, 2 H,  $J = 5,5$  Hz,  $J' = 3,0$  Hz, 14(15)-H], 7,03 [dd, 2 H,  $J = 5,5$  Hz,  $J' = 3,0$  Hz, 13(16)-H], 7,33 (t ancho, 2 H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{para}$ ), 7,44 (t, 4 H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{meta}$ ) y 7,61 (dd, 4 H,  $J = 8$  Hz,  $J' = 1,0$  Hz,  $\text{H}_{orto}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22,9 [ $\text{CH}_2$ , C4(5)], 38,2 (CH, C8), 47,1 [ $\text{CH}_2$ , C9(19)], 54,0 (CH, C7) 55,4 [CH, C3(6)], 65,5 [C, C2(10)], 87,5 [C, C1(11)], 119,8 [CH, C14(15)], 125,6 (CH,  $\text{C}_{orto}$ ), 126,1 [CH, C13(16)], 127,2 (CH,  $\text{C}_{para}$ ), 128,3 (CH,  $\text{C}_{meta}$ ), 138,5 (C,  $\text{C}_{ipso}$ ), 149,5 [C, C12(17)].

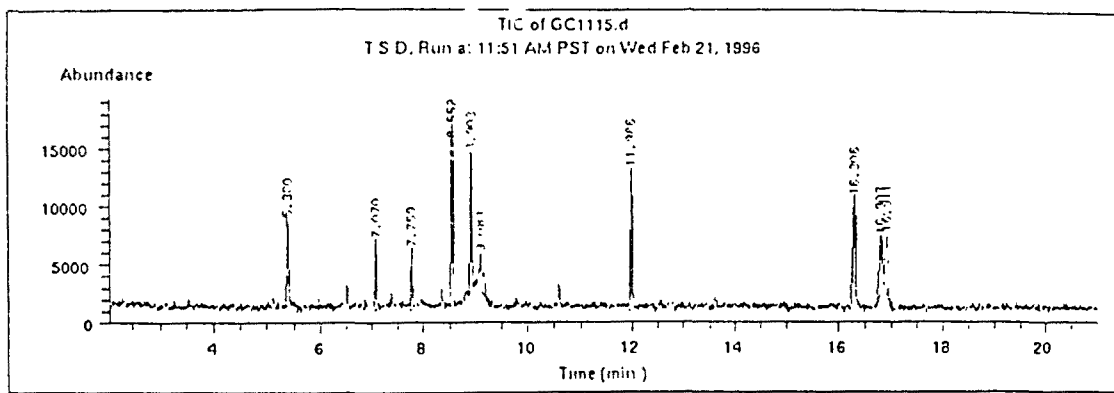
IR (KBr)  $\nu$ : 2952, 2867, 1592, 1496, 1448, 1299, 1279, 977, 918, 881, 748, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI)  $m/e$  (%): 402 (19) [ $\text{M}^+$ ], 335 (27), 334 (68) [ $\text{M}^+ - 68$ , ciclopenteno], 325 (10), 319 (10), 318 (22), 298 (20), 297 (76) [ $\text{M}^+ - 105$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$ )], 271 (30), 270 (55, DPIBF), 257 (14), 253 (11), 251 (14), 241 (26), 240 (10), 239 (23), 231 (24), 229 (38), 228 (13), 226 (11), 215 (21), 203 (11), 202 (17), 194 (10), 193 (23), 178 (10), 165 (30), 131 (10), 117 (22), 115 (14), 105 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$ ), 91 (31), 78 (10), 77 (60,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 67 (30), 51 (10).

Intento de dimerización de tetraciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]dec-7-eno.

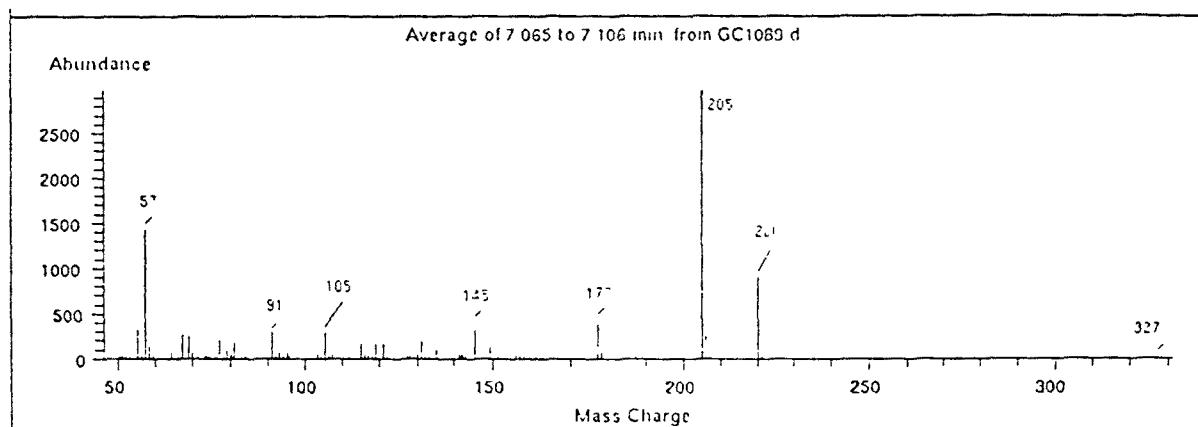


En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de atmósfera de argón y refrigerante de reflujo se colocó sodio (170 mg, 7,39 mmol) en dioxano anh. (3 ml) y se calentó a reflujo. Cuando el sodio fundió, se adicionó de una sola vez 96 (33 mg, 0,08 mmol) y se mantuvo a reflujo cuatro horas más. Se enfrió, y una vez a temperatura ambiente se filtró sobre Celite<sup>®</sup> y el dioxano se evaporó a sequedad, obteniéndose un crudo (8 mg) cuyo análisis por EM/GM reveló la presencia de una mezcla compleja de productos:

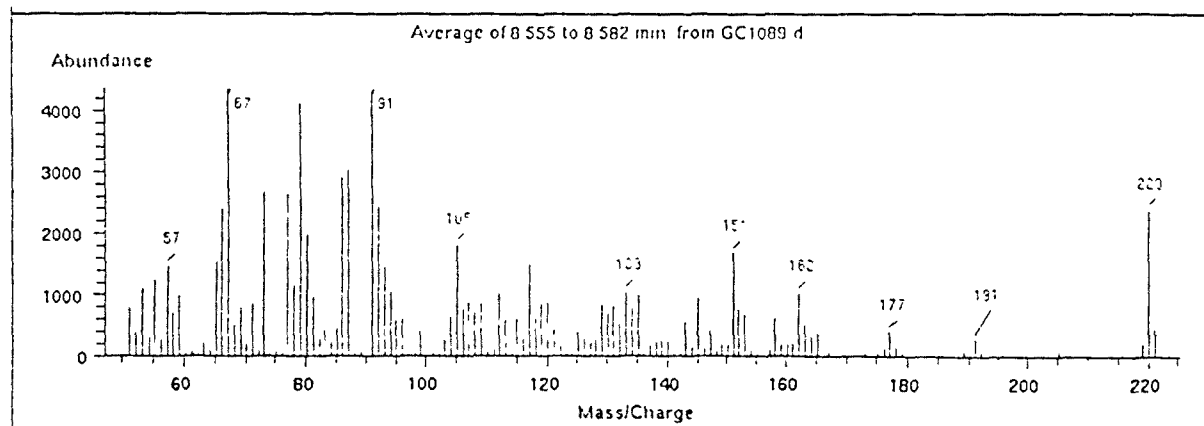




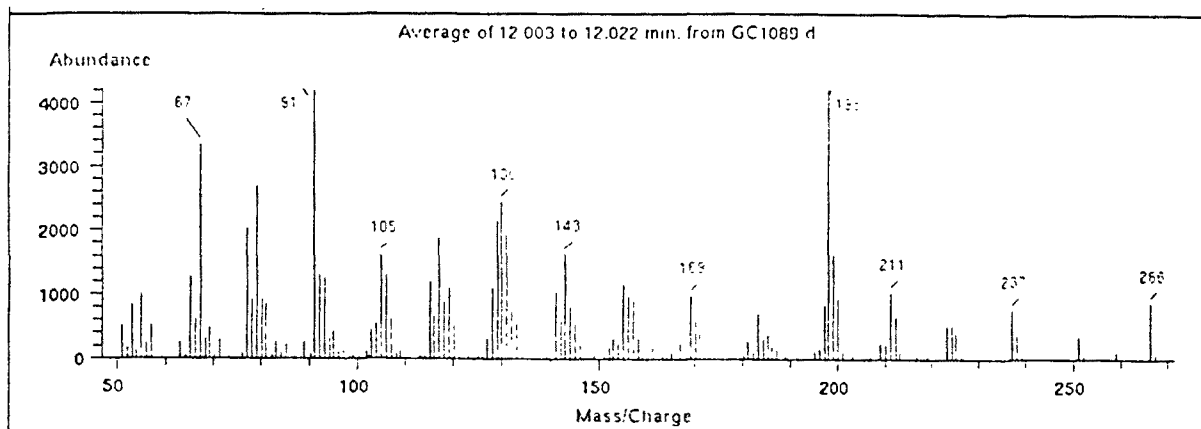
GCL/MS (EI) m/e (%):



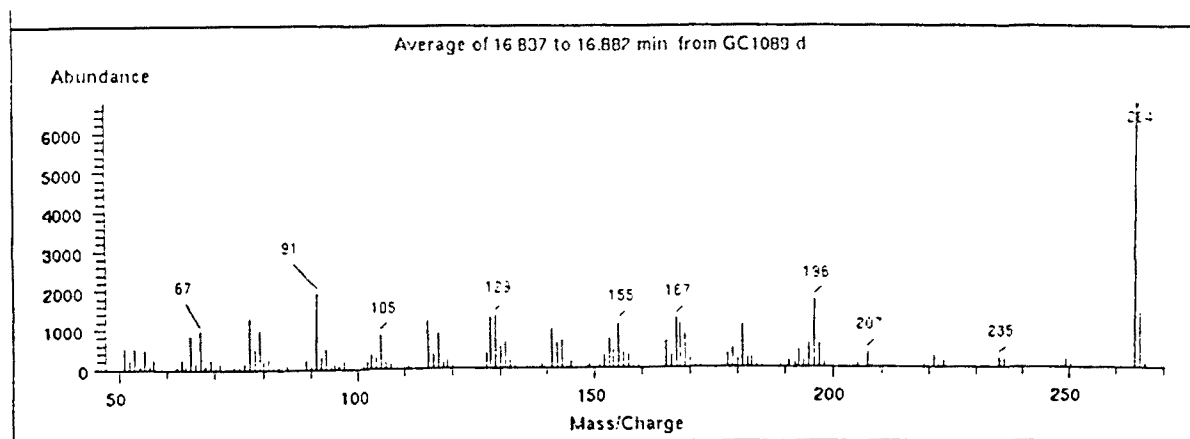
Producto de tr = 7,1 min.: 220 (30) [M<sup>+</sup>], 206 815), 205 (100), 177 (14), 145 (13), 57 (48), 55 (10).



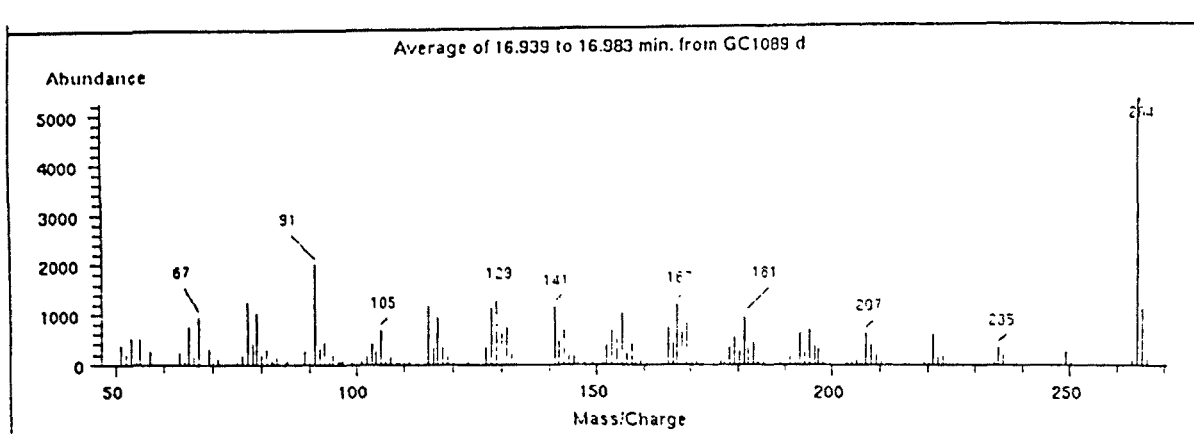
Producto de tr = 8,6 min.: 221 (10), 220 (55) [M<sup>+</sup>], 163 (11), 162 (23), 158 (13), 153 (15), 152 (17), 151 (38), 145 (21), 143 (12), 135 (23), 134 (19), 133 (24), 132 (16), 131 (18), 130 (16), 129 (19), 121 (14), 120 (20), 119 (19), 118 (15), 117 (34), 115 (14), 113 (13), 112 (23), 109 (19), 108 (16), 107 (20), 106 (17), 105 (41), 104 (15), 96 (13), 95 (13), 94 (24), 93 (33), 92 (56), 91 (99), 87 (69), 86 (67), 85 (10), 81 (23), 80 (45), 79 (95), 78 (26), 77 (61), 73 (61), 71 (19), 69 (18), 68 (11), 67 (100), 66 (55), 65 (35), 59 (22), 58 (16), 57 (33), 55 (28), 53 (25).



Producto de  $t_r = 12,0$  min.: 266 (21) [ $M^+$ ], 237 (18), 224 (12), 223 (12), 212 (16), 211 (25), 200 (22), 199 (38), 198 (100), 197 (20), 183 (16), 170 (16), 169 (23), 157 (23), 156 (23), 155 (27), 145 (13), 144 (19), 143 (39), 142 (14), 141 (24), 133 (18), 132 (18), 131 (45), 130 (58), 129 (51), 128 (26), 120 (12), 119 (26), 118 (21), 117 (44), 116 (16), 115 (28), 107 (14), 106 (30), 105 (38), 104 (12), 103 (10), 95 (10), 93 (30), 92 (30), 91 (100), 81 (20), 80 (22), 79 (63), 78 (22), 77 (48), 69 (11), 67 (79), 66 (15), 65 (30), 57 (12), 55 (23), 53 (20), 51 (12).

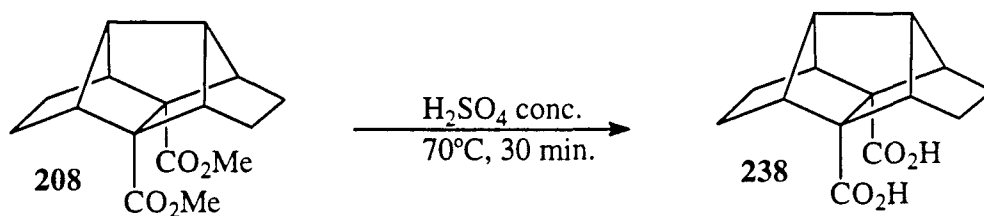


Producto de  $t_r = 16,8$  min.: 265 (21) [ $M^+ + 1$ ], 264 (100) [ $M^+$ ], 196 (24), 181 (16), 169 (13), 168 (16), 167 (18), 165 (10), 155 (16), 153 (11), 143 (10), 141 (14), 131 (10), 129 (20), 128 (19), 117 (13), 105 (13), 91 (29), 79 (16), 77 (19), 67 (14), 65 (12).



Producto de  $t_r = 16,9$  min.: 265 (21) [ $M^+ + 1$ ], 264 (100) [ $M^+$ ], 221 (11), 207 (12), 195 (13), 193 (12), 181 (17), 169 (15), 168 (11), 167 (22), 165 (13), 155 (19), 153 (12), 143 (12), 141 (21), 131 (14), 130 (11), 129 (24), 128 (21), 117 (18), 115 (21), 105 (12), 91 (38), 79 (19), 77 (23), 67 (17), 65 (14), 53 (10).

Obtención de ácido pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan-8,9-dicarboxílico, 238<sup>45</sup>.



En un matraz de 250 ml se disolvió el diéster **208** (2,76 g, 10 mmol) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (40 ml) y se calentó a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. La solución gris resultante se enfrió y se le añadió agua fría (125 ml). El precipitado formado se filtró al vacío y se lavó repetidamente con agua. El sólido obtenido se secó durante varios días en un desecador hasta peso constante, obteniendo el diácido **238** (1,74 g, 70,1% de rendimiento).

Datos analíticos y espectrales de **238**:

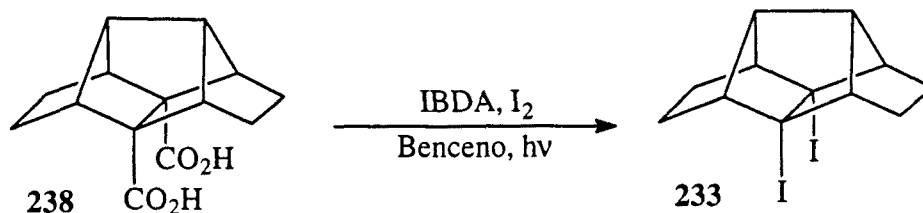
Punto de fusión:  $277\text{-}280^{\circ}\text{C}$  (con descomposición, agua).

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 1,39 [m, 4 H, 5(6,11,12)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,81 [m, 4 H, 5(6,11,12)- $\text{H}_\beta$ ], 2,28 [s ancho, 2 H, 2(3)-H], 2,36 [s ancho, 4 H, 1(4,7,10)-H], 12,02 (s, 2 H, COOH).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75,4 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 22,4 [ $\text{CH}_2$ , C5(6,11,12)], 47,1 [CH, C2(3)], 57,5 [CH, C1(4,7,10)], 59,7 [C, C8(9)], 173,1 (C, CO).

IR (KBr)  $\nu$  : 2962, 1684 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

Obtención de 8,9-diyodopentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecano, 233<sup>37</sup>.



En un matraz de 250 ml provisto de refrigerante de reflujo, agitación magnética y atmósfera de argón se preparó una suspensión del diácido **238** (2,46 g, 9,91 mmol), yodo (5,59 g, 22,0 mmol) y yodosobencenodiacetato (7,00 g, 22,0 mmol) en benceno anh. (150 ml). La suspensión se irradió a reflujo con dos lámparas de filamento de wolframio de 100 W durante 4 horas. La disolución resultante se dejó atemperar, se le añadió yodo (5,59 g, 22,0 mmol) y yodosobencenodiacetato (7,00 g, 22,0 mmol) y se continuó la irradiación 18 horas más. La disolución se dejó atemperar, se lavó con solución acuosa de tiosulfato sódico al 10% (2 x 50 ml) y con solución acuosa saturada de NaCl (2 x 25 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., se filtró y se evaporó el disolvente del filtrado a sequedad, obteniéndose un aceite del que por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con hexano se obtuvo **233** puro (2,50 g, 61% de rendimiento).

Nota: En una operación se obtuvo como impureza un producto desconocido, cuyos datos analíticos y espectrales permitieron identificarlo con el 9-yodopentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan-8-carboxilato de dimetilo, **300**.

Datos analíticos y espectrales de **233**:

Punto de fusión: 233-234°C (con descomposición, cloroformo).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,5-1,9 [m, 8 H, 5(6,11,12)-H<sub>α</sub> y 6(6,11,12)-H<sub>β</sub>], 2,30-2,35 [m, 6 H, 2(3)-H y 1(4,7,10)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 24,8 [CH<sub>2</sub>, C5(6,11,12)], 45,6 [CH, C2(3)], 62,2 [CH, C1(4,7,10)], 67,3 [C, C8(9)].

IR (KBr)  $\nu$  : 2946, 1636, 1458, 1279, 1200, 953, 691  $\text{cm}^{-1}$ .

Datos analíticos y espectrales de **300**:

Punto de fusión: 76-77°C (hexano-acetato de etilo).

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,43-1,51 [m, 2 H, 6(12)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,55-1,63 [m, 2 H, 5(11)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,80-1,88 [m, 4 H, 6(12)- $\text{H}_\beta$  y 5(11)- $\text{H}_\beta$ ], 2,28 [m, 2 H, 1(7)-H], 2,38 [m, 2 H, 2(3)-H], 2,43 (m, 2 H, 4(10)-H), 3,68 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22,4 [ $\text{CH}_2$ , C6(12)], 24,9 [ $\text{CH}_2$ , C5(11)], 46,9 [CH, C2(3)], 51,1 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 56,4 (C, C9), 57,2 [CH, C1(7)], 61,3 [C, C8], 63,6 [CH, C4(10)], 171,4 (C, CO).

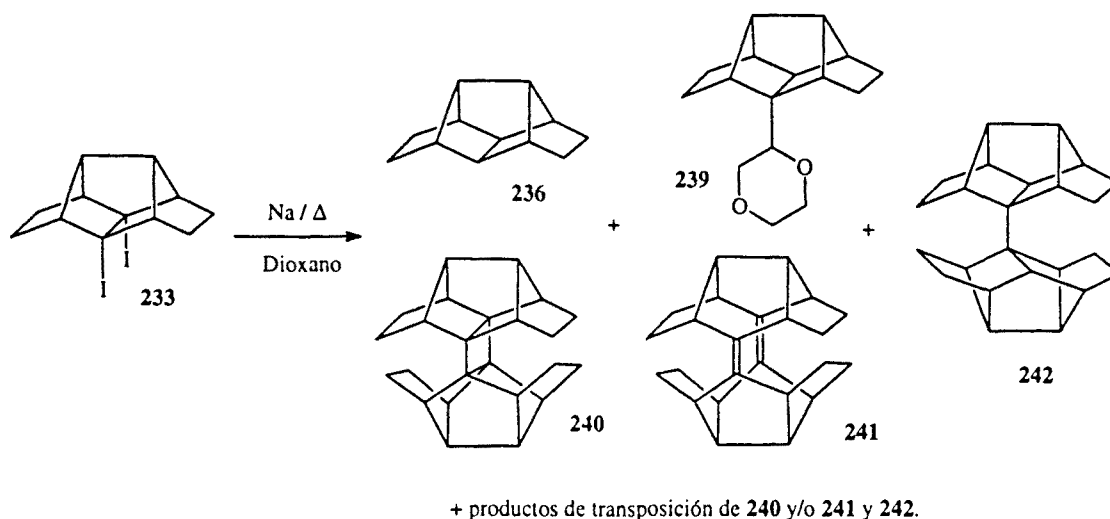
IR (KBr)  $\nu$ : 2942, 2875, 1724, 1441, 1284, 1247, 1200, 1113, 1057, 960, 930 (C=O st)  $\text{cm}^{-1}$ .

GLC/MS (IE) m/e (%): 344 (4) [ $\text{M}^+$ ], 313 (2) [ $\text{M}^+$  -  $\text{OCH}_3$ ], 217 (46) [ $\text{M}^+$  - I], 185 (19) [ $\text{M}^+$  - I -  $\text{OCH}_3$ ], 158 (14), 157 (100) [ $\text{M}^+$  - I -  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ], 142 (10), 131 (19), 130 (10), 129 (42), 128 (14), 119 (10), 115 (21), 91 (21), 79 (15), 77 (14), 59 (10).

Análisis elemental:

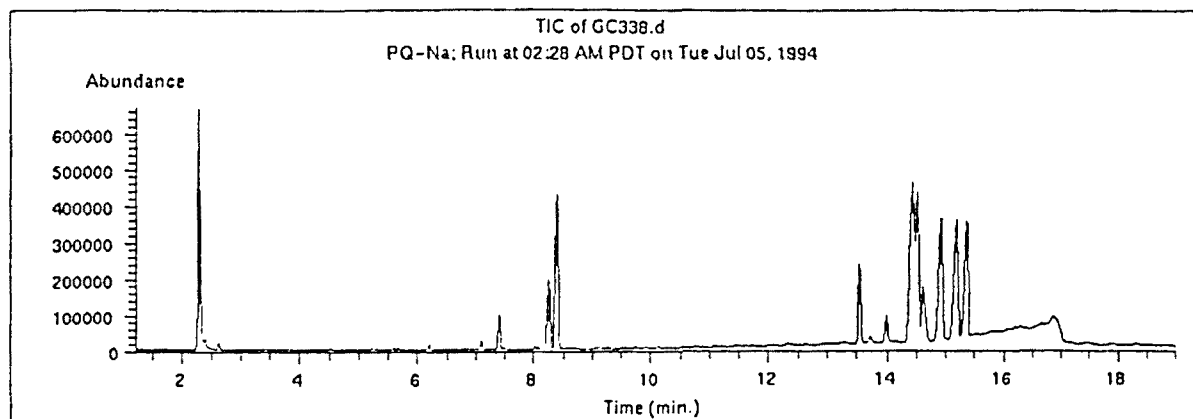
Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{I}$ :	C 48,85%	H 4,98%	I 36,87%
Encontrado:	C 48,80%	H 5,01%	I 36,65%

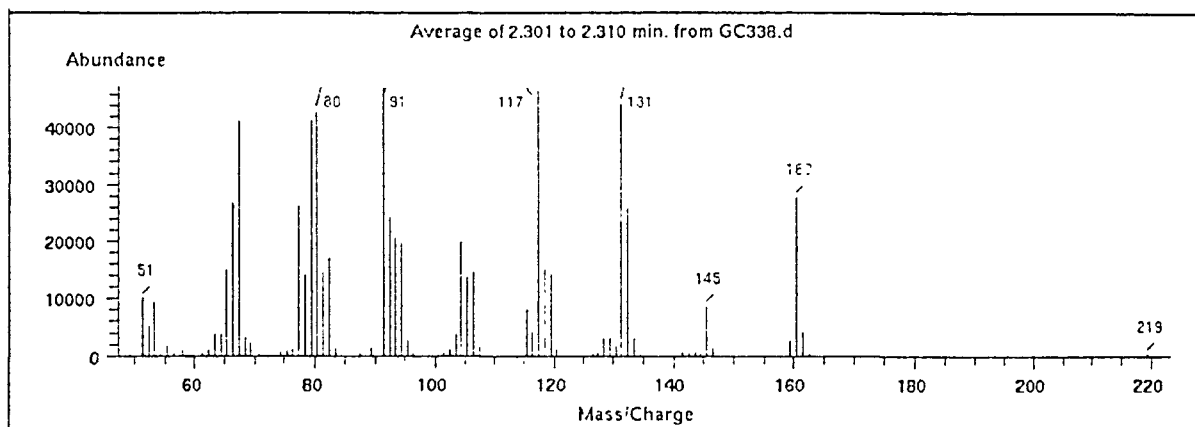
Generación de 8,9-pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-8-eno 235 por reacción de 233 con sodio fundido.



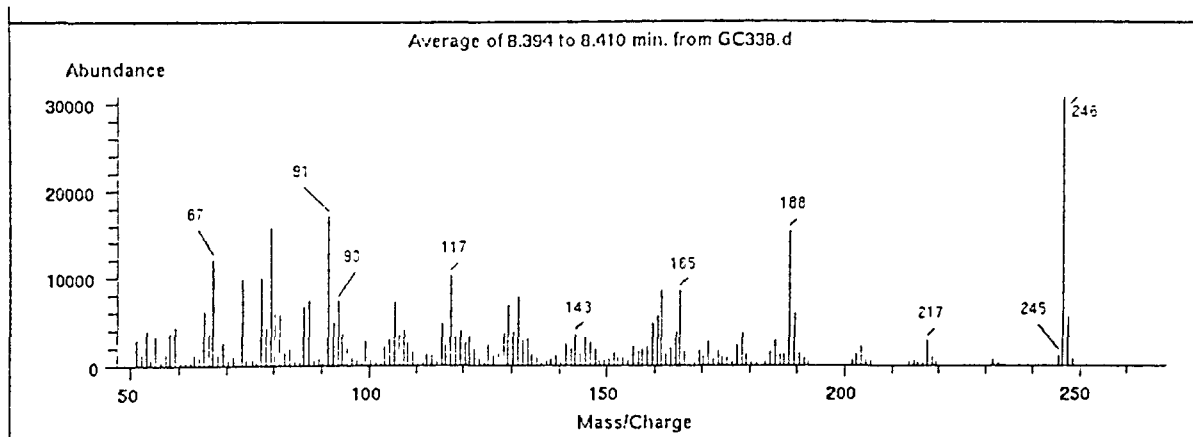
En un matraz de 25 ml de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo y atmósfera de argón se colocó dioxano anh. (10 ml) y sodio (230 mg, 10 mmol) y se calentó a reflujo. Cuando el sodio fundió, se adicionó de una sola vez 233 (412 mg, 1 mmol) y se mantuvo el reflujo cuatro horas más. Se enfrió, y una vez a temperatura ambiente se filtró sobre Celite<sup>®</sup> y el dioxano se evaporó a sequedad, obteniéndose un aceite (170 mg) formado (EM/GM) por una mezcla compleja de productos en la que se encontraba 236 (12%), 239 (14%) y varios productos de masa 318 y 316 (total 74% en global) entre los que podrían encontrarse 240, 241 y 242.

GCL/MS (EI) m/e (%):



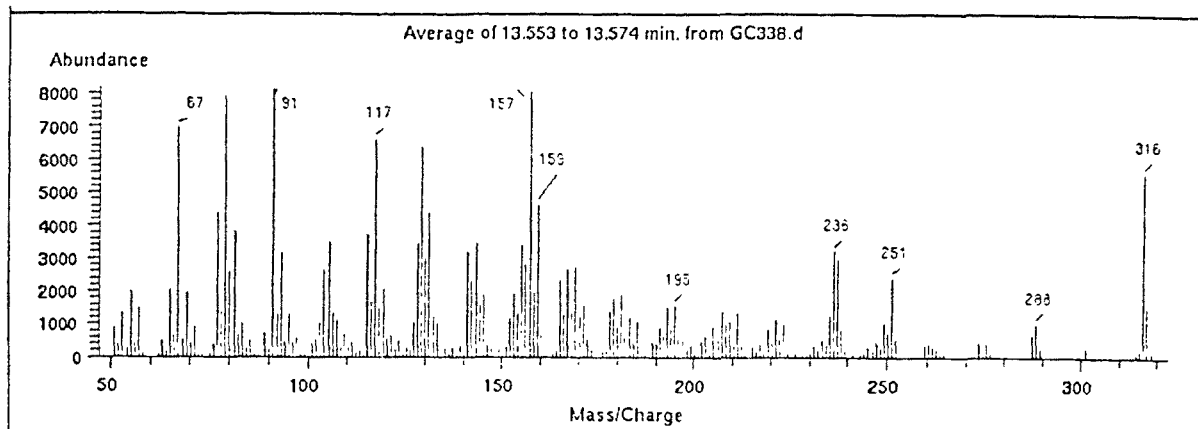


Producto de tr = 2,3 min.: 160 (51) [M<sup>+</sup>], 145 (17), 132 (52), 131 (87), 119 (29), 118 (30), 117 (90), 115 (17), 106 (32), 105 (28), 104 (44), 94 (41), 93 (43), 92 (52), 91 (95), 82 (38), 81 (34), 80 (100), 79 (90), 78 (31), 77 (55), 67 (98), 66 (58), 65 (36), 53 (19), 52 (10), 51 (22).

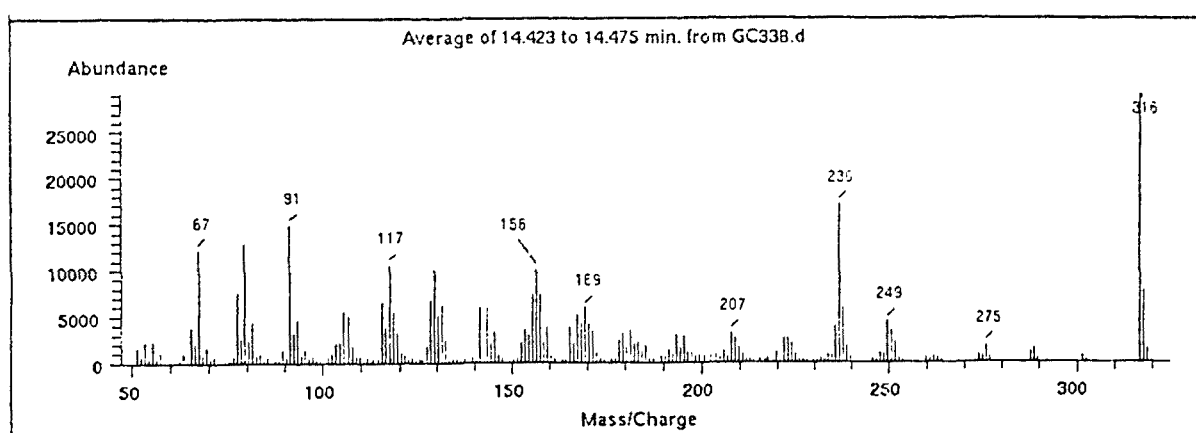


Producto de tr = 8,4 min.: 248 (2), 247 (18), 246 (100) [M<sup>+</sup>], 189 (17), 188 (47), 178 (11), 165 (26), 164 (11), 161 (24), 160 (17), 159 (14), 143 (10), 131 (23), 130 (10), 129 (19), 128 (10), 119 (11), 117 (28), 115 (14), 107 (11), 106 (11), 105 (21), 94 (10), 93 (20), 92 (14), 91 (54), 87 (21), 86 (19), 81 (16), 80 (18), 79 (44), 78 (12), 77 (29), 73 (29), 67 (36), 66 (10), 65 (18), 59 (12), 58 (10), 53 (11).

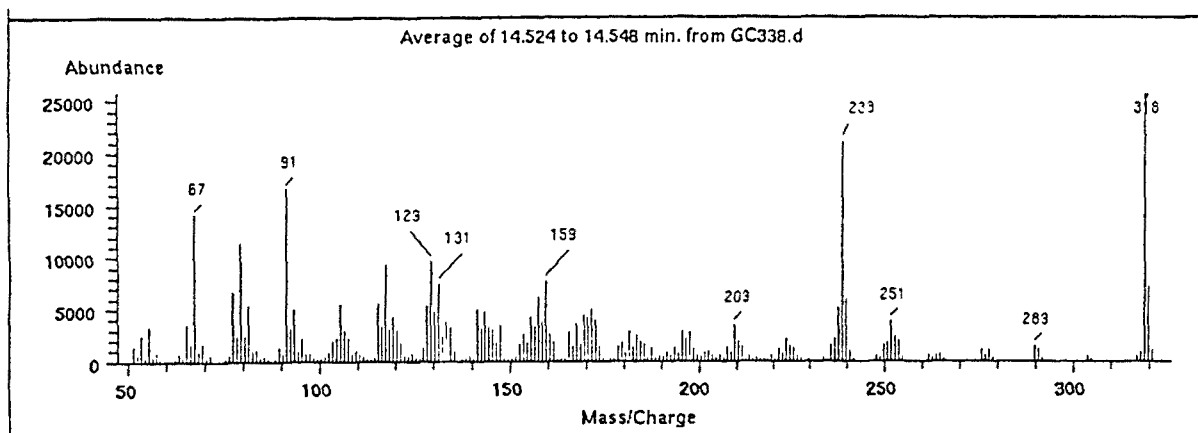




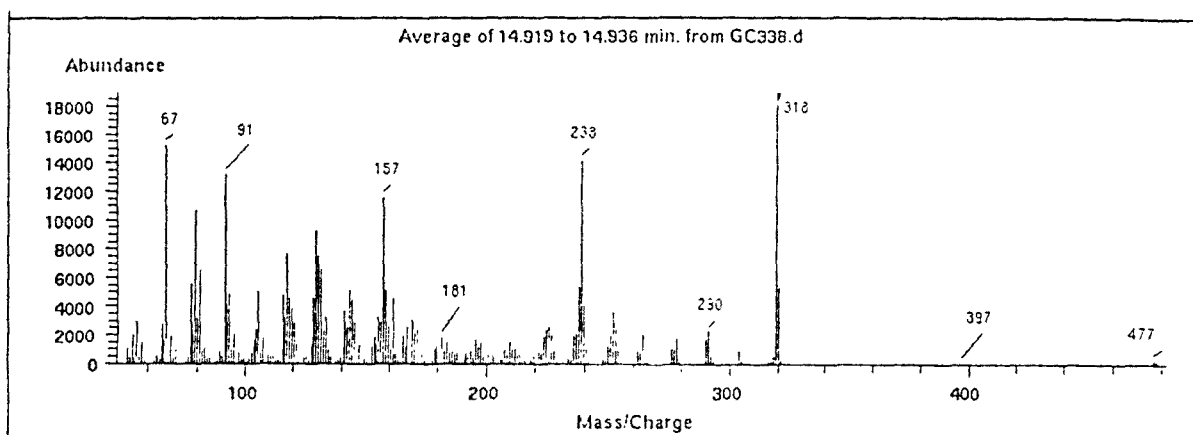
Producto de tr = 13,5 min.: 317 (14), 316 (51) [M<sup>+</sup>], 251 (24), 249 (11), 237 (31), 236 (34), 235 (12), 223 (10), 221 (12), 211 (14), 209 (11), 208 (11), 207 (14), 195 (17), 193 (16), 185 (12), 183 (13), 182 (10), 181 (21), 179 (20), 178 (16), 171 (17), 170 (15), 169 (31), 168 (15), 167 (30), 166 (15), 165 (25), 159 (55), 158 (24), 157 (93), 156 (32), 155 (40), 154 (15), 153 (20), 152 (13), 145 (23), 144 (19), 143 (41), 142 (26), 141 (36), 133 (12), 132 (14), 131 (51), 130 (36), 129 (75), 128 (40), 127 (11), 119 (23), 118 (18), 117 (79), 116 (20), 115 (41), 107 (13), 106 (15), 105 (41), 104 (31), 103 (12), 95 (14), 93 (36), 92 (15), 91 (93), 81 (45), 80 (31), 79 (100), 78 (16), 77 (51), 69 (20), 67 (81), 65 (25), 57 (15), 55 (21), 53 (16), 51 (10).



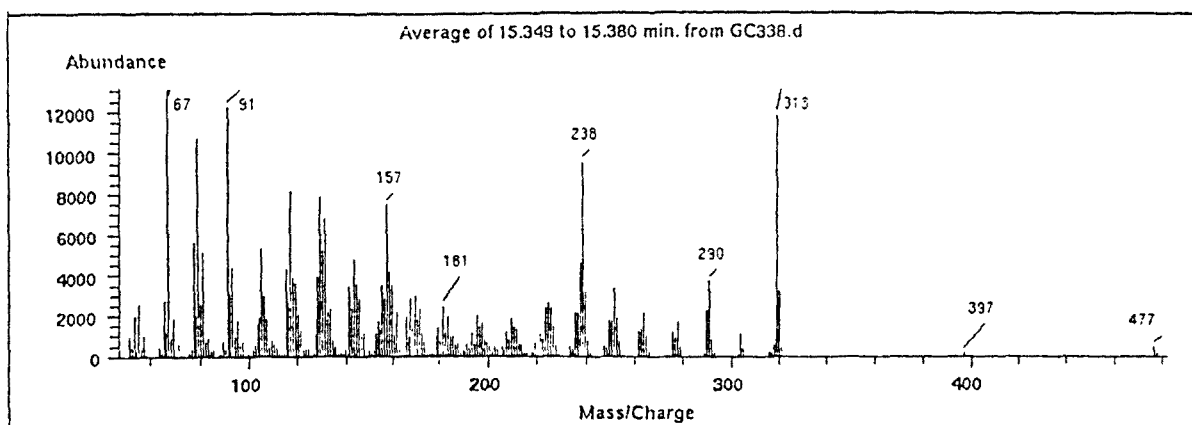
Producto de tr = 14,4 min.: 317 (28), 316 (100) [M<sup>+</sup>], 249 (16), 237 (20), 236 (61), 235 (13), 207 (11), 193 (10), 181 (12), 179 (11), 171 (12), 170 (14), 169 (21), 168 (14), 167 (17), 165 (14), 159 (12), 159 (25), 156 (34), 155 (25), 154 (10), 153 (11), 145 (11), 143 (21), 142 (20), 141 (22), 132 (10), 131 (21), 130 (20), 129 (34), 128 (23), 119 (10), 118 (18), 117 (38), 116 (14), 115 (24), 106 (18), 105 (20), 93 (16), 92 (11), 91 (54), 81 (15), 79 (49), 77 (27), 67 (42), 65 (14).



Producto de tr = 14,5 min.: 319 (29), 316 (100) [M<sup>+</sup>], 252 (10), 251 (17), 239 (28), 238 (100), 237 (24), 209 (15), 197 (12), 196 (11), 195 (13), 183 (12), 181 (13), 172 (18), 171 (24), 170 (19), 169 (21), 167 (16), 165 (13), 160 (13), 159 (38), 158 (18), 157 (30), 156 (16), 155 (18), 153 (12), 147 (16), 145 (14), 144 (15), 143 (22), 142 (14), 141 (22), 134 (16), 133 (17), 132 (11), 131 (35), 130 (23), 129 (46), 128 (25), 120 (14), 119 (20), 118 (14), 117 (46), 116 (16), 115 (26), 107 (10), 106 (13), 105 (26), 104 (10), 95 (10), 93 (23), 92 (15), 91 (77), 81 (25), 80 (11), 79 (54), 78 (11), 77 (32), 67 (66), 65 (16), 55 (16), 53 (10).



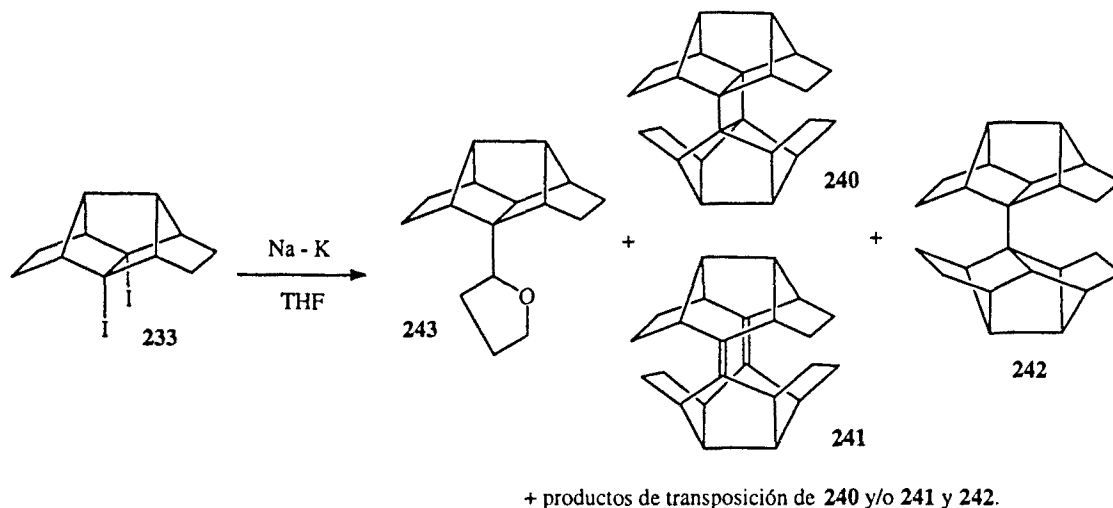
Producto de tr = 14,9 min.: 320 (3), 319 (28), 318 (100) [M<sup>+</sup>], 290 (11), 263 (10), 252 (12), 251 (19), 239 (24), 238 (75), 237 (828), 236 (11), 226 (11), 225 (13), 224 (12), 171 (12), 170 (11), 169 (16), 167 (13), 161 (24), 159 (14), 158 (27), 157 (61), 156 (16), 155 (17), 145 (11), 144 (24), 143 (27), 142 (13), 141 (19), 133 (17), 132 (12), 131 (35), 130 (40), 129 (49), 128 (24), 120 (15), 119 (20), 118 (24), 117 (40), 116 (17), 115 (25), 105 (26), 104 (12), 95 (10), 93 (25), 92 (21), 91 (69), 81 (34), 80 (17), 79 (56), 78 (10), 77 (29), 69 (10), 67 (80), 65 (14), 55 (16), 53 (10).



Producto de tr = 15,2 min.: 318 (3), 317 (27), 316 (100) [M<sup>+</sup>], 301 (12), 288 (24), 287 (13), 275 (14), 250 (24), 249 (36), 248 (11), 247 (16), 237 (18), 236 (26), 235 (16), 234 (19), 207 (10), 195 (19), 193 (12), 181 (15), 179 (13), 169 (14), 168 (11), 167 (22), 165 (14), 156 (10), 155 (19), 154 (10), 153 (12), 143 (14), 142 (12), 141 (18), 131 (15), 130 (11), 129 (27), 128 (19), 117 (20), 116 (10), 115 (19), 105 (17), 93 (14), 91 (38), 81 (15), 79 (34), 77 (20), 67 (34).

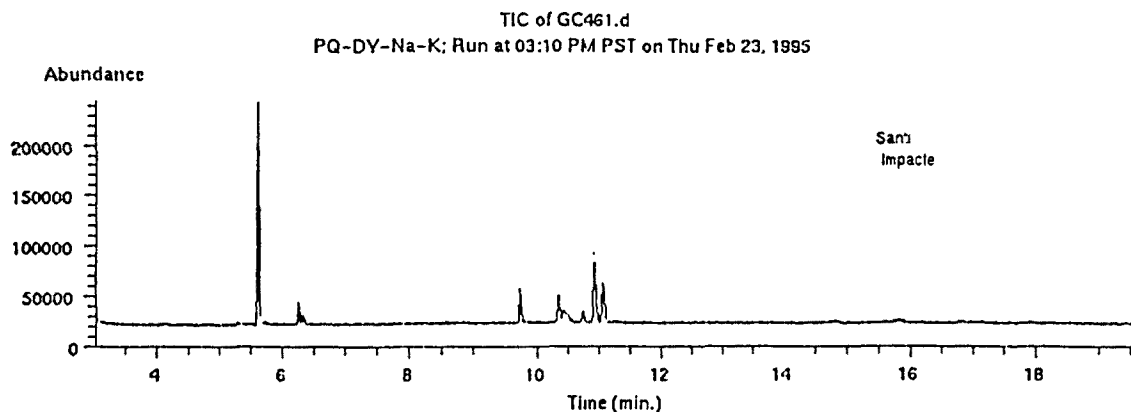


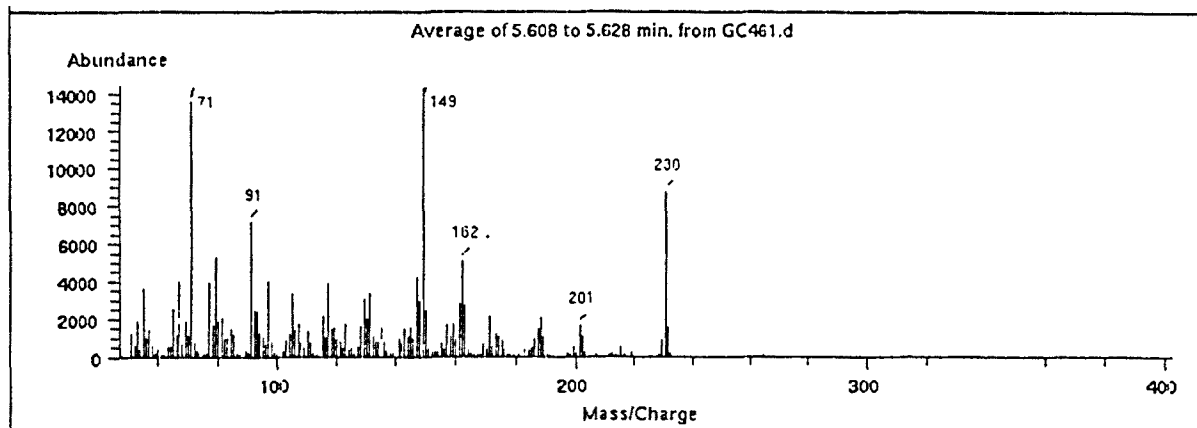
**Generación de 8,9-pentaciclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-8-eno, 235 por reacción de 233 con aleación de sodio-potasio.**



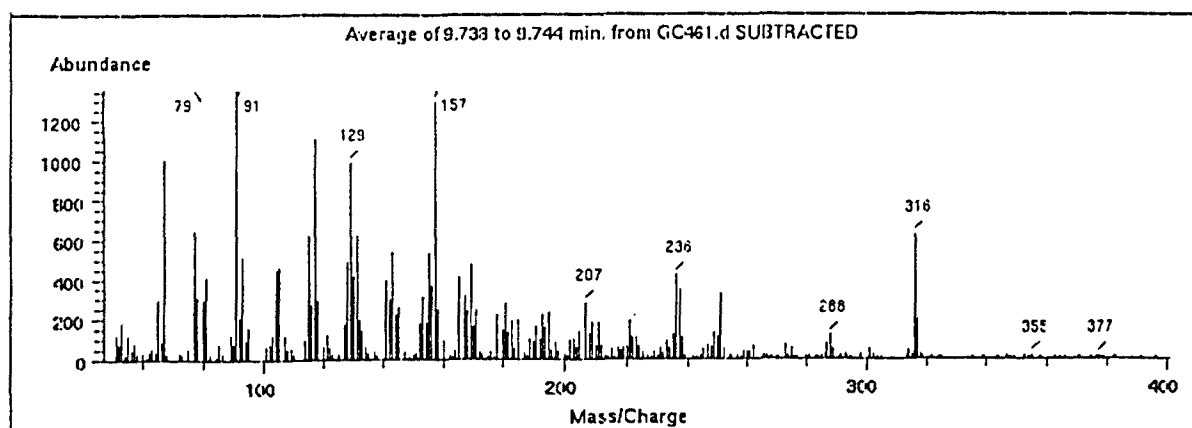
En un matraz de 25 ml de tres bocas provisto de atmósfera de argón se colocó THF anh. (10 ml) y se añadió aleación sodio-potasio (78% de potasio / 22% de sodio, aproximadamente 0,5 g). A continuación se añadió 233 (100 mg, 0,25 mmol) y la mezcla se sometió a una agitación energética durante dos horas, durante la cual se formó un sedimento gris-oscuro. La solución se filtró en atmósfera de argón y el filtrado se lavó con THF (2 x 5 ml). Al filtrado se le adicionó metanol (5 ml) y se evaporó a sequedad, obteniéndose un residuo semisólido (20 mg) que se analizó por espectrometría de masas / cromatografía de gases, observándose que el crudo estaba constituido mayoritariamente ( $\approx 80\%$ ) por el producto 243. Aunque este producto se intentó purificar por cristalización no fue posible debido a falta de muestra.

GLC/MS (IE) m/e (%):

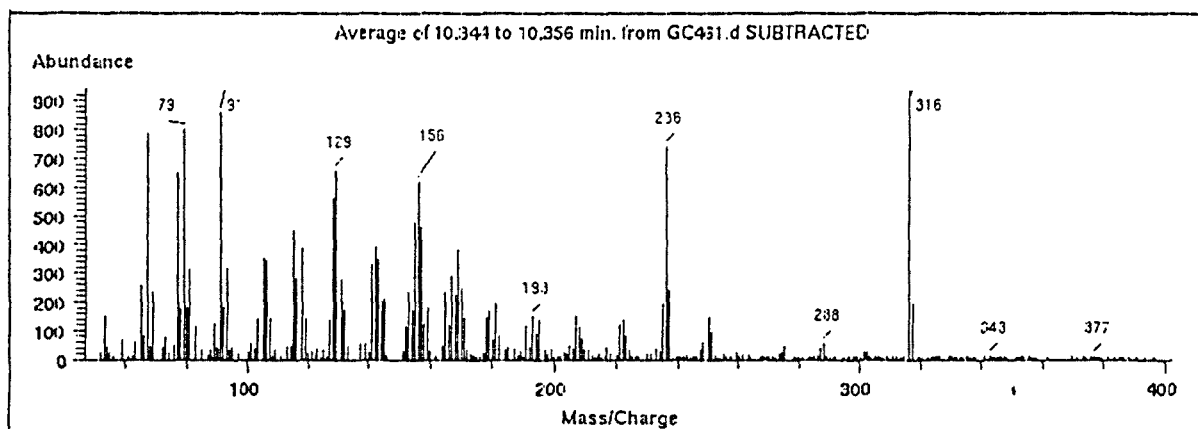




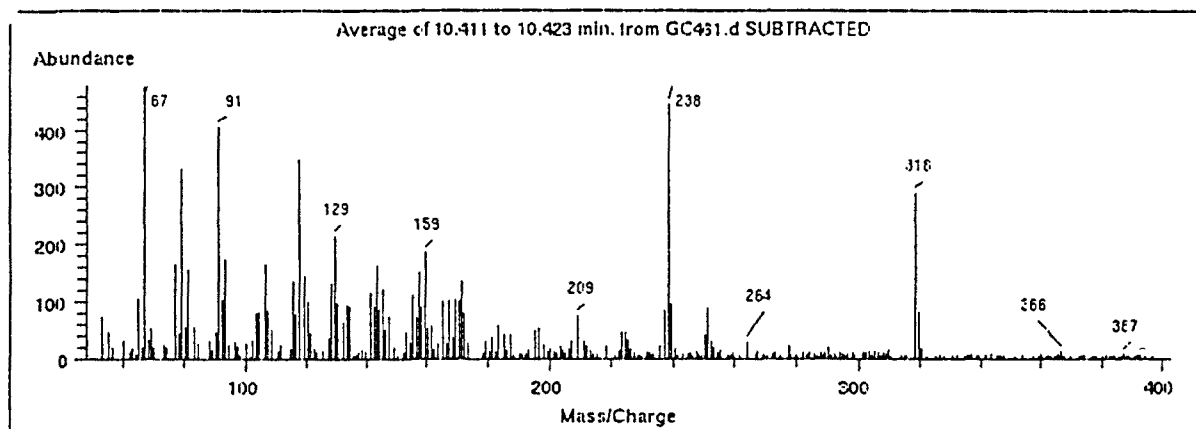
Producto de tr = 5,6 min.: 231 (10) 230 (61) [M<sup>+</sup>], 201 (11), 188 (14), 187 (10), 171 (15), 163 (19), 162 (35), 161 (19), 159 (12), 157 (11), 150 (17), 149 (100), 148 (20), 147 (29), 145 (10), 143 (10), 135 (10), 131 (23), 130 (13), 129 (21), 128 (11), 123 (12), 119 (10), 118 (10), 117 (27), 115 (15), 107 (12), 105 (23), 97 (28), 92 (17), 91 (50), 84 (10), 81 (14), 80 (13), 79 (37), 78 (11), 77 (27), 71 (95), 69 (13), 67 (28), 65 (18), 55 (25), 53 (13).



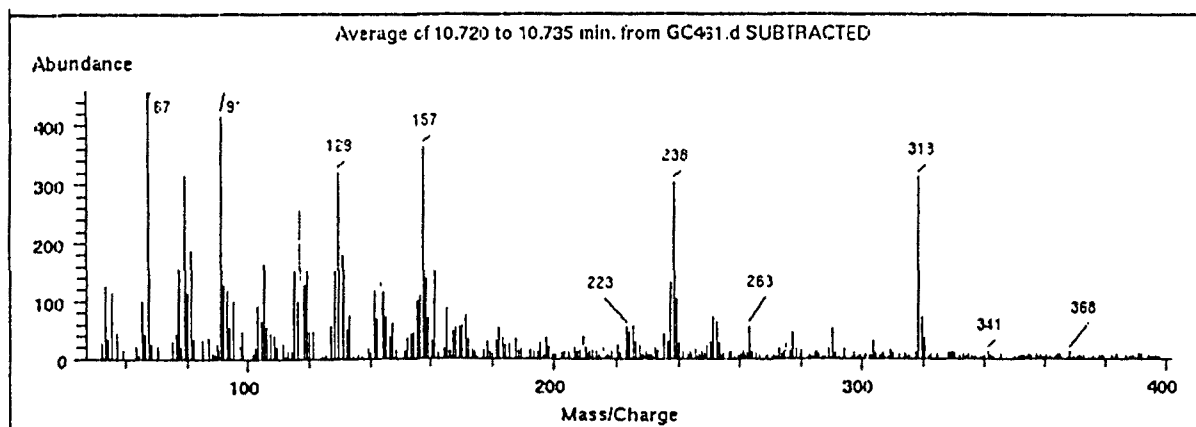
Producto de tr = 9,7 min.: 317 (14), 316 (46) [M<sup>+</sup>], 251 (24), 237 (26), 236 (31), 221 (14), 211 (13), 209 (13), 207 (20), 205 (10), 195 (17), 194 (11), 193 (16), 191 (12), 185 (14), 183 (13), 182 (10), 181 (20), 180 (11), 179 (22), 178 (16), 171 (18), 170 (12), 169 (35), 168 (17), 167 (23), 166 (12), 165 (30), 159 (55), 158 (18), 157 (96), 156 (27), 155 (39), 154 (13), 153 (22), 152 (13), 145 (19), 144 (16), 143 (39), 142 (22), 141 (29), 133 (11), 132 (14), 131 (46), 130 (31), 129 (73), 128 (36), 127 (12), 119 (19), 118 (21), 117 (82), 116 (20), 115 (45), 106 (13), 105 (34), 104 (33), 95 (11), 93 (38), 92 (15), 91 (100), 81 (30), 80 (21), 79 (94), 78 (23), 77 (48), 67 (74), 65 (22), 53 (13).



Producto de tr = 10,3 min.: 317 (21), 316 (100) [M<sup>+</sup>], 251 (10), 250 (16), 249 (21), 237 (26), 236 (79), 235 (20), 222 (15), 221 (13), 208 (12), 207 (16), 195 (14), 194 (10), 193 (16), 191 (12), 183 (12), 181 (21), 179 (18), 178 (15), 171 (16), 170 (26), 169 (41), 168 (24), 167 (31), 166 (13), 165 (25), 159 (19), 158 (13), 157 (49), 156 (66), 155 (51), 154 (19), 153 (25), 152 (12), 145 (23), 144 (21), 143 (37), 142 (42), 141 (35), 132 (18), 131 (29), 130 (36), 129 (71), 128 (60), 127 (14), 119 (15), 118 (41), 117 (74), 116 (30), 115 (48), 107 (16), 106 (37), 105 (38), 104 (14), 103 (15), 93 (34), 92 (19), 91 (92), 89 (13), 83 (12), 81 (34), 80 (19), 79 (86), 78 (19), 77 (69), 69 (25), 67 (84), 65 (27), 53 (16), 51 (18).

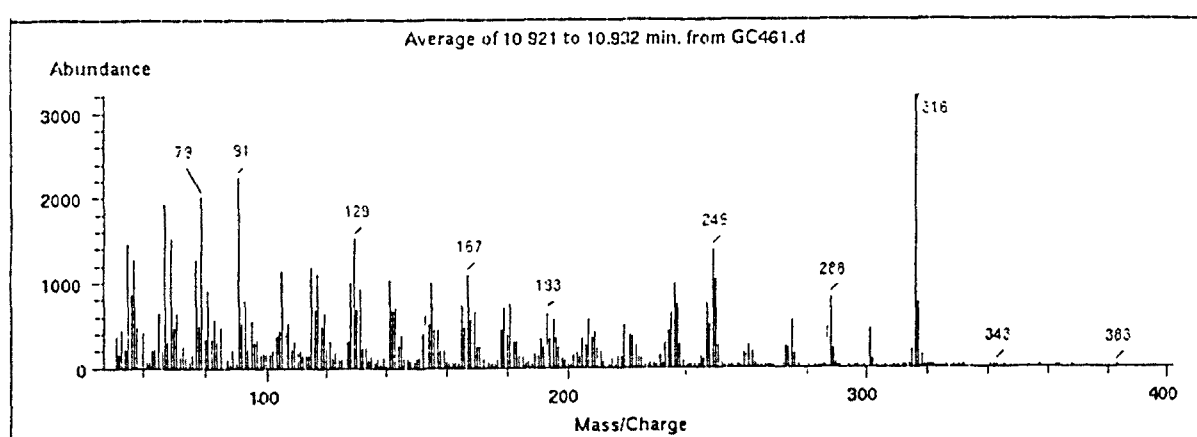


Producto de tr = 10,4 min.: 319 (17), 318 (61) [M<sup>+</sup>], 251 (18), 239 (20), 238 (93), 237 (17), 224 (10), 209 (15), 197 (10), 196 (11), 195 (10), 183 (12), 172 (16), 171 (28), 170 (21), 169 (22), 167 (21), 165 (21), 161 (12), 160 (11), 159 (39), 158 (19), 157 (31), 156 (15), 155 (23), 153 (10), 147 (15), 146 (10), 145 (25), 144 (18), 143 (34), 142 (19), 141 (24), 134 (19), 133 (19), 132 (13), 131 (44), 130 (20), 129 (45), 128 (27), 120 (20), 119 (30), 118 (22), 117 (73), 116 (16), 115 (28), 108 (10), 107 (17), 106 (34), 105 (34), 104 (17), 103 (16), 93 (36), 92 (21), 91 (85), 83 (11), 81 (33), 80 (11), 79 (69), 77 (34), 69 (11), 67 (100), 65 (22), 55 (10), 53 (15).

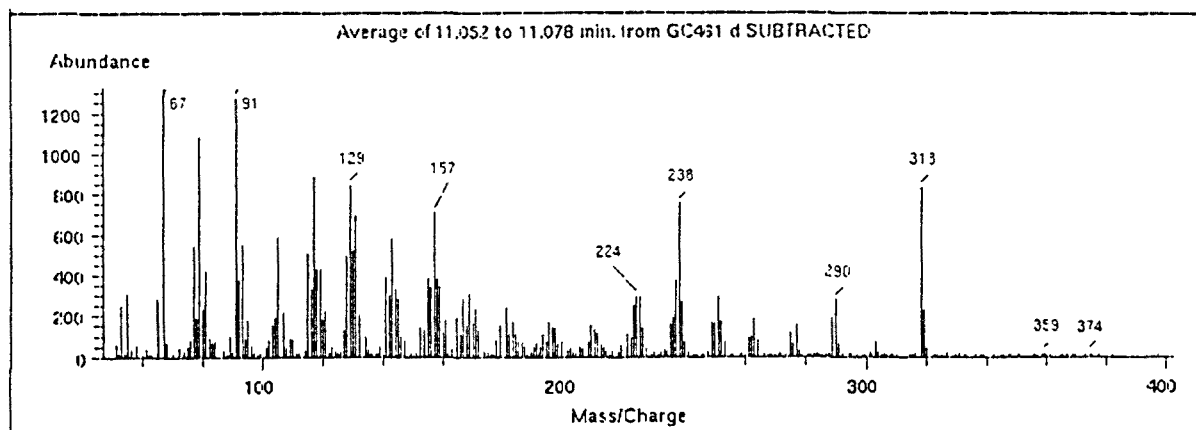




Producto de tr = 10,7 min.: 319 (16), 318 (68) [M<sup>+</sup>], 290 (11), 277 (10), 263 (12), 252 (14), 251 (16), 239 (23), 238 (66), 237 (29), 225 (12), 224 (10), 223 (12), 182 (11), 171 (16), 170 (12), 169 (12), 168 (11), 167 (10), 165 (19), 161 (33), 159 (15), 158 (30), 157 (79), 156 (23), 155 (21), 154 (10), 147 (13), 145 (16), 144 (25), 143 (29), 142 (14), 141 (26), 133 (16), 132 (11), 131 (39), 130 (53), 129 (70), 128 (33), 127 (12), 121 (10), 120 (10), 119 (33), 118 (28), 117 (56), 116 (22), 115 (33), 106 (12), 105 (36), 104 (14), 103 (20), 98 (10), 95 (21), 94 (12), 93 (26), 92 (28), 91 (91), 81 (41), 80 (25), 79 (69), 77 (34), 67 (100), 65 (22), 55 (25), 53 (27).

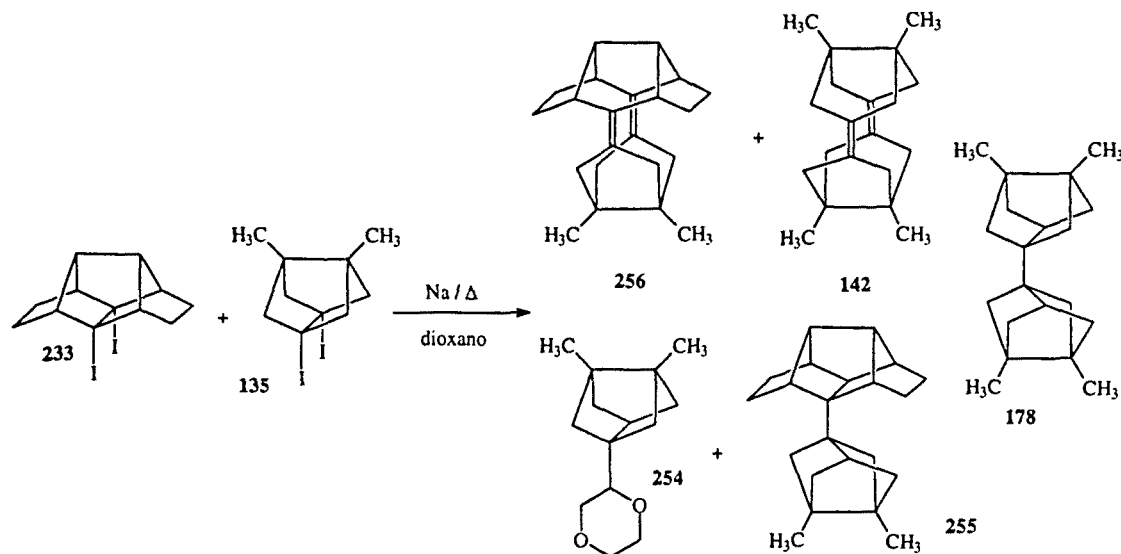


Producto de tr = 10,9 min.: 317 (23), 316 (100) [M<sup>+</sup>], 301 (14), 288 (25), 287 (14), 250 (32), 249 (43), 248 (16), 247 (23), 237 (23), 236 (31), 235 (20), 234 (13), 222 (11), 221 (12), 219 (15), 209 (13), 208 (11), 207 (18), 205 (11), 196 (11), 195 (17), 194 (10), 193 (20), 191 (10), 183 (10), 181 (23), 180 (12), 179 (22), 178 (14), 169 (20), 168 (17), 167 (34), 166 (15), 165 (22), 157 (14), 156 (14), 155 (31), 154 (15), 153 (19), 152 (12), 145 (12), 143 (21), 142 (21), 141 (32), 131 (28), 130 (21), 129 (47), 128 (31), 121 (10), 119 (20), 118 (15), 117 (34), 116 (21), 115 (37), 107 (16), 106 (13), 105 (35), 104 (13), 103 (11), 97 (10), 95 (17), 93 (24), 92 (16), 91 (70), 85 (14), 84 (10), 83 (17), 82 (10), 81 (28), 80 (10), 79 (63), 78 (15), 77 (39), 71 (20), 70 (14), 69 (47), 68 (10), 67 (60), 65 (20), 60 (12), 58 (14), 57 (39), 56 (27), 55 (45), 53 (14), 51 (11).



Producto de tr = 11,1 min.: 319 (17), 318 (63) [M<sup>+</sup>], 290 (21), 289 (14), 263 (14), 252 (13), 251 (22), 250 (12), 249 (12), 239 (20), 238 (57), 237 (28), 236 (14), 235 (12), 226 (10), 225 (22), 224 (22), 223 (19), 210 (10), 209 (11), 197 (10), 196 (11), 195 (13), 183 (13), 181 (18), 179 (11), 172 (10), 171 (17), 170 (12), 169 (23), 168 (11), 167 (21), 165 (14), 161 (13), 159 (26), 158 (29), 157 (53), 156 (25), 155 (29), 154 (13), 152 (10), 145 (21), 144 (25), 143 (43), 142 (22), 141 (29), 133 (21), 132 (15), 131 (52), 130 (39), 129 (64), 128 (37), 127 (10), 121 (16), 120 (14), 119 (32), 118 (32), 117 (67), 116 (25), 115 (38), 107 (16), 106 (28), 105 (44), 104 (14), 103 (11), 95 (13), 93 (41), 92 (28), 91 (96), 81 (32), 80 (17), 79 (82), 78 (14), 77 (41), 67 (100), 66 (12), 65 (21), 55 (23), 53 (19).

**Intento de obtención de 16,17-dimetilheptaciclo[14.2.1.1<sup>14,17</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,13</sup>.0<sup>8,12</sup>]licosa-1,13-dieno 256 por reacción de una mezcla de 233 y 135 con sodio fundido. Aislamiento de 16,17-dimetilheptaciclo[14.2.1.1<sup>14,17</sup>.0<sup>1,13</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,13</sup>.0<sup>8,12</sup>]licosan-2-ol, 260.**



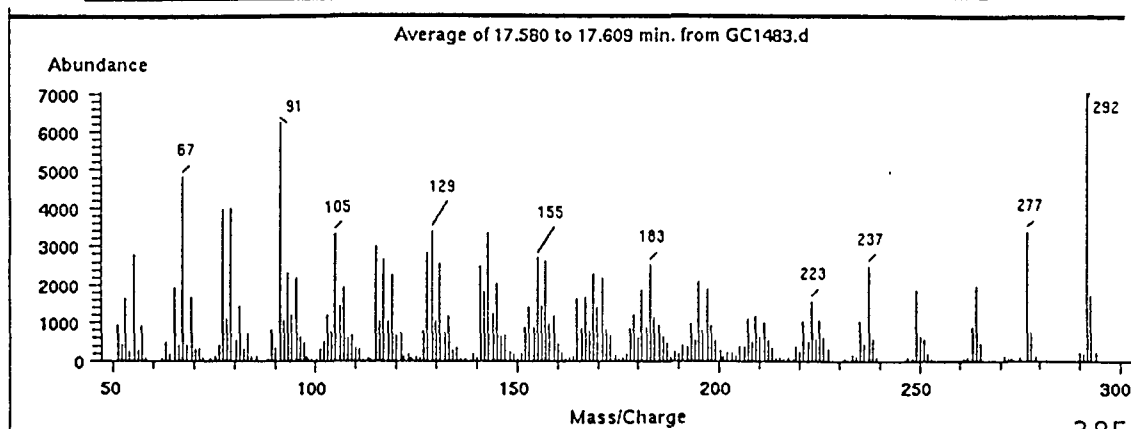
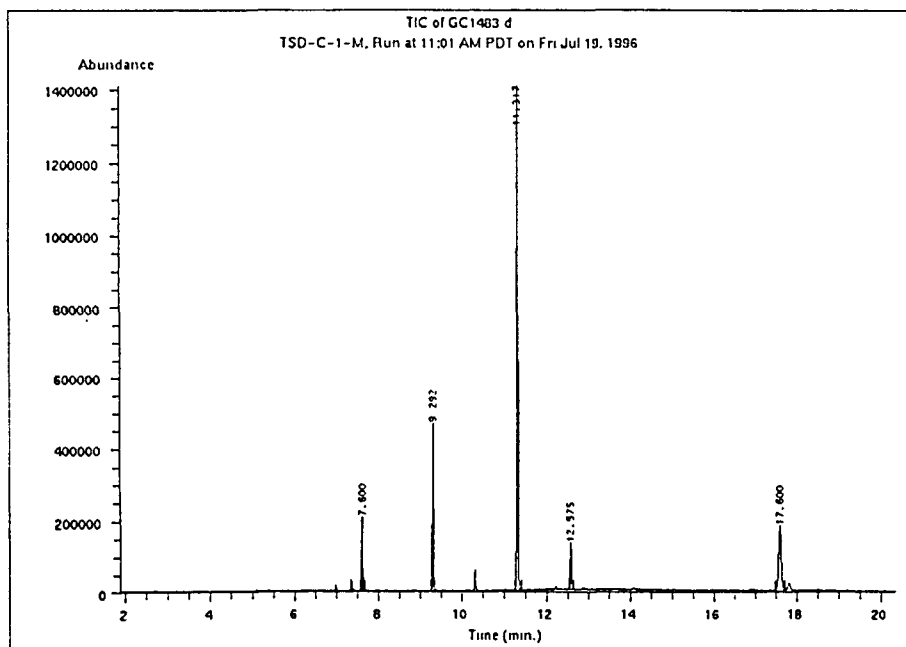
En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo y atmósfera de argón se colocó dioxano anh. (25 ml) y sodio (3,7 g, 160 mmol) y se calentó a reflujo. Cuando el sodio fundió, se adicionó de una sola vez una mezcla de 135 (2,6 g, 6,7 mmol) y 233 (0,55 g, 1,34 mmol) y se mantuvo el reflujo cuatro horas más. Se enfrió, y una vez a temperatura ambiente se filtró sobre Celite<sup>®</sup>, se lavó con dioxano (2 x 5 ml) y el dioxano se evaporó a sequedad, obteniéndose un sólido (780 mg) formado (EM/GM) por una mezcla compleja de productos en la que se encontraban, entre otros, 142 (45%) 178 (14%) y 256 (17%). El crudo se sometió a cromatografía en columna sobre gel de sílice. Eluyendo con hexano pudo aislarse 142 (dímero diénico, 480 mg), pero no 256. En algunas fracciones eluidas con hexano-acetato de etilo (95:5) se observó (RMN y EM/GM) la presencia de un nuevo producto, no presente en el crudo original, que podría corresponder a un producto de hidratación de 256 (ver parte teórica y espectros de masas).

Datos espectrales de 256 deducidos del crudo de reacción:

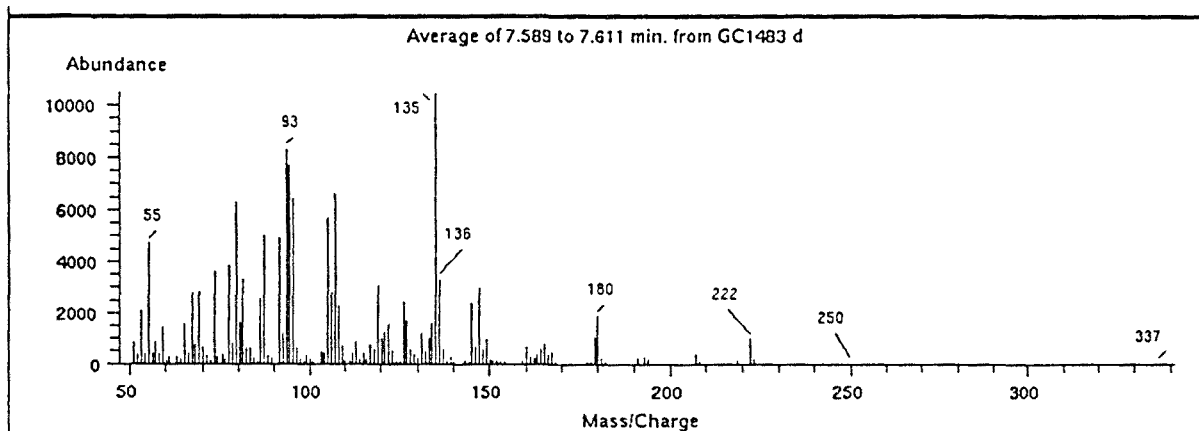
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3,03 (d, J = 12,4 Hz, 4 H) y 3,41 (d, J = 9,9 Hz, 4 H) [15(18,19,20)-H]. El resto de absorciones no pudo asignarse inequívocamente a 256.

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24,2 [ $\text{CH}_3$ , 16(17)- $\text{CH}_3$ ], 27,9 [ $\text{CH}_2$ , C4(5,10,11)], 41,0 [C, 16(17)], 46,0 [ $\text{CH}_2$ , C15(18,19,20)], 49,1 [CH, C7(8)], 54,2 [CH, 3(6,9,12)], 132,1 (C) y 135,5 (C) [C1(14) y C2(13)].

Tiempo de retención = 17,6 min. GLC/MS (IE) m/e (%): 294 (3), 293 (23) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 292 (100) [ $\text{M}^+$ ], 277 (48), 264 (28), 263 (12), 249 (26), 237 (35), 235 (14), 225 (15), 223 (22), 221 (15), 211 (14), 209 (16), 207 (16), 198 (13), 197 (27), 196 (11), 195 (30), 193 (14), 185 (13), 184 (16), 183 (36), 182 (12), 181 (26), 179 (17), 178 (12) 172 (11), 171 (31), 170 (20), 169 (32), 168 (11), 167 (23), 166 (12), 165 (23), 159 (16), 158 (13), 157 (37), 156 (20), 155 (38), 154 (12), 153 (20), 152 (12), 145 (29), 144 (18), 143 (48), 142 (26), 141 (35), 133 (17), 132 (11), 131 (36), 130 (15), 129 (48), 128 (40), 127 (11), 121 (10), 119 (32), 118 (14), 117 (38), 116 (15), 115 (42), 107 (27), 106 (20), 105 (47), 104 (11), 103 (17), 95 (31), 94 (17), 93 (33), 92 (15), 91 (89), 89 (11), 83 (10), 81 (20), 79 (57), 78 (16), 77 (56), 67 (23), 65 (27), 57 (13), 55 (39), 53 (23), 51 (13).

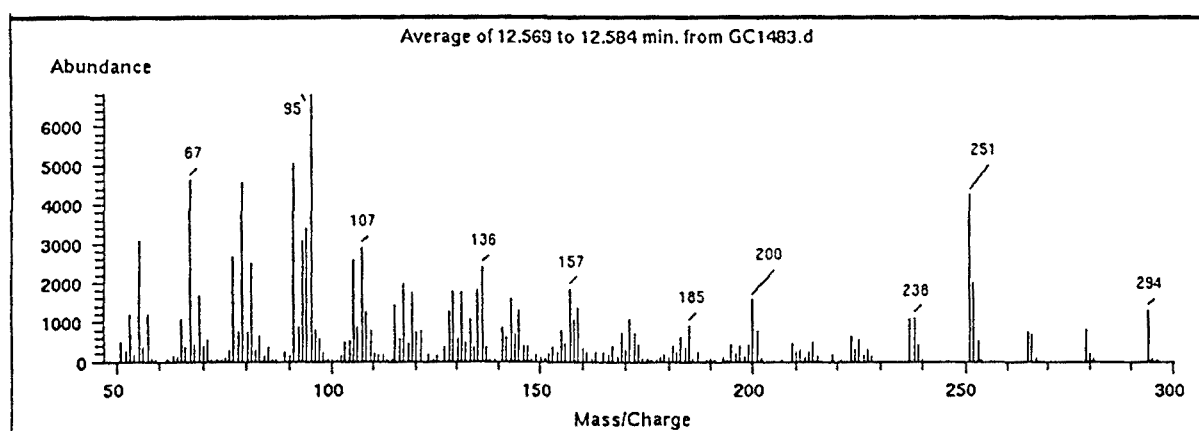


### Espectro de masas de 254:

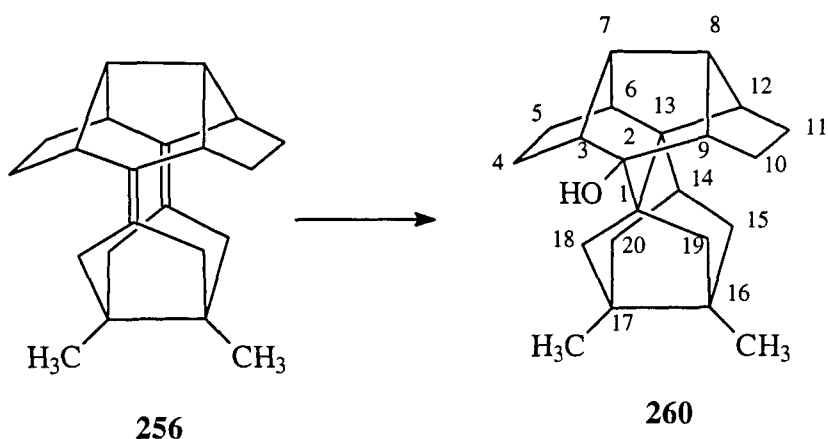


Tiempo de retención = 7,6 min. GLC/MS (IE) m/e (%): 222 (9) [M<sup>+</sup>], 180 (18), 179 (10), 147 (28), 145 (23), 136 (32), 135 (100), 134 (15), 131 (11), 127 (16), 126 (23), 122 (15), 121 (12), 120 (10), 119 (29), 108 (21), 107 (64), 106 (27), 105 (54), 95 (61), 94 (74), 93 (79), 92 (11), 91 (47), 87 (48), 86 (24), 81 (31), 80 (16), 79 (60), 77 (37), 73 (34), 69 (27), 67 (26), 65 (15), 59 (14), 55 (45), 53 (20).

### Espectro de masas de 255:



Tiempo de retención = 12,6 min. GLC/MS (IE) m/e (%): 294 (19) [M<sup>+</sup>], 279 (12), 266 (10), 265 (11), 252 (29), 251 (62), 238 (16), 237 (16), 201 (11), 200 (23), 185 (13), 172 (10), 171 (16), 169 (10), 159 (20), 158 (16), 157 (27), 155 (11), 145 (19), 144 (10), 143 (23), 141 (12), 136 (35), 135 (26), 133 (15), 131 (25), 129 (26), 128 (18), 121 (11), 120 (11), 119 (25), 117 (29), 115 (21), 109 (11), 108 (18), 107 (42), 106 (13), 105 (38), 96 (12), 95 (100), 94 (50), 93 (45), 92 (13), 91 (74), 81 (37), 80 (11), 79 (67), 78 (11), 77 (39), 69 (24), 67 (68), 65 (16), 57 (17), 55 (45), 53 (17).

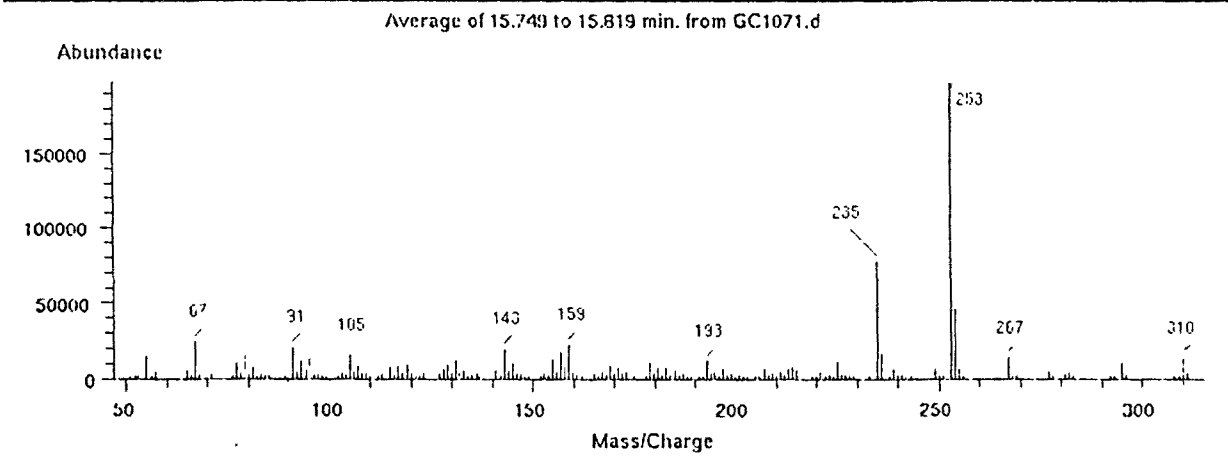
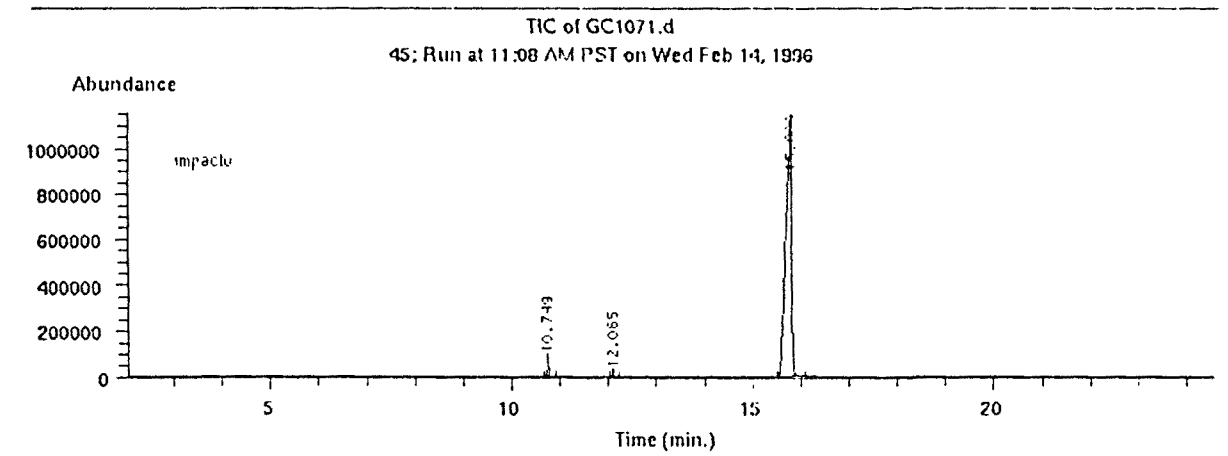


Datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y de CG / EM de **260**:

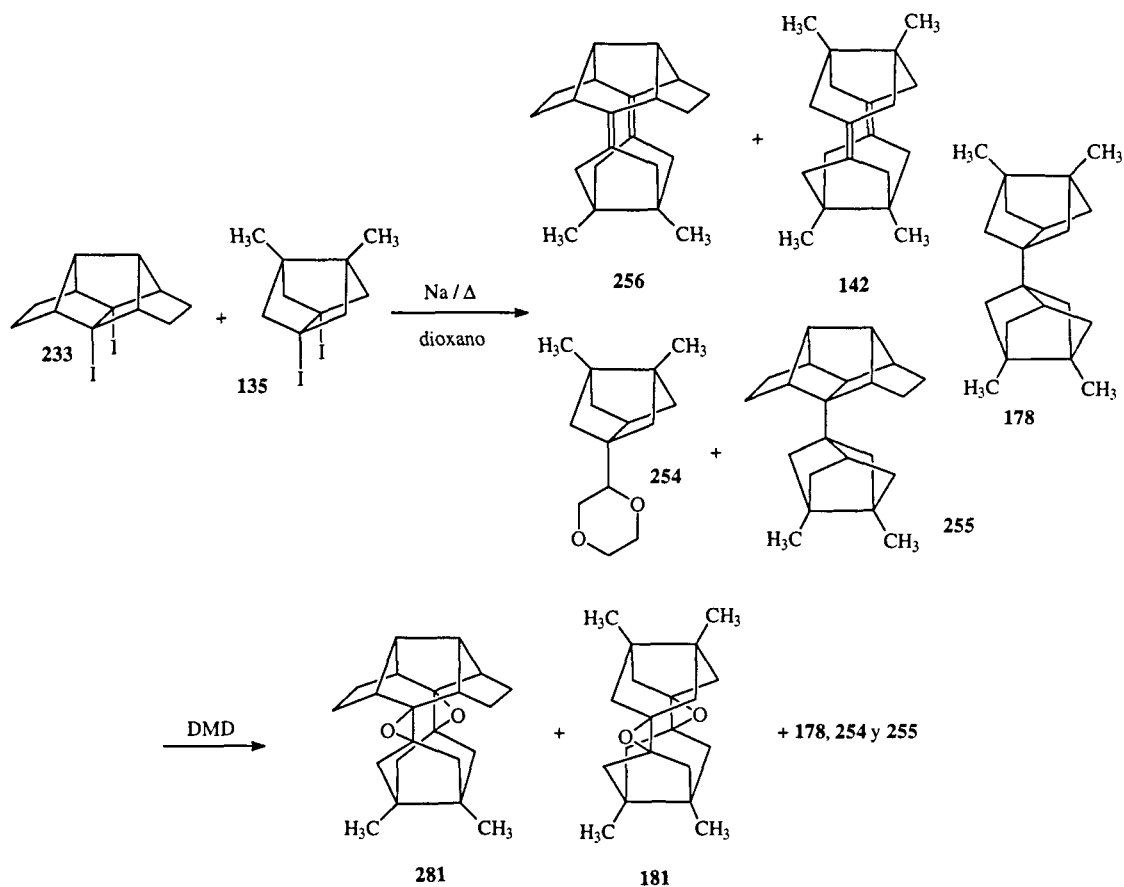
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0,96 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1,17 [dt, J = 10,5, J' = 3,0 Hz, 2 H, 15(20)-H<sub>exo</sub>], 1,26 [dd, J = 11,0 Hz, J' = 2,5 Hz, 2 H, 18(19)-H<sub>exo</sub>], 1,50 (abs ancha, 1 H, OH), 1,57 [dddd, J = 14,5 Hz, J' = 11,5 Hz, J'' = 7,0 Hz, J''' = 2,5 Hz, 2 H, 5(11)-H<sub>exo</sub>], 1,70 (t, J = 3,5 Hz, 1 H, 14-H), 1,84 [ddt, J = 14,0 Hz, J' = 12,0 Hz, J'' = 6,0 Hz, 2 H, 4(10)-H<sub>exo</sub>], 1,94 [ddd, J = 14,0 Hz, J' = 8,0 Hz, J'' = 5,5 Hz, 2 H, 5(11)-H<sub>endo</sub>], 2,03 [t, J = 5,0 Hz, 2 H, 7(8)-H], 2,13 [dd, J = 10,5 Hz, J' = 1,0 Hz, 2 H, 15(20)-H<sub>endo</sub>], 2,22 [d, J = 10,5 Hz, 2 H, 18(19)-H<sub>endo</sub>], 2,31 [ddd, J = 14,5 Hz, J' = 8,5 Hz, J'' = 3,0 Hz, 2 H, 4(10)-H<sub>endo</sub>], 2,34 [m, 2 H, 6(12)-H] y 2,38 [m, 2 H, 3(4)-H].

<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22,2 [CH<sub>3</sub>, C16(17)-CH<sub>3</sub>], 25,3 [CH<sub>2</sub>, C5(11)], 31,8 [CH<sub>2</sub>, C4(10)], 41,8 [C, C16(17)], 44,1 (CH, C14), 45,1 [CH<sub>2</sub>, C18(19)], 45,8 [CH<sub>2</sub>, C15(20)], 47,6 [CH, C6(12)], 48,5 (C, C1), 52,7 (C, C13), 58,4 [CH, C7(8)], 58,8 [CH, C3(9)], 80,6 (C, C2).

CG / EM de 260. Tiempo de retención = 15,8 min. (IE) m/e (%): 310 (6) [M<sup>+</sup>], 254 (23), 253 (100), 235 (39), 159 (11), 143 (10), 91 (10), 67 (12).



**Obtención de 1,2/13,14-diepoxi-16,17-dimetilheptaciclo [14.2.1.1<sup>14,17</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,13</sup>.0<sup>8,12</sup>]icosano 281 por oxidación con DMD de la mezcla obtenida en la reacción de 233 y 135 con sodio fundido.**

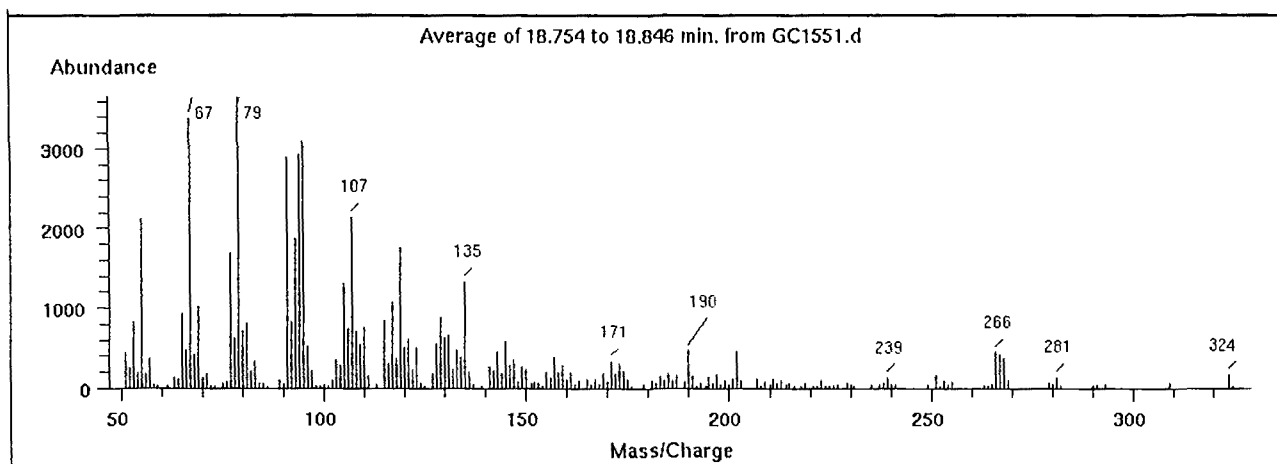


En un matraz de 50 ml de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo y atmósfera de argón se colocó dioxano anh. (20 ml) y sodio (1,8 g, 78 mmol) y se calentó a reflujo. Cuando el sodio fundió, se adicionó de una sola vez una mezcla de 135 (1,164 g, 3,0 mmol) y 233 (0,309 g, 0,75 mmol) y se mantuvo el reflujo cuatro horas más. Se enfrió, y una vez a temperatura ambiente se filtró sobre Celite®, se lavó con éter dietílico (3 x 10 ml) y el dioxano se evaporó a sequedad, obteniéndose un sólido (420 mg) formado (EM/GM) por una mezcla compleja de productos en la que se encontraban, entre otros, 142, 178 y 256. El crudo se disolvió en diclorometano, se enfrió a 0° y se le adición, gota a gota, una disolución 0,144 N de DMD en acetona (40 ml, 5,76 mol). La mezcla se dejó atemperar, se agitó durante 15 horas y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo (460 mg) se analizó por RMN



de  $^1\text{H}$  y CG / EM observándose que estaba constituido mayoritariamente por **181** (59%) y **281** (30%), impurificado **178** y **255**. La mezcla se sometió a cromatografía sobre alúmina eluyendo primero con hexano y luego con mezclas de hexano-acetato de etilo. En las fracciones eluidas con hexano pudo detectarse **178** y **255**. Posteriormente (hexano-acetato de etilo 98 : 2) eluyeron **281** y **181** mezclados (295 mg), obteniéndose algunas fracciones enriquecidas en **281** de las que se deducieron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Datos espectrales y analíticos de **281**:



MS (EI) m/e (%): 324 (6) [ $\text{M}^+$ ], 268 (15), 267 (13), 266 (10), 202 (16), 190 (16), 157 (10), 145 (16), 143 (12), 135 (44), 134 (15), 133 (14), 131 (16), 130 (17), 129 (23), 128 (16), 123 (13), 121 (16), 120 (15), 119 (50), 118 (10), 117 (29), 115 (24), 110 (17), 109 (13), 108 (22), 107 (63), 106 (20), 105 (38), 96 (14), 95 (86), 94 (83), 93 (56), 92 (26), 91 (81), 81 (19), 80 (20), 79 (100), 78 (19), 77 (49), 69 (24), 68 (11), 67 (86), 66 (14), 65 (28), 55 (53), 53 (24).

Datos espectrales de RMN de  $^1\text{H}$  **281**:

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,19 [s, 16(17)- $\text{CH}_3$ ], 1,65 [m, 4 H, 4(5,10,11)- $\text{H}_\alpha$ ], 1,96 [d ancho,  $J = 12,6$  Hz, 4 H, 15(18,19,20)- $\text{H}_a$ ], 2,32 [m, 8 H, 4(5,10,11)- $\text{H}_\beta$  y 15(18,19,20)- $\text{H}_b$ ], 2,76 [m, 2 H, 7(8)-H] y 3,01 [m, 4 H, 3(6,9,12)-H].

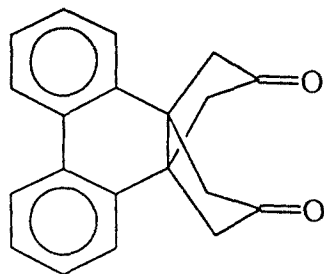
Datos espectrales de RMN de  $^{13}\text{C}$  **281** deducidos de la mezcla de éste con **181**:

$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24,5 [ $\text{CH}_3$ , 16(17)- $\text{CH}_3$ ], 25,6 [ $\text{CH}_2$ , C4(5,10,11)], 42,9 [C, 16(17)], 47,1 [ $\text{CH}_2$ , C15(18,19,20)], 47,5 [CH, C7(8)], 53,8 [CH, 3(6,9,12)], 73,8 (C) y 74,6 (C) [C1(14) y C2(13)].

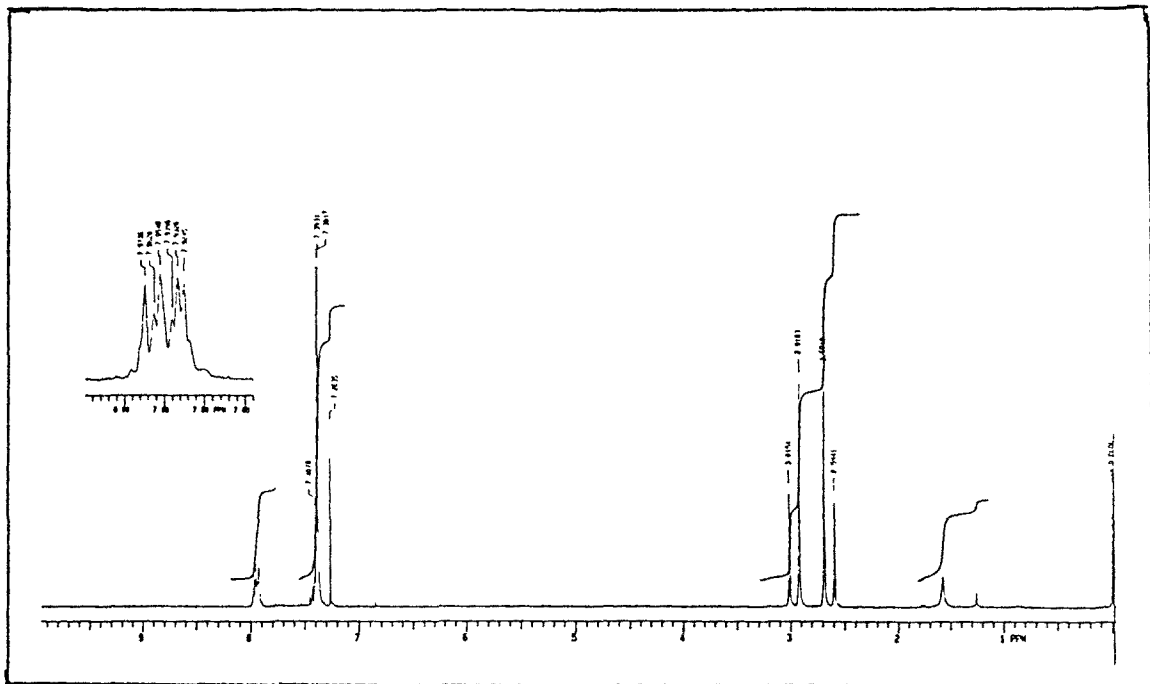


**ESPECTROS DE RMN**

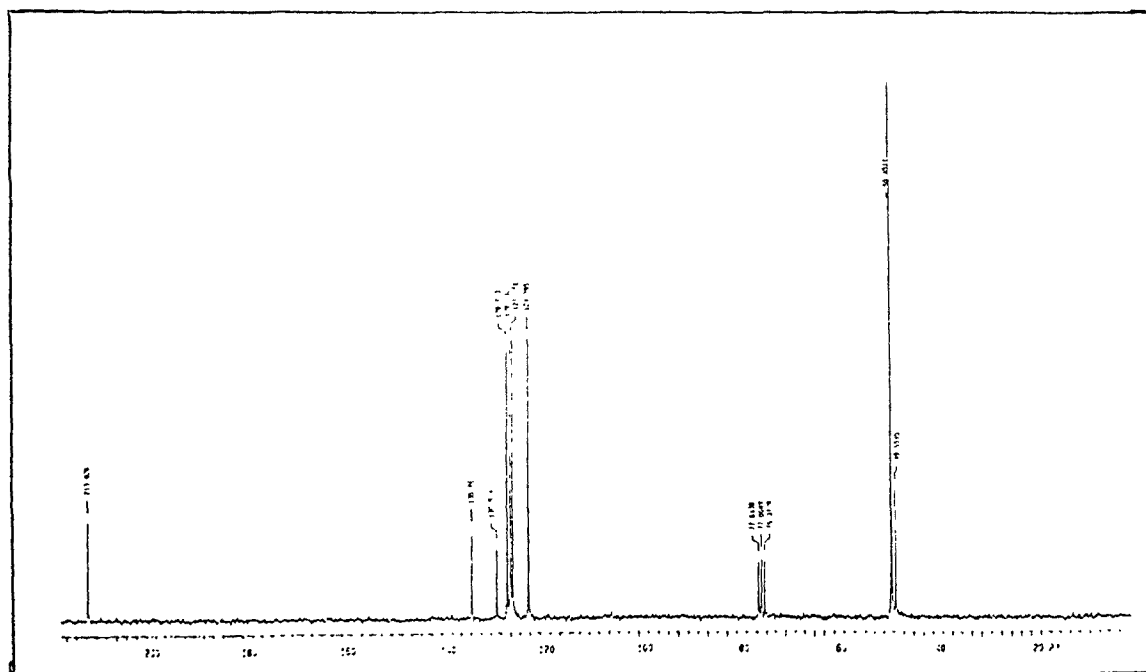




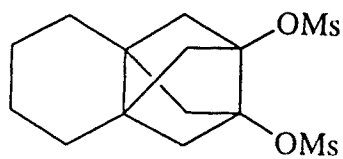
152



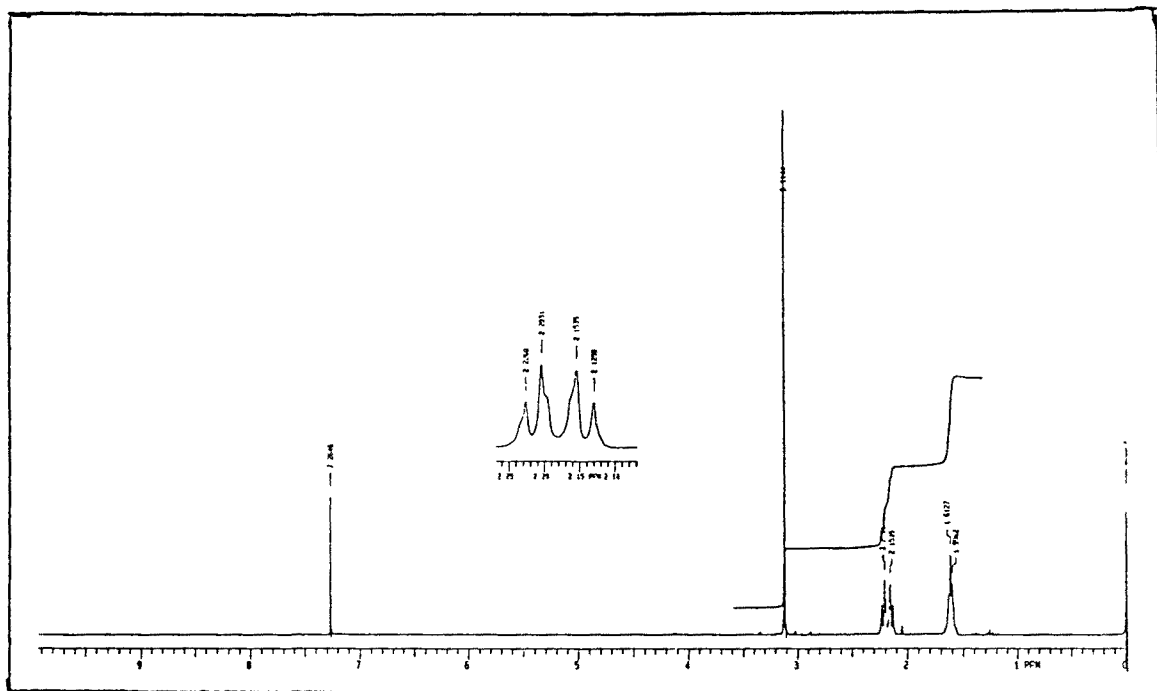
<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



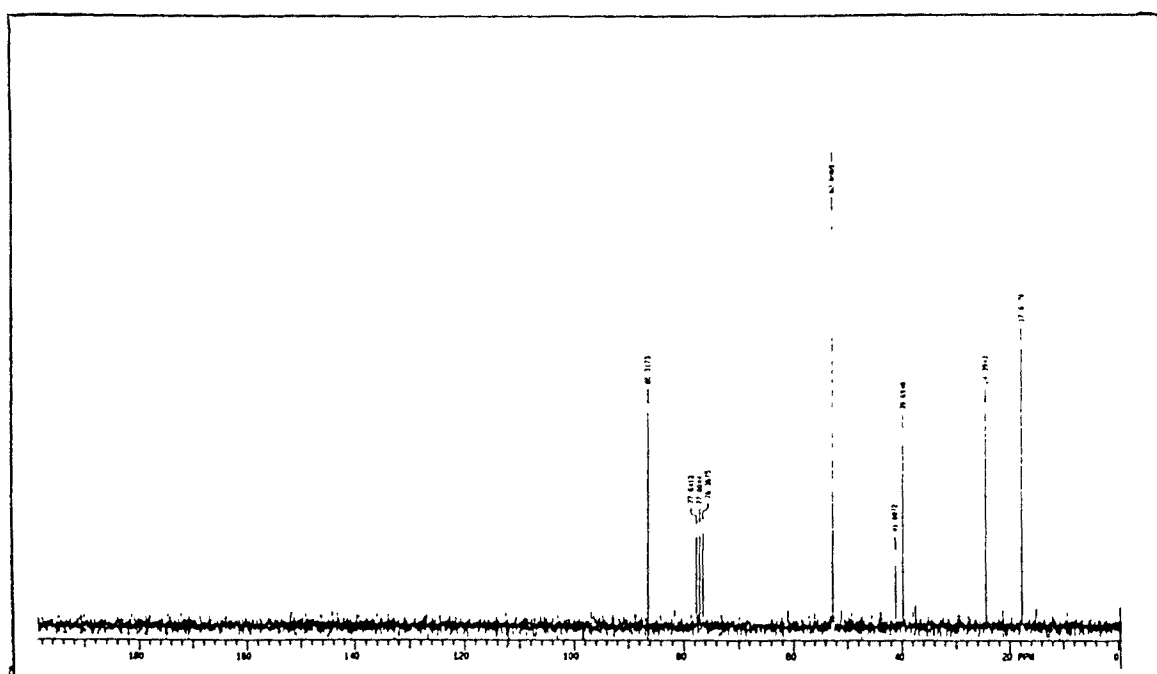
<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



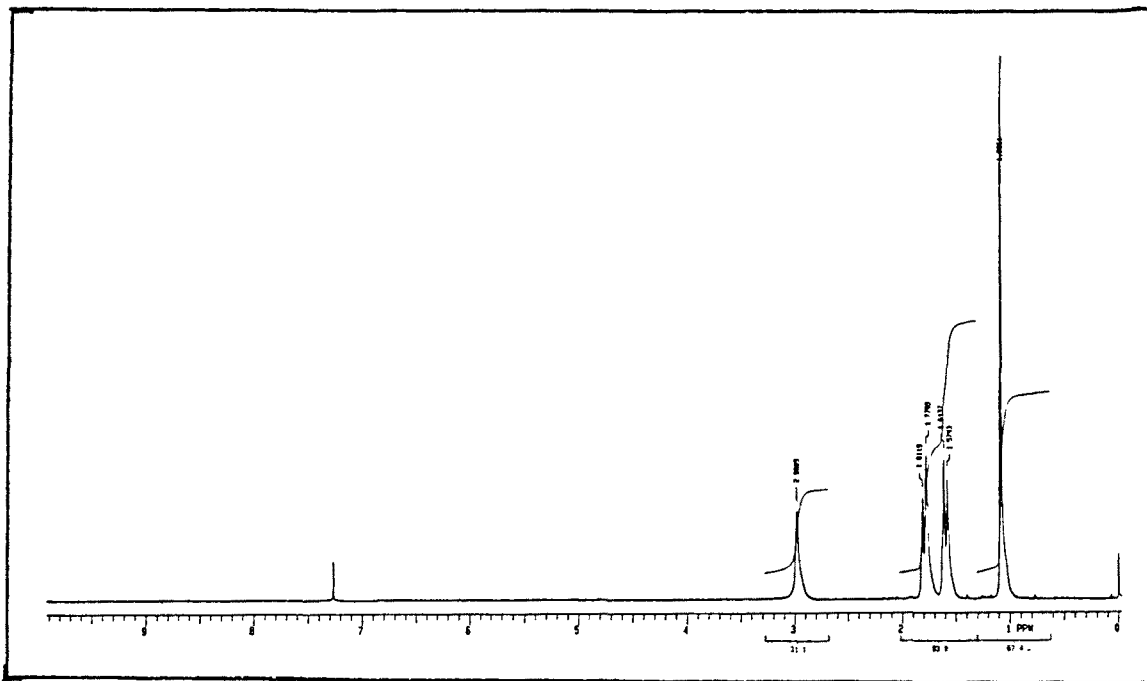
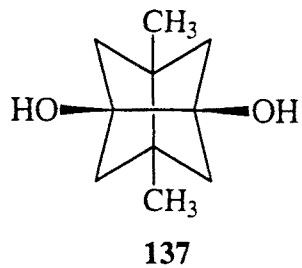
194



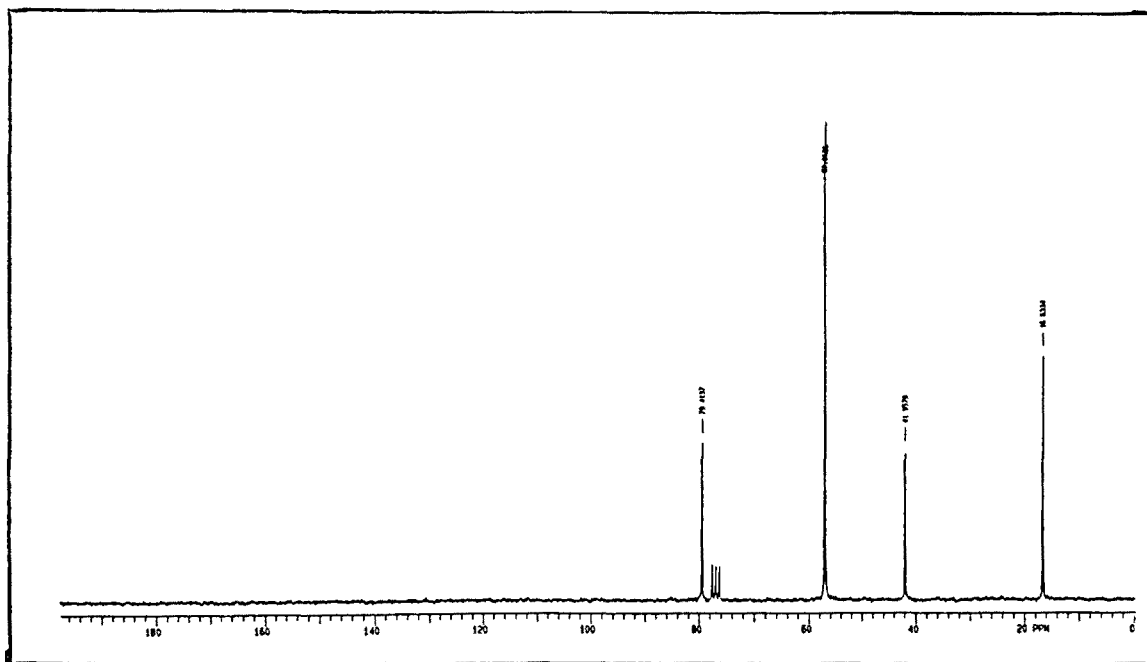
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
396

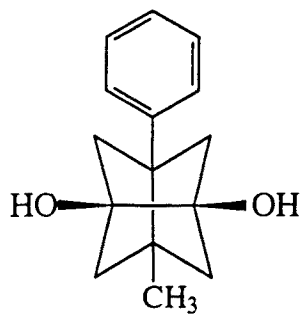


<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

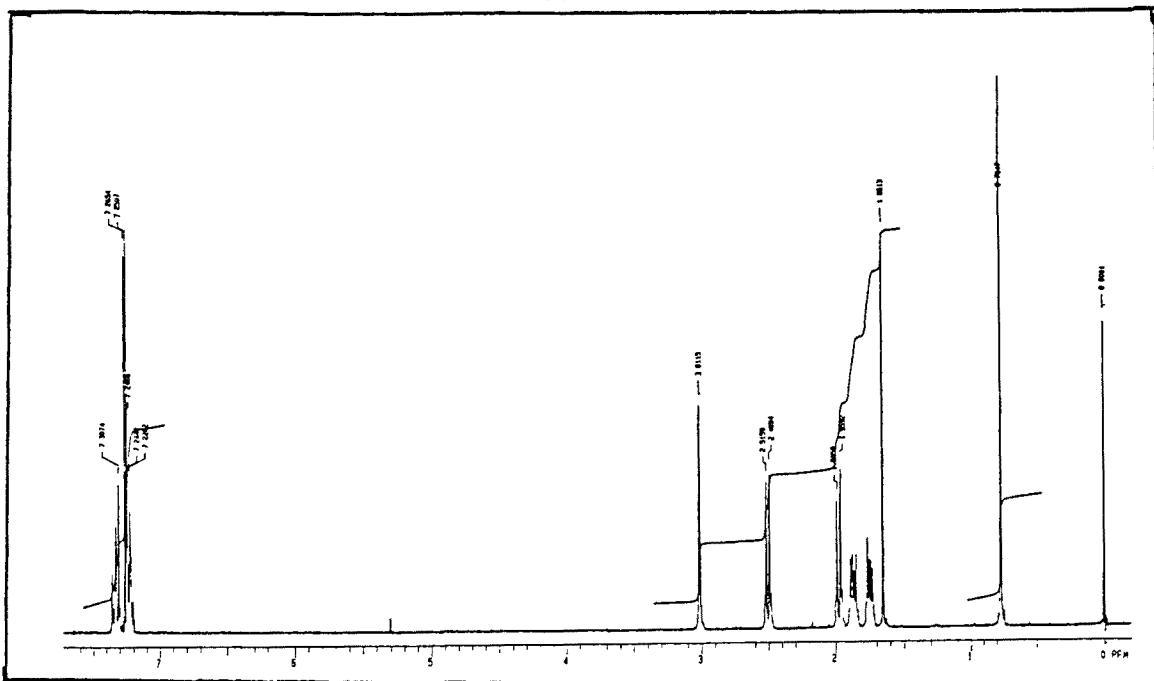


<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

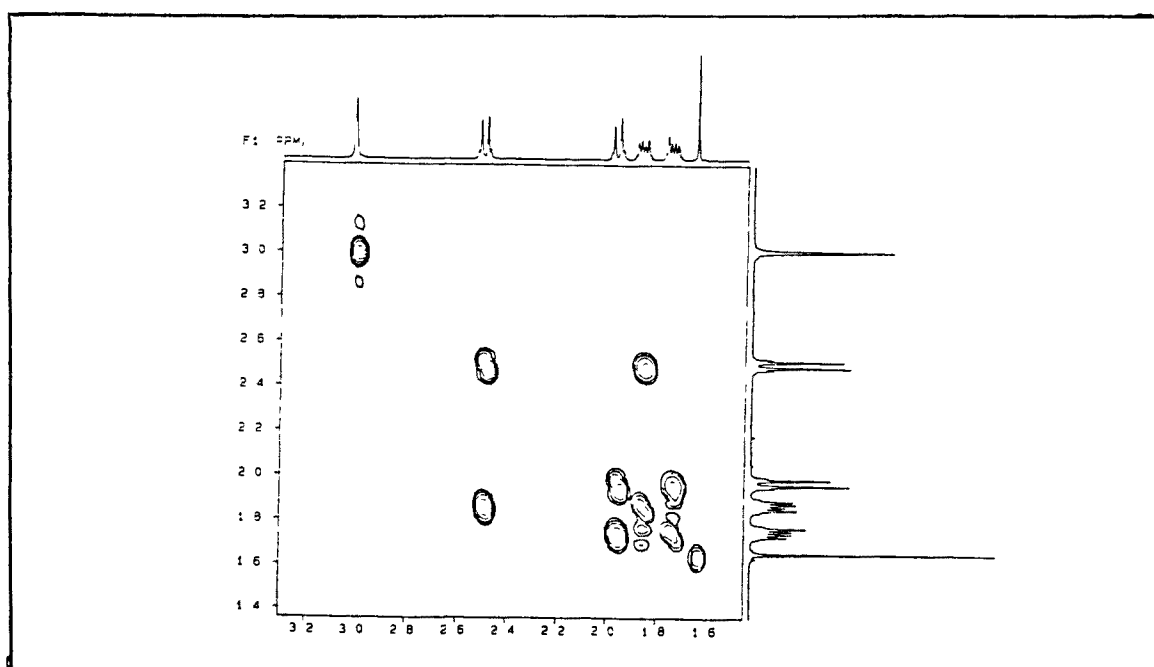




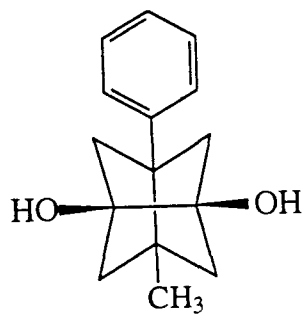
155



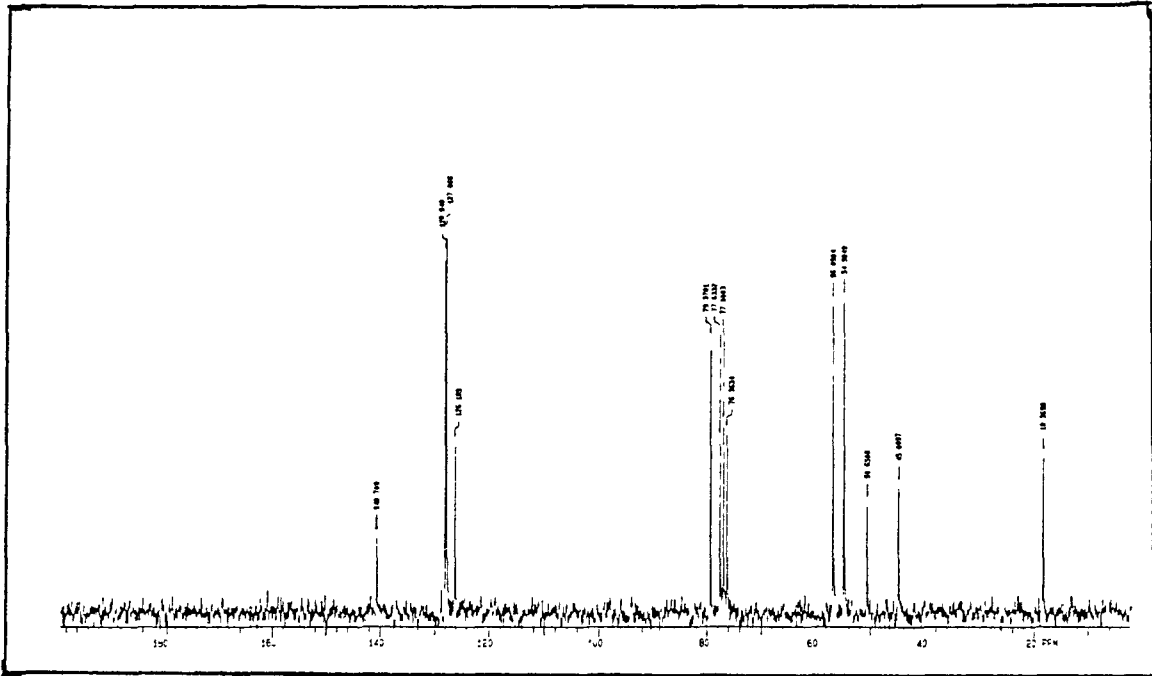
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



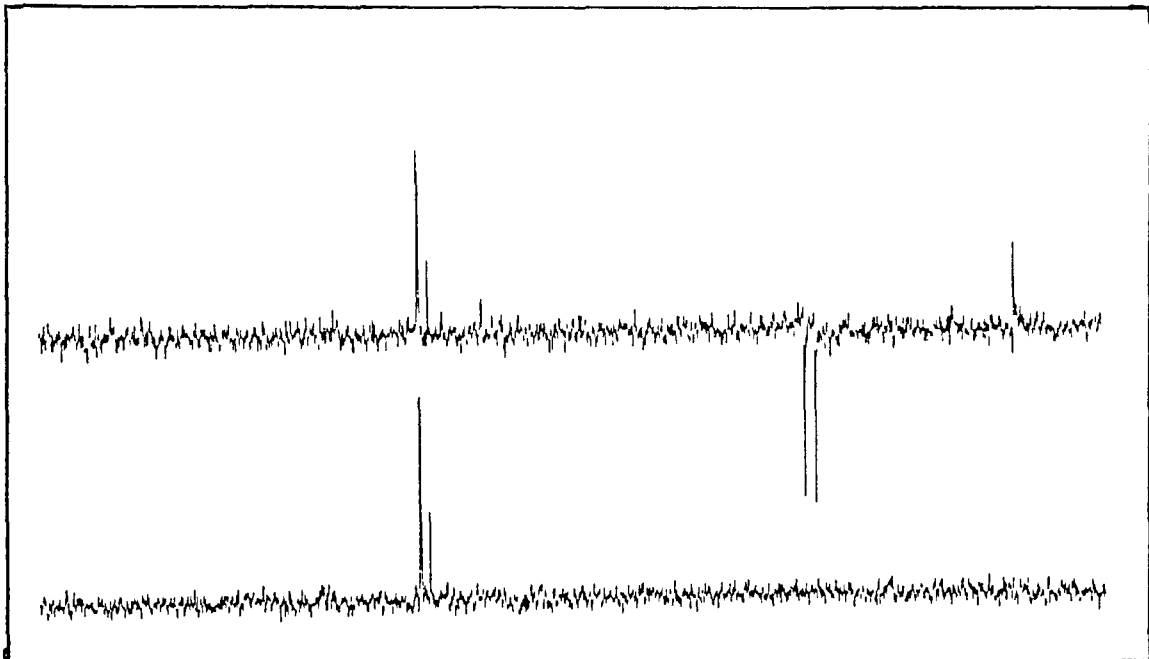
Espectro de homocorrelación H-H



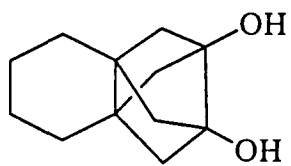
155



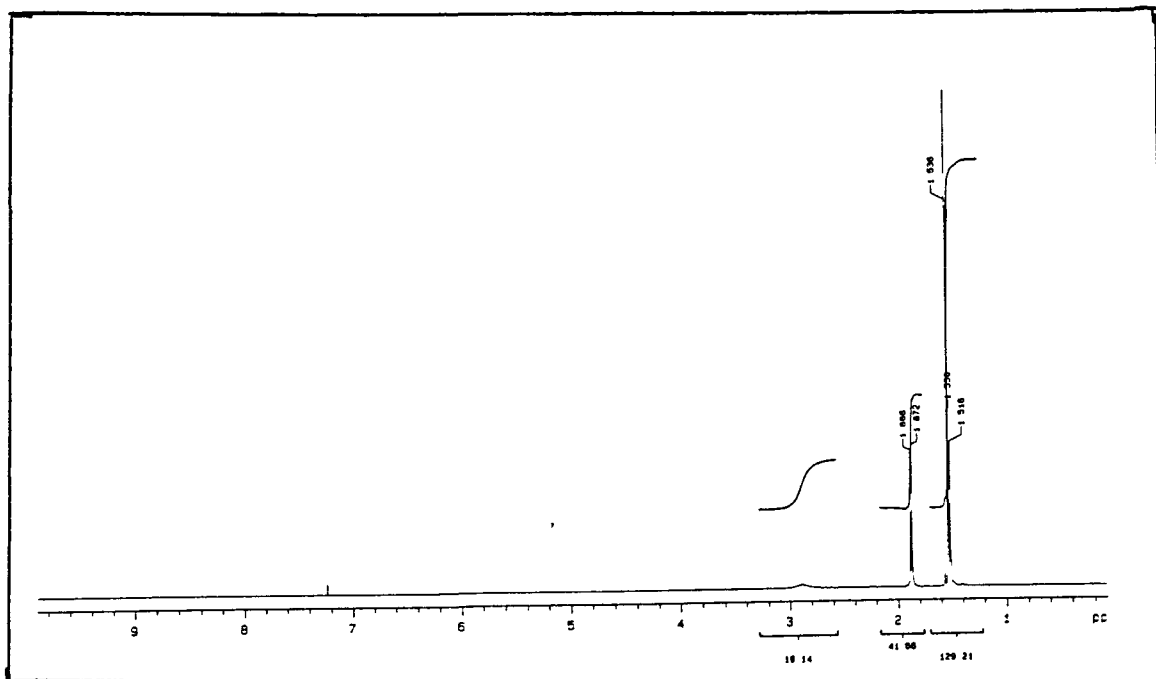
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



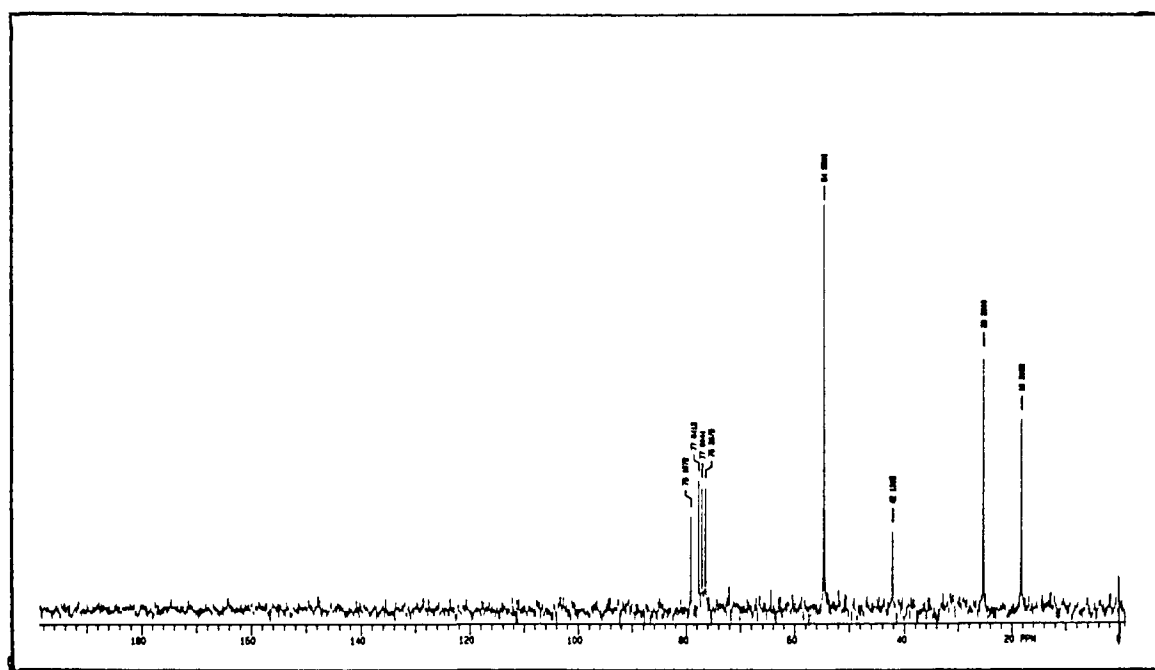
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



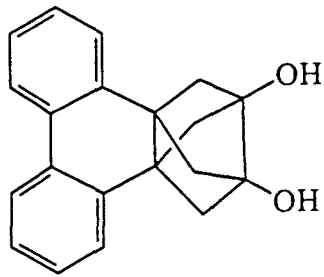
156



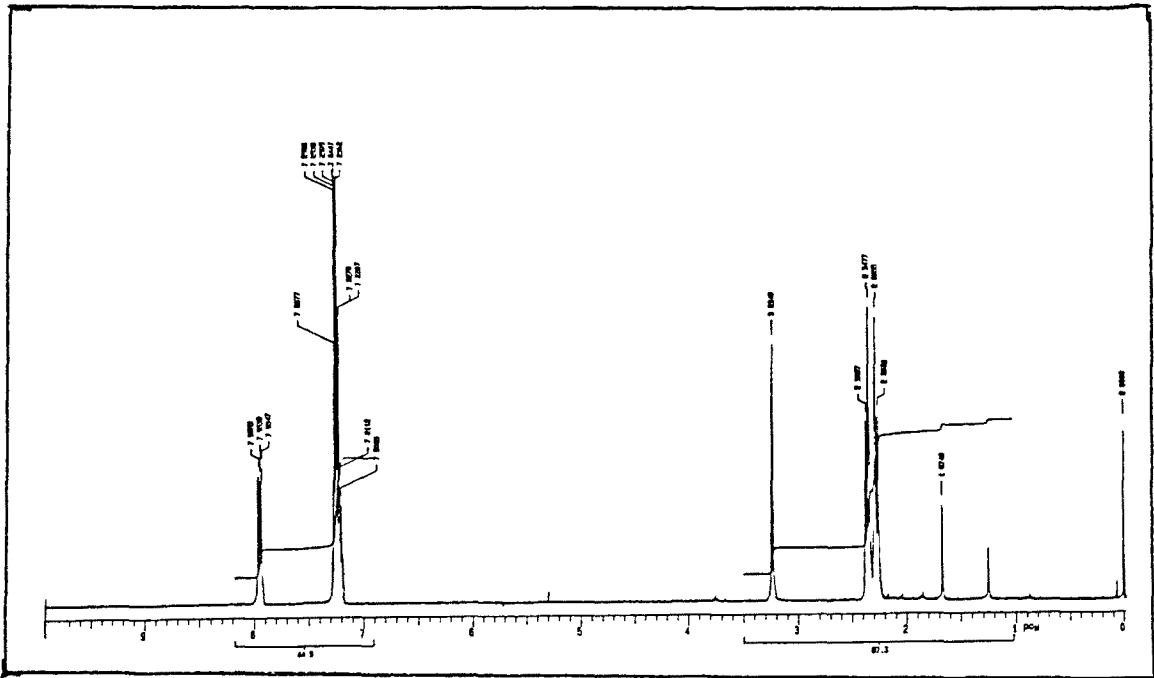
$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



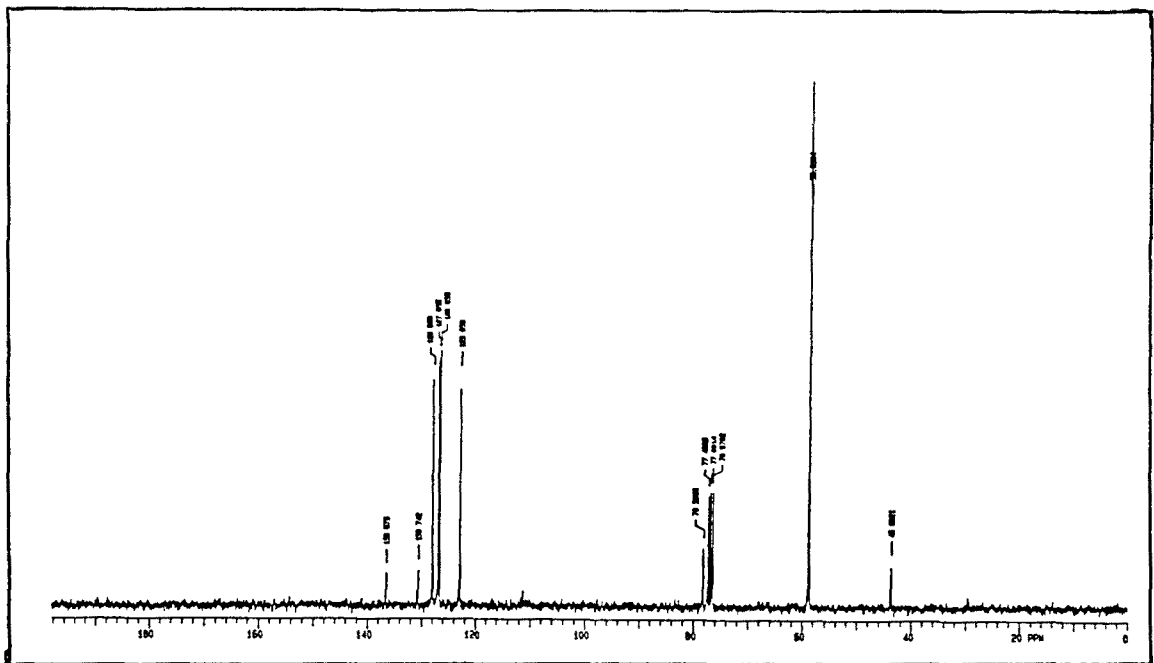
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



157

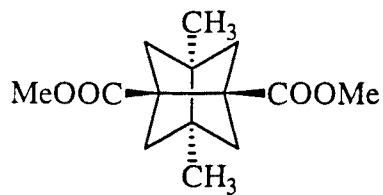


$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

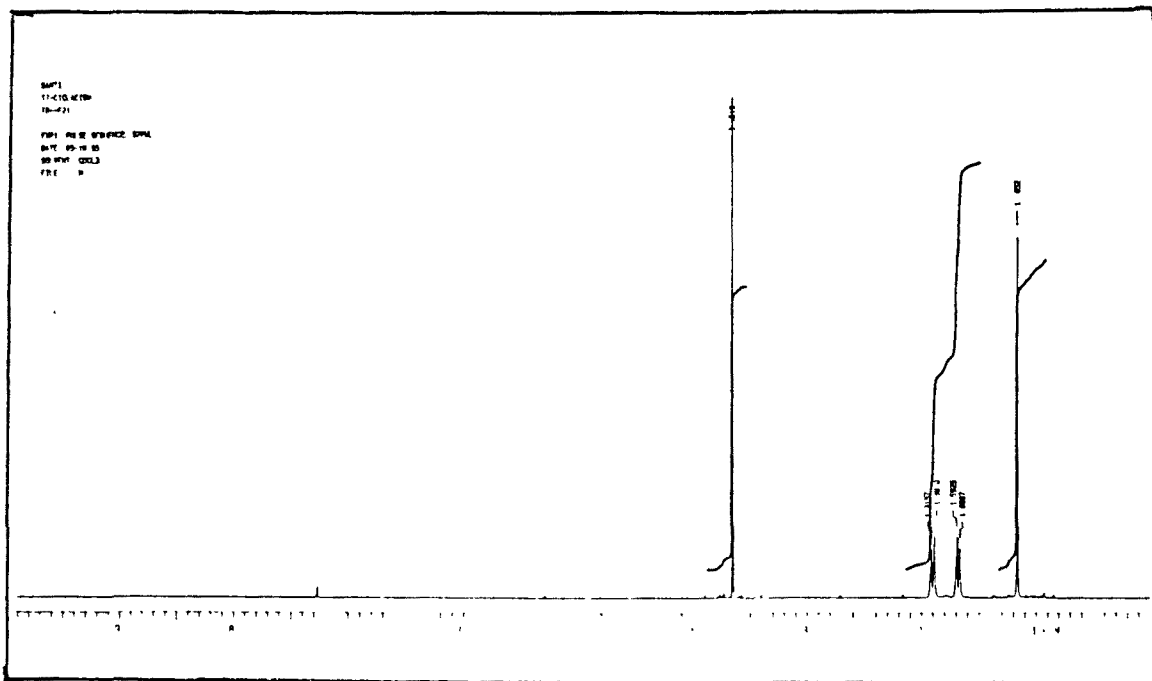


$^{13}\text{C-RMN}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

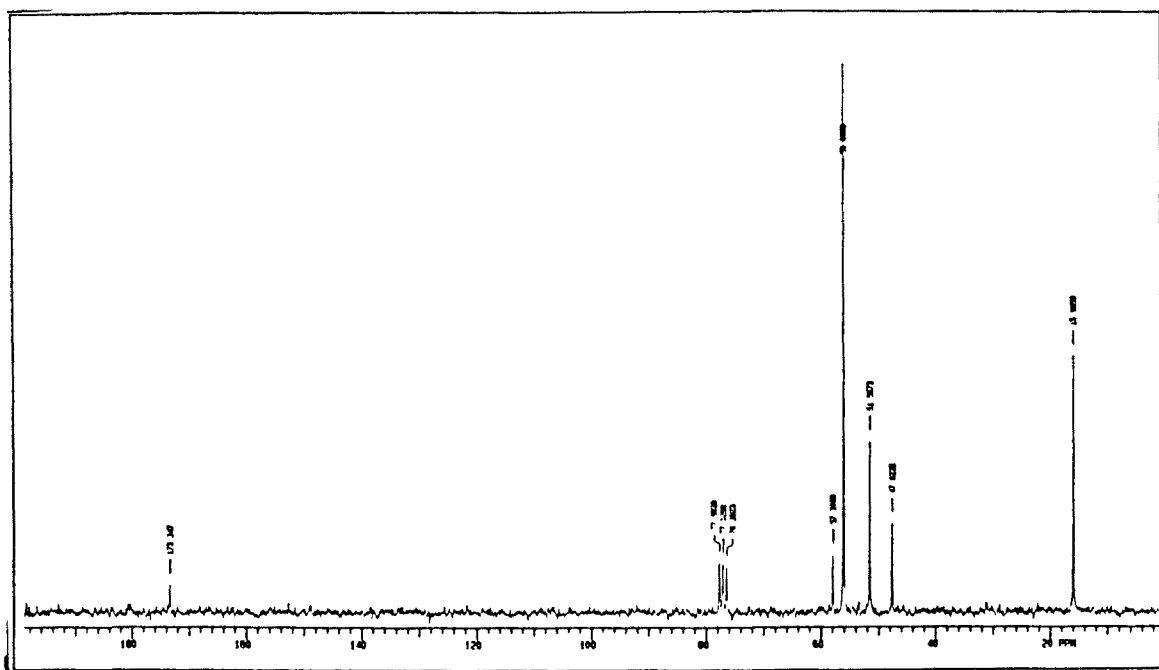




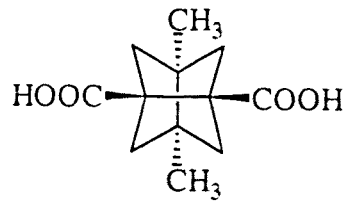
131



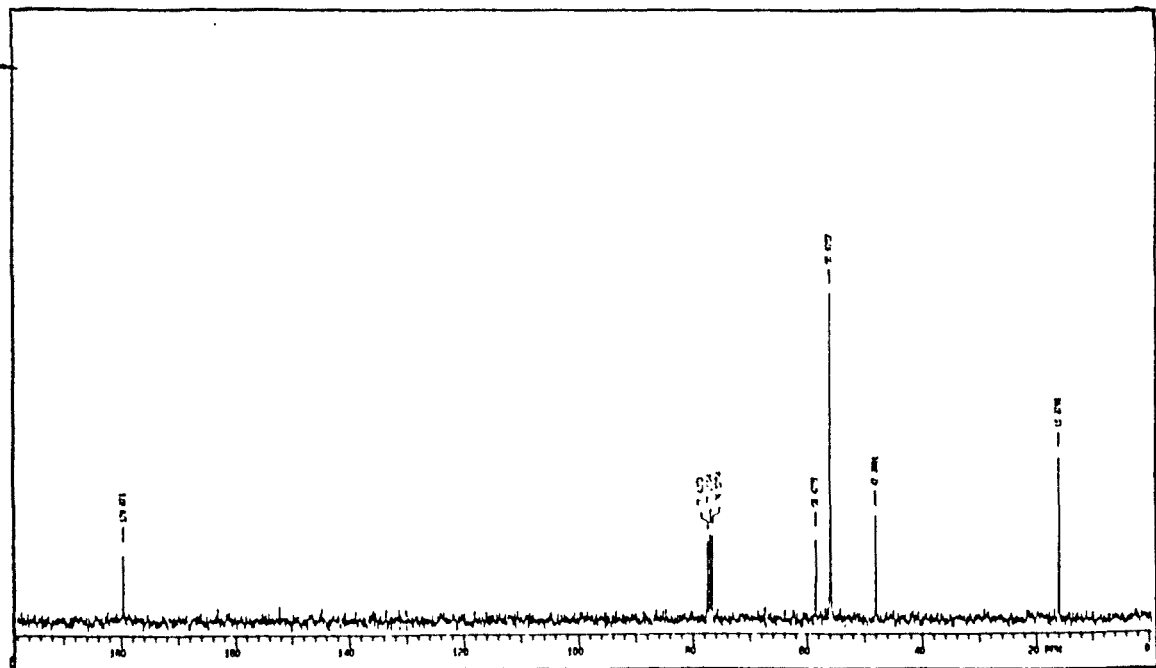
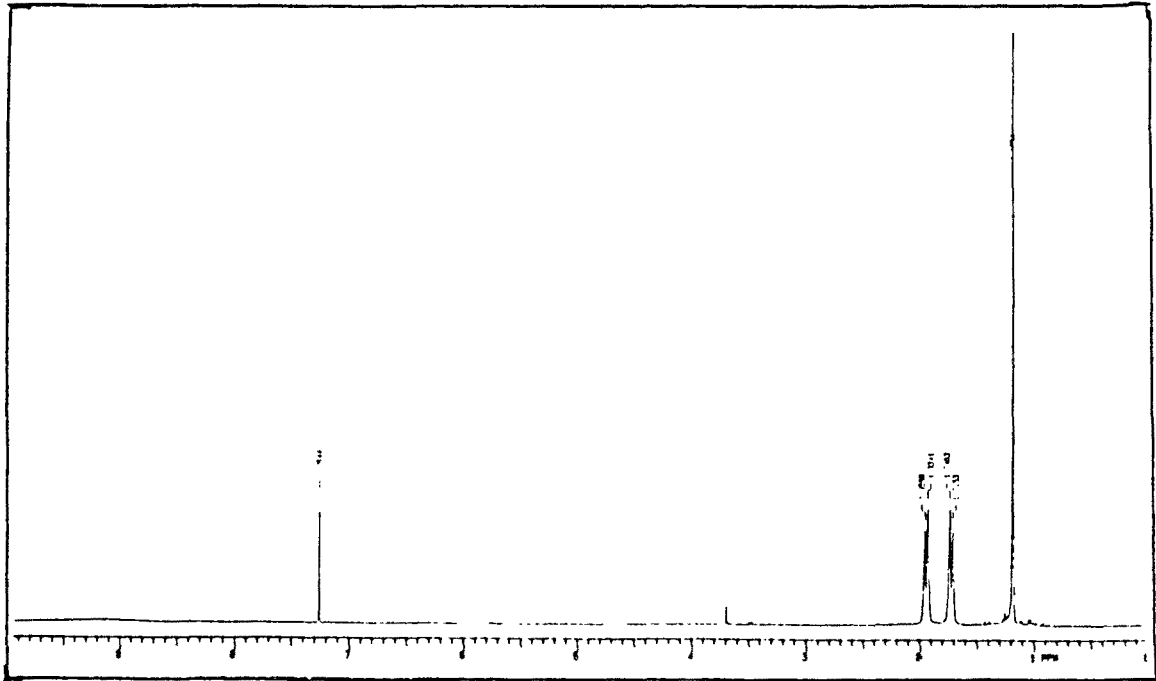
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



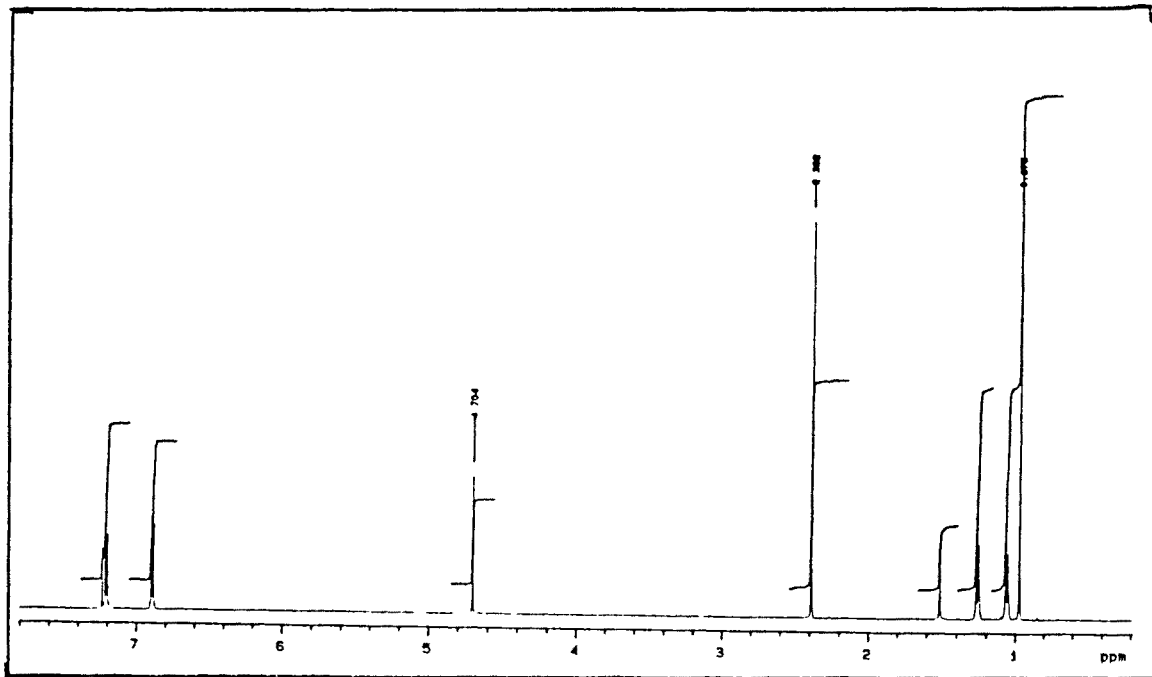
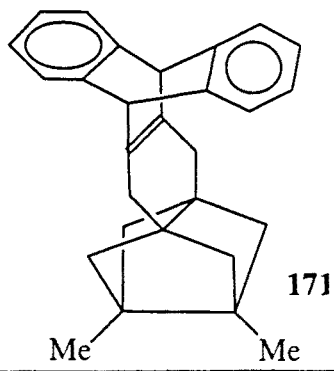
<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



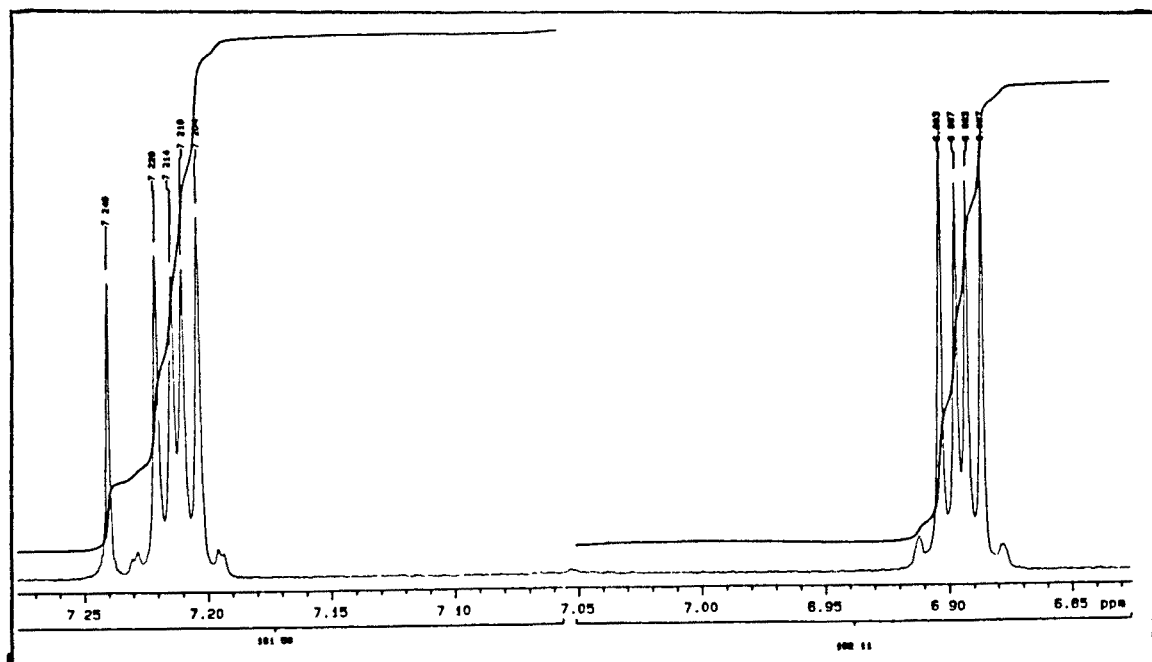
132





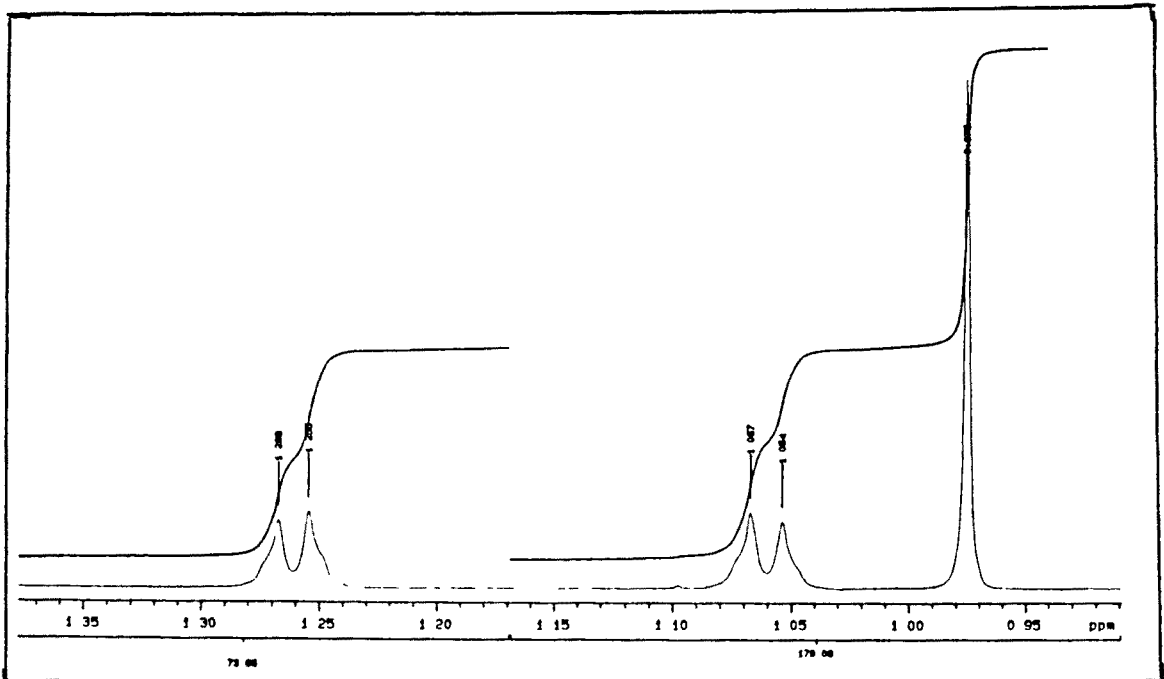
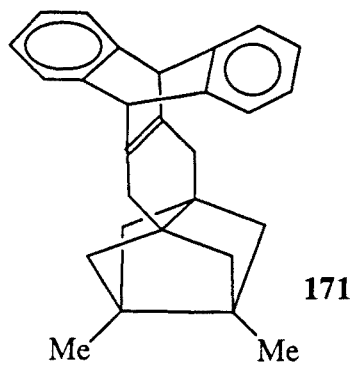


$^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

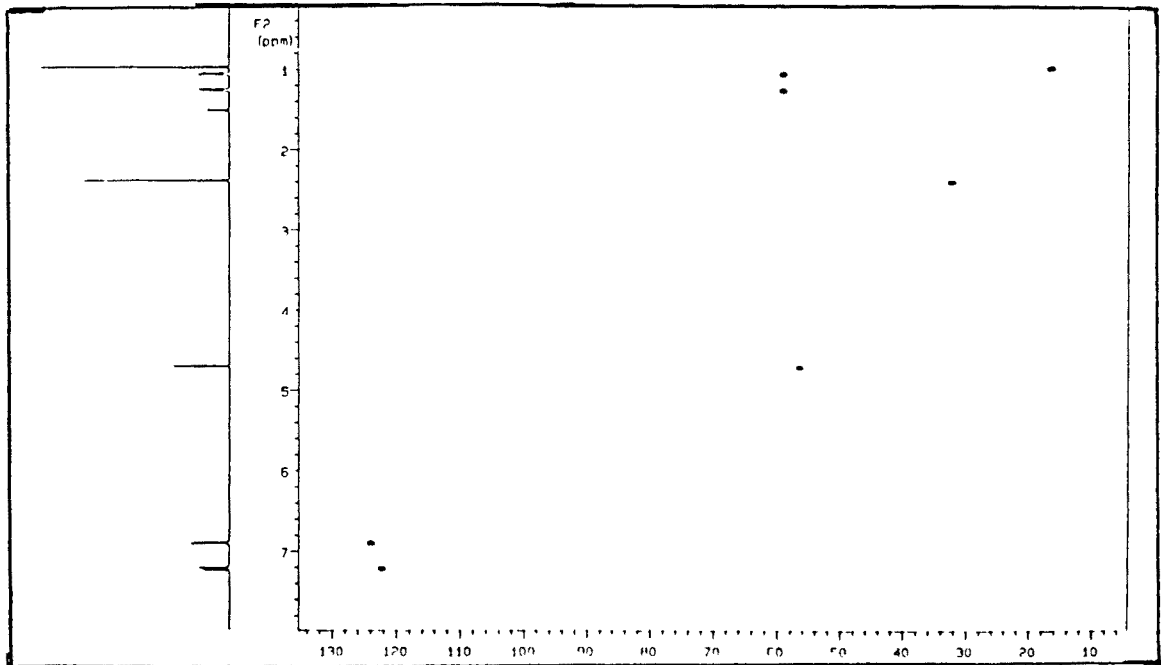


$^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación

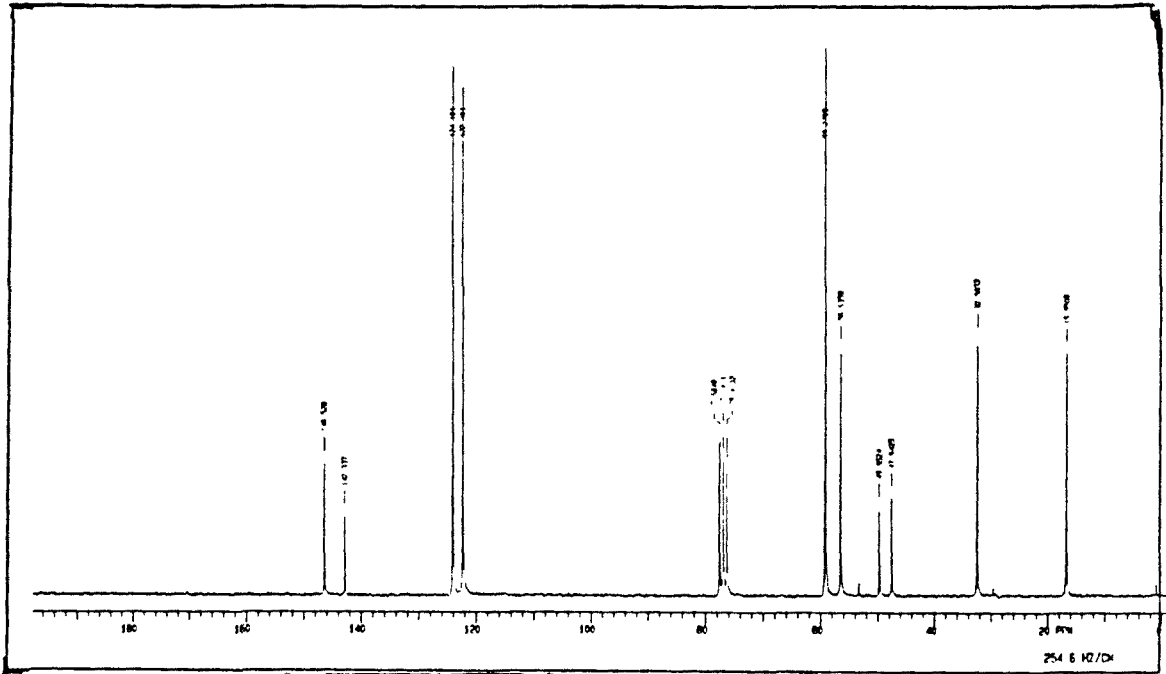
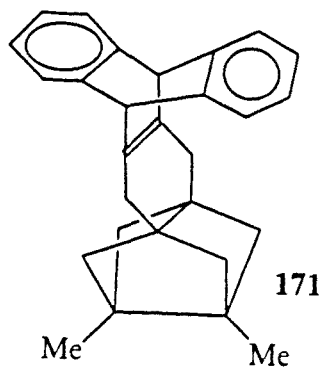




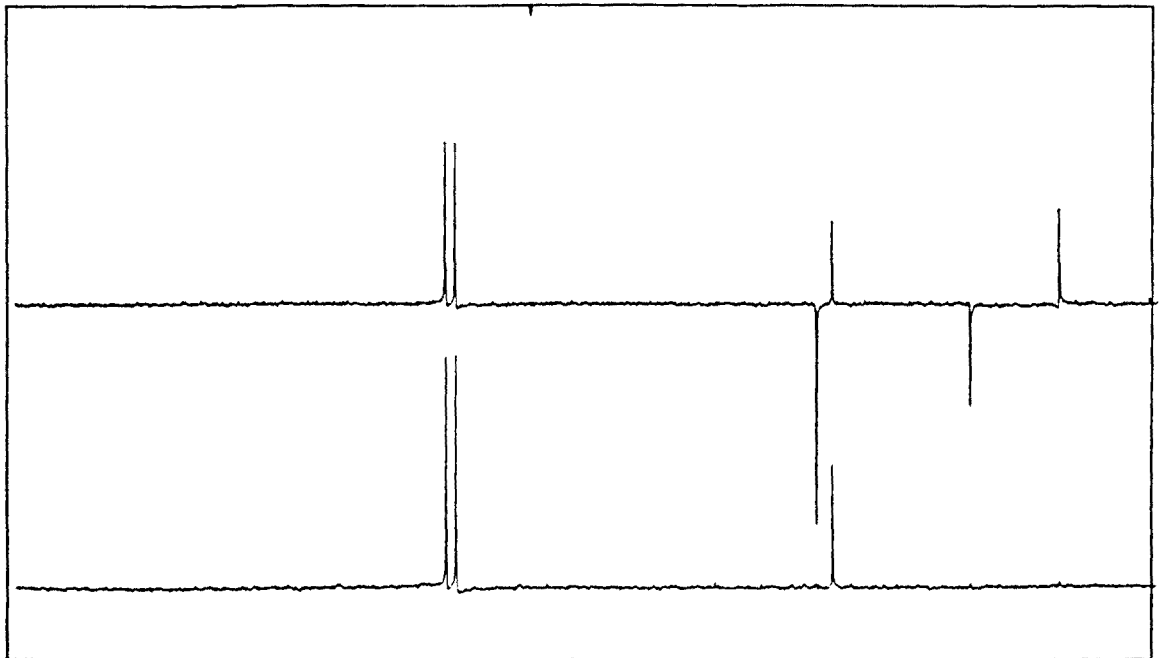
$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación



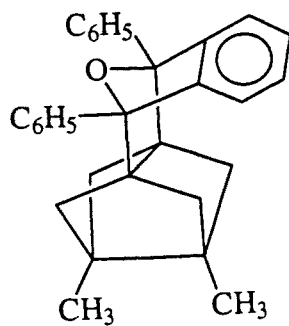
Espectro de heterocorrelación H-C



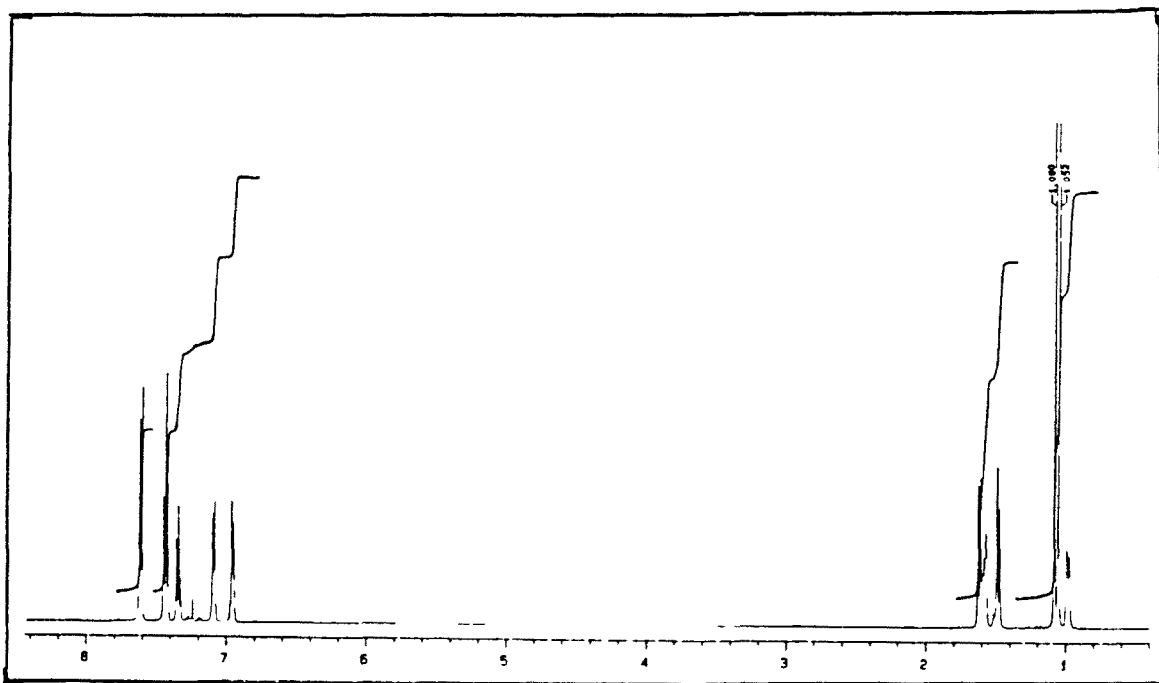
$^{13}\text{C-RMN}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



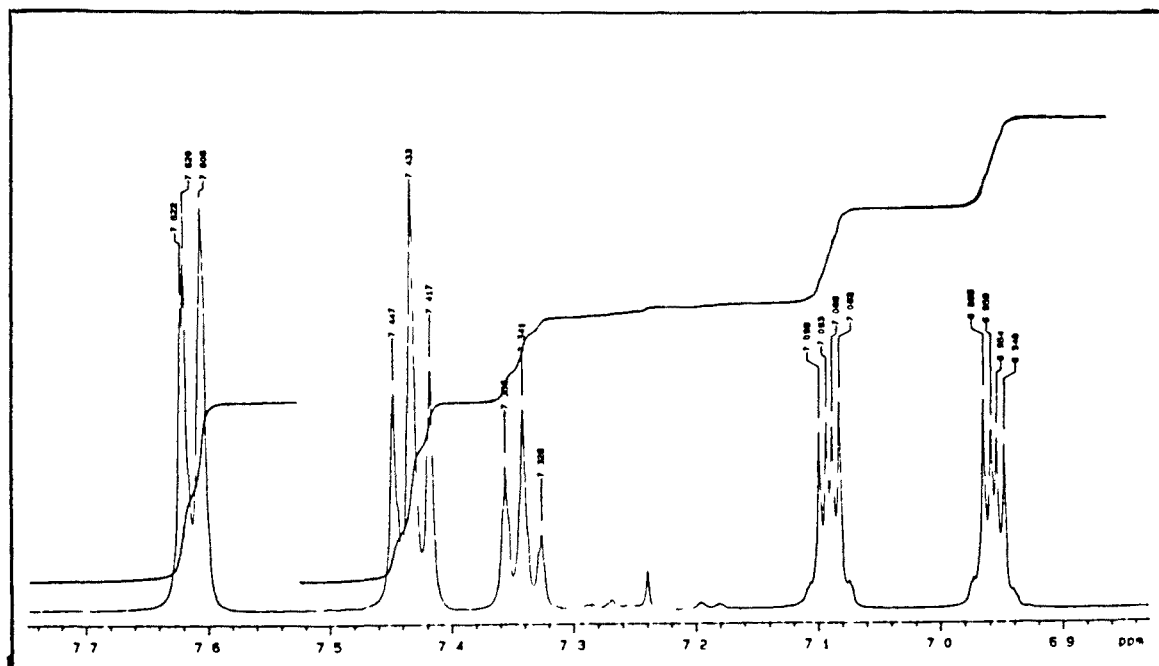
$^{13}\text{C-RMN}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT

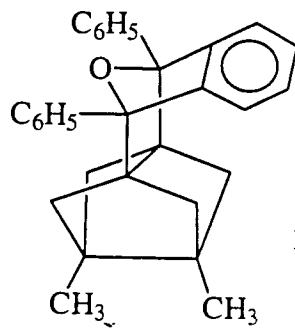


140

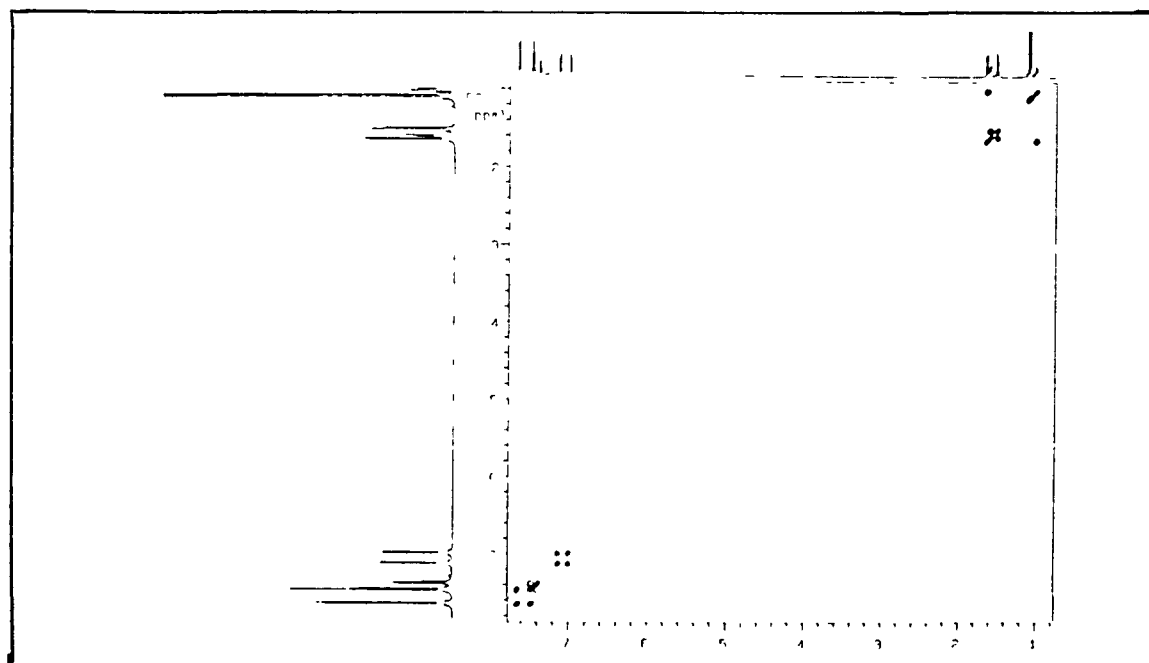
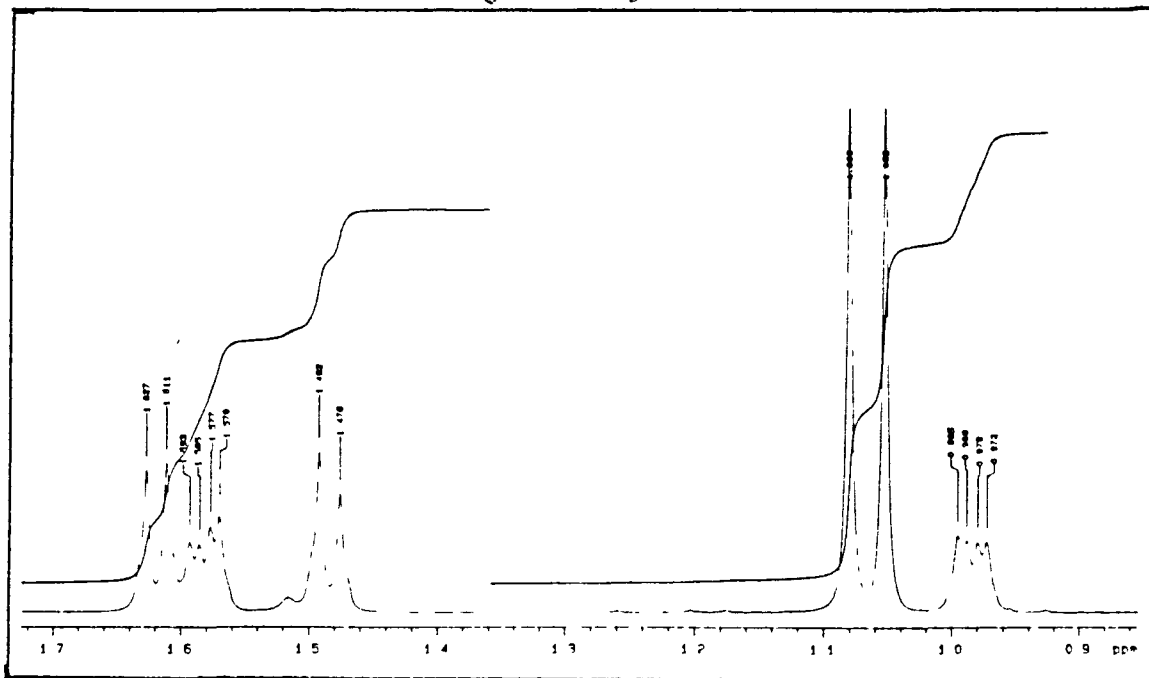


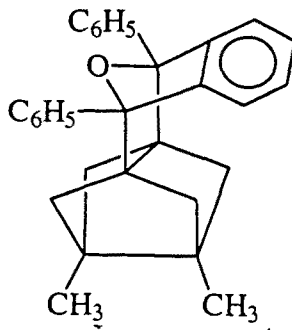
$^1H$ -RMN (500 MHz,  $CDCl_3$ )



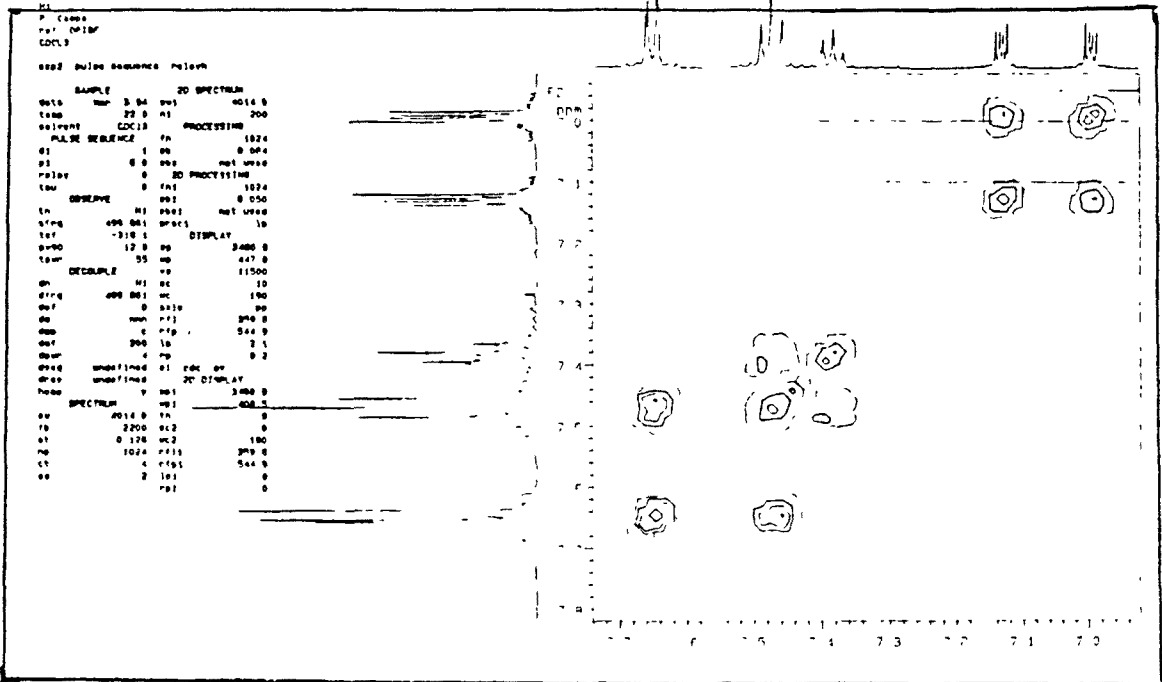


140

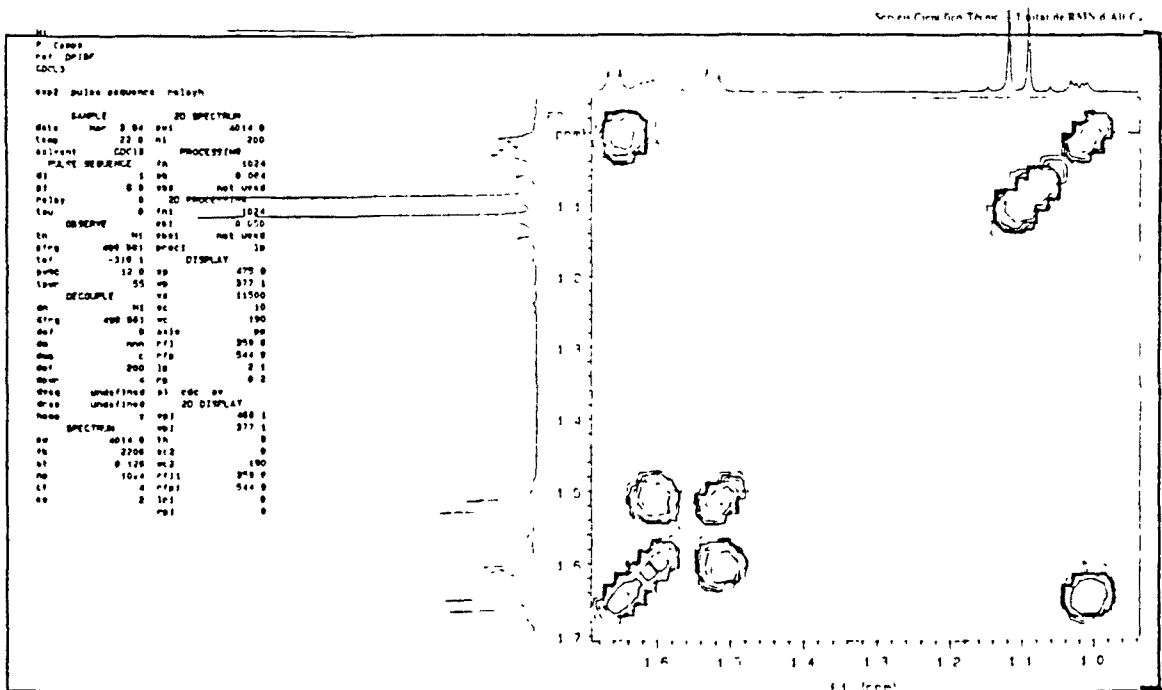




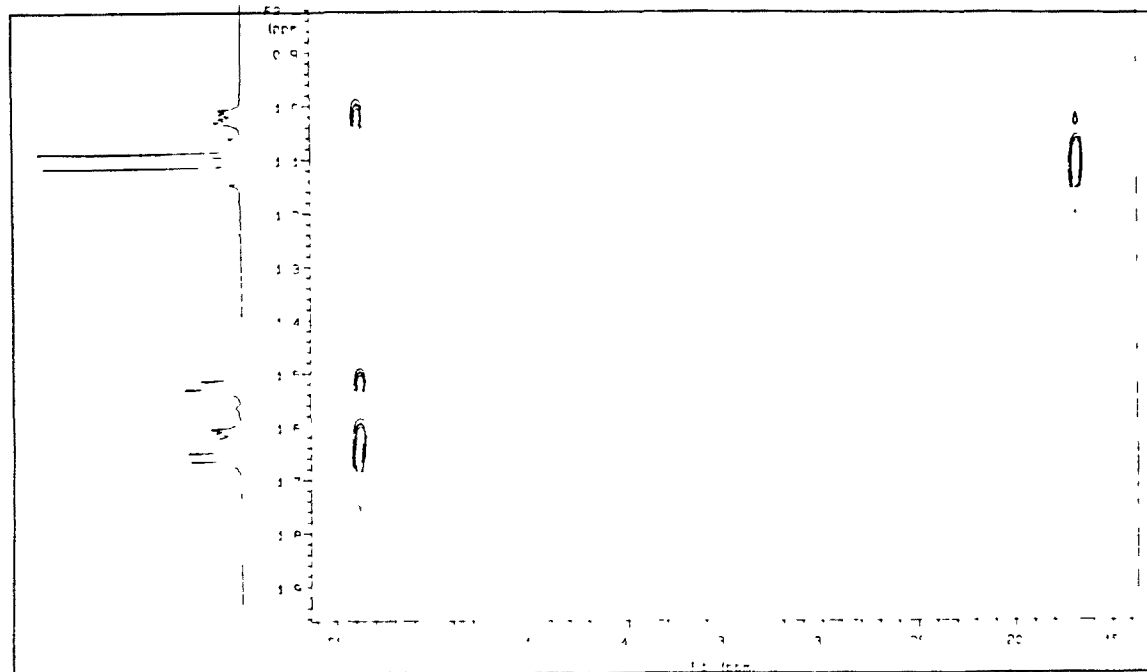
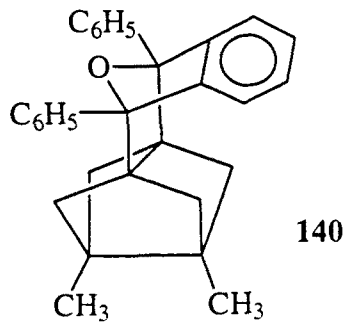
140



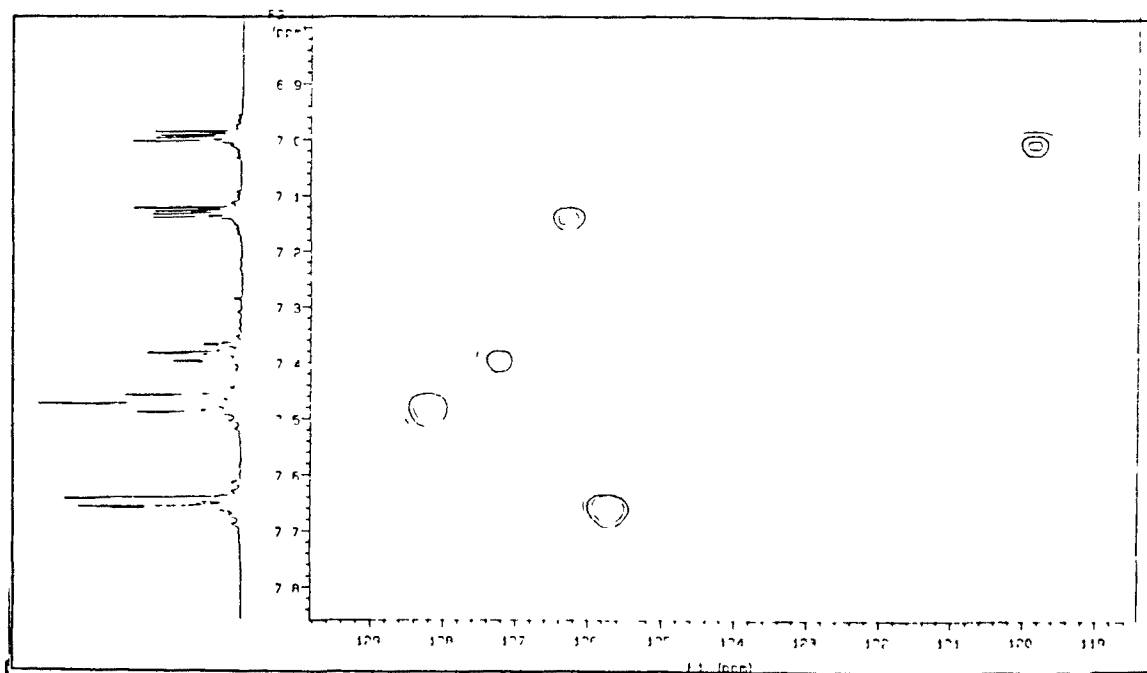
Espectro de homocorrelación H-H, ampliación



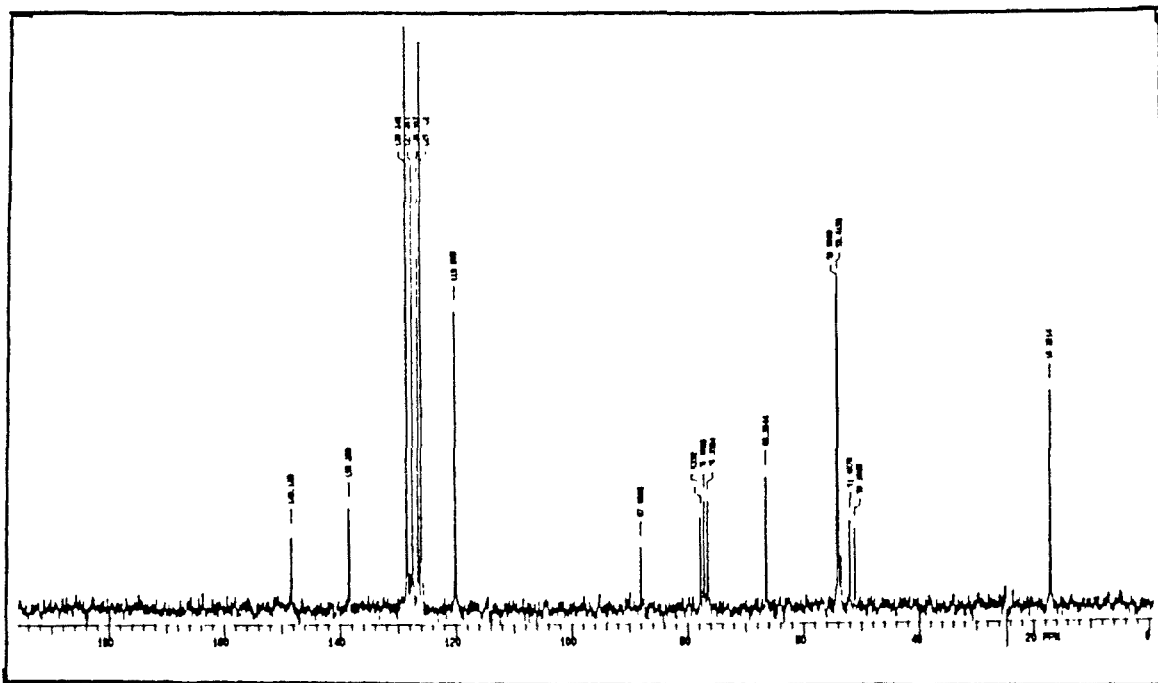
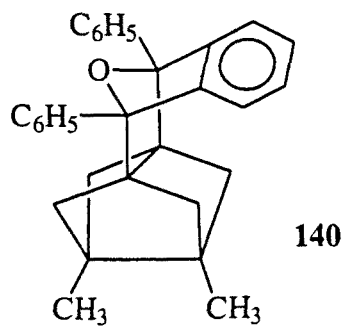
Espectro de homocorrelación H-H, ampliación



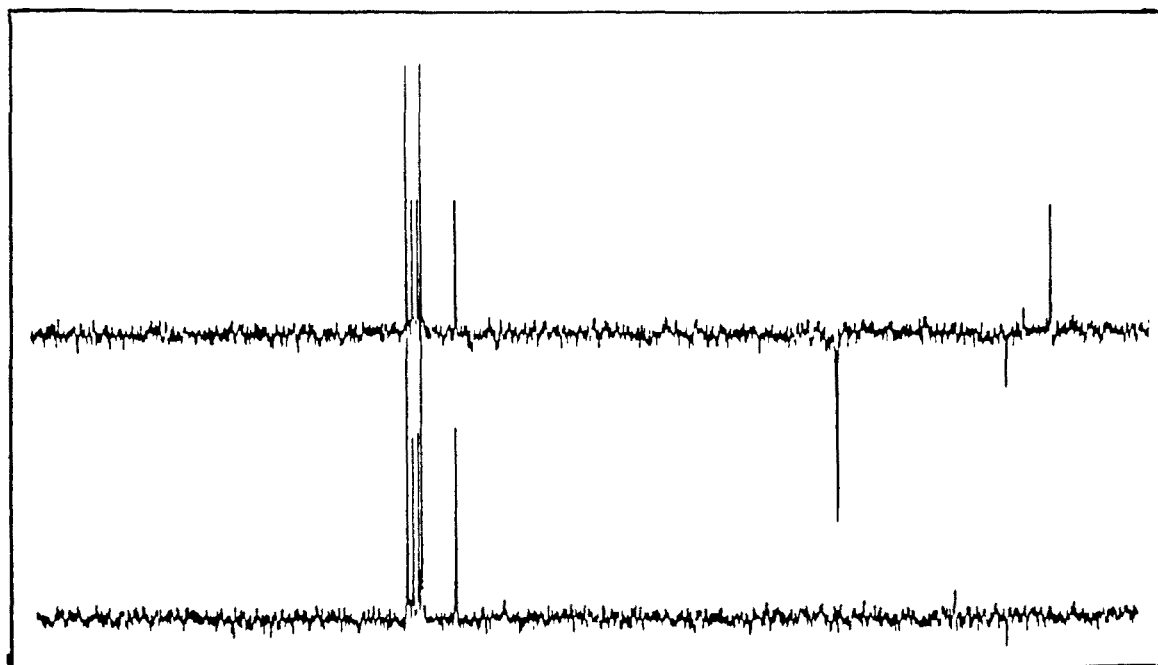
Espectro de heterocorrelación H-C, ampliación



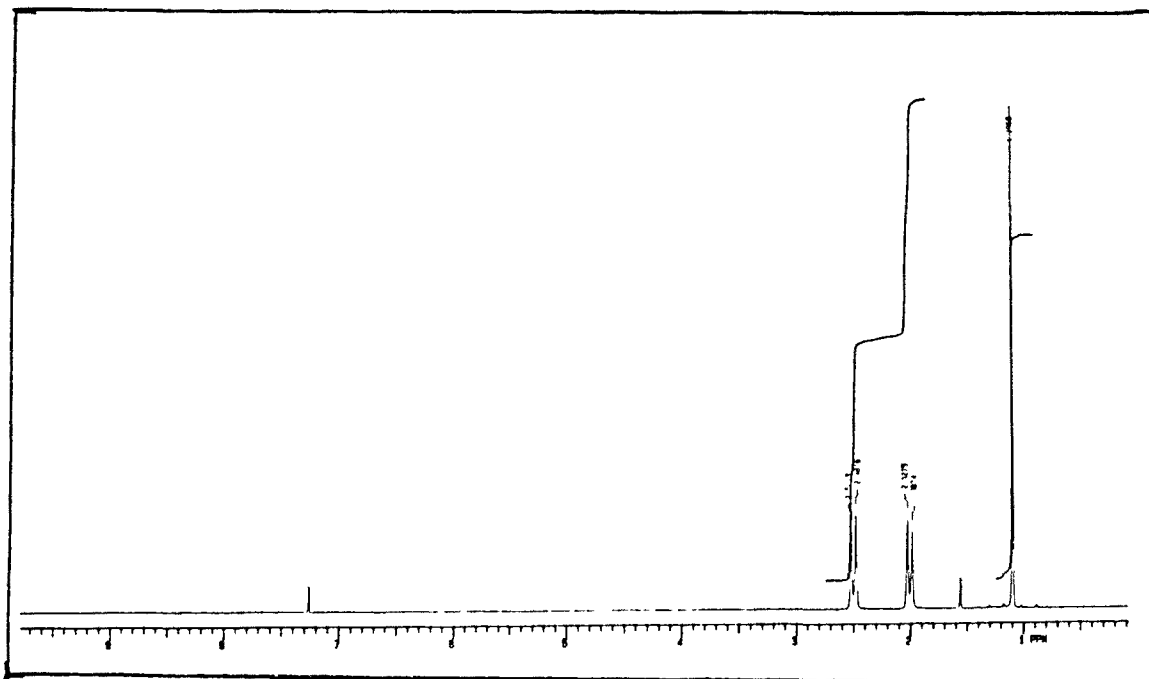
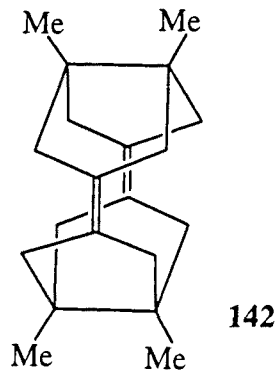
Espectro de heterocorrelación H-C, ampliación



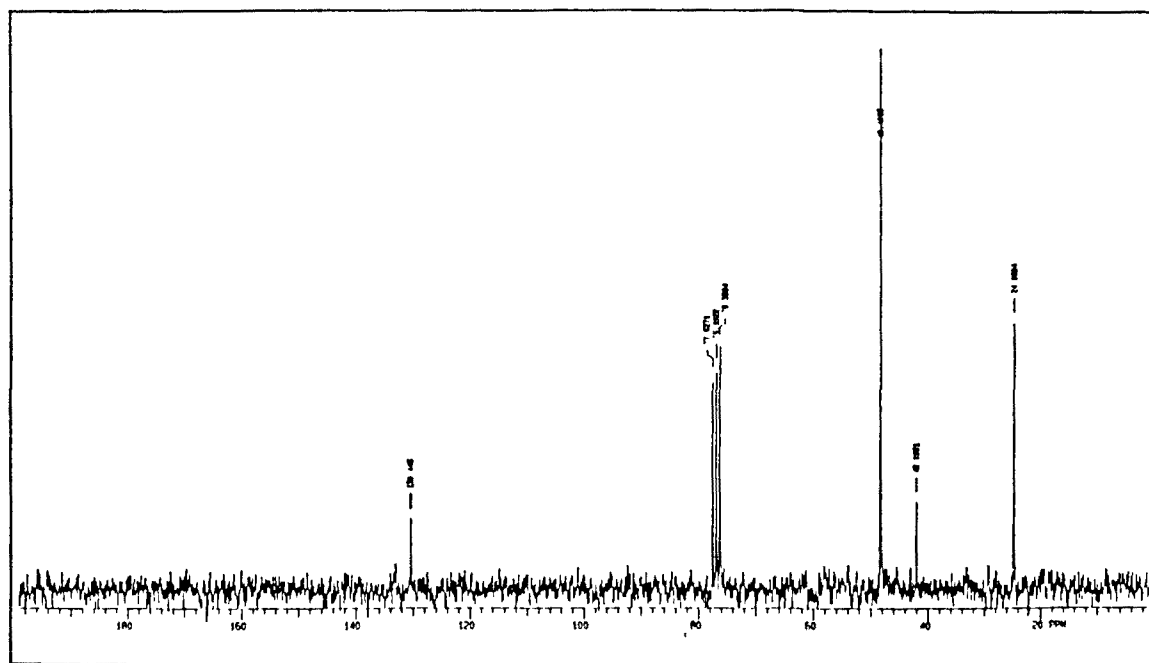
$^{13}\text{C}$ -RMN (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -RMN (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT

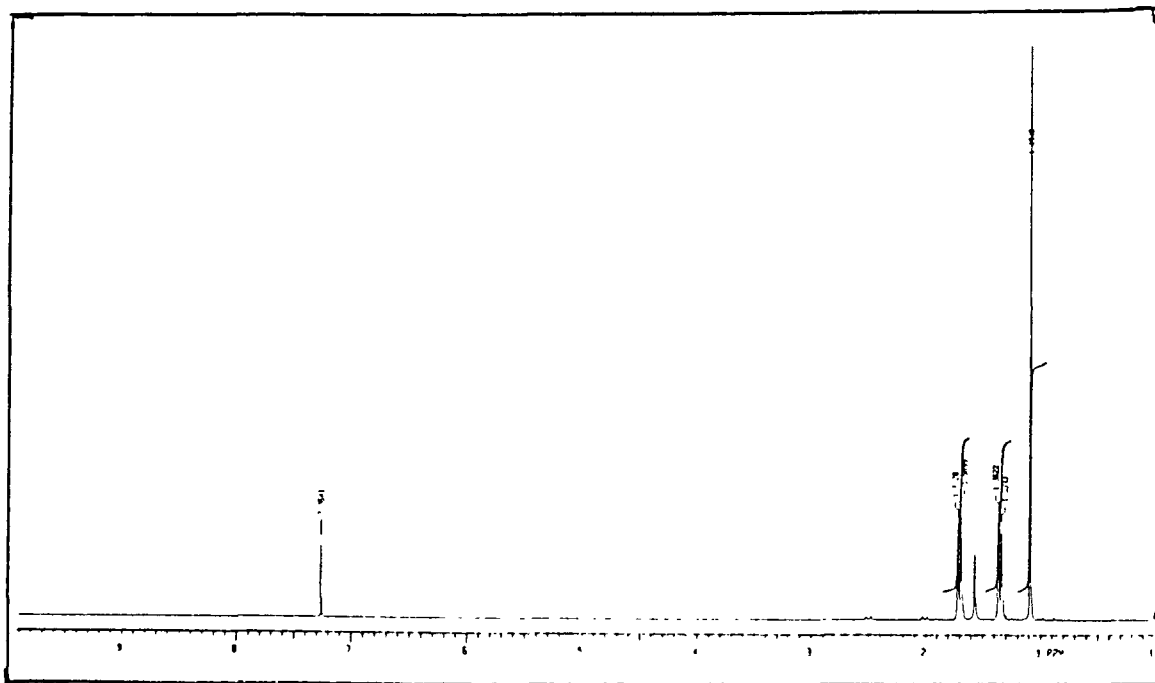
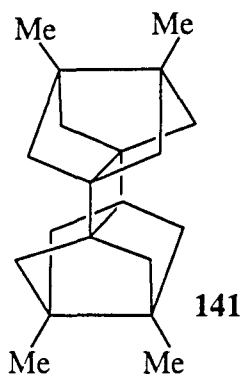


<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

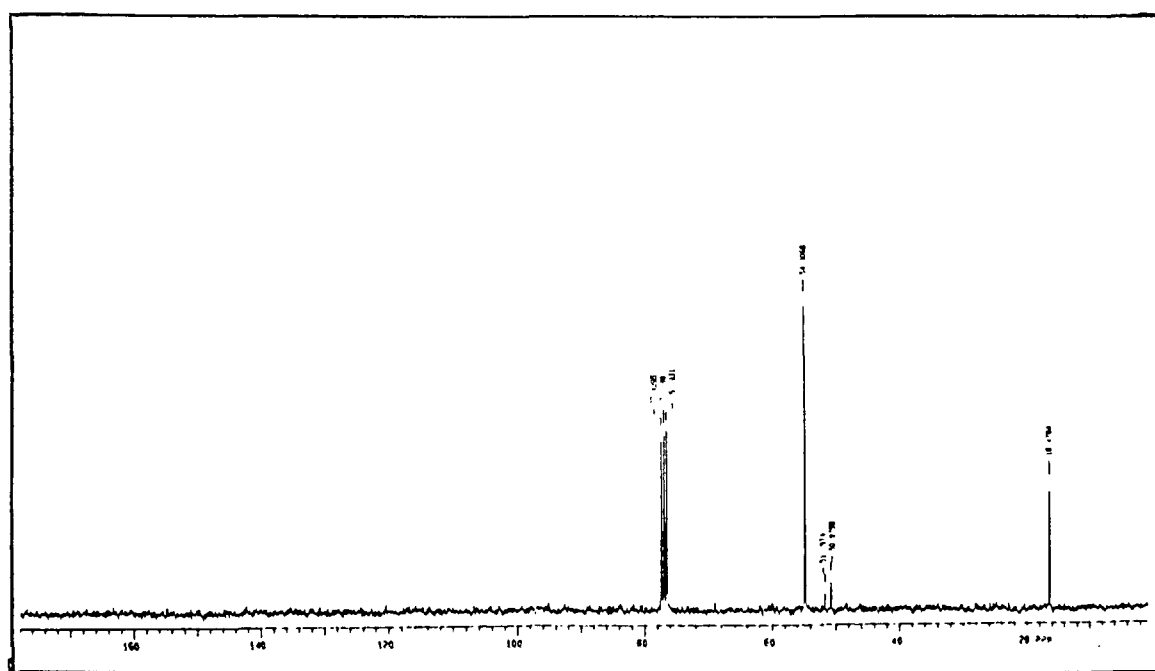


<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

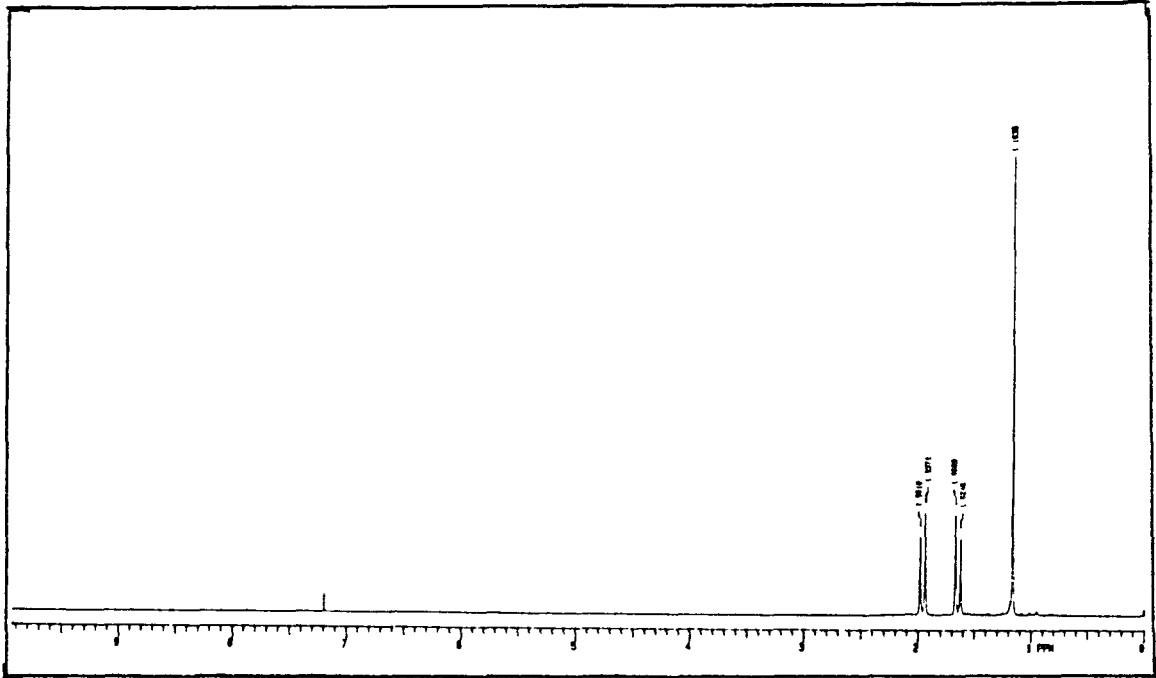
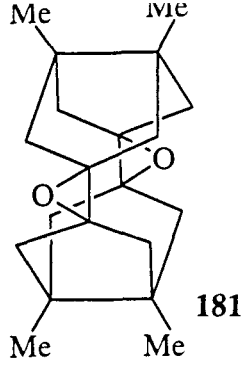




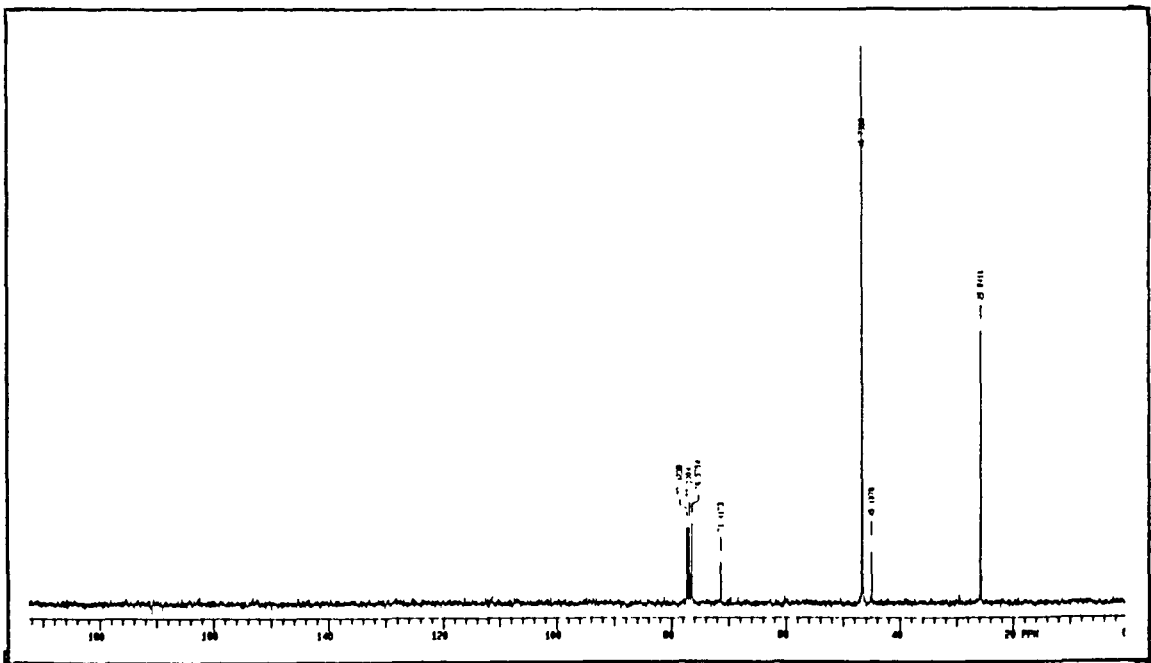
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



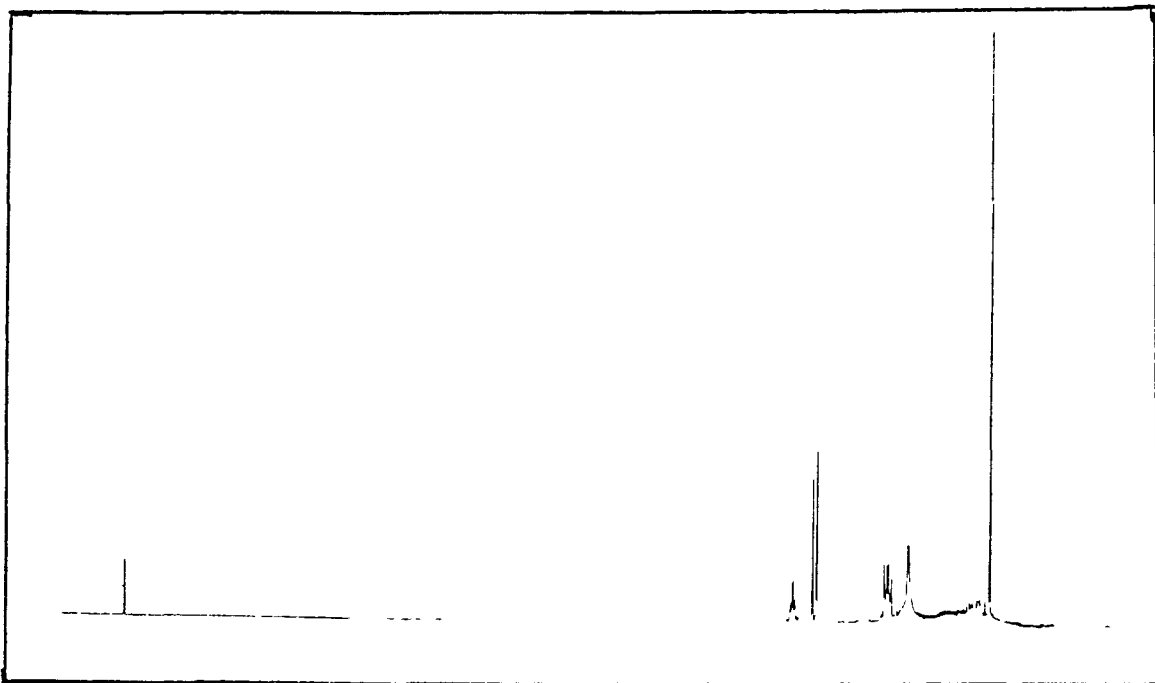
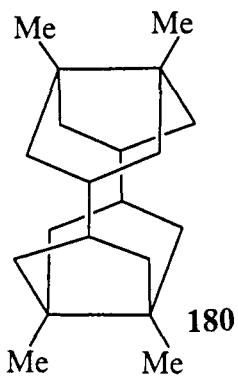
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



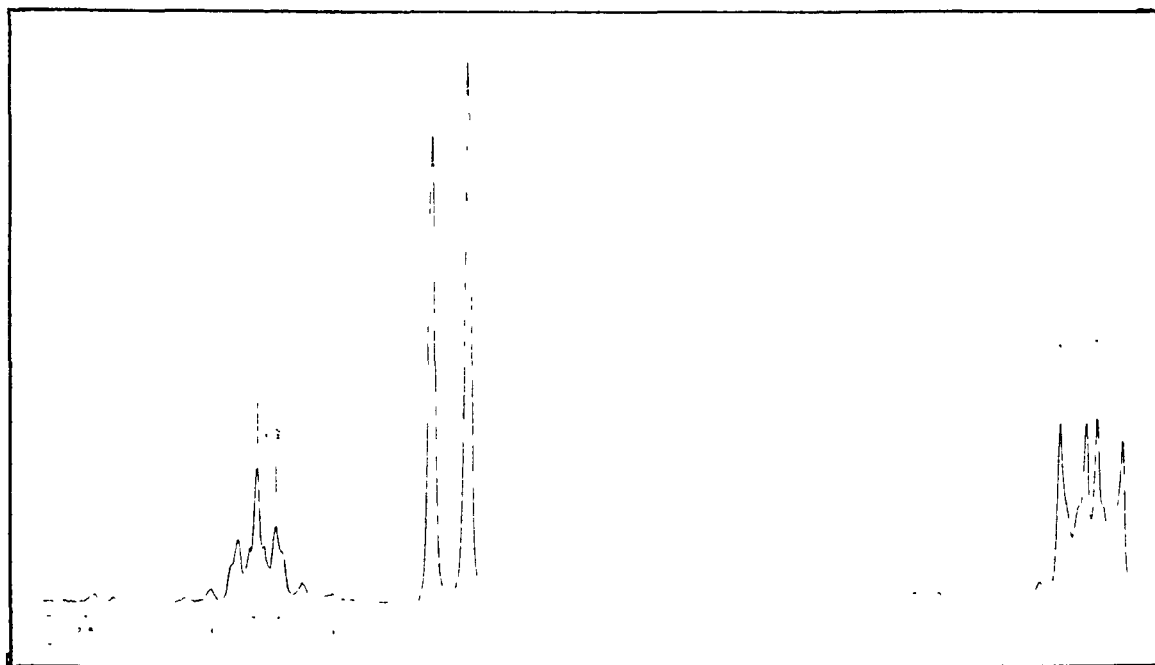
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



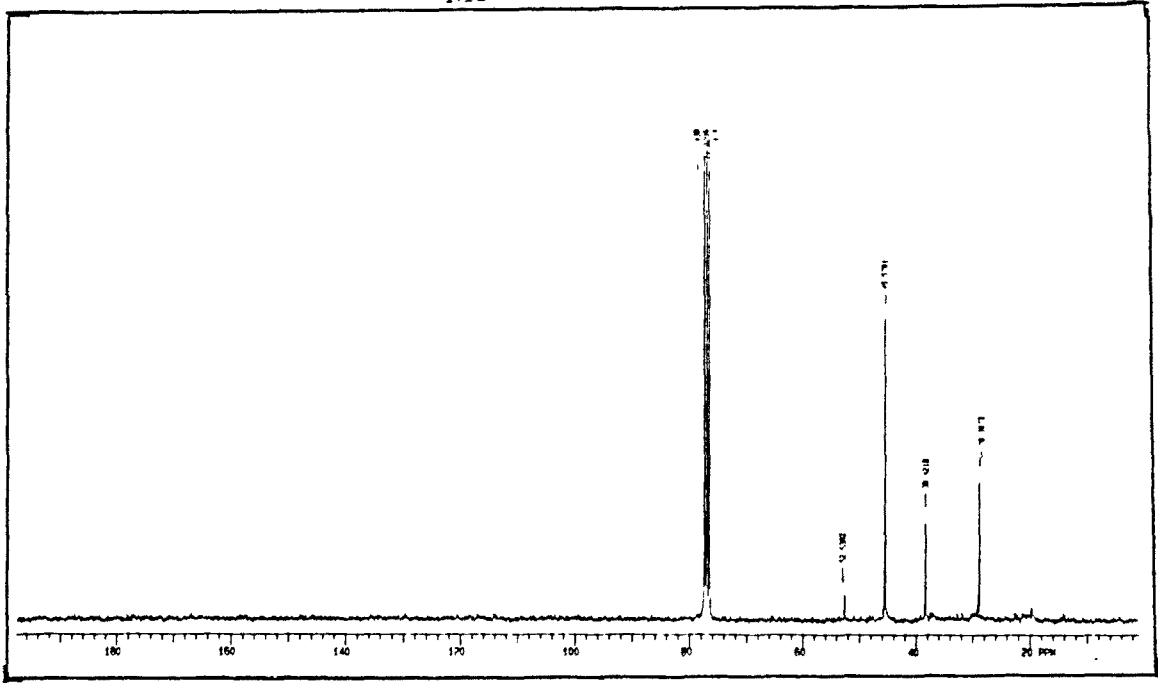
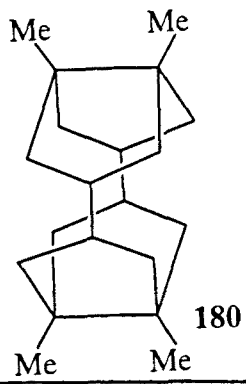
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



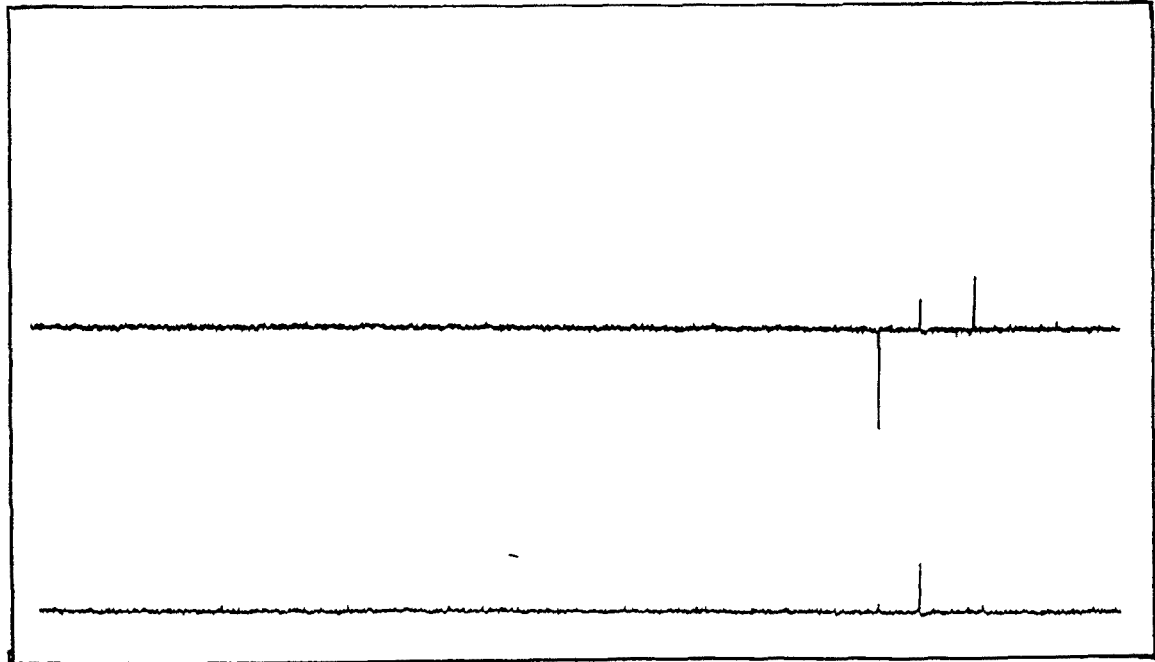
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



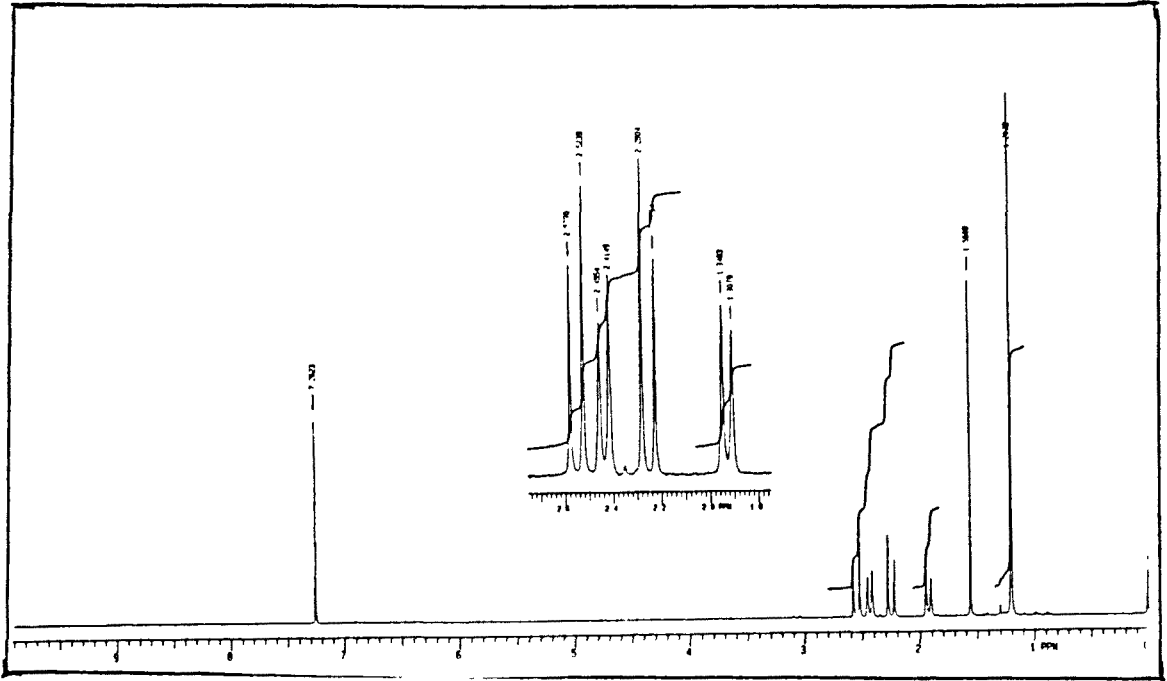
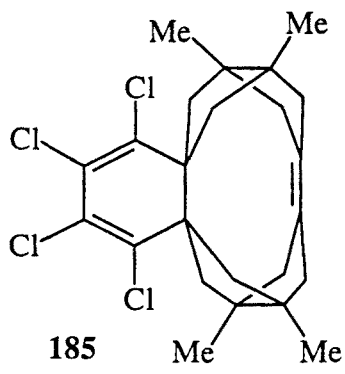
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación



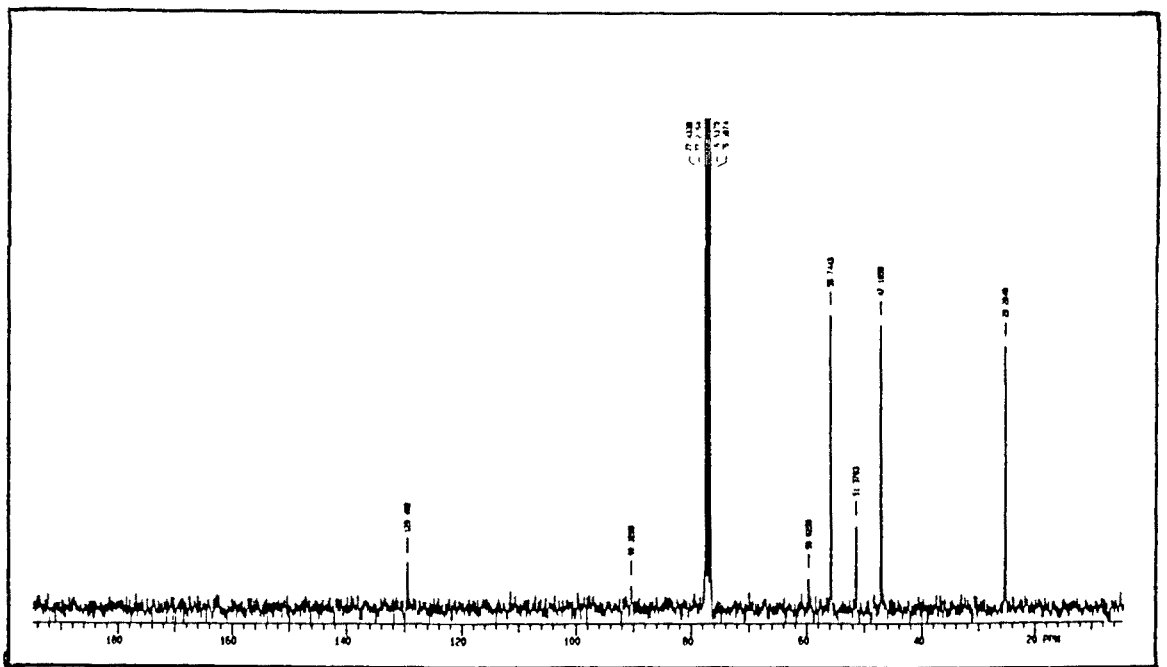
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



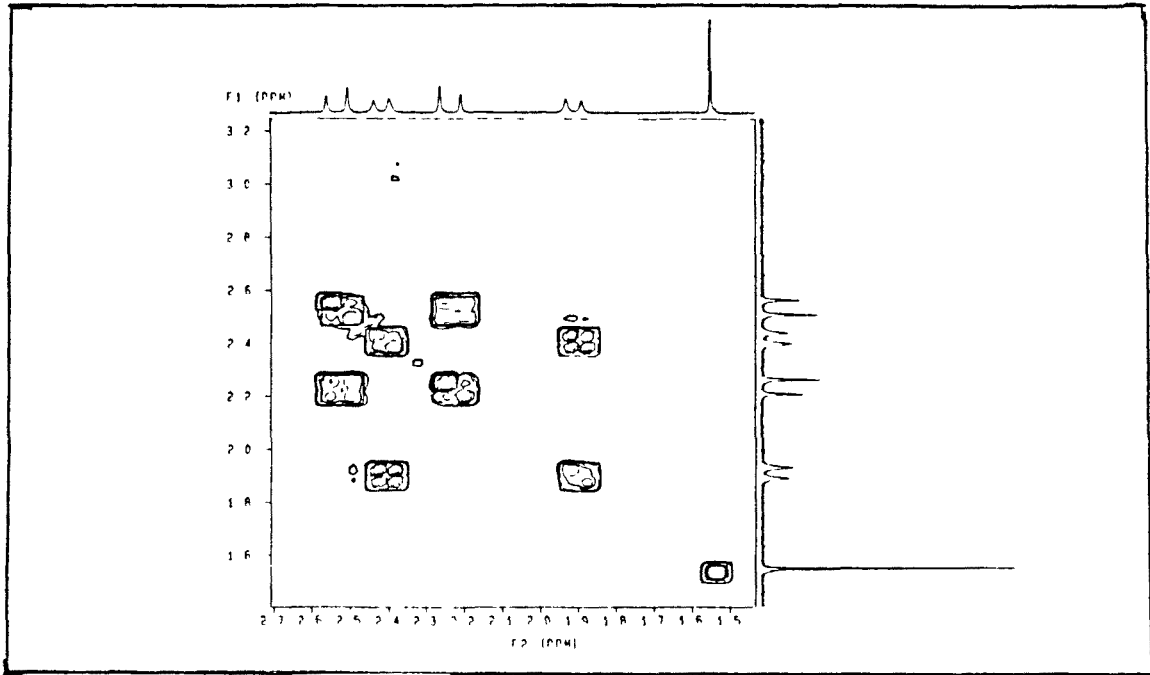
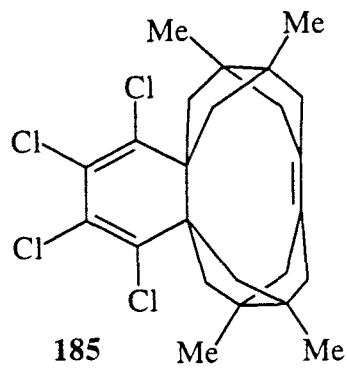
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



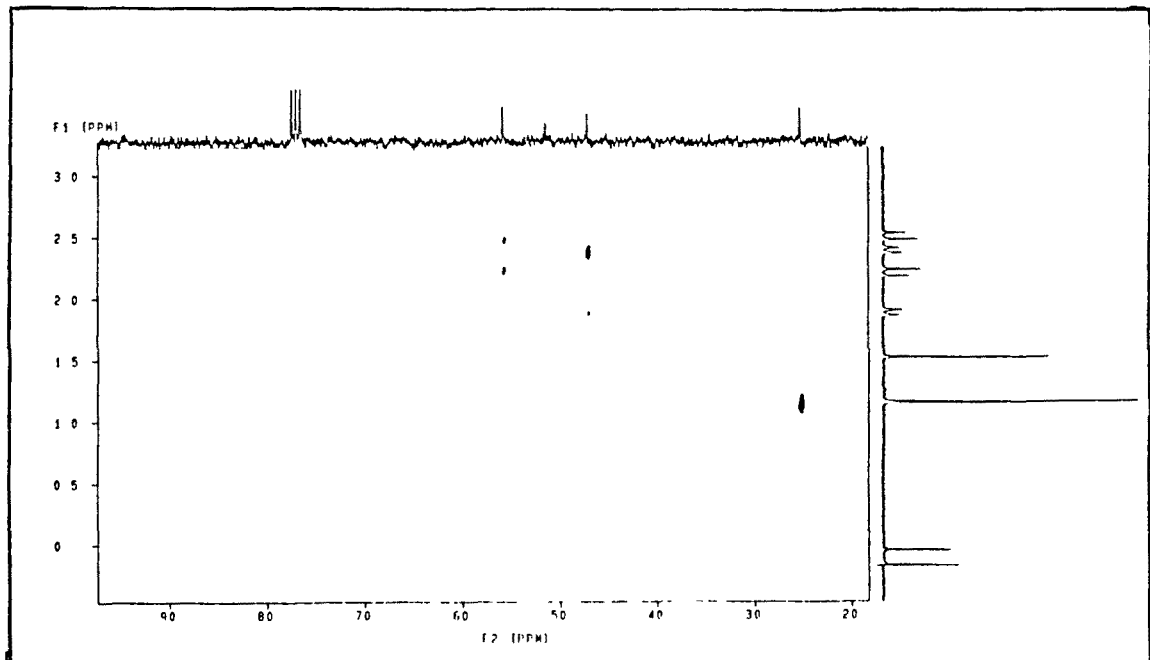
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



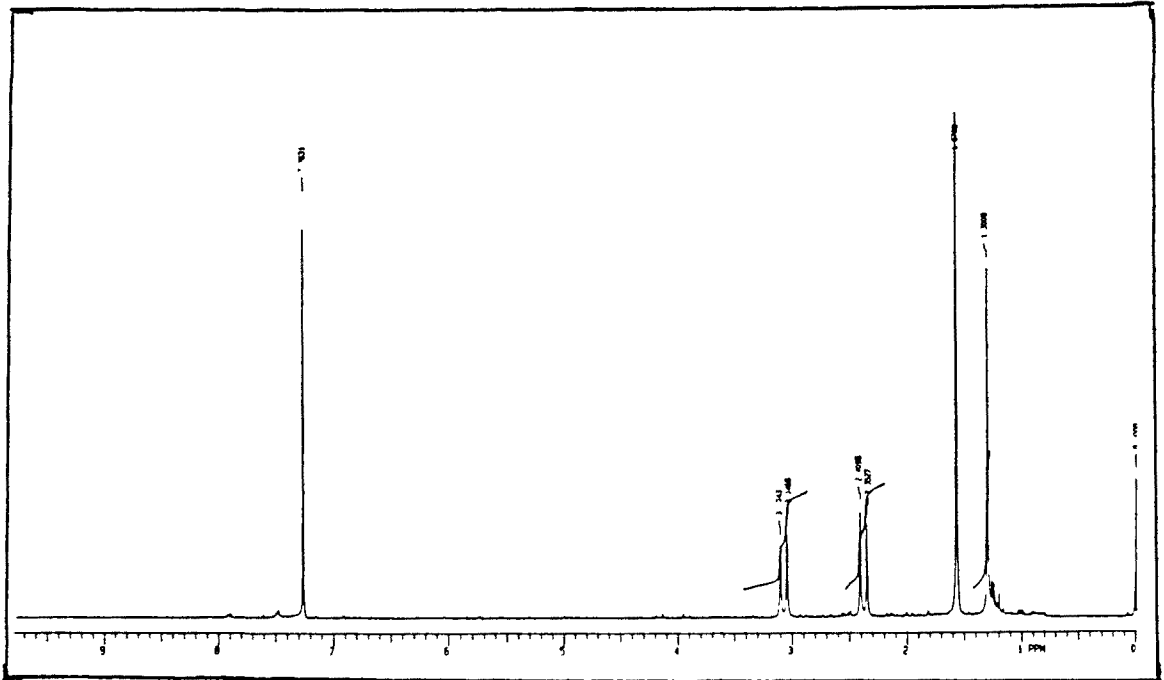
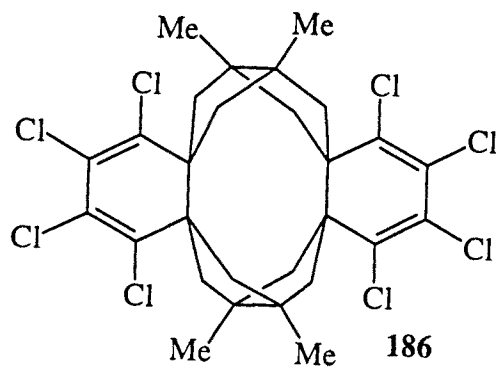
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



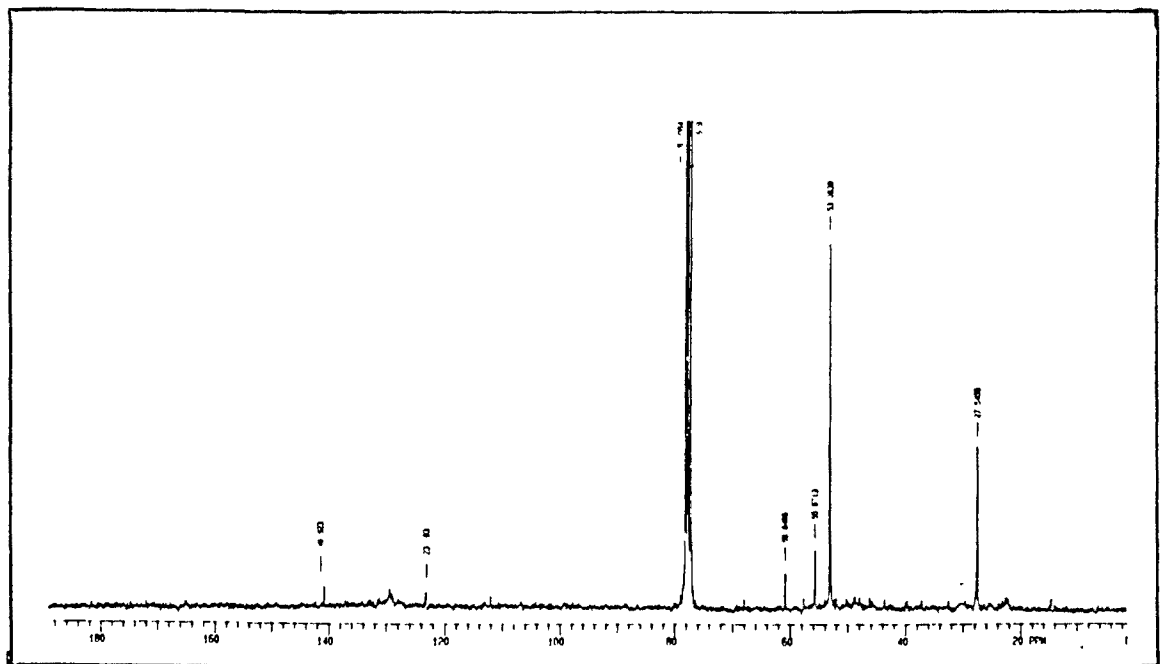
Espectro de homocorrelación H-H



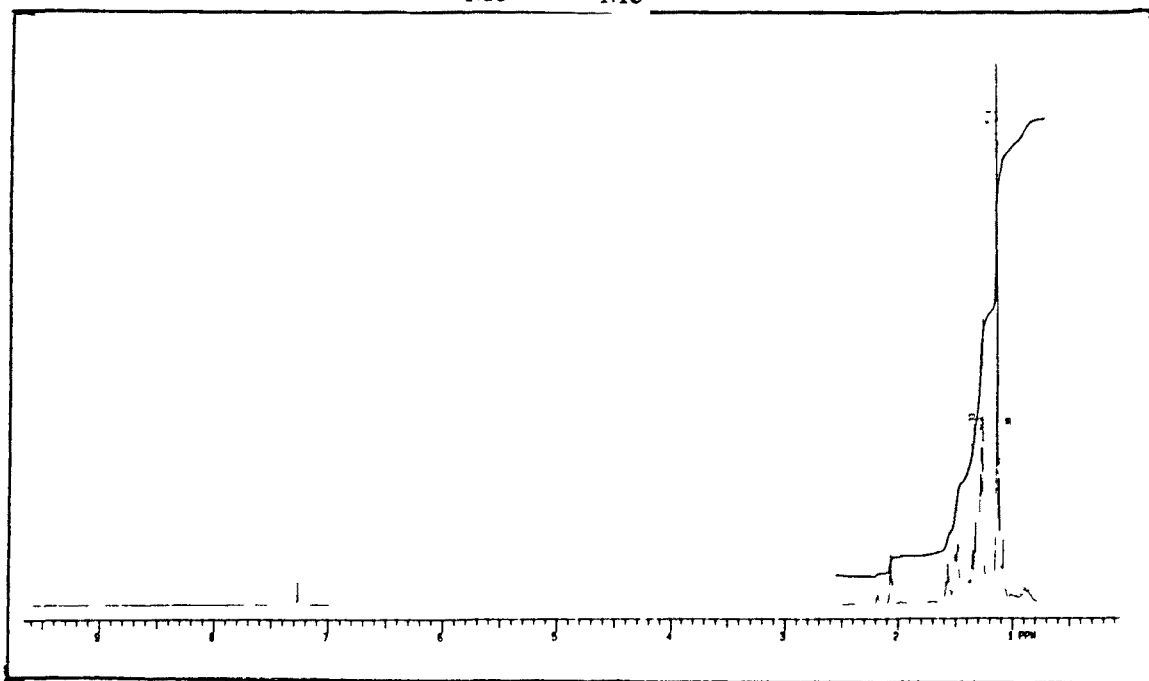
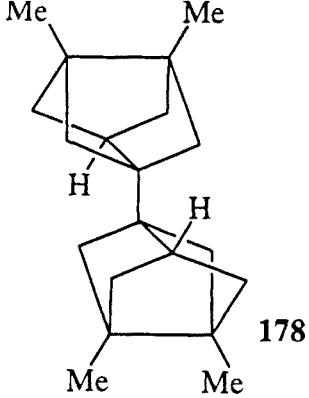
Espectro de heterocorrelación H-C



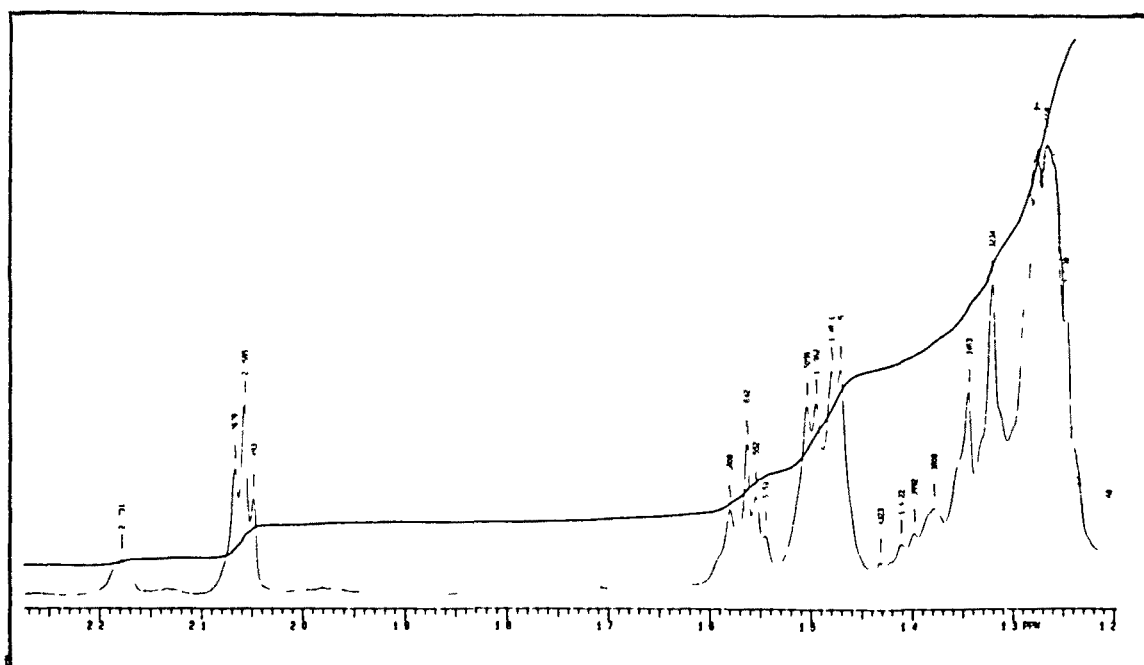
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C-NMR}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

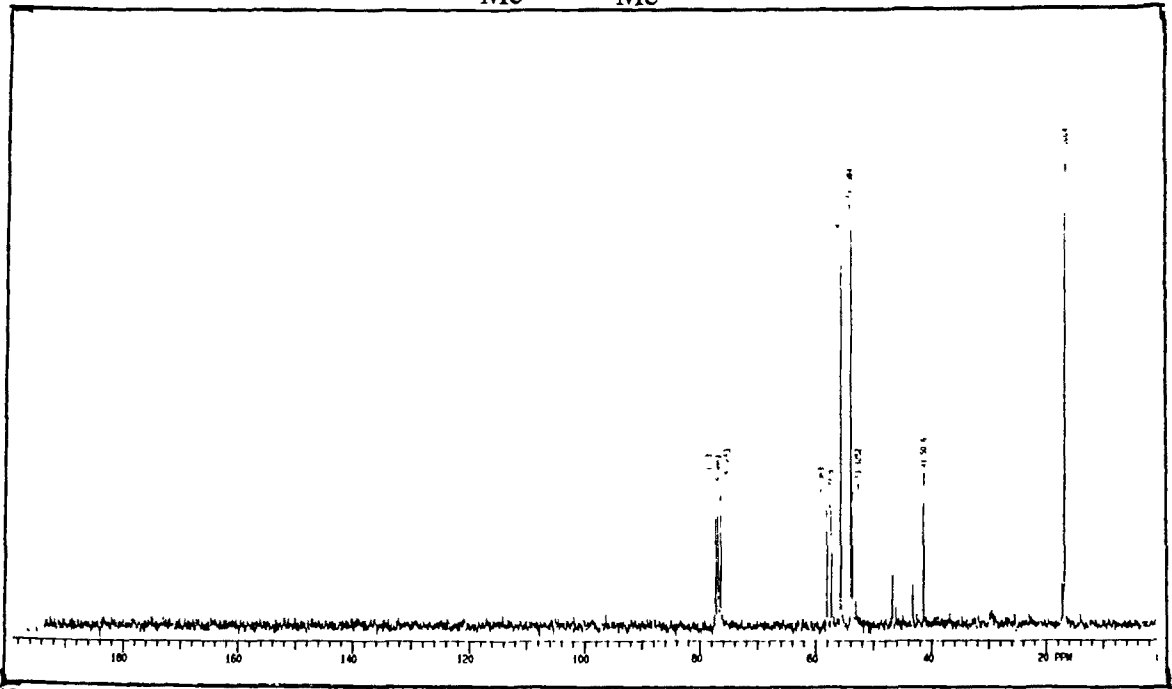
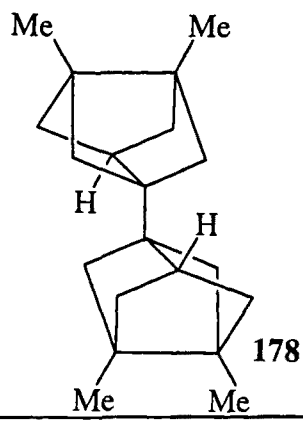


$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación

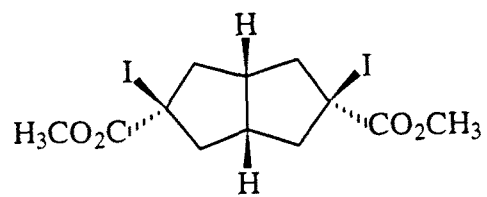




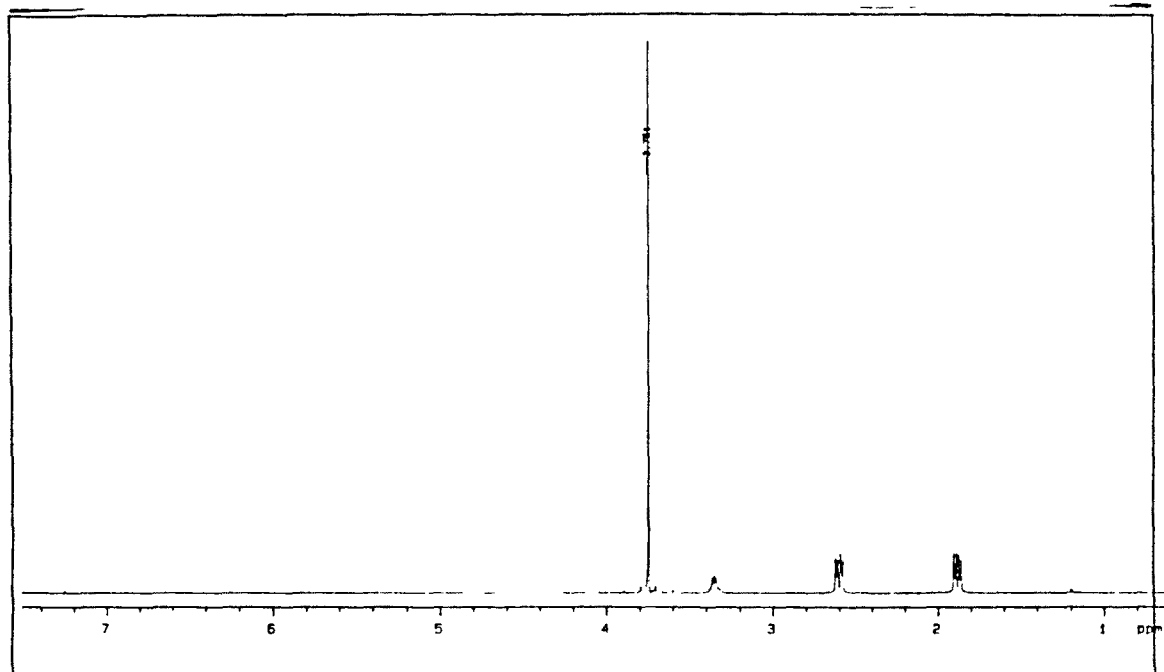
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



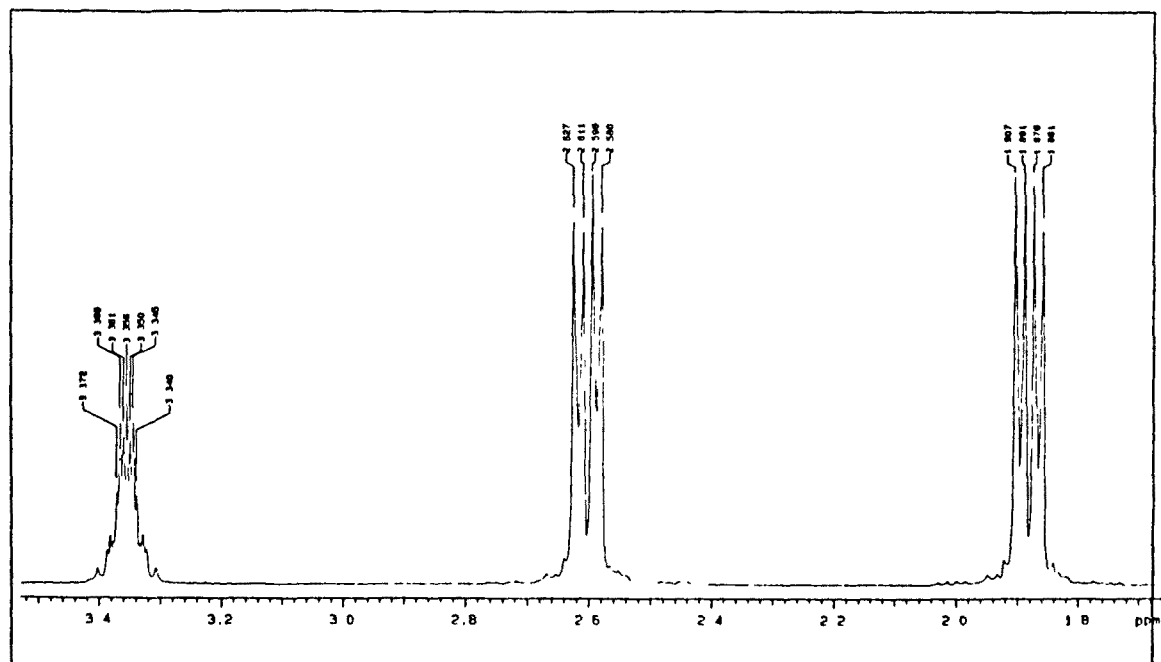
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



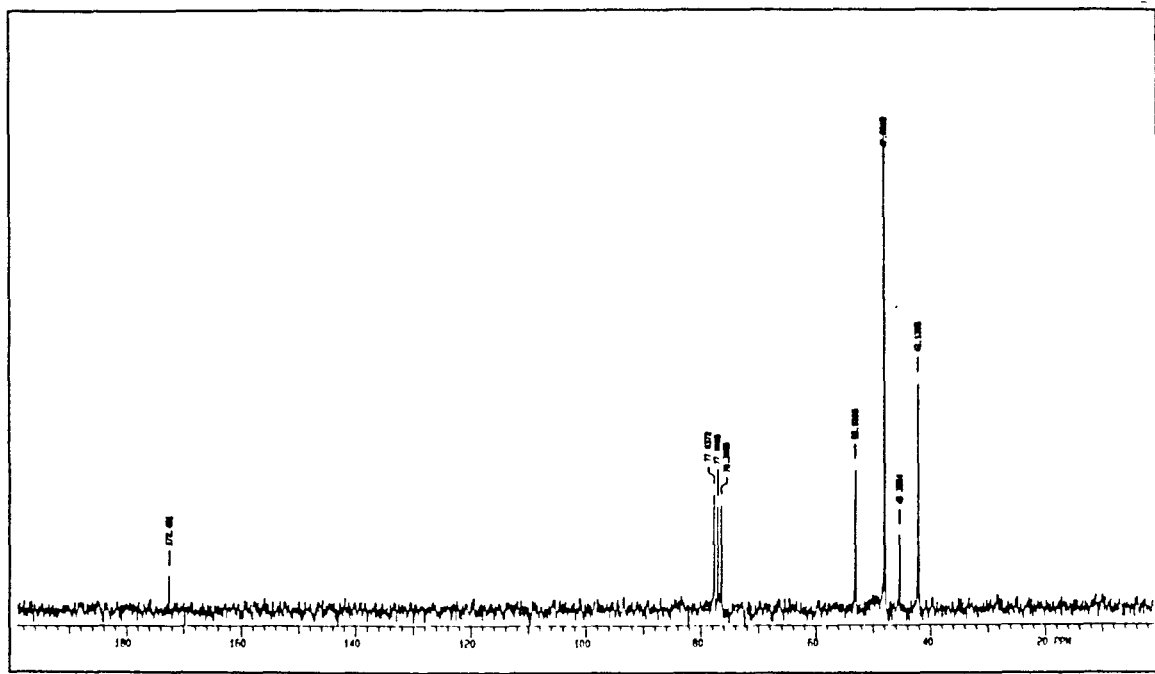
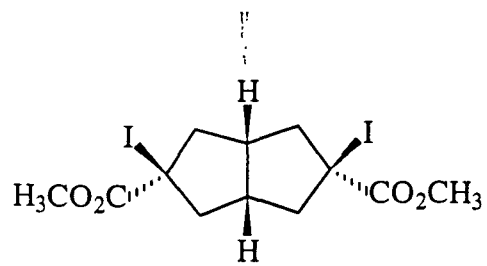
161



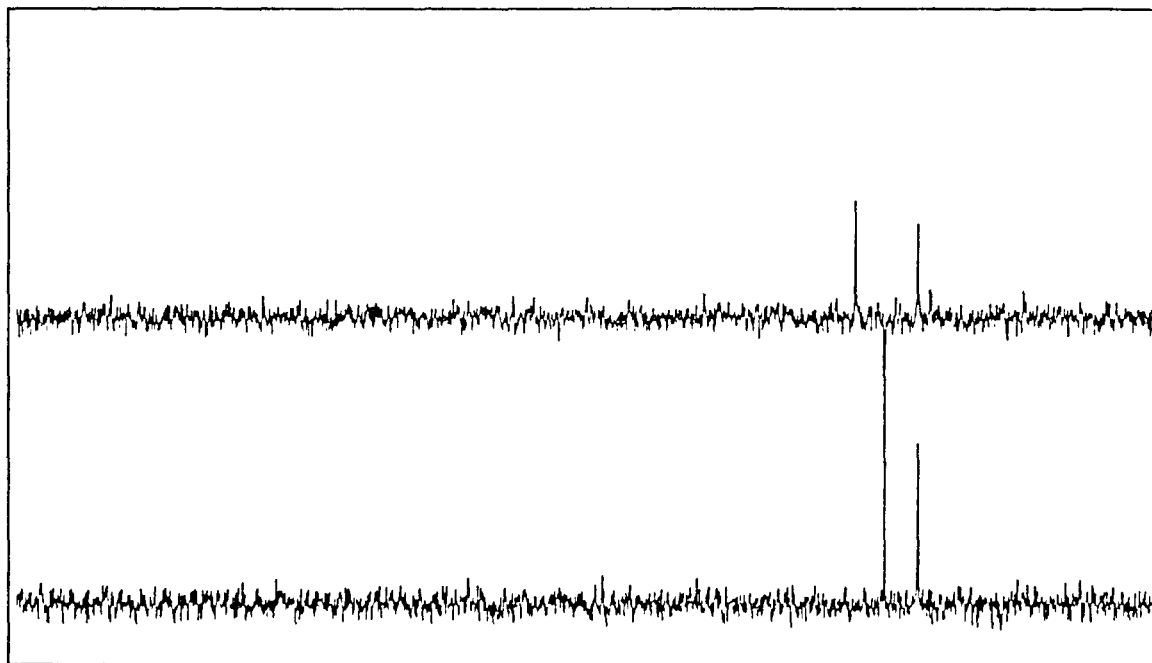
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



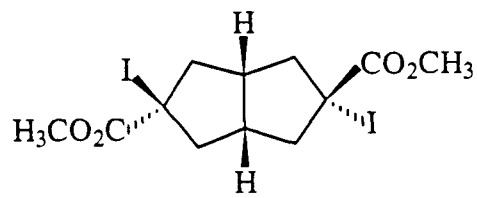
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



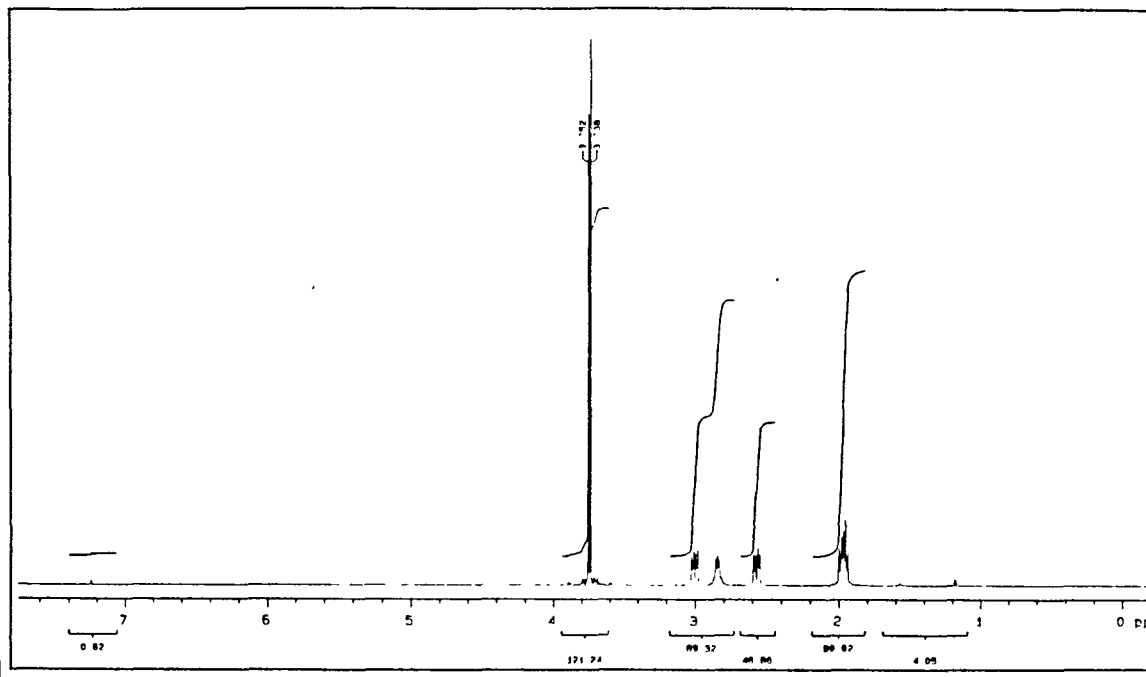
$^{13}\text{C}$ -RMN (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



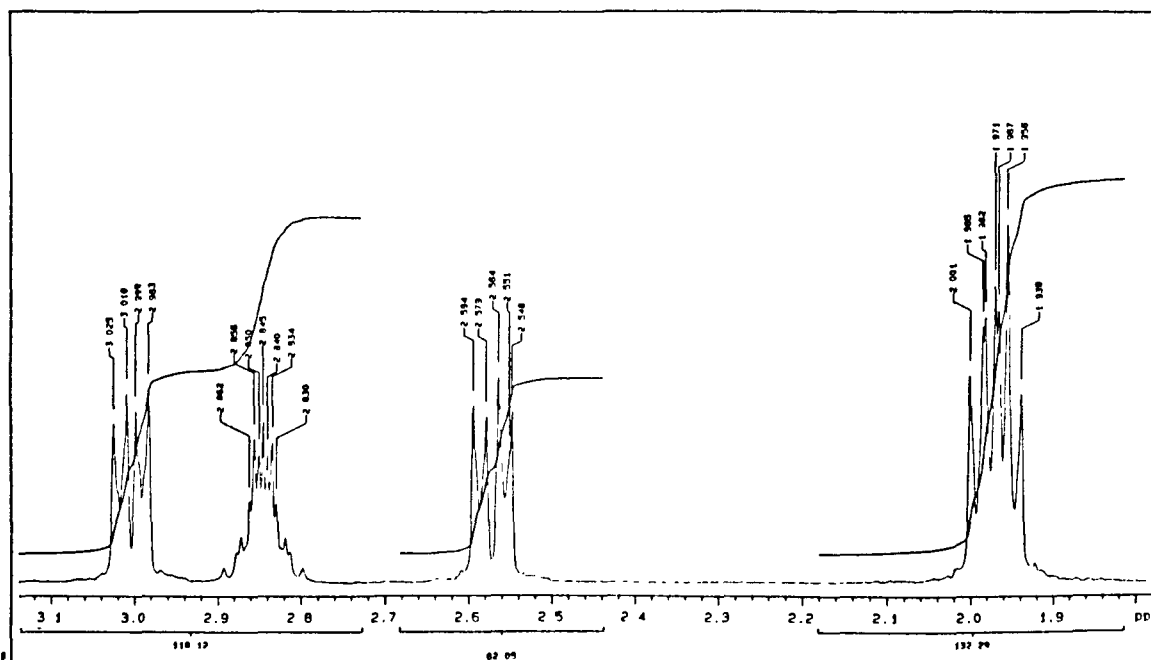
$^{13}\text{C}$ -RMN (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



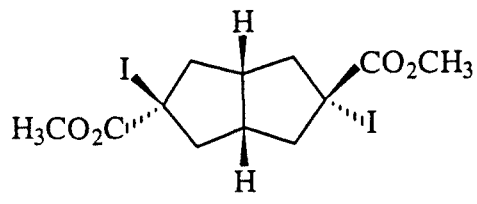
162



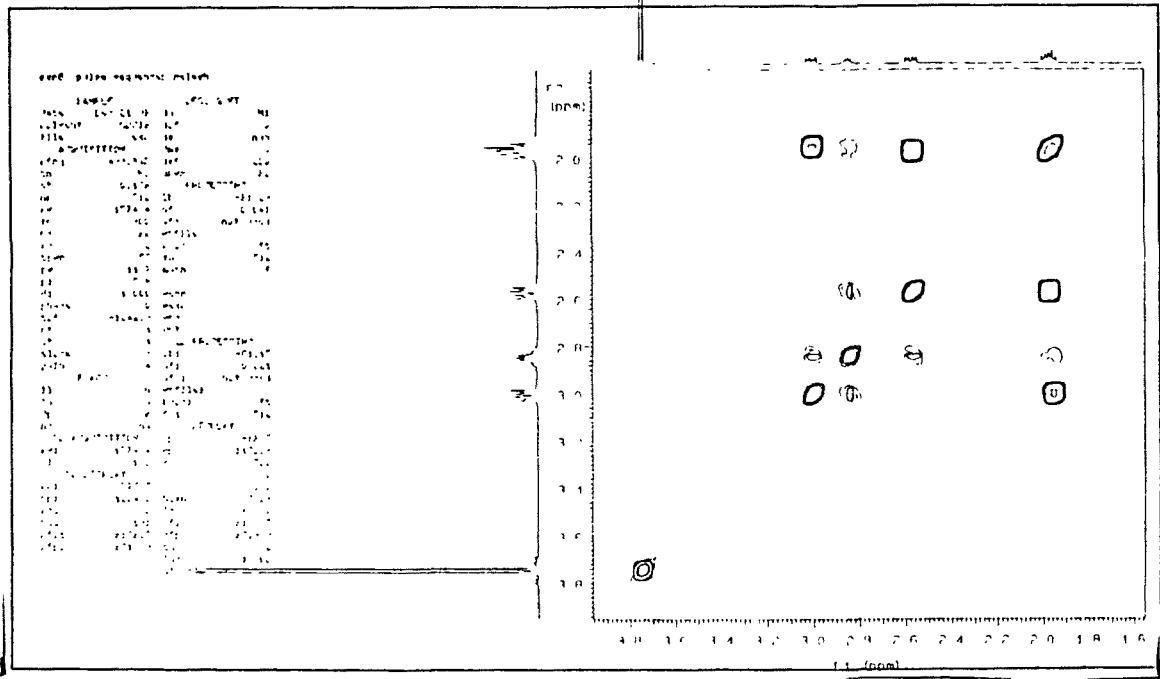
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



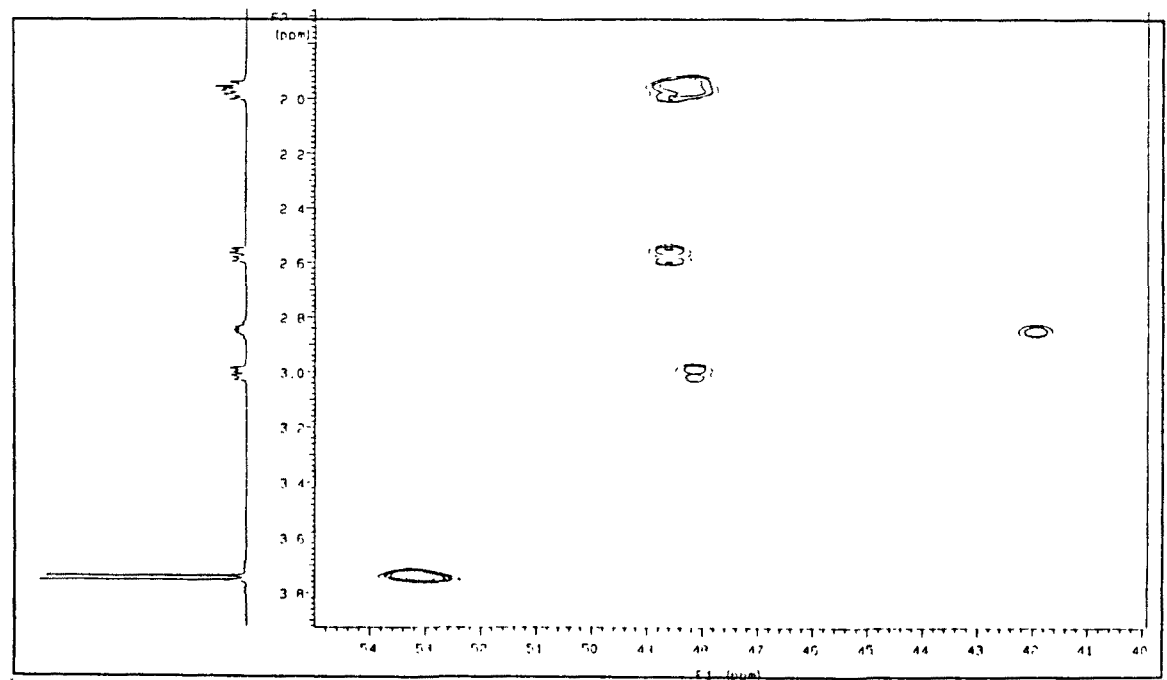
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



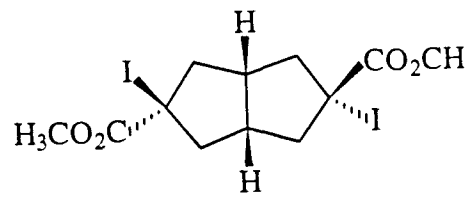
162



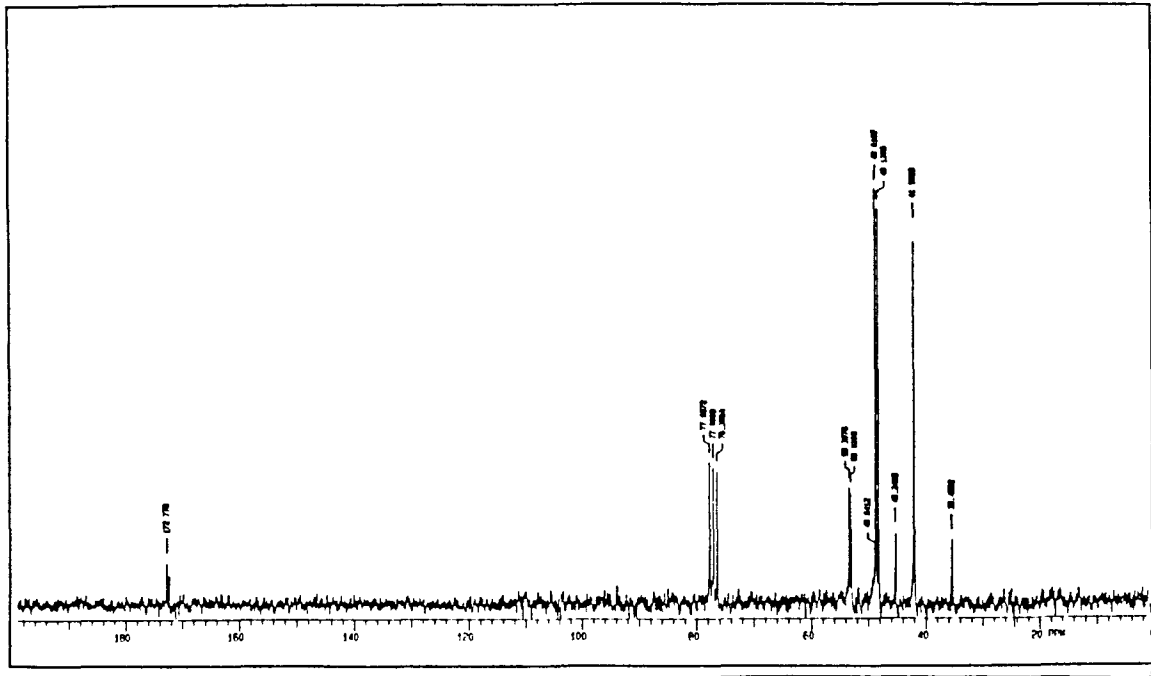
Espectro de homocorrelación H-H



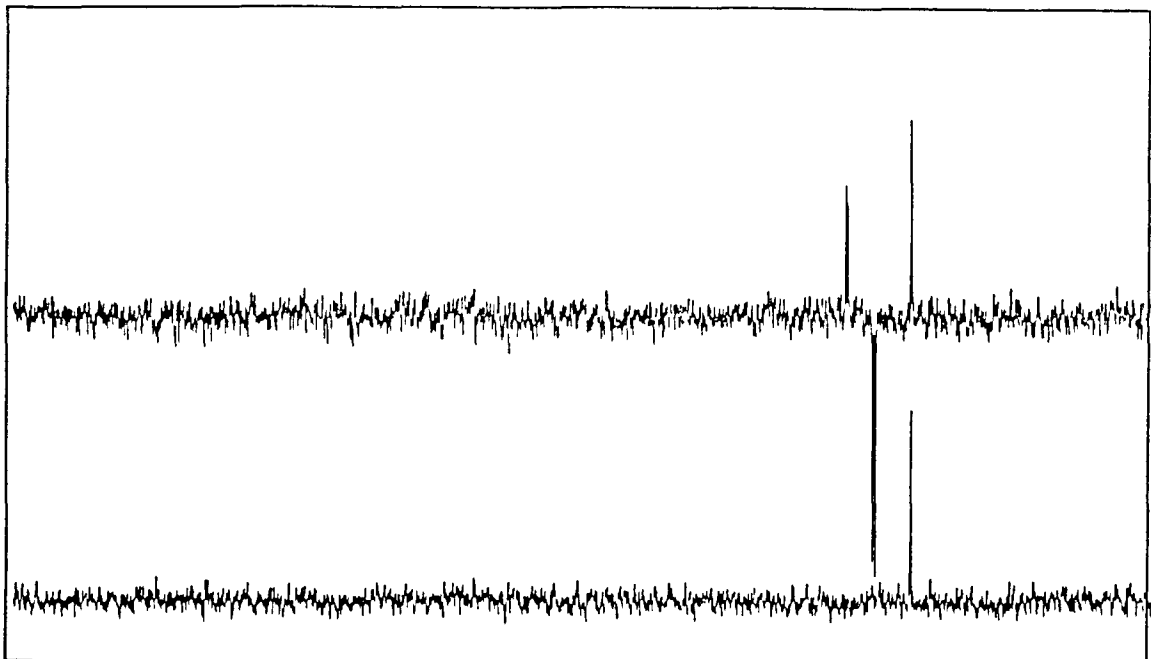
Espectro de heterocorrelación H-C



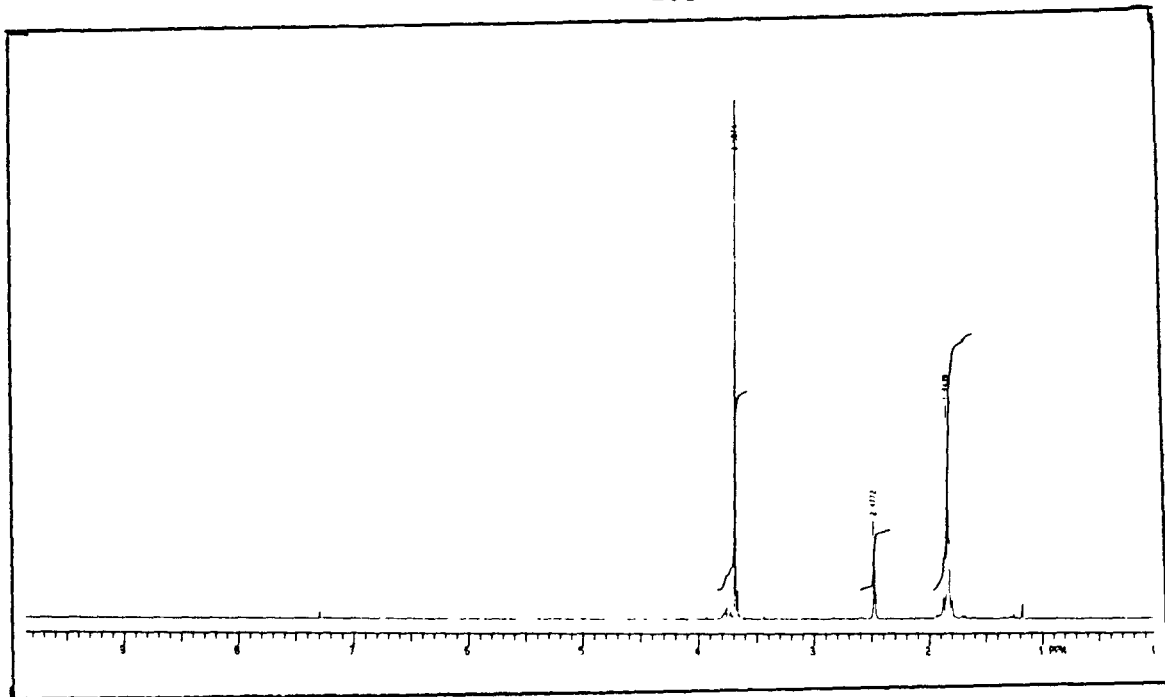
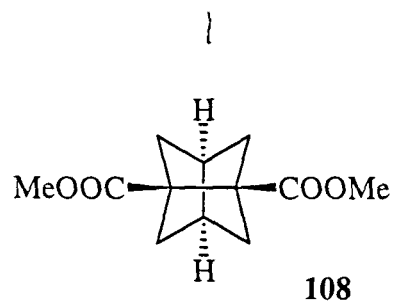
162



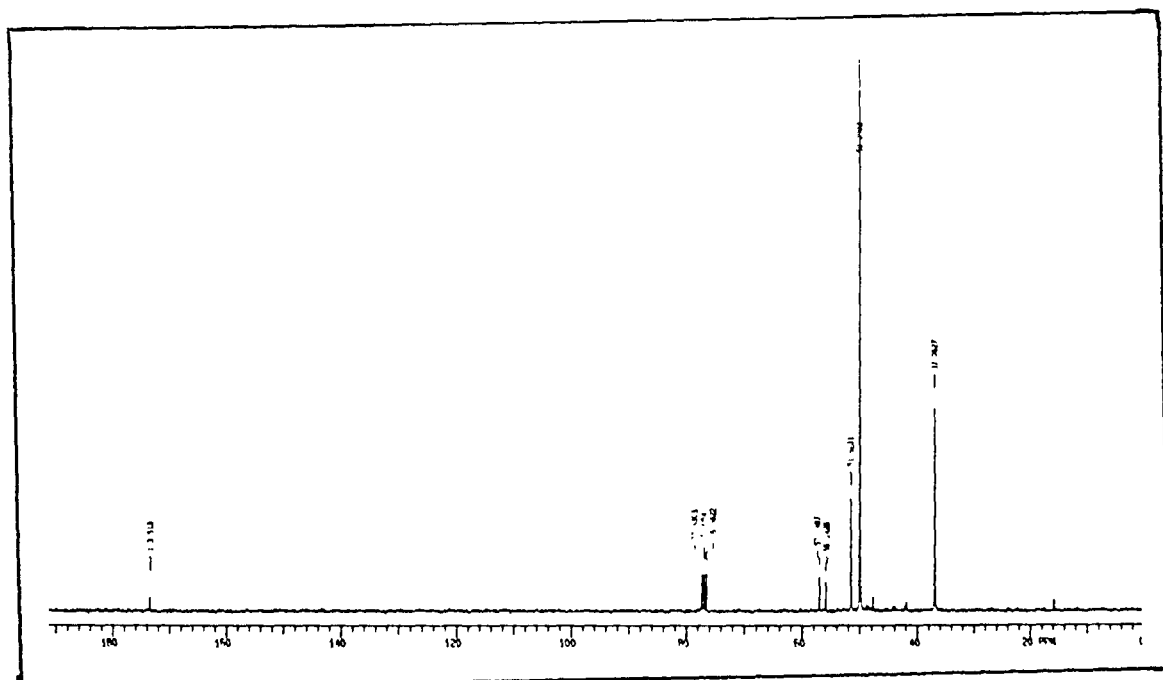
<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



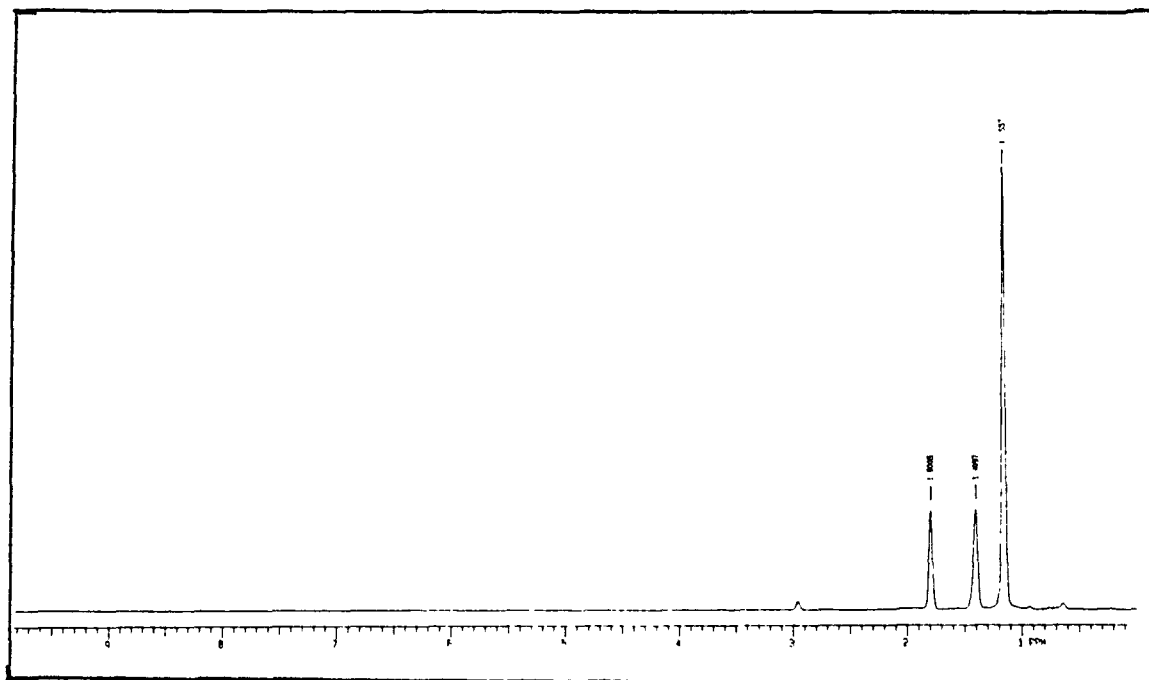
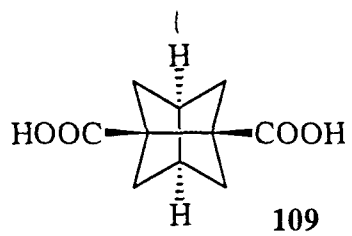
<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



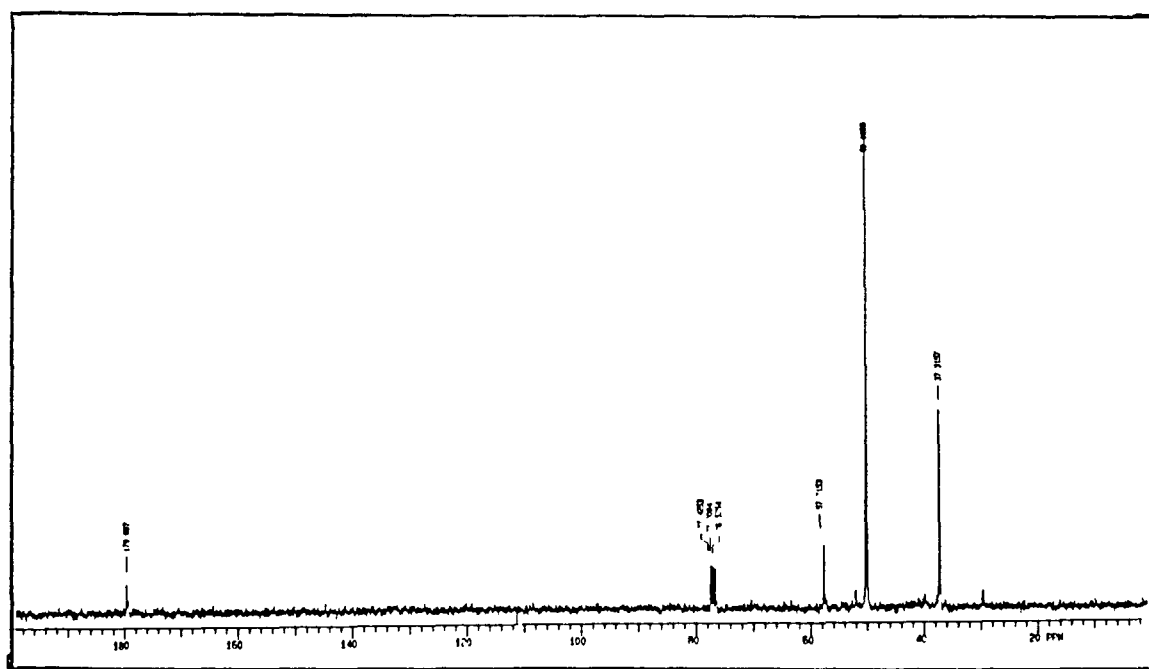
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

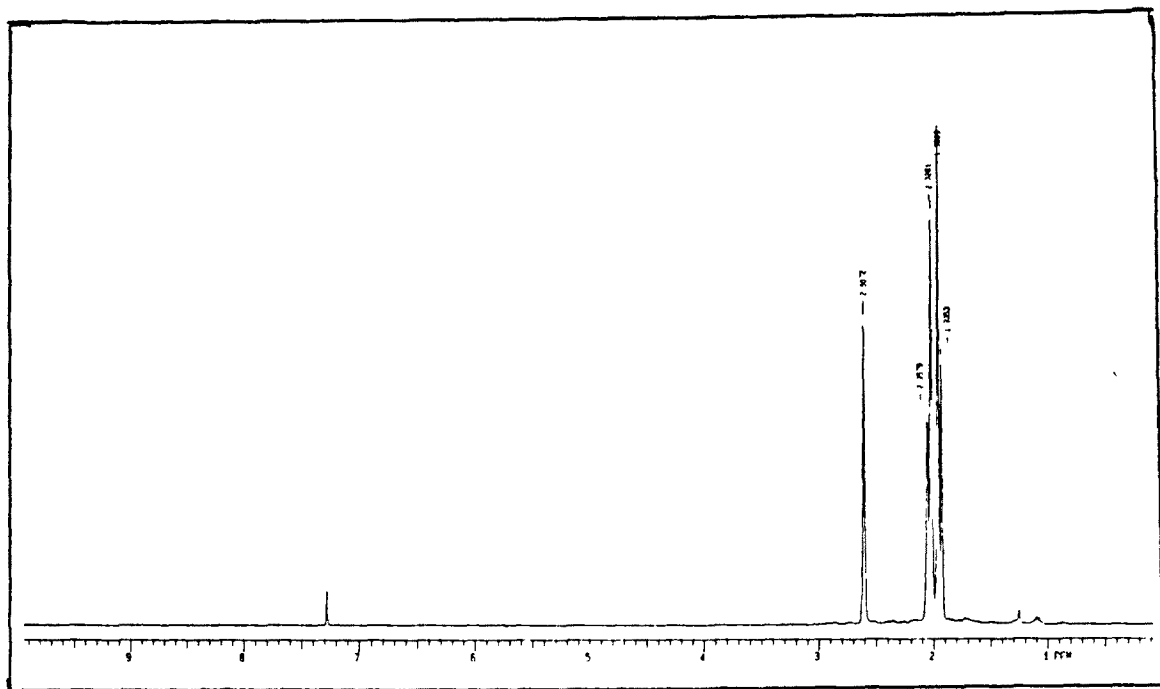
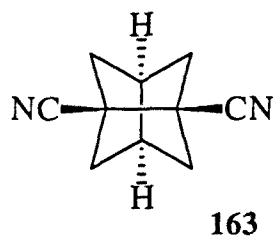


$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

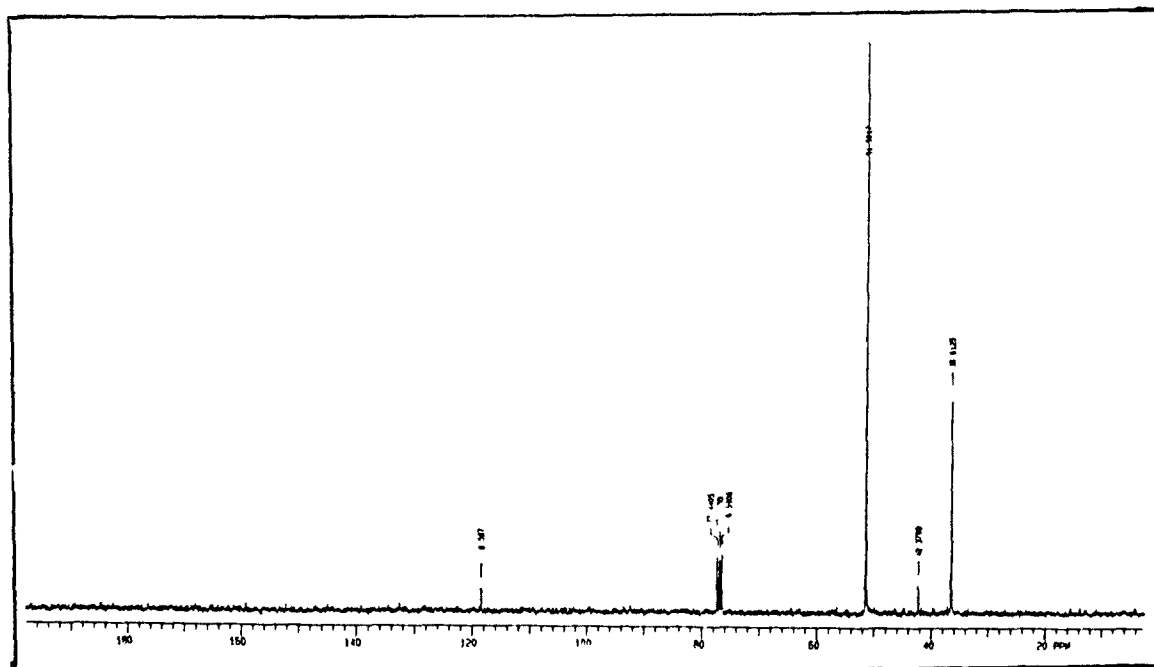


$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

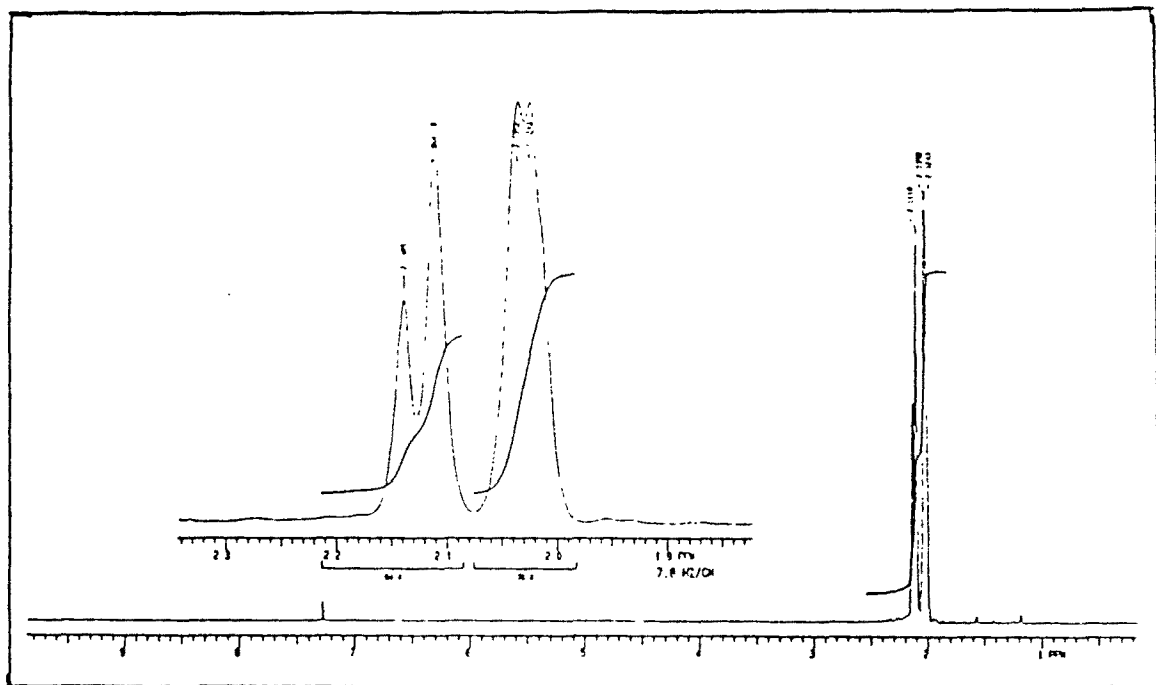
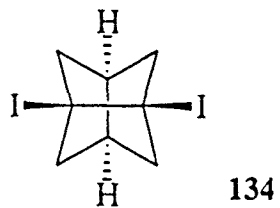




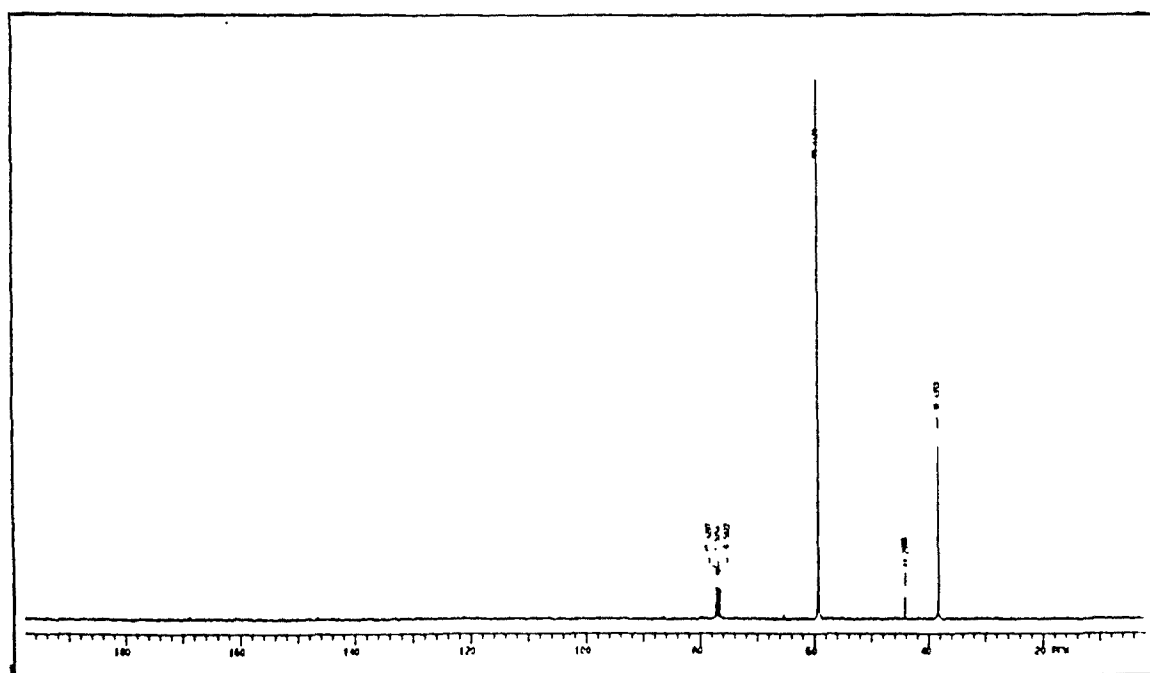
$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



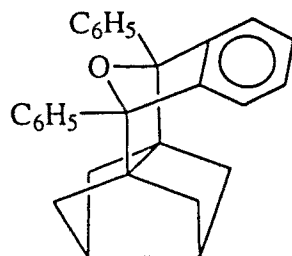
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



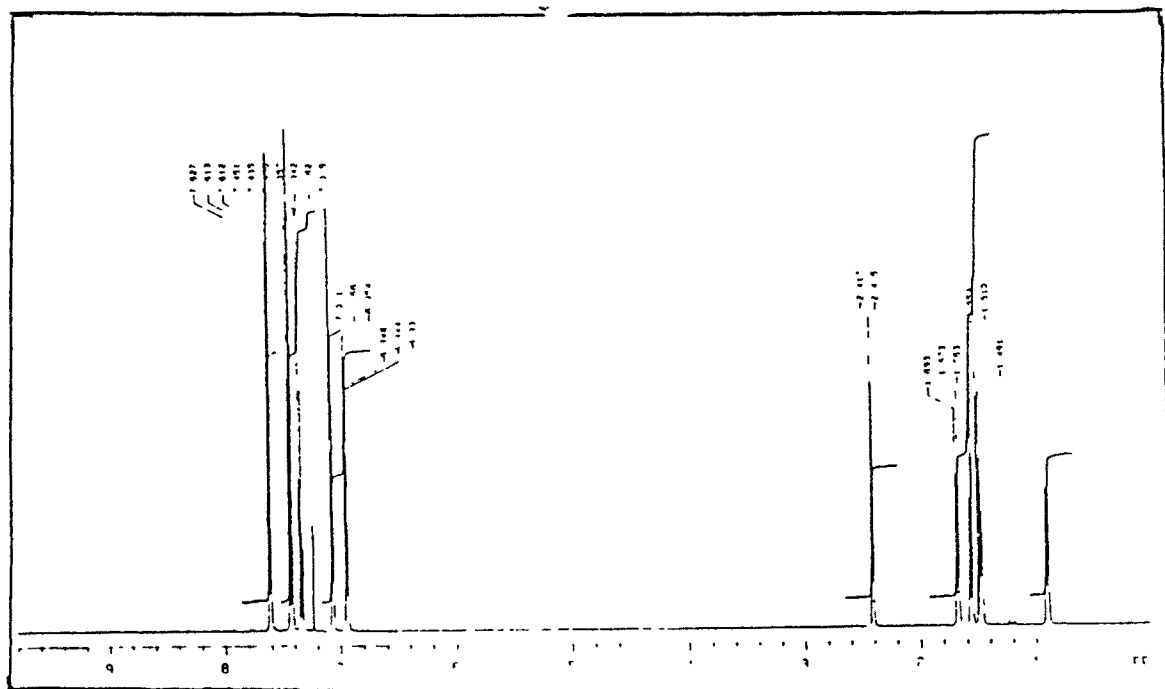
$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



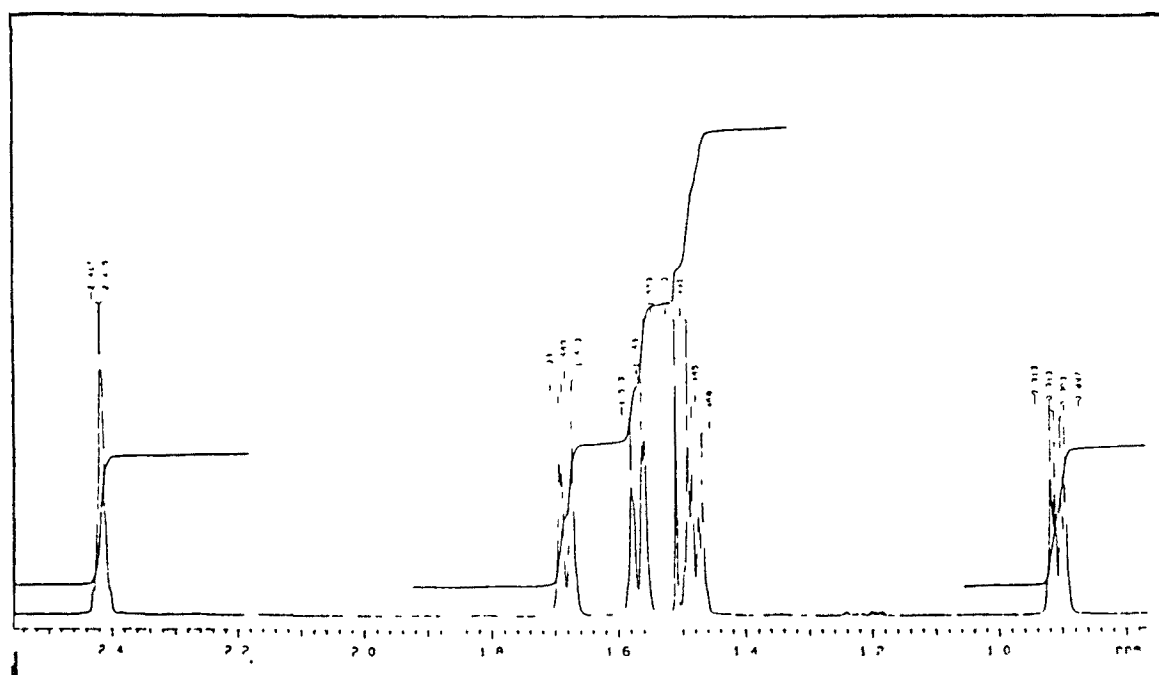
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



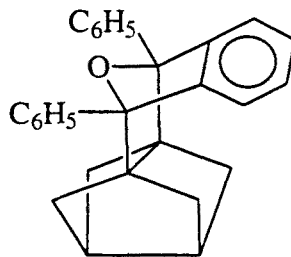
139



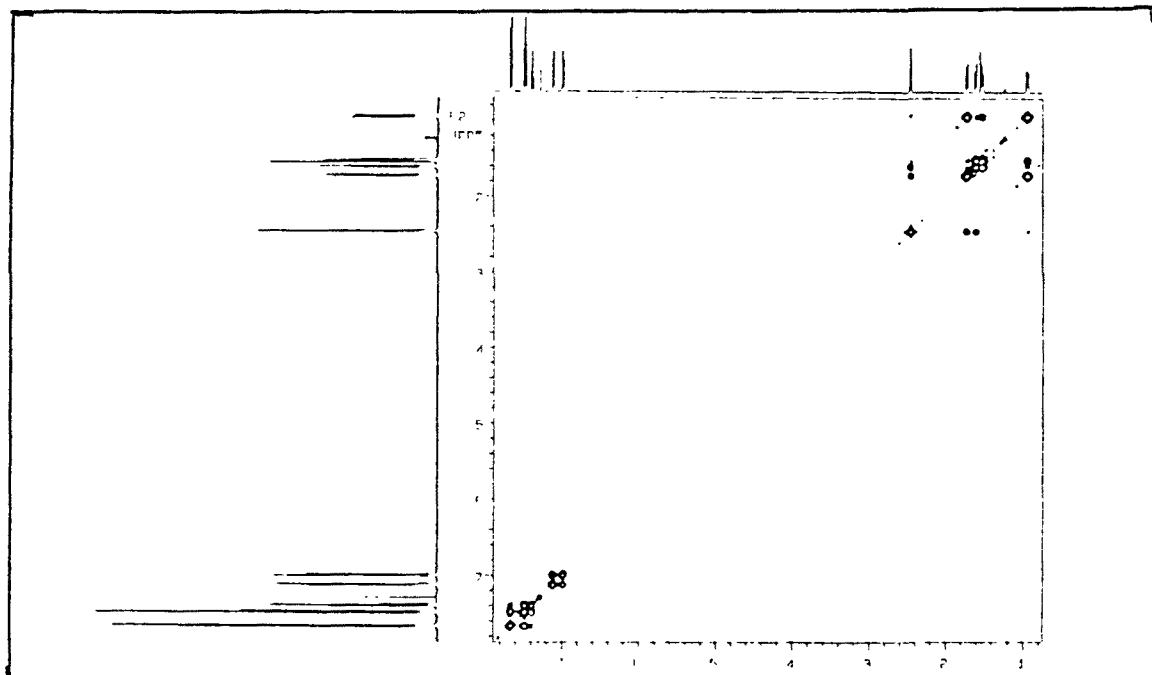
$^1H$ -RMN (500 MHz,  $CDCl_3$ )



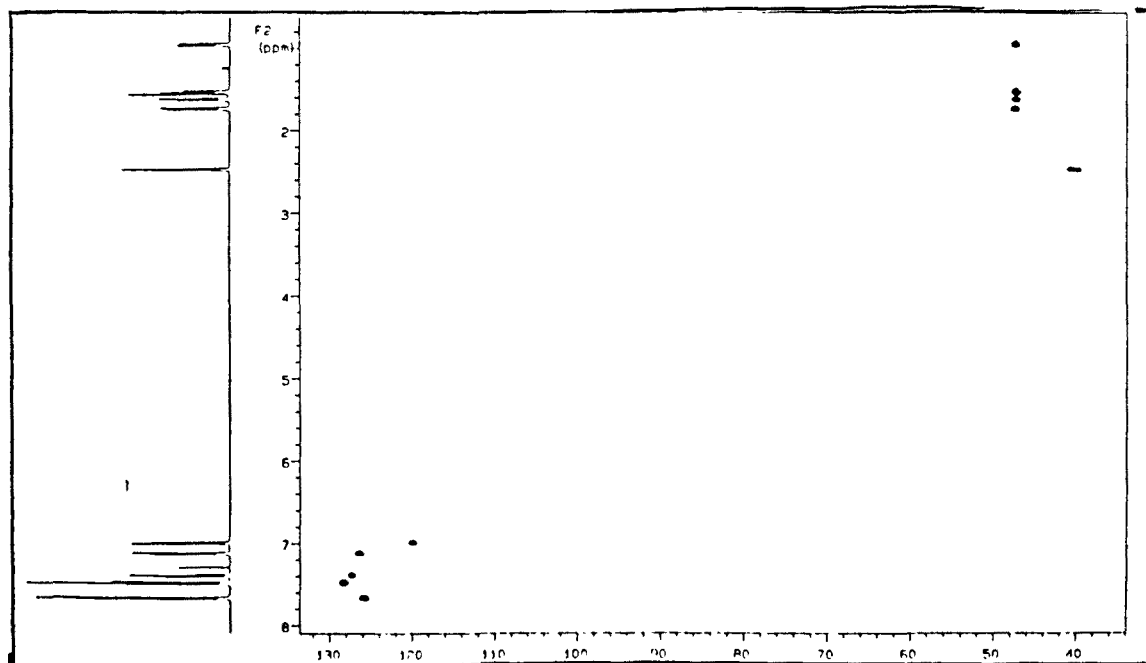
$^1H$ -RMN (500 MHz,  $CDCl_3$ ), ampliación



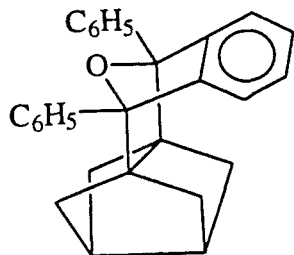
139



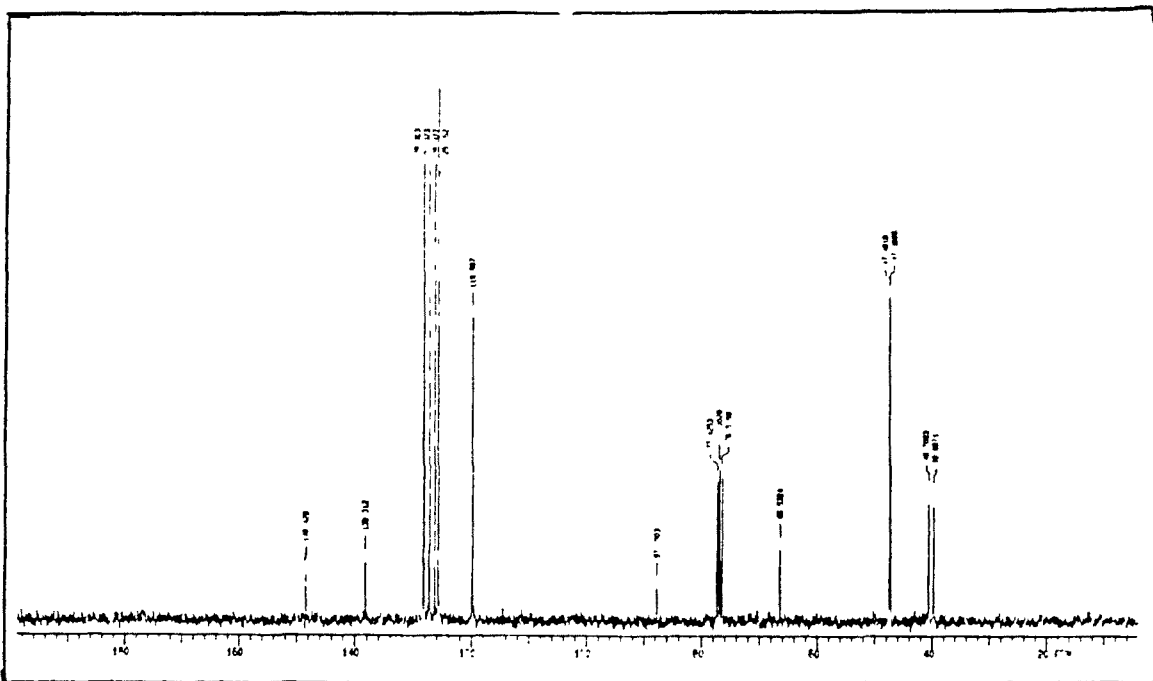
Espectro de homocorrelación H-H



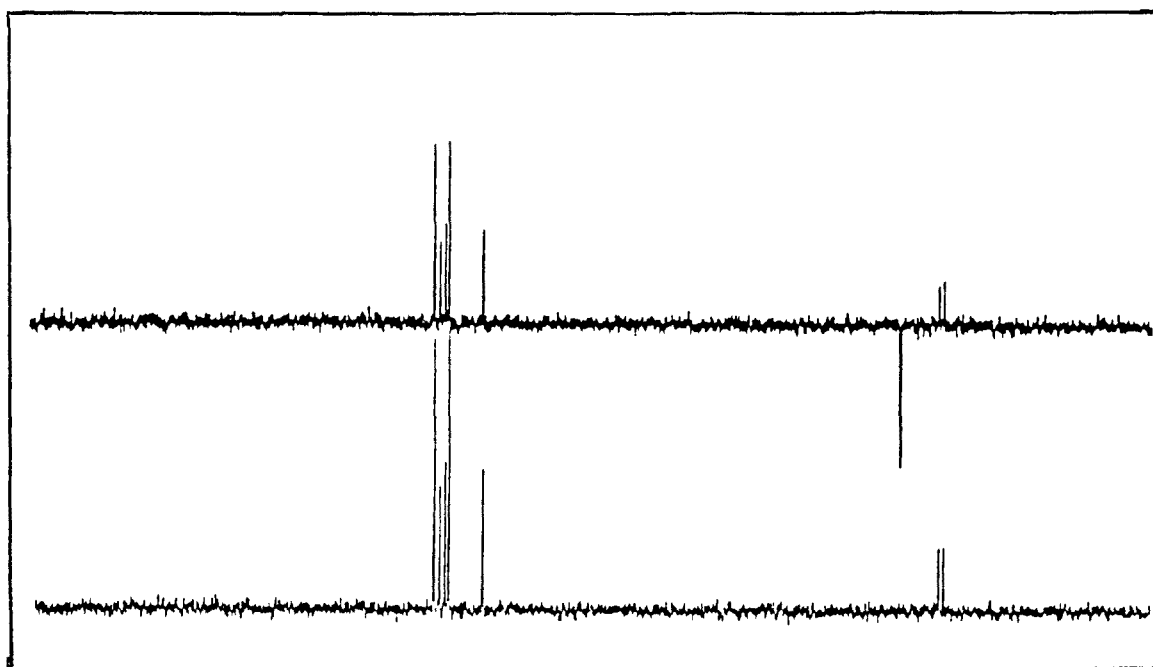
Espectro de heterocorrelación H-C



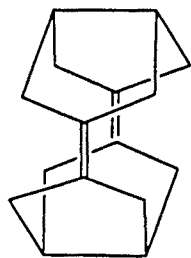
139



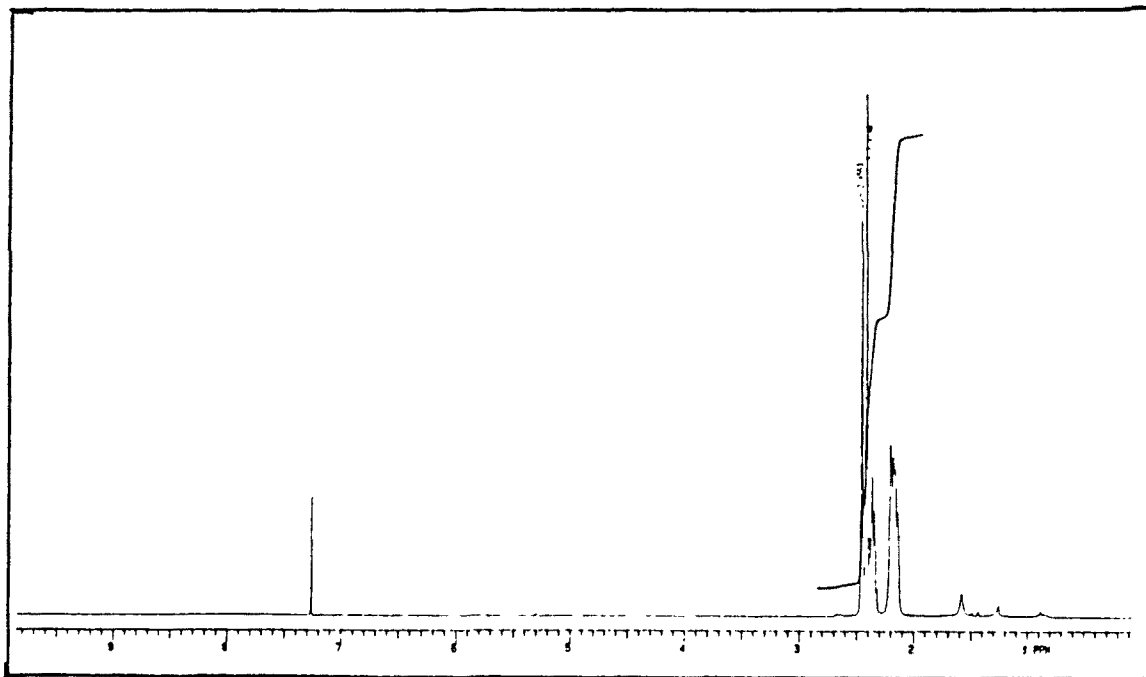
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



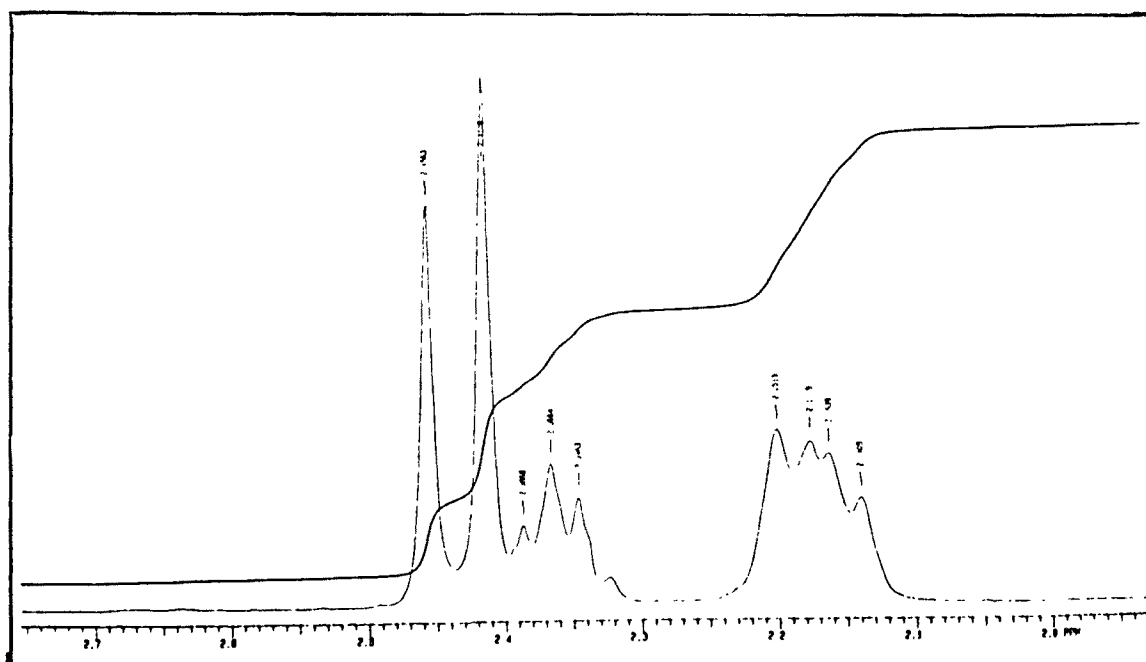
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



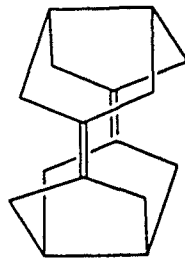
112



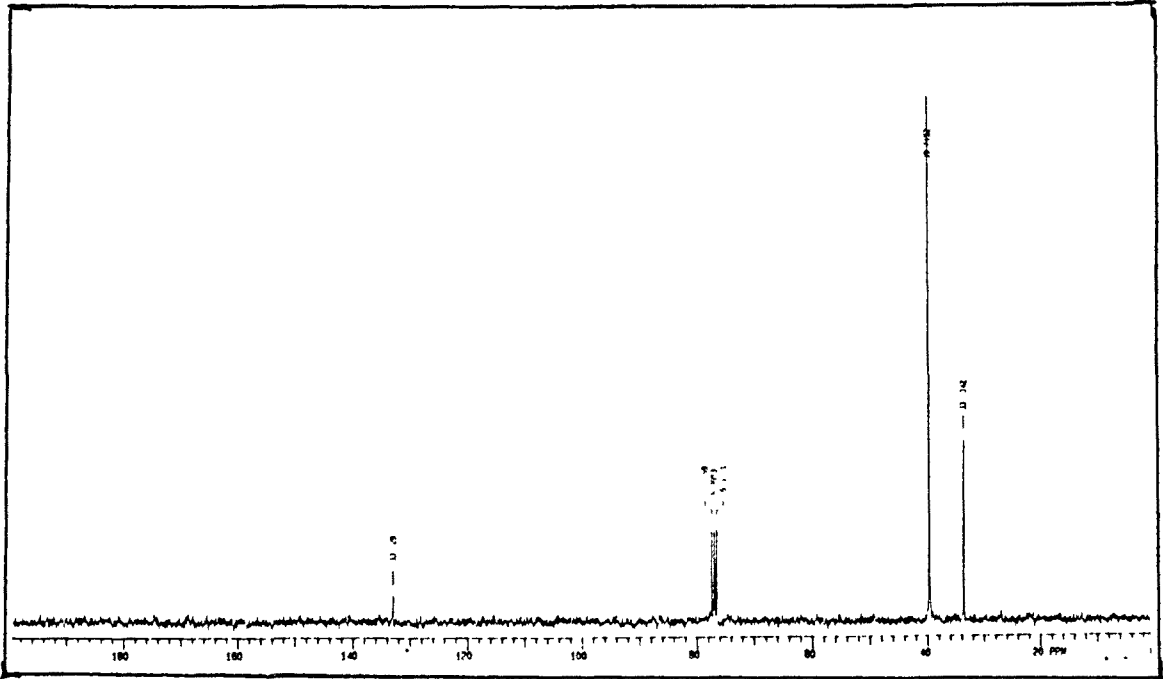
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



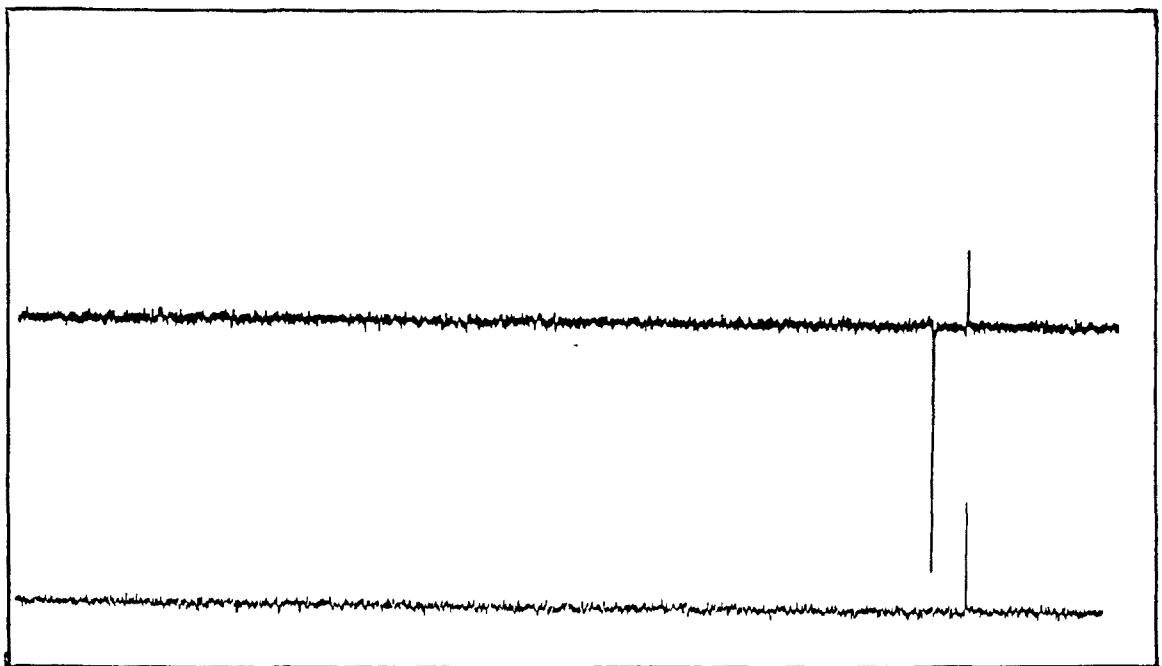
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



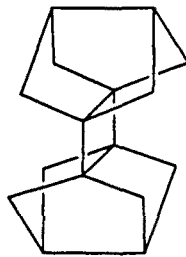
112



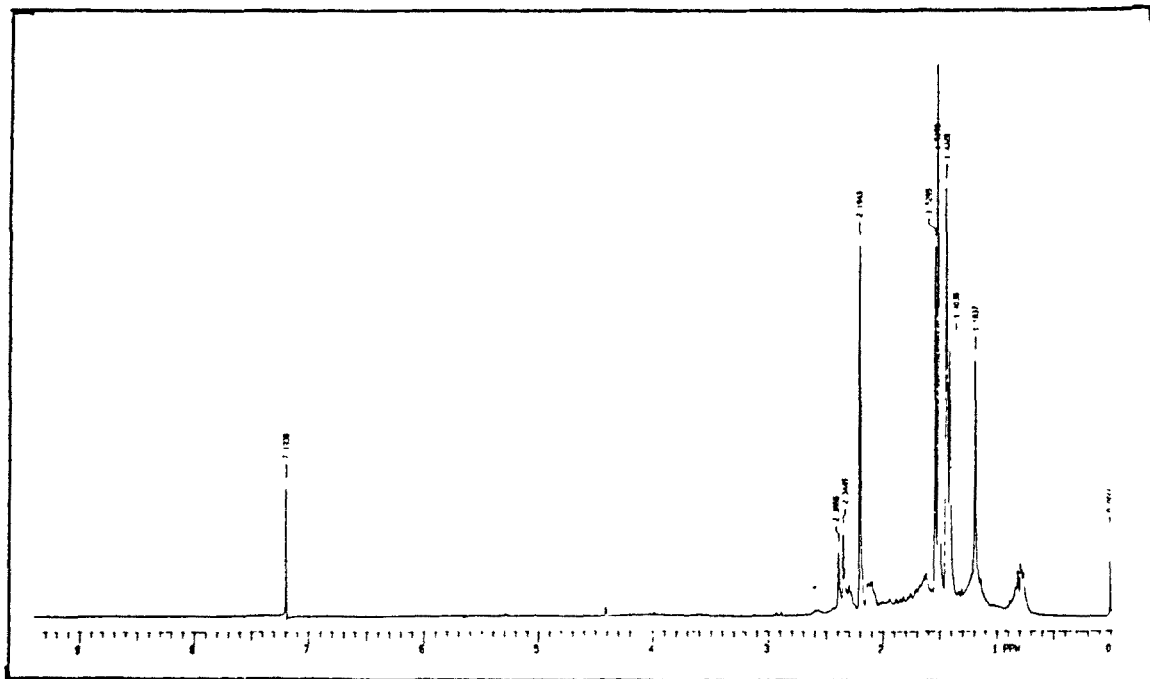
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



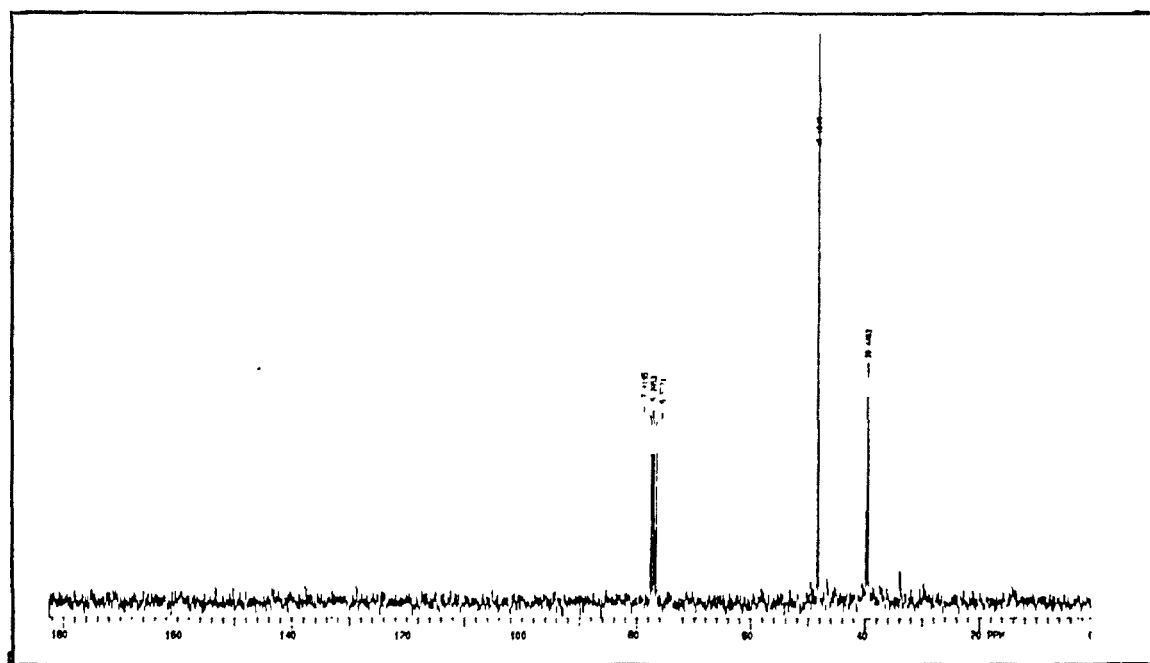
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



113

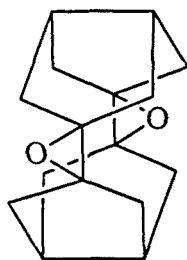


<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

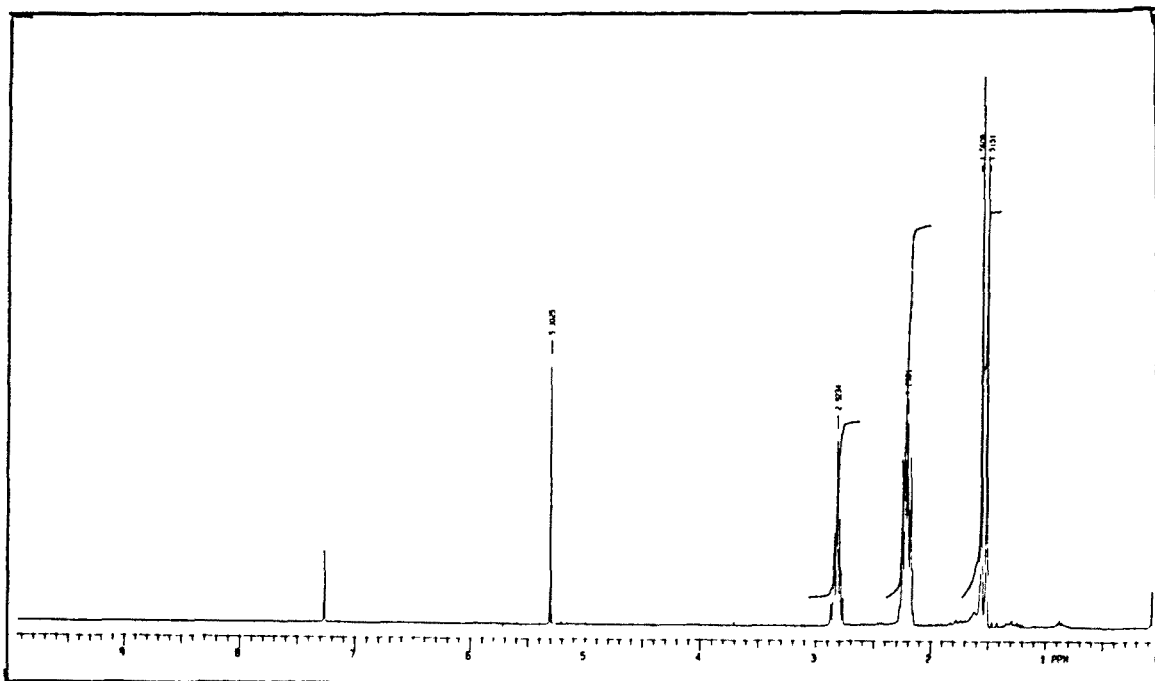


<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

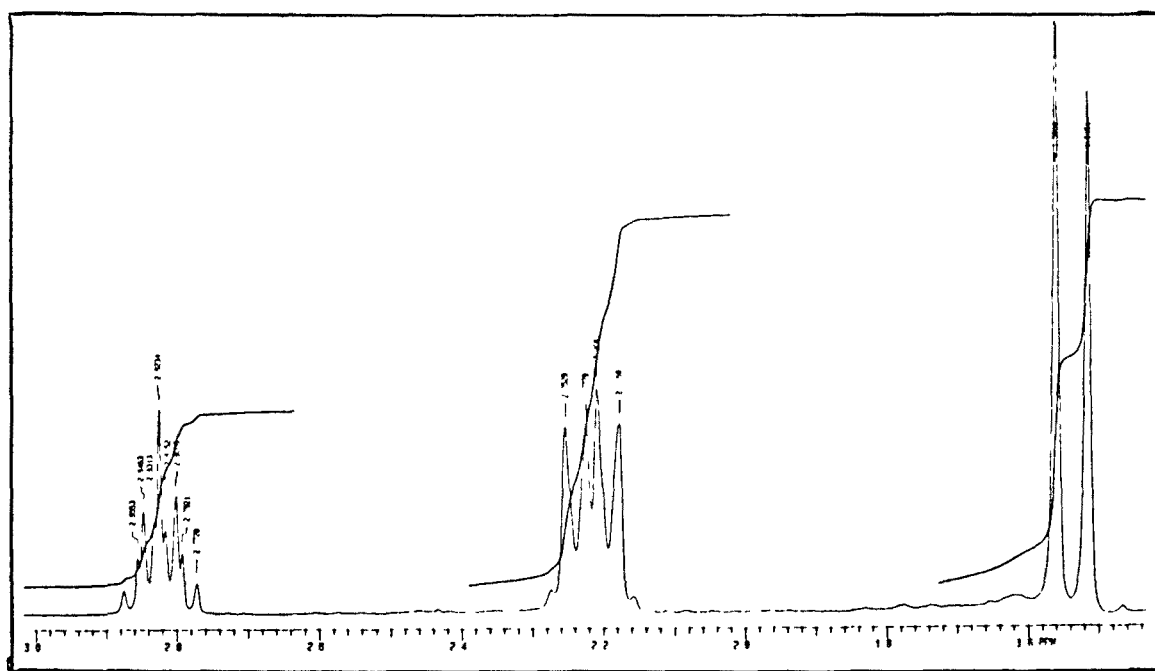




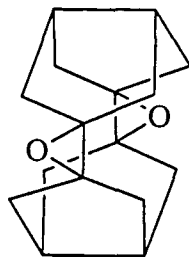
188



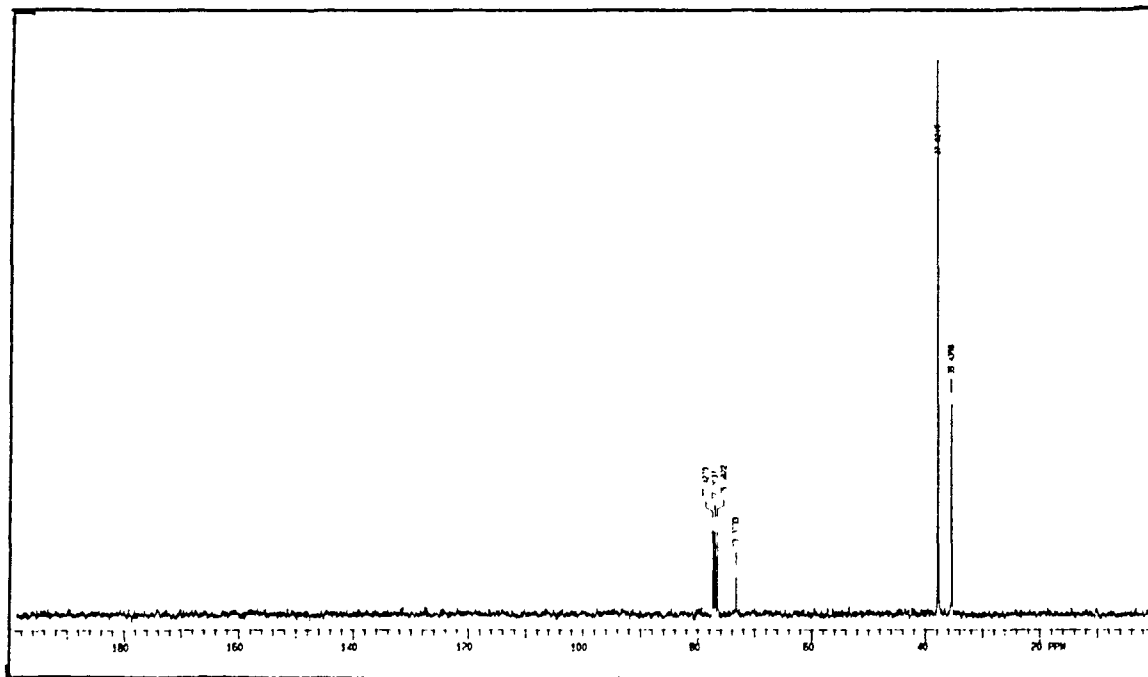
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



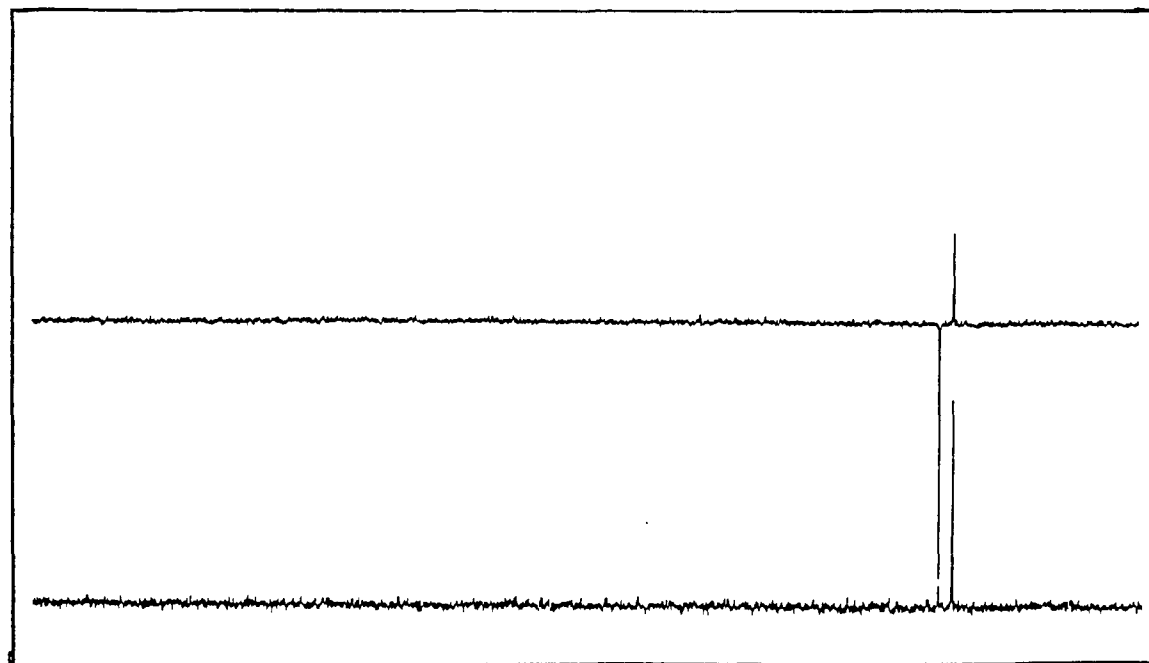
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



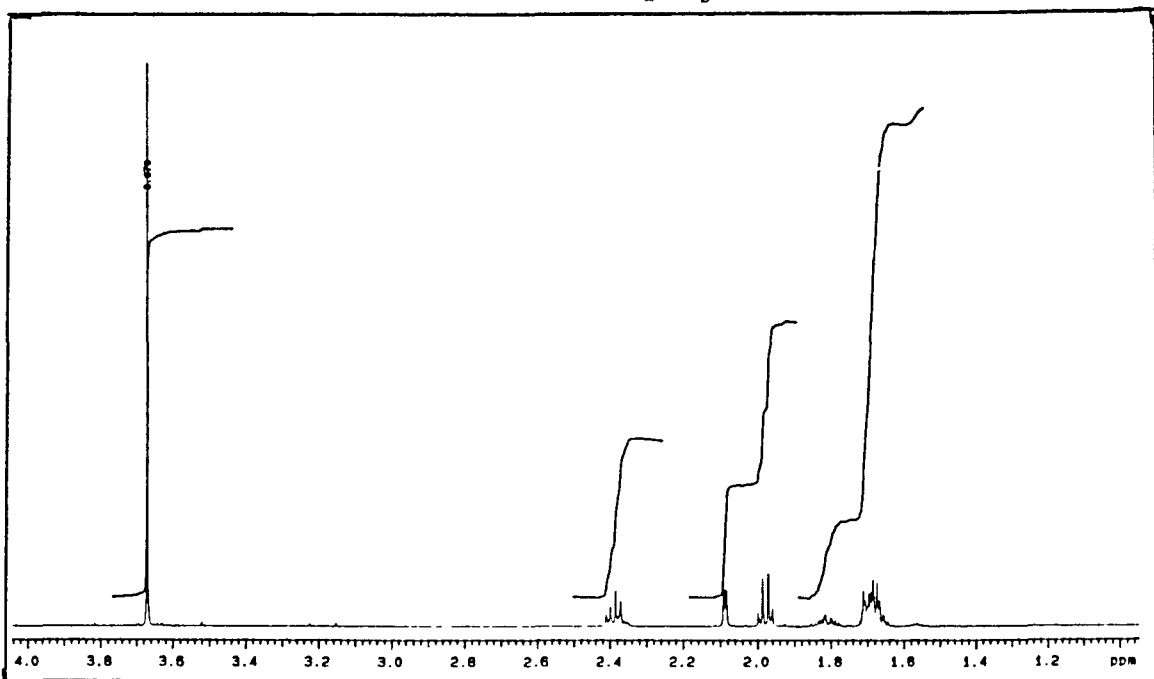
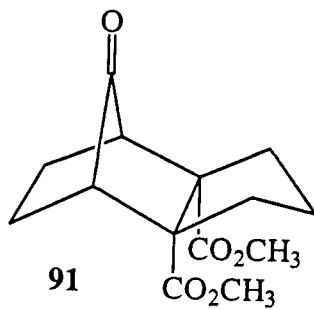
188



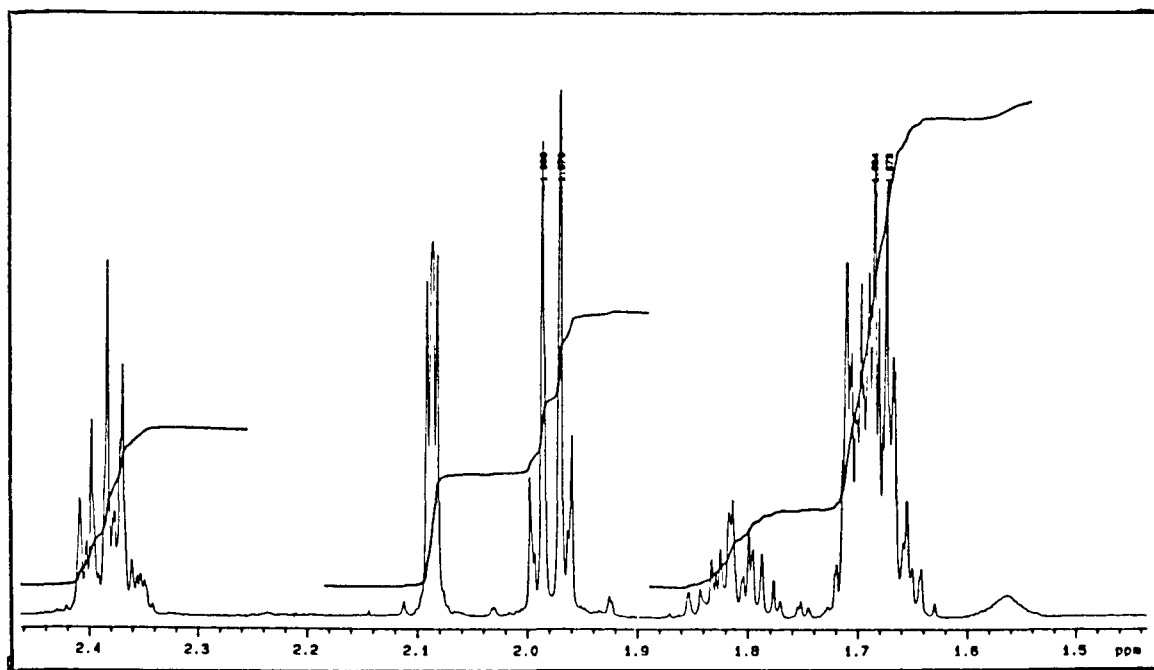
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



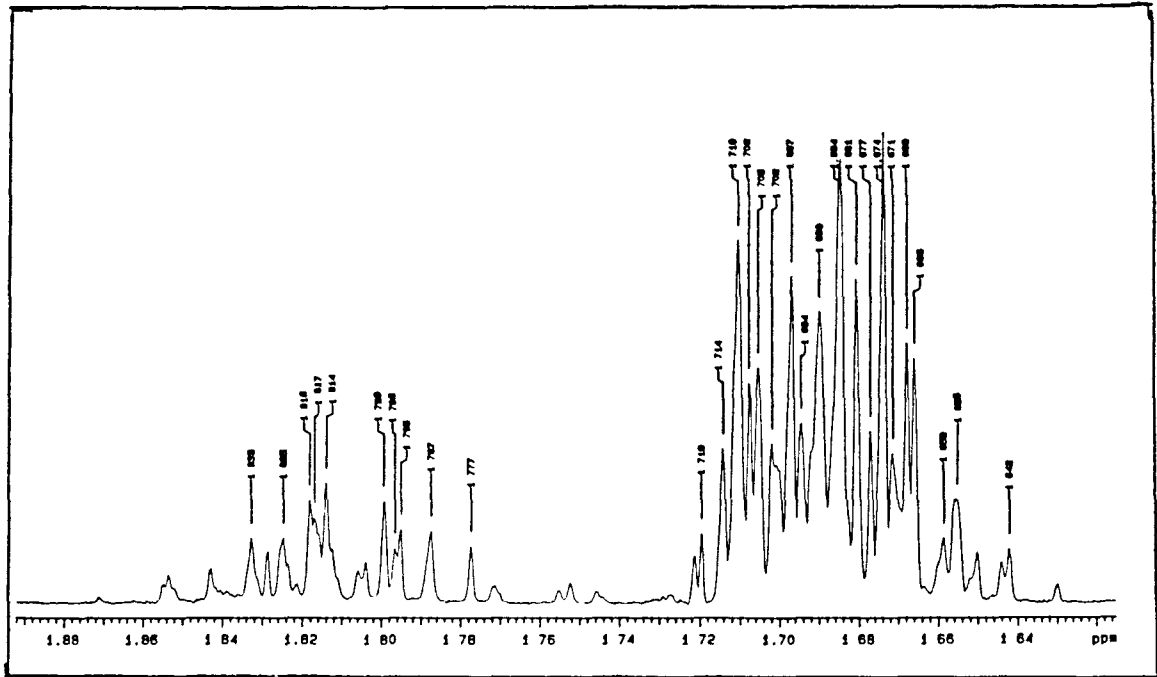
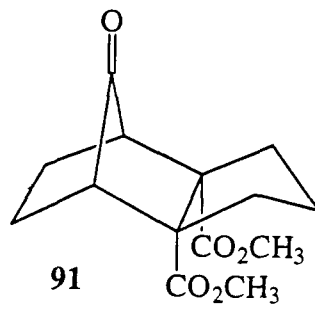
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



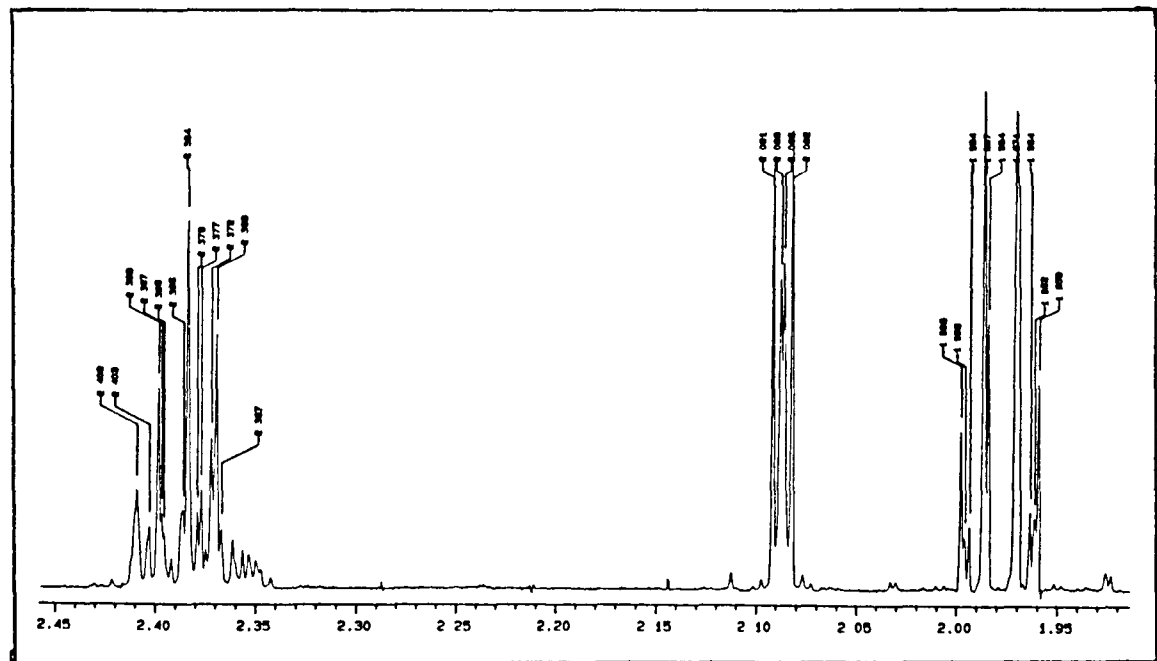
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



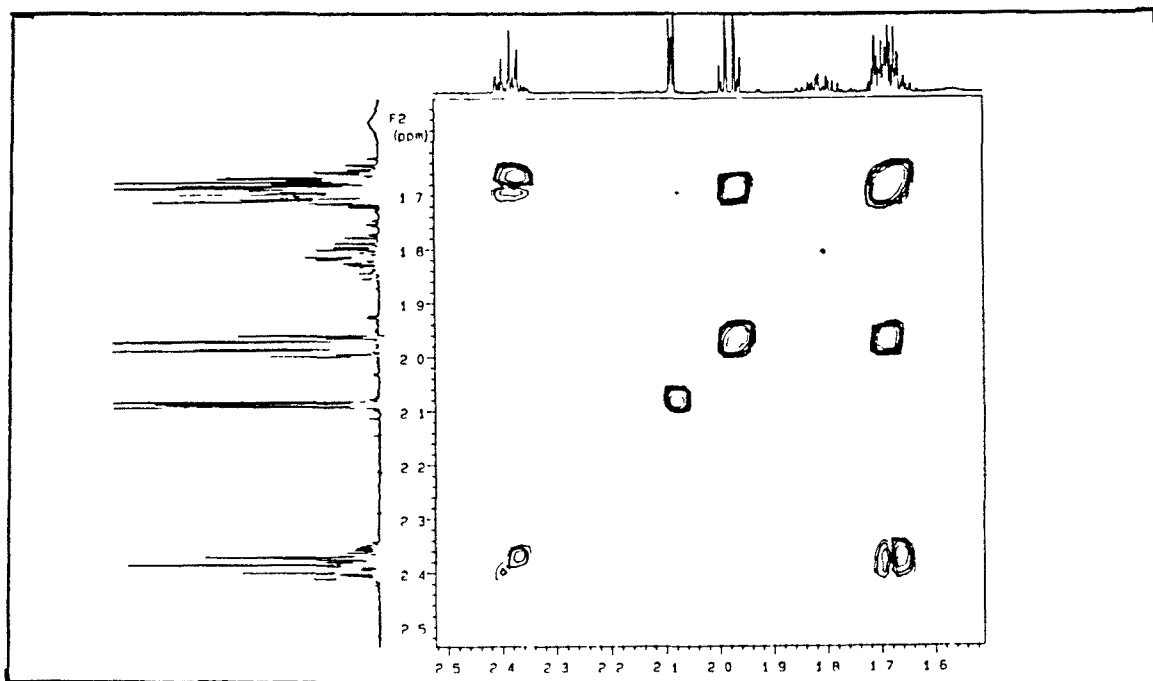
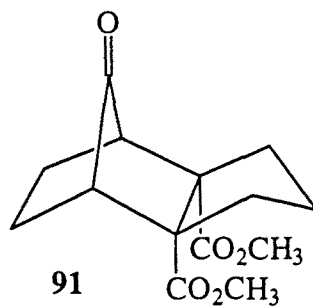
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



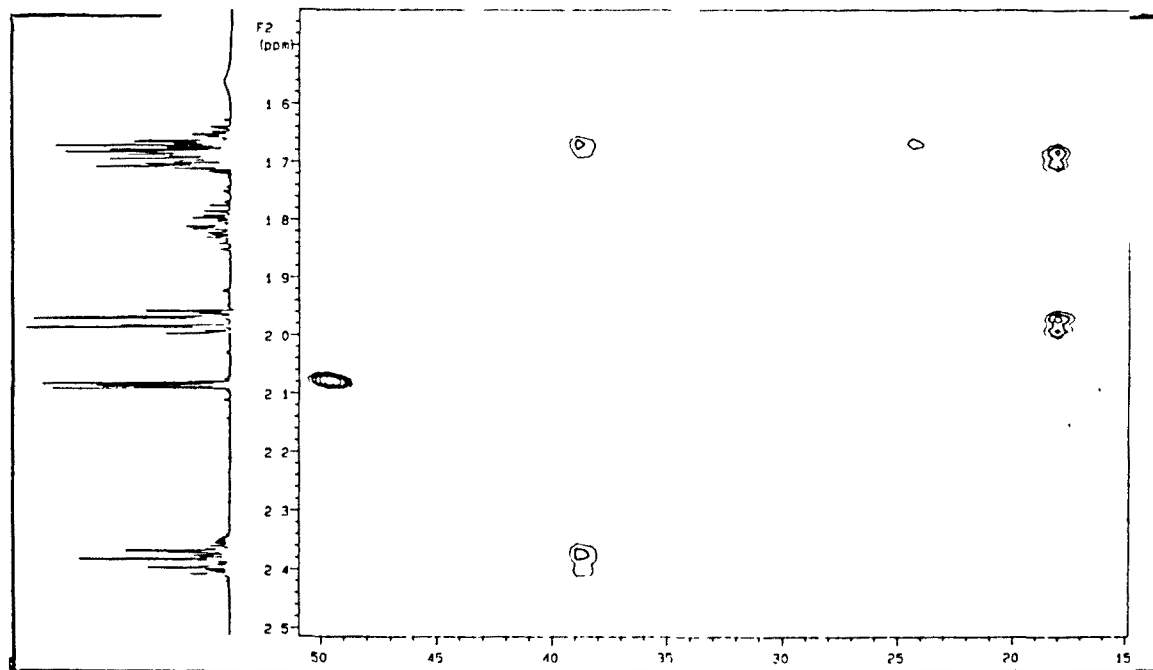
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



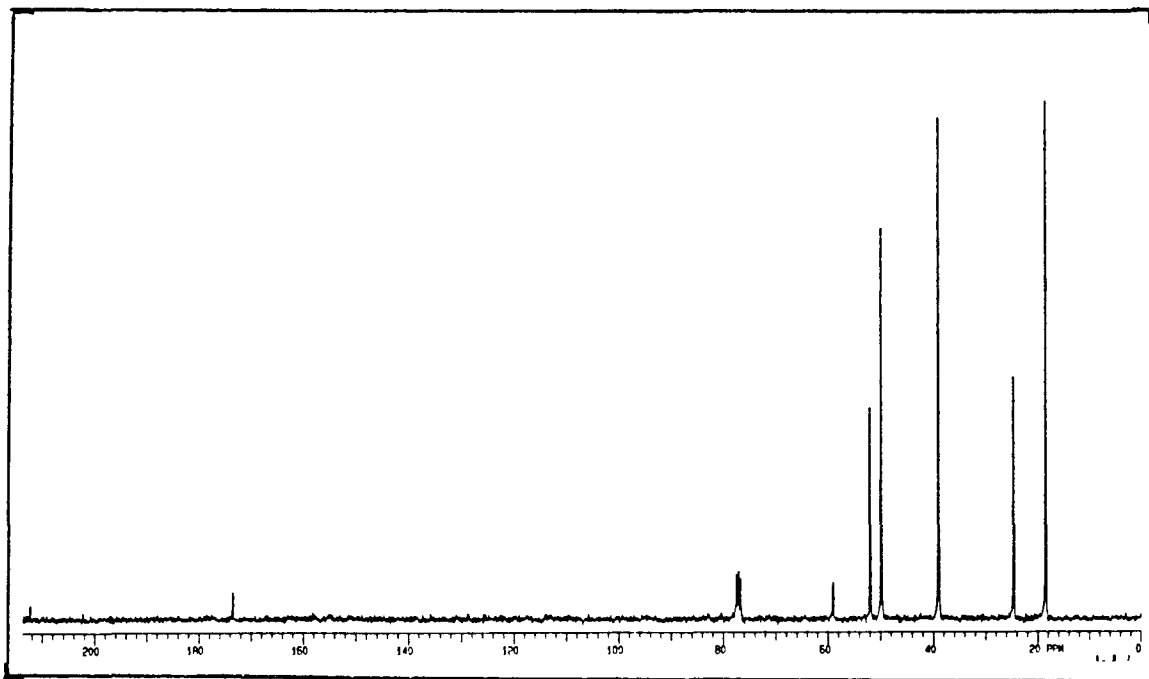
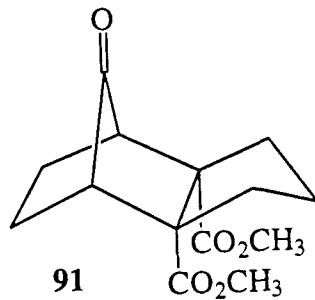
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



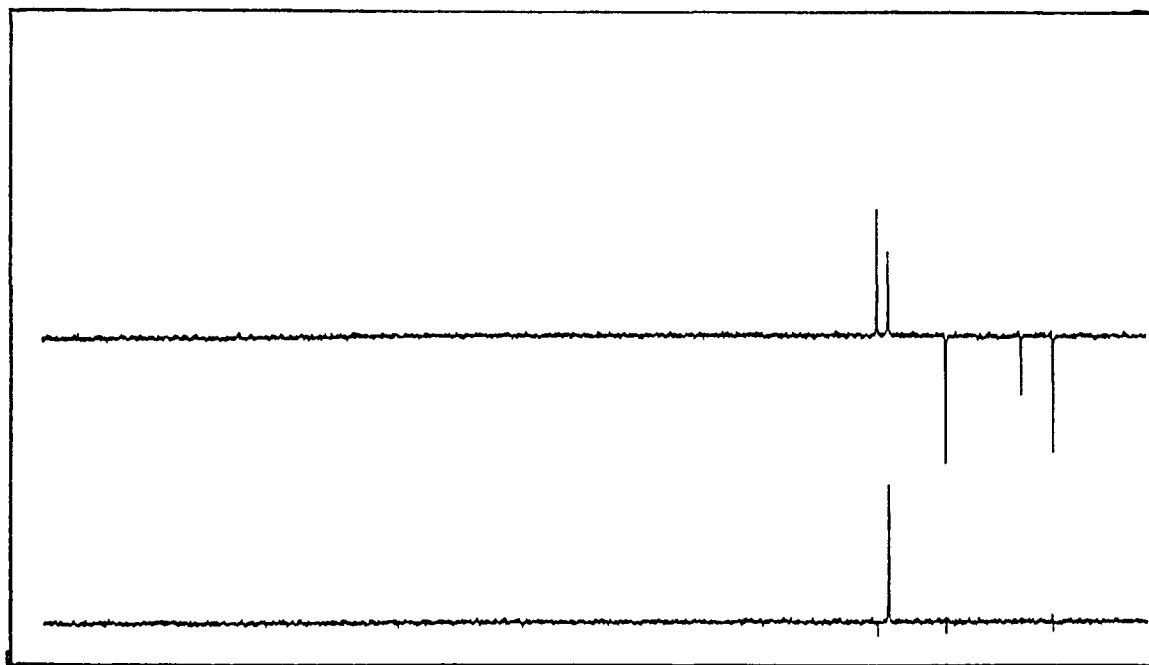
Espectro de homocorrelación H-H



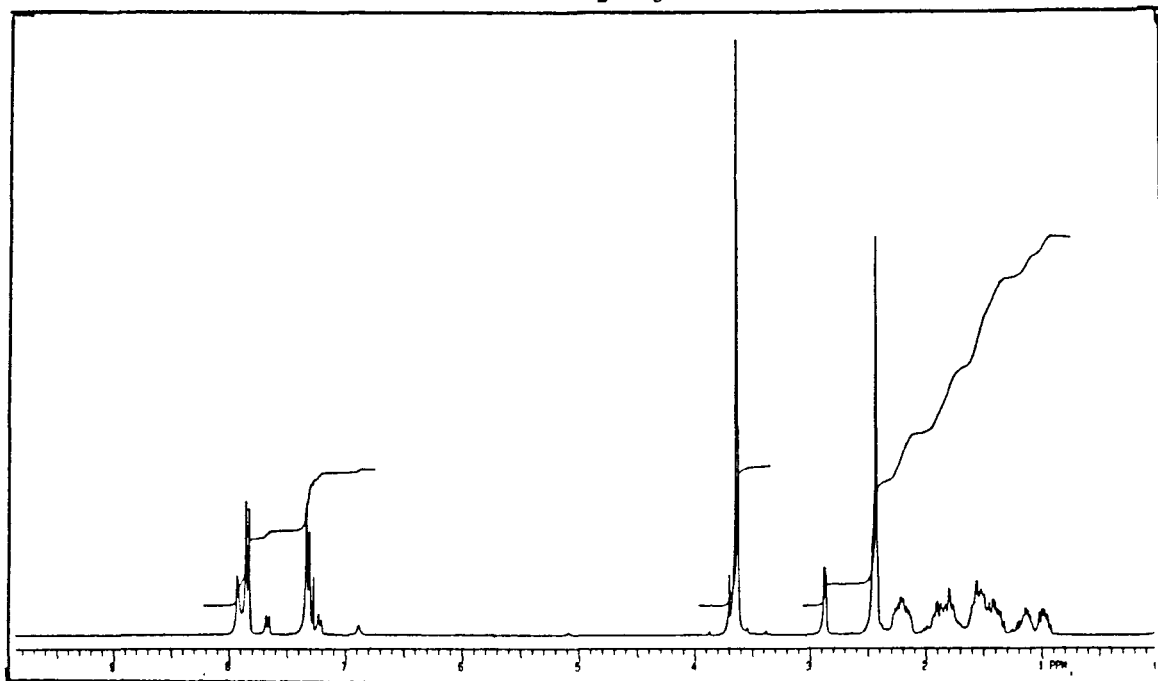
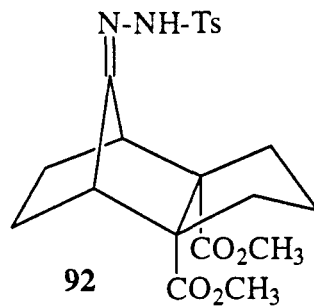
Espectro de heterocorrelación H-C



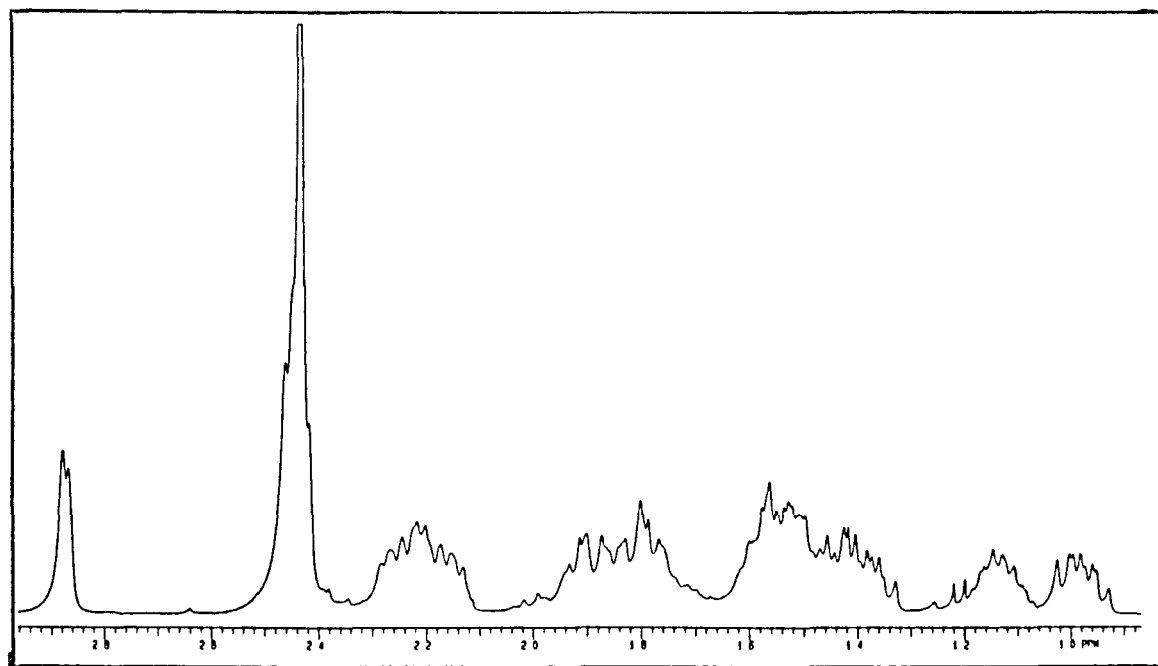
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



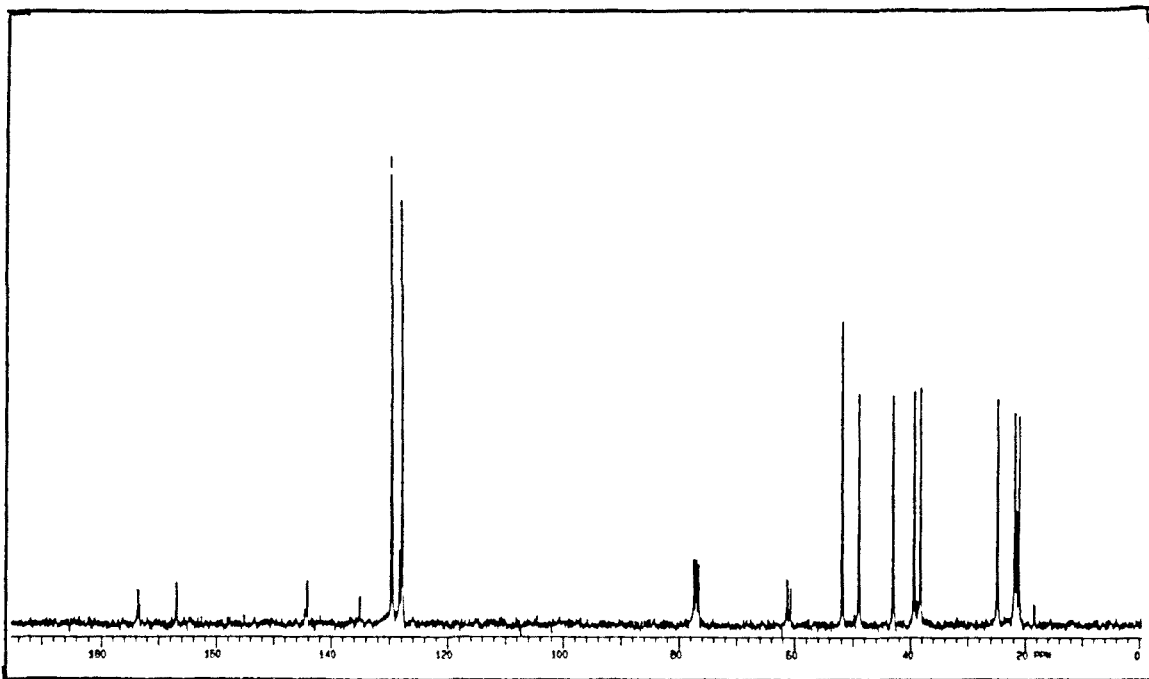
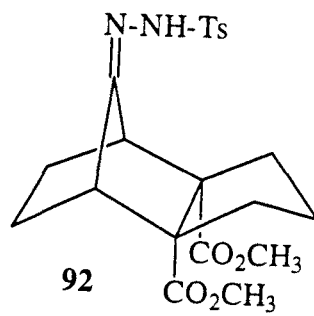
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación

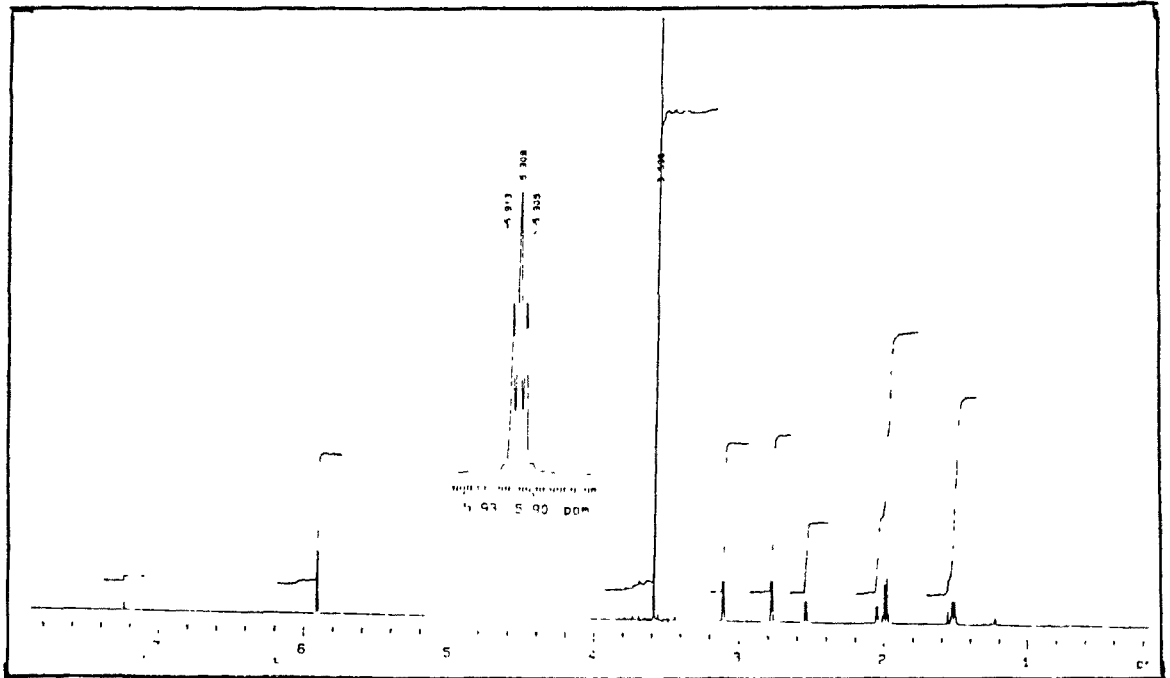
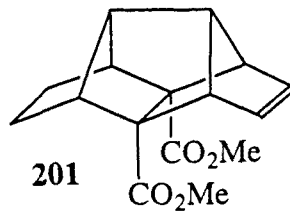


<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

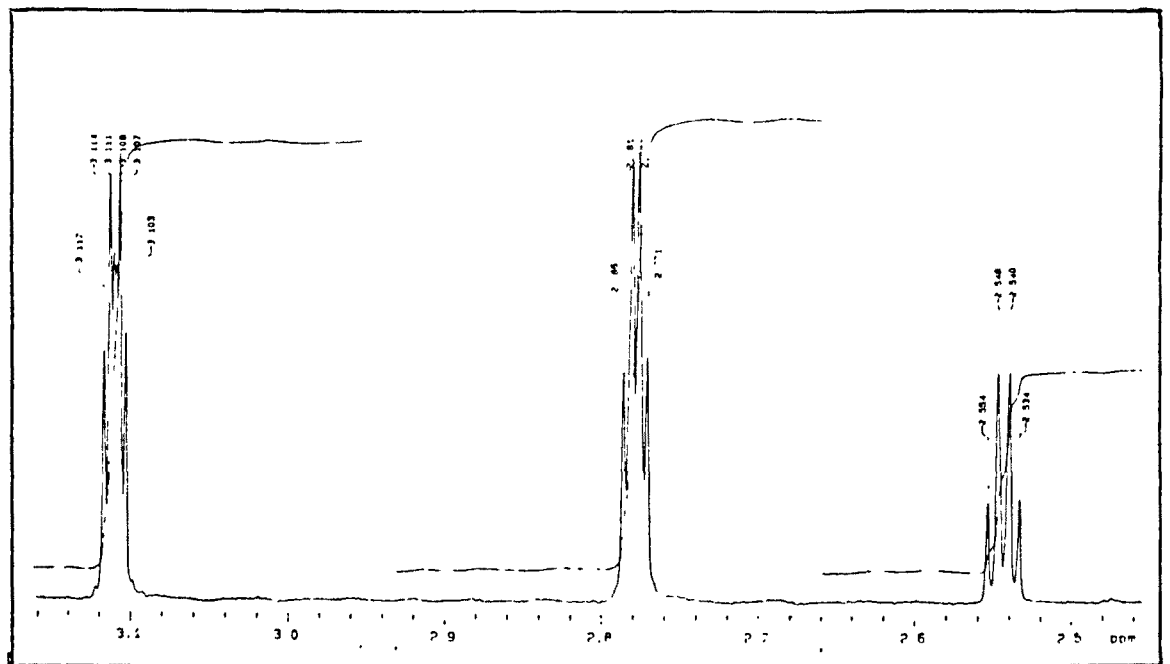


<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



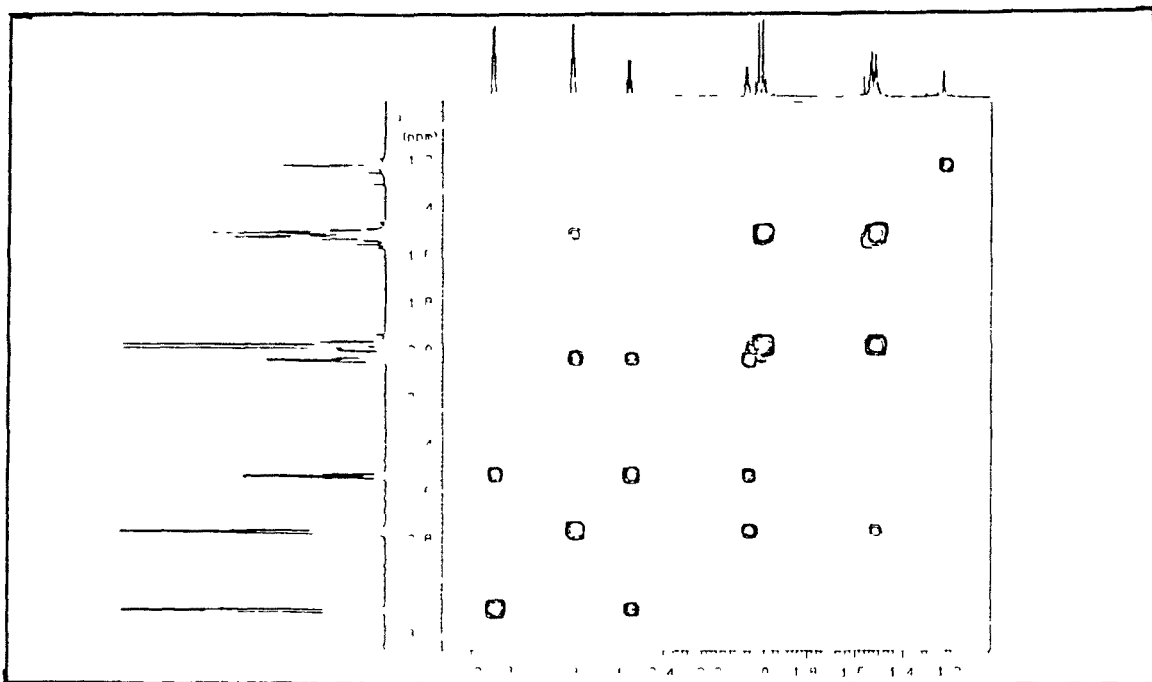
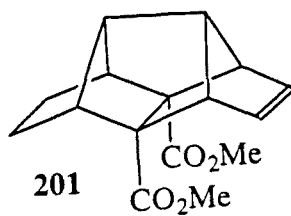


<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

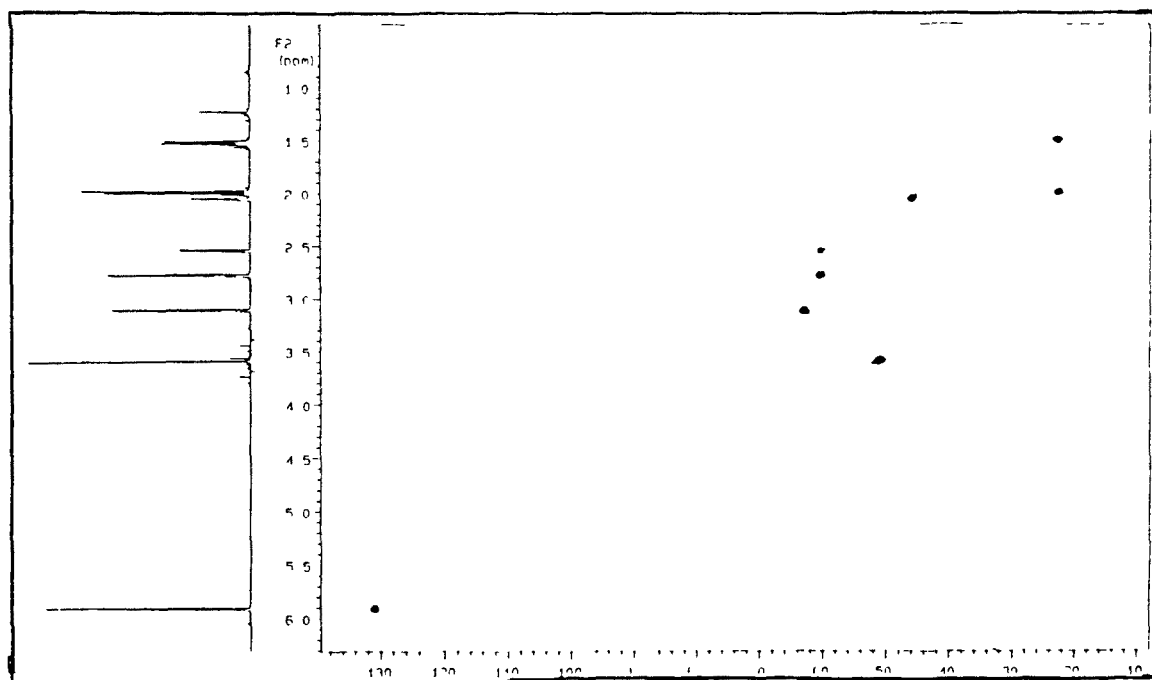


<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación

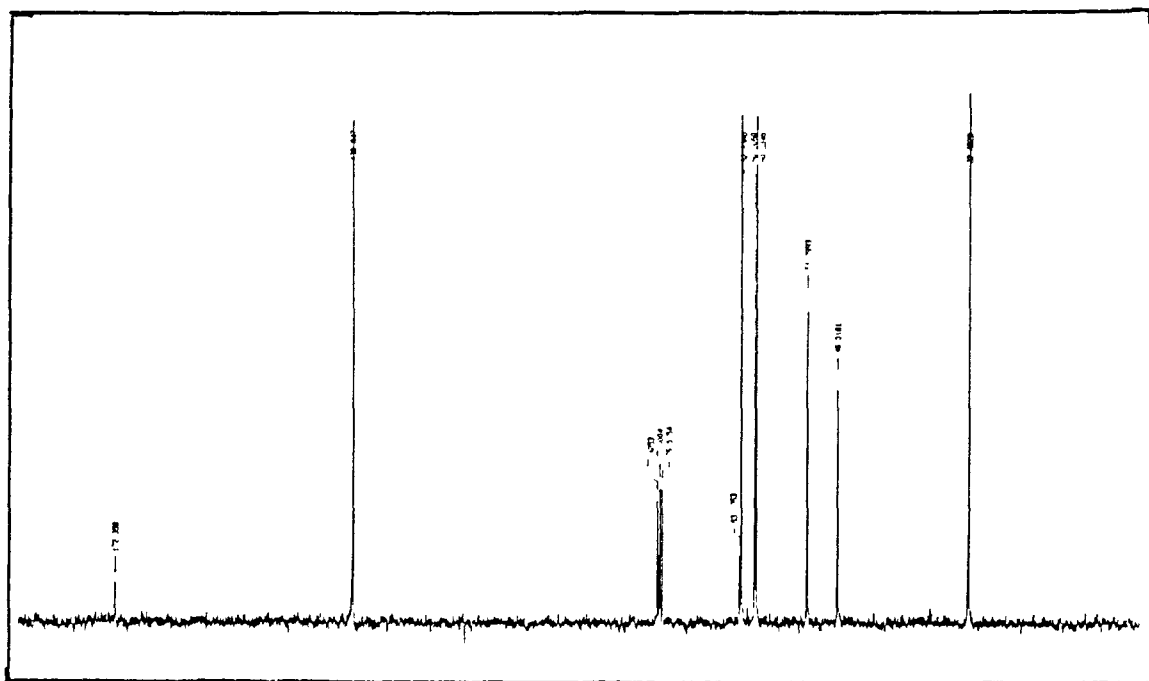
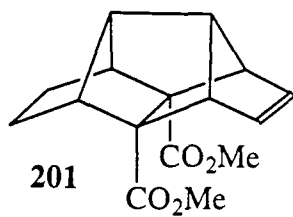




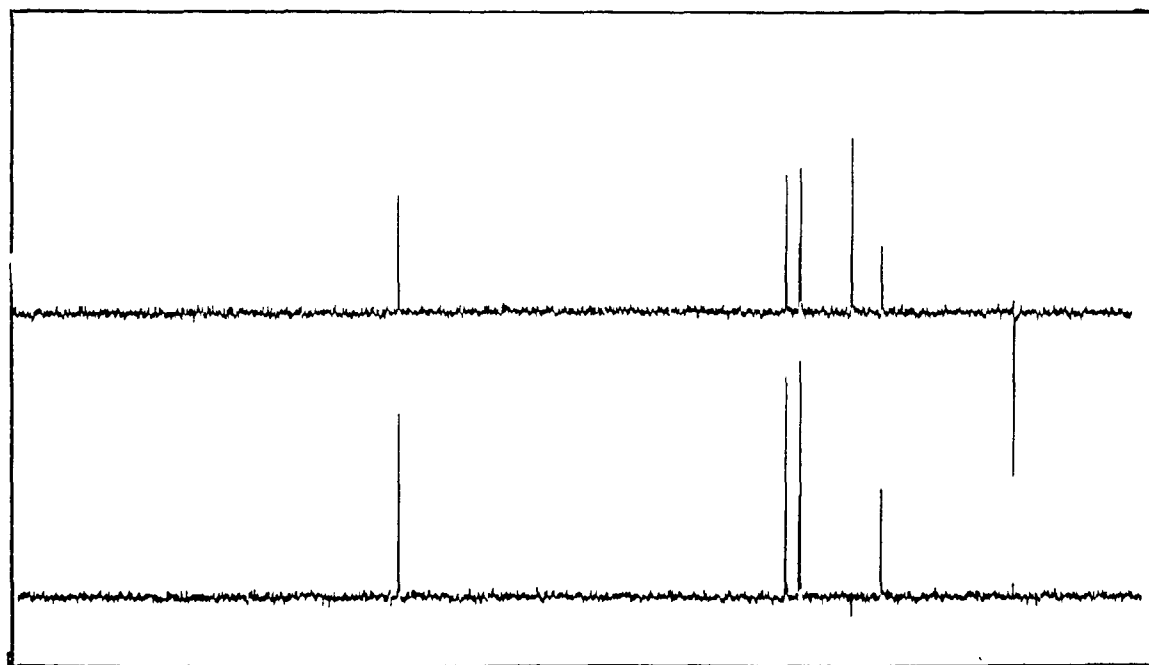
Espectro de homocorrelación H-H, ampliación



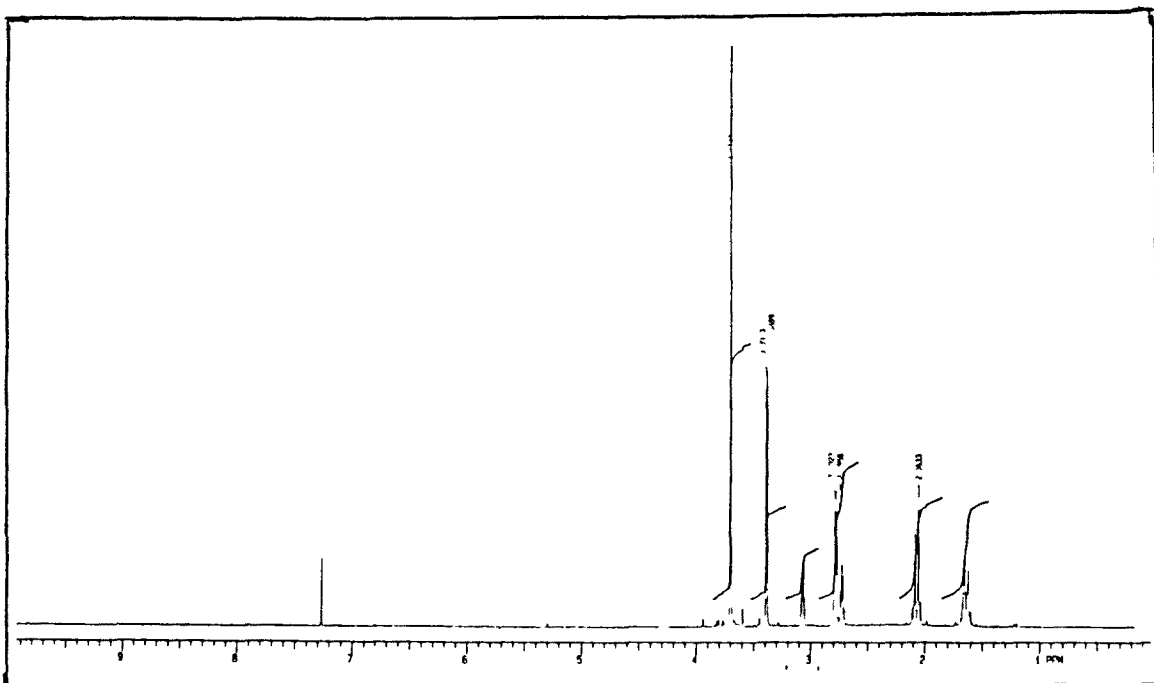
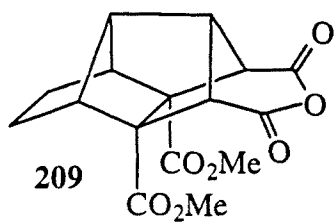
Espectro de heterocorrelación H-C



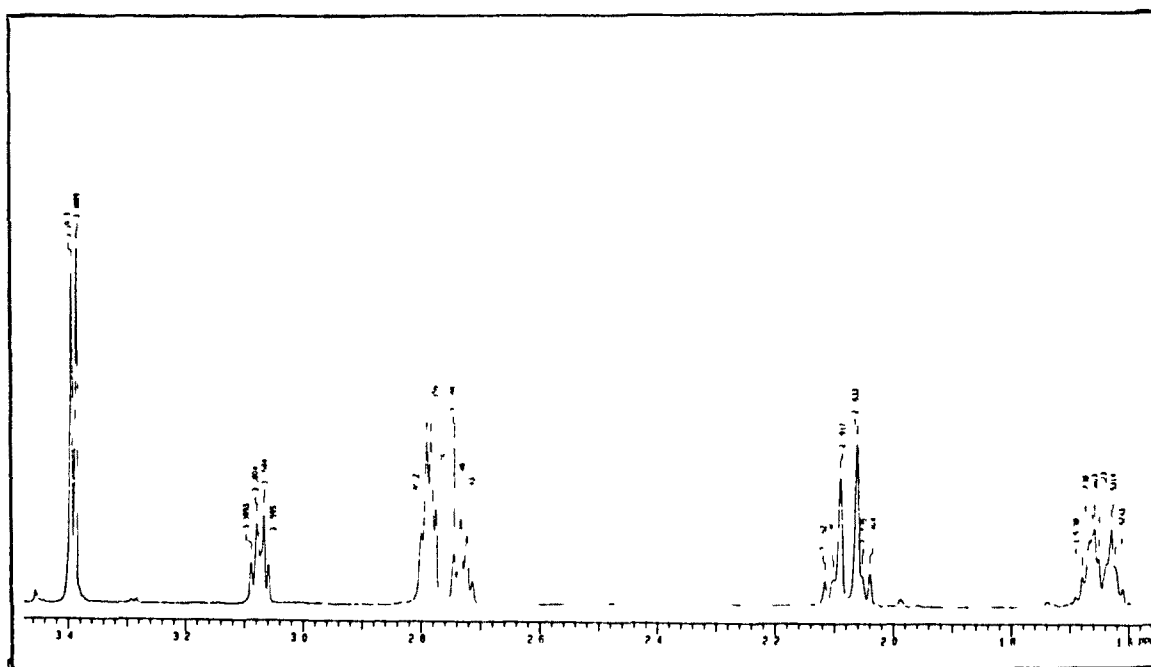
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



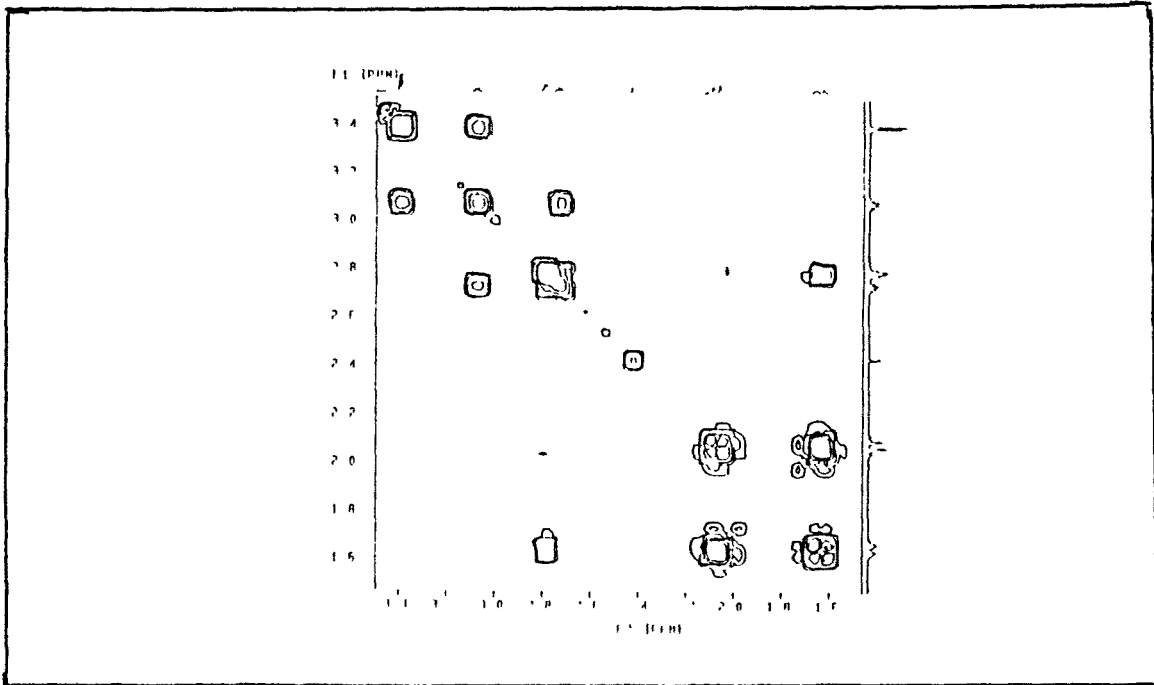
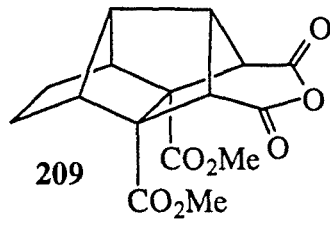
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



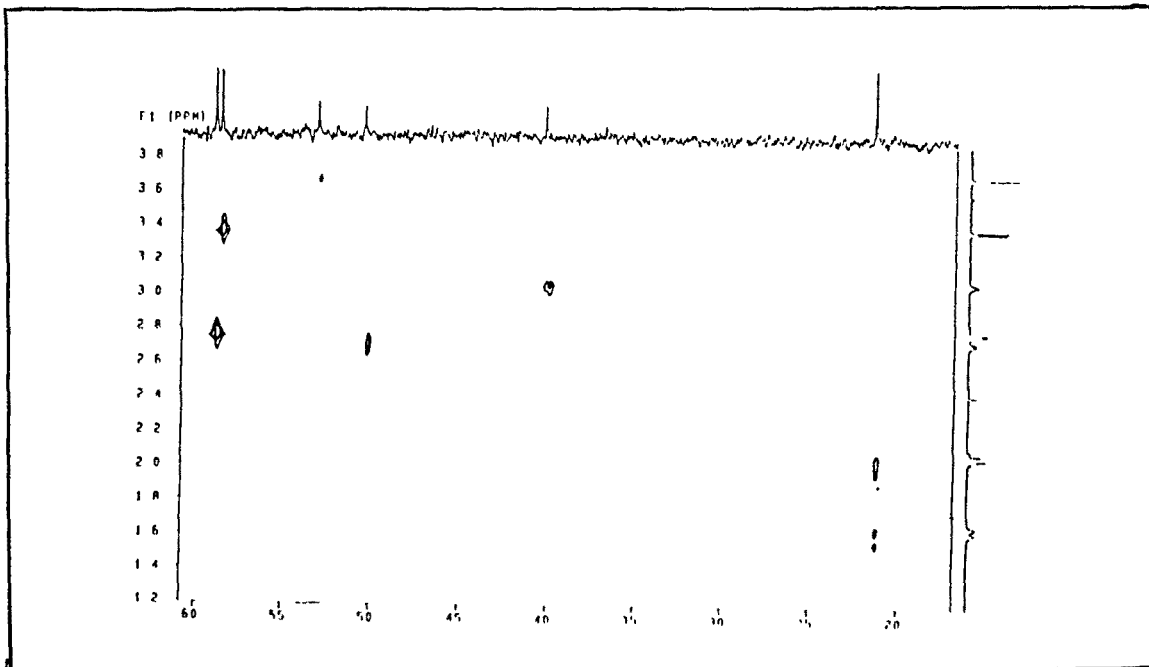
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación



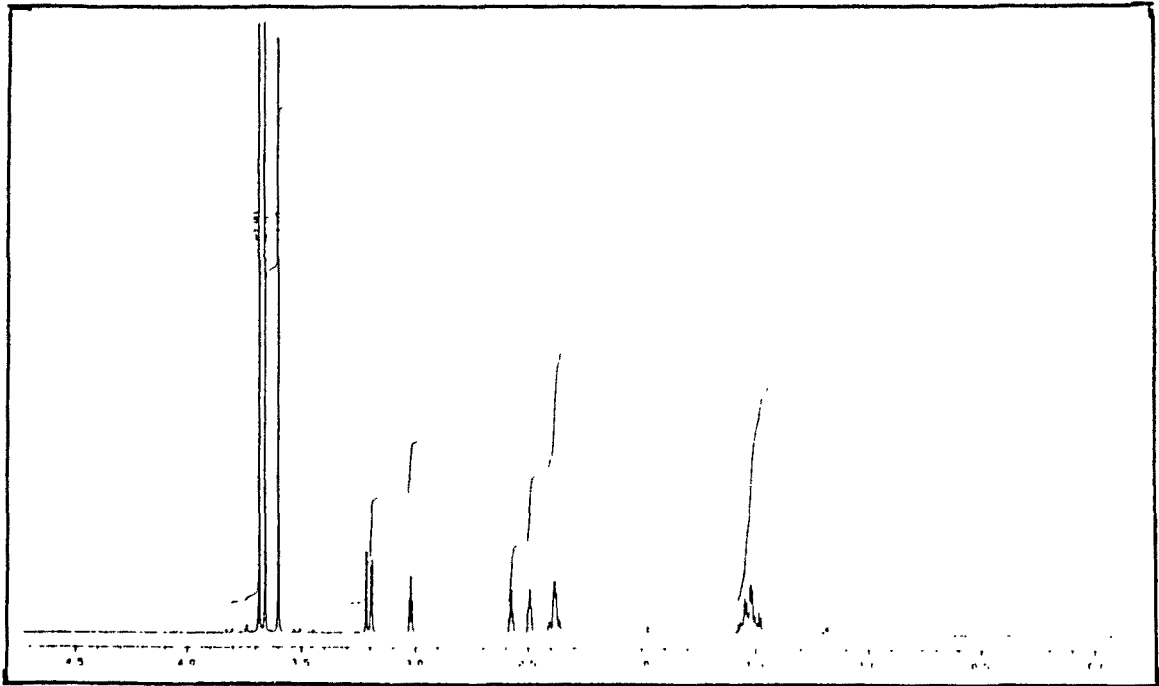
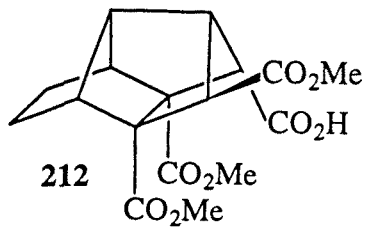
Espectro de homocorrelación H-H



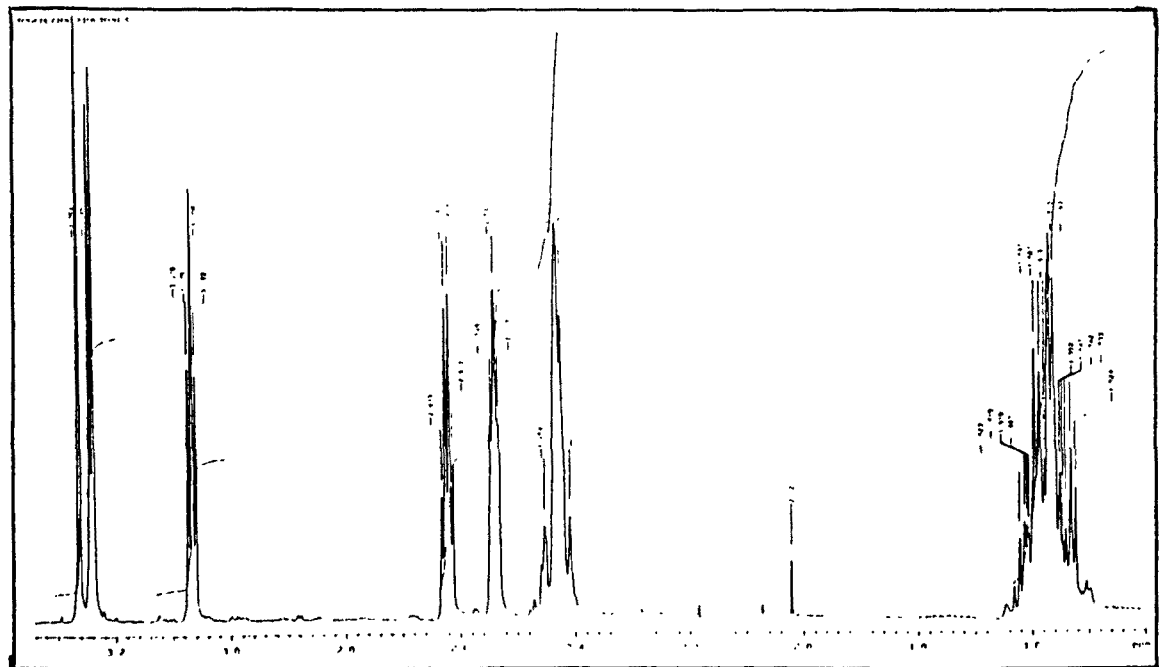
Espectro de heterocorrelación H-C

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
 FARMACIA



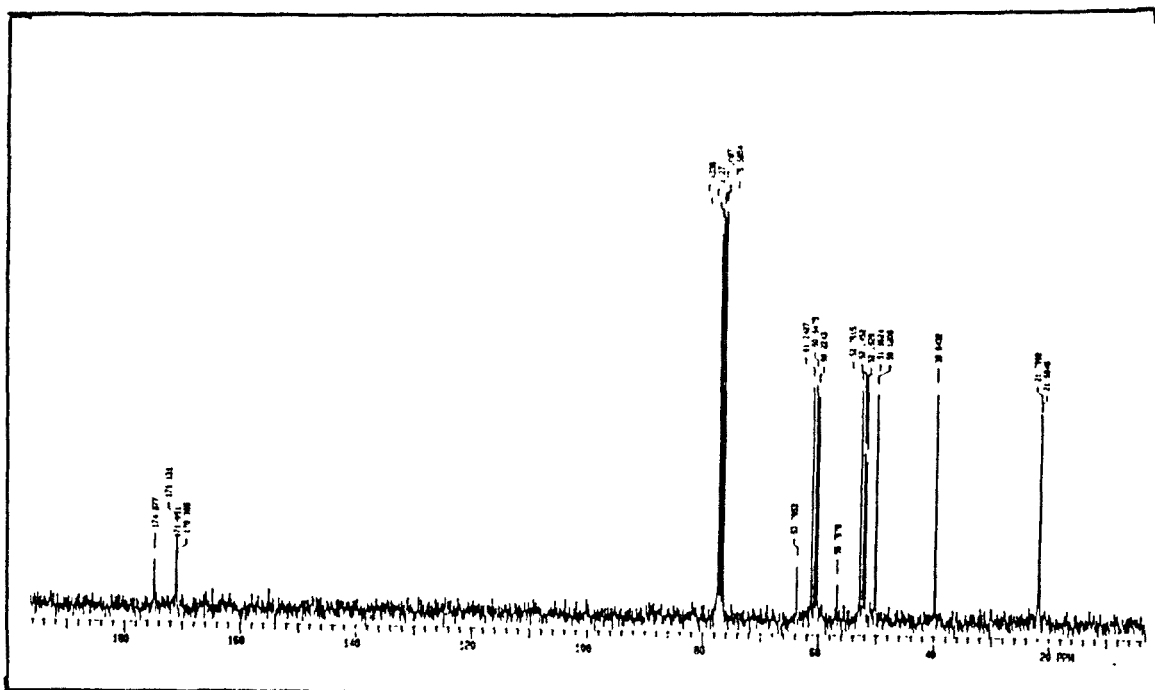
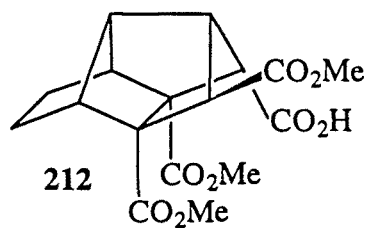


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

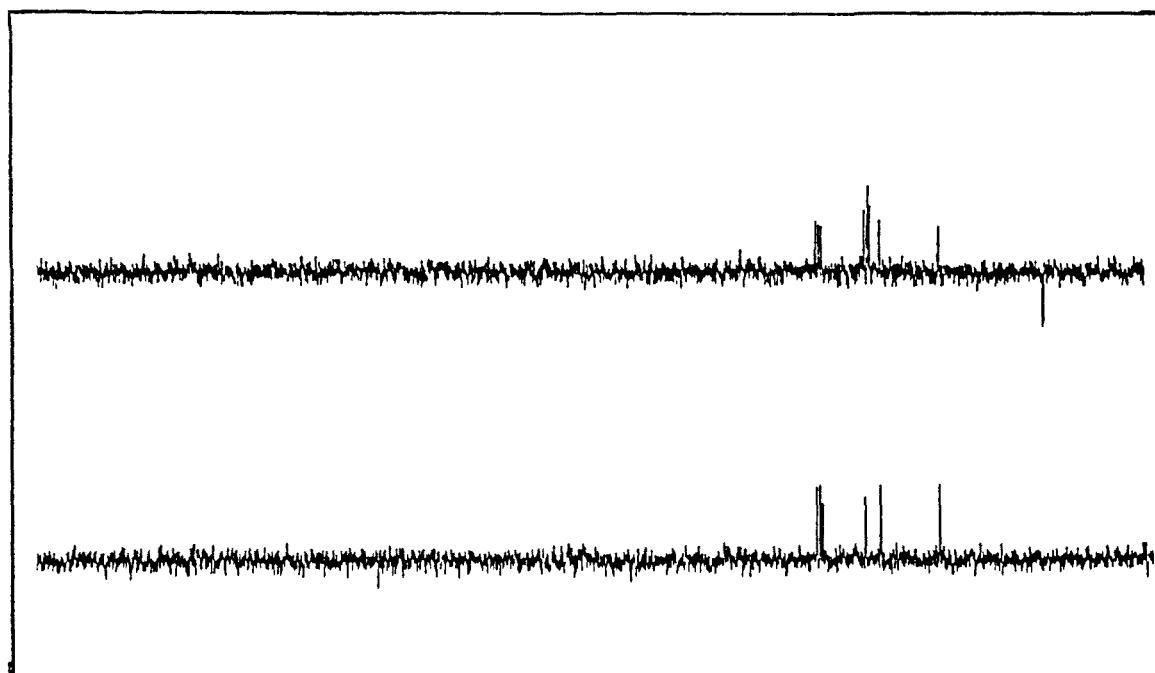


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación

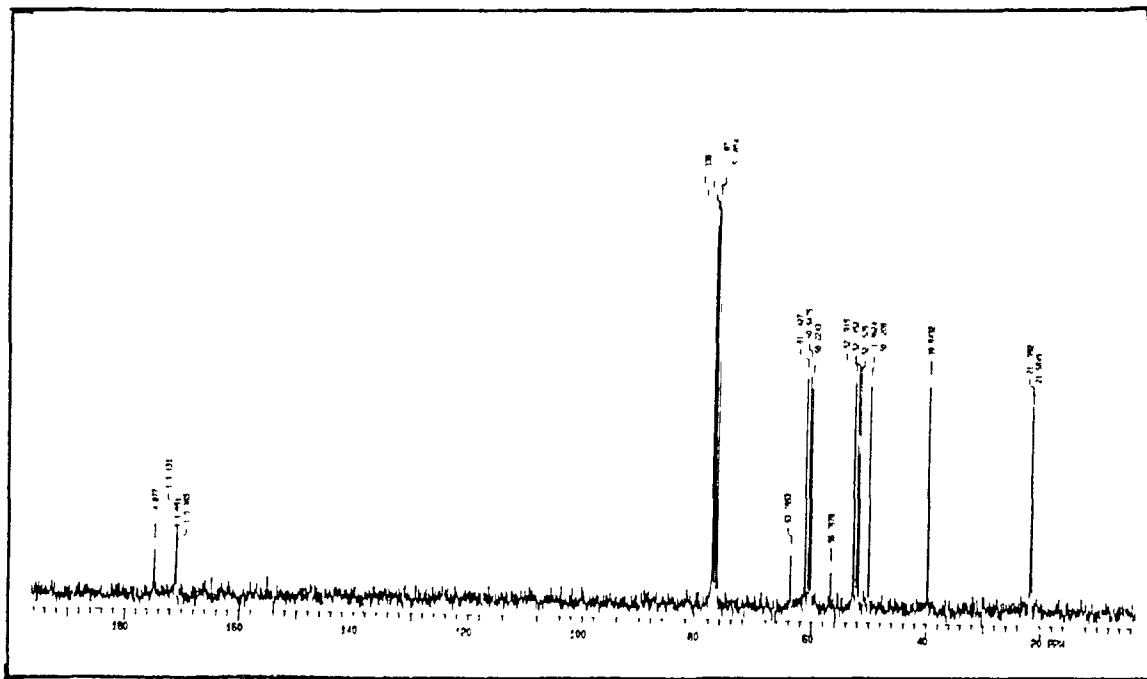
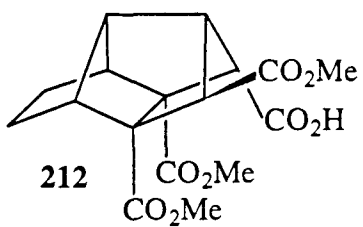




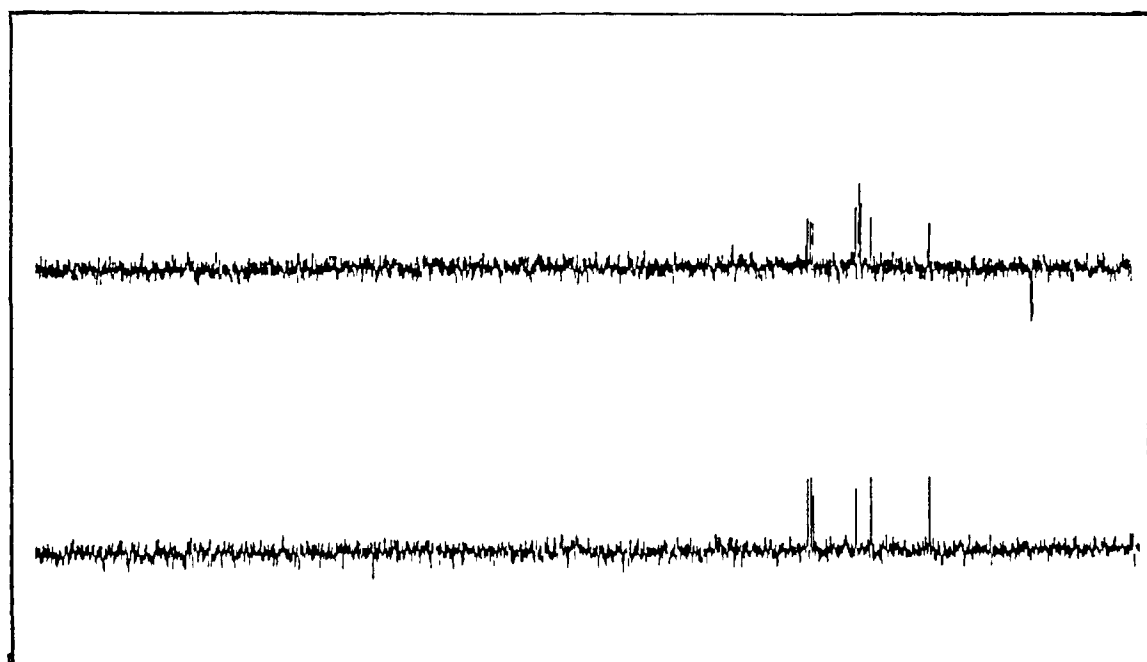
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



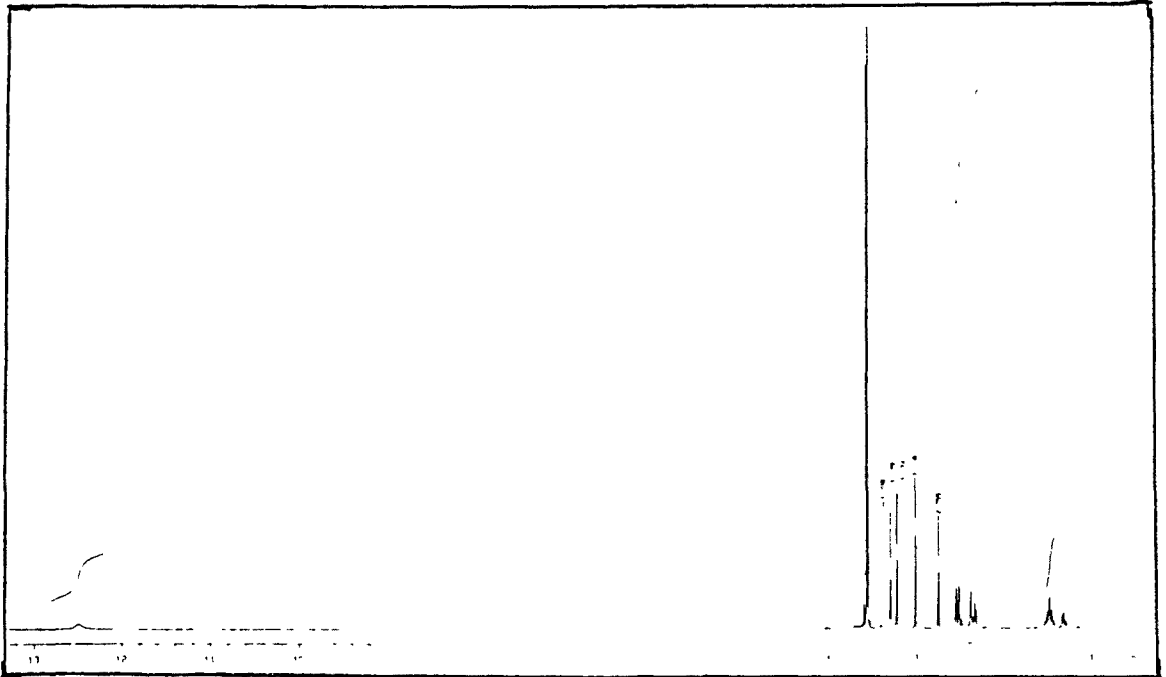
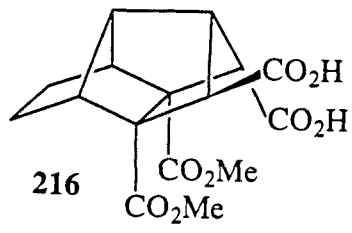
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



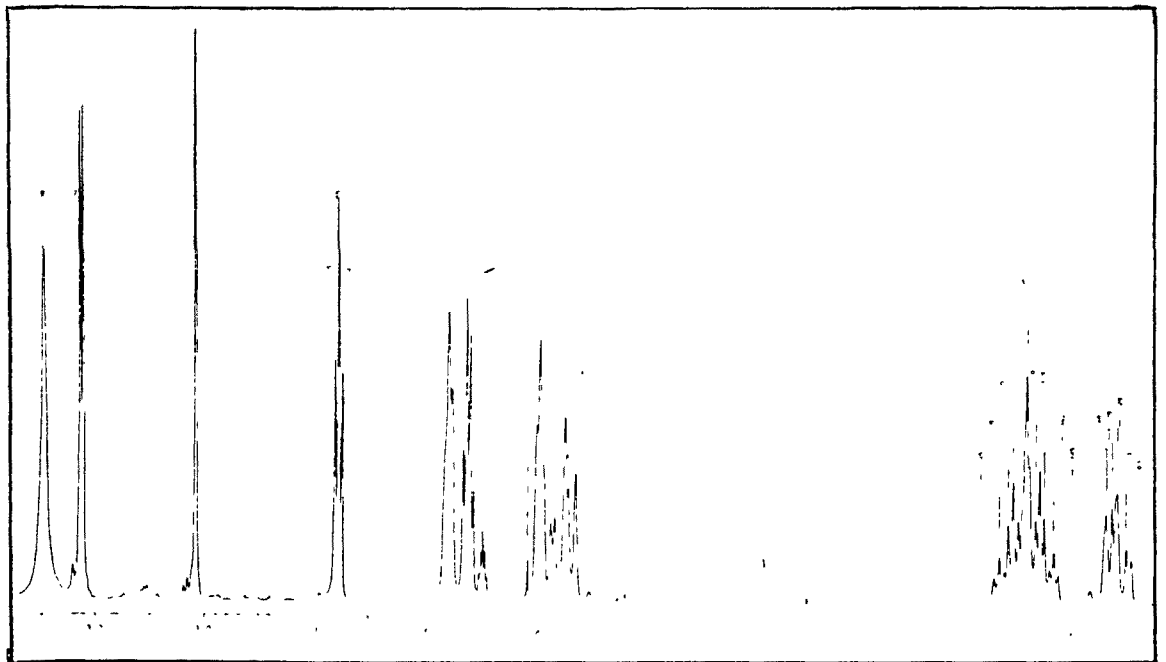
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



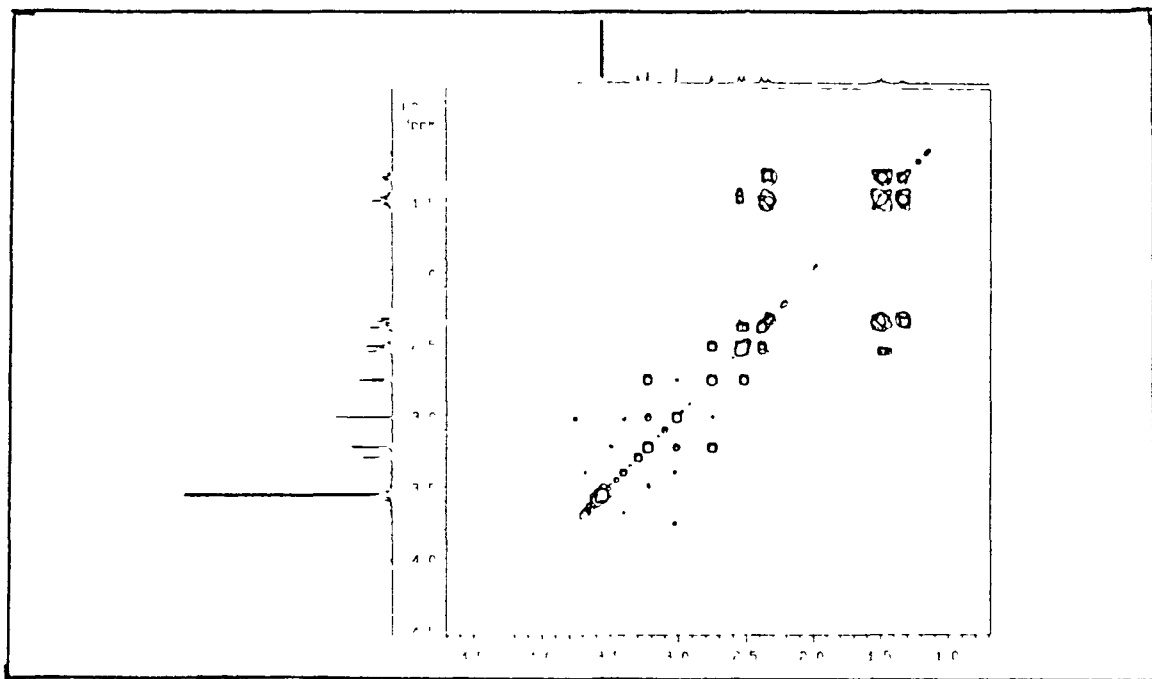
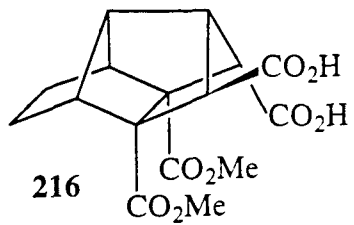
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



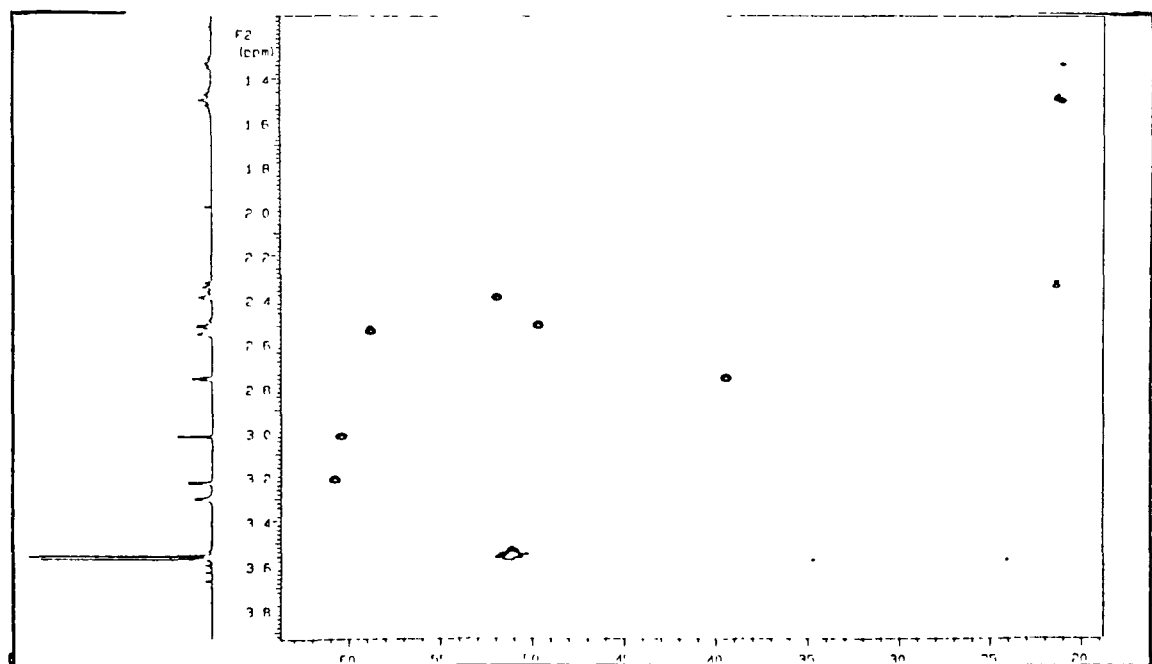
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)



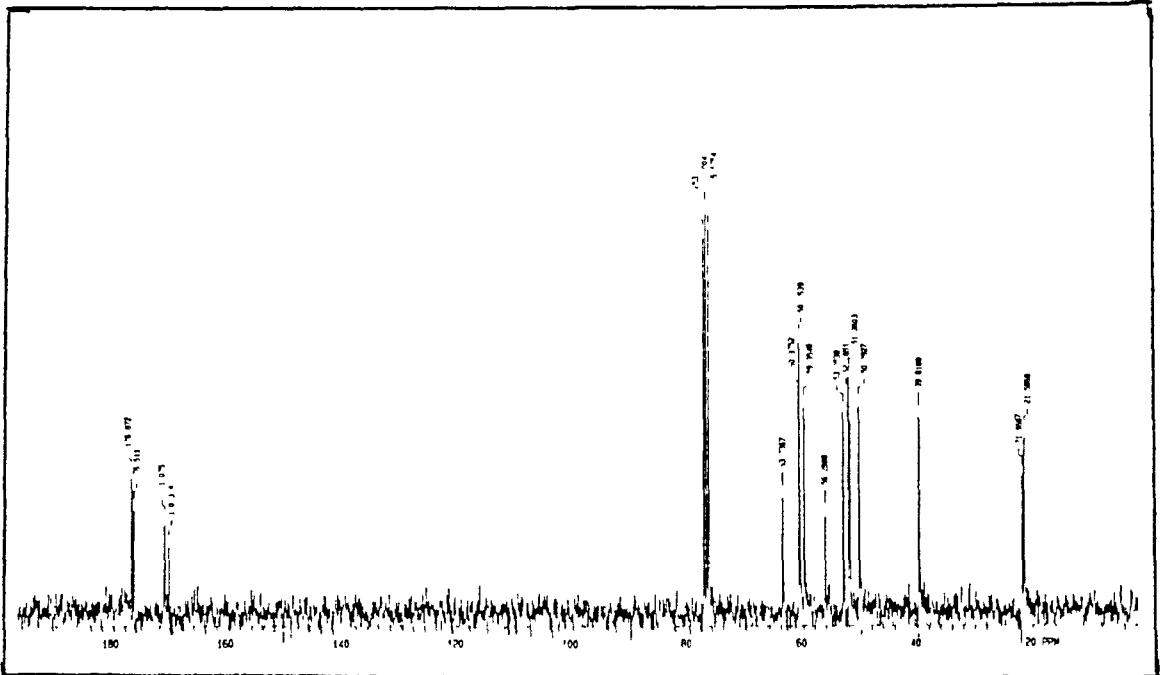
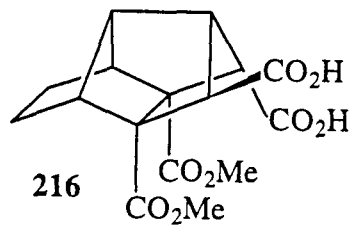
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), ampliación



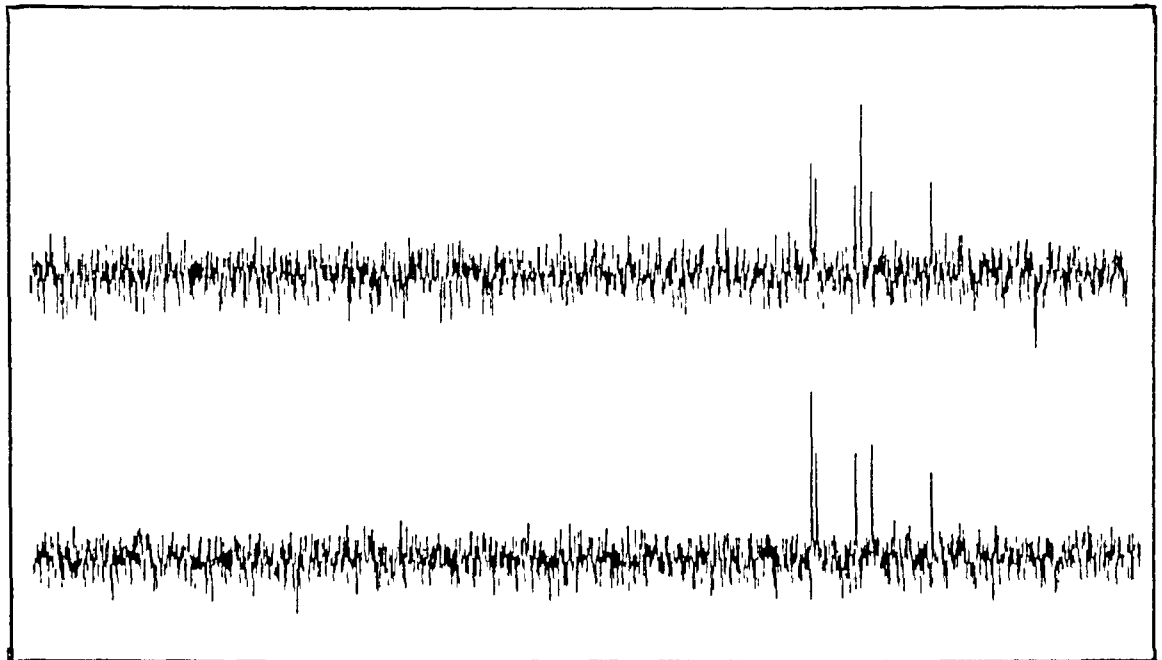
Espectro de homocorrelación H-H



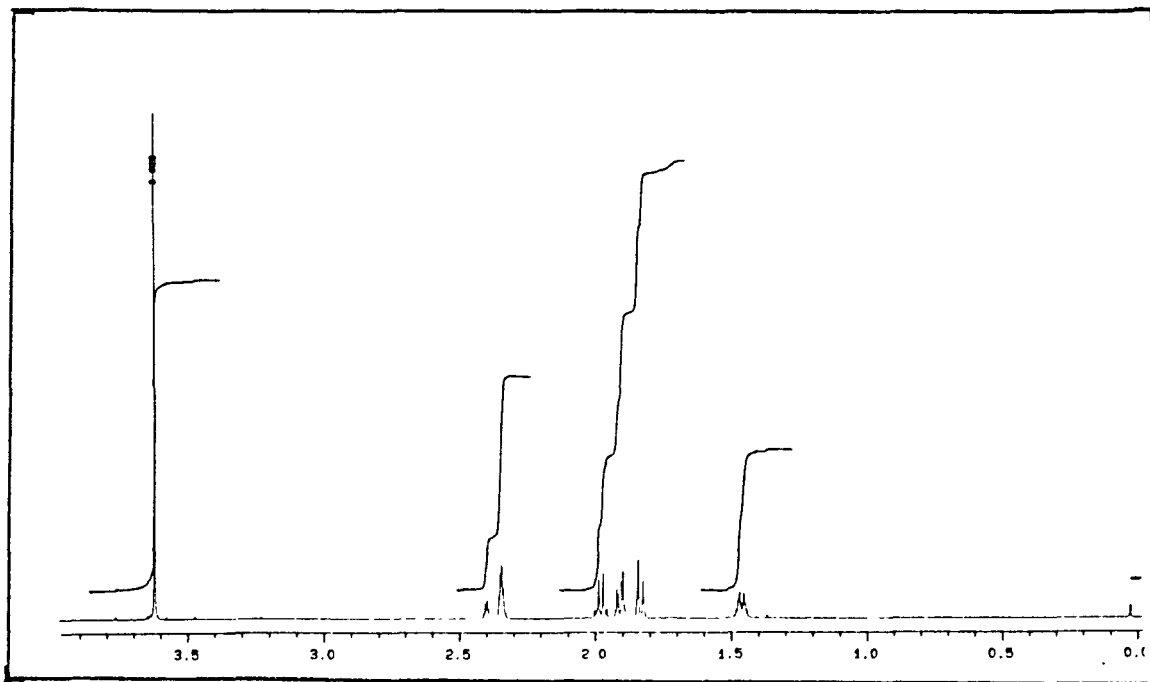
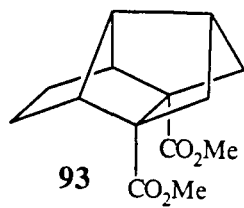
Espectro de heterocorrelación H-C



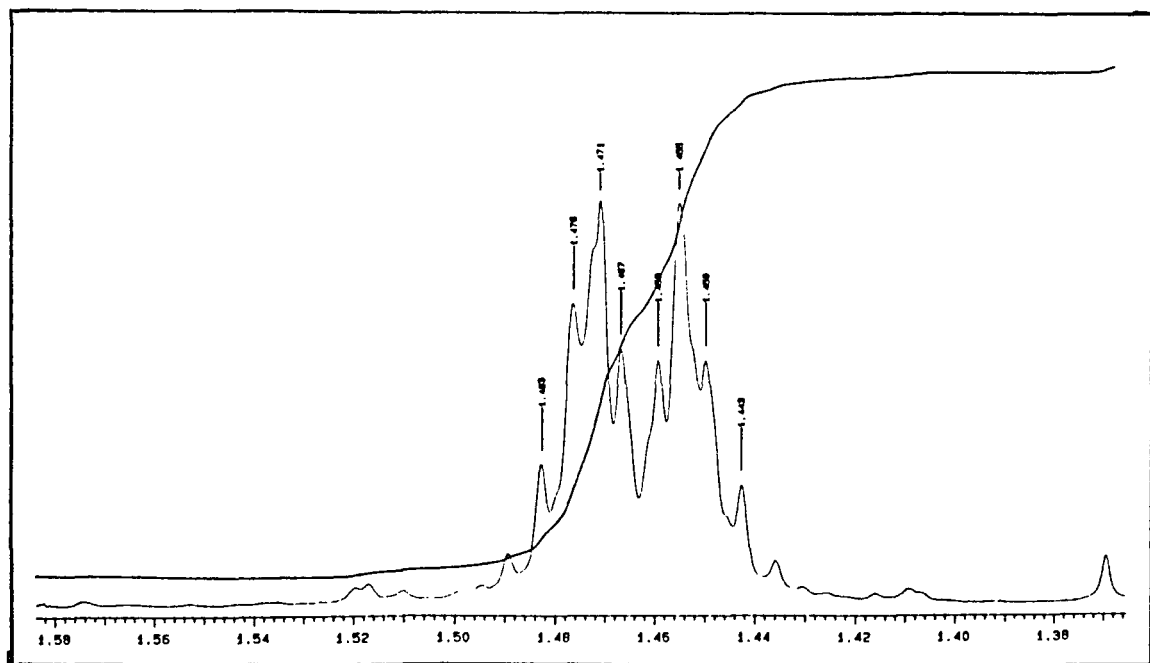
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



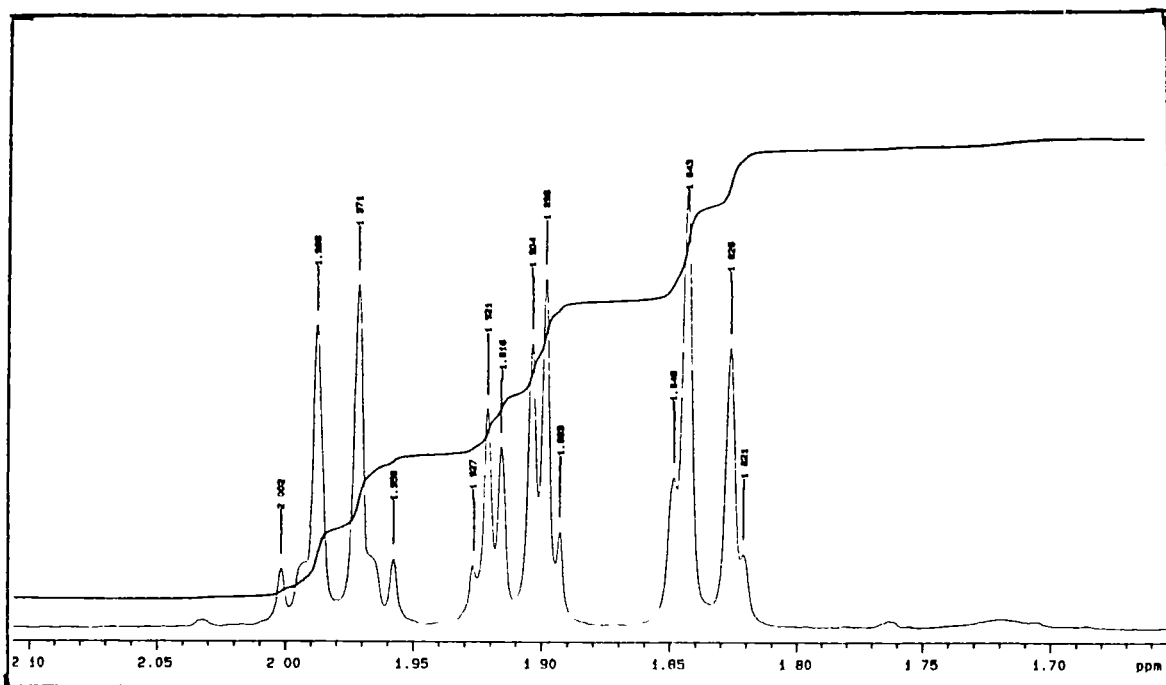
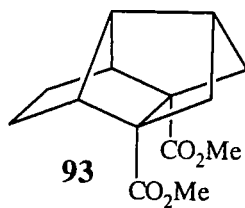
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



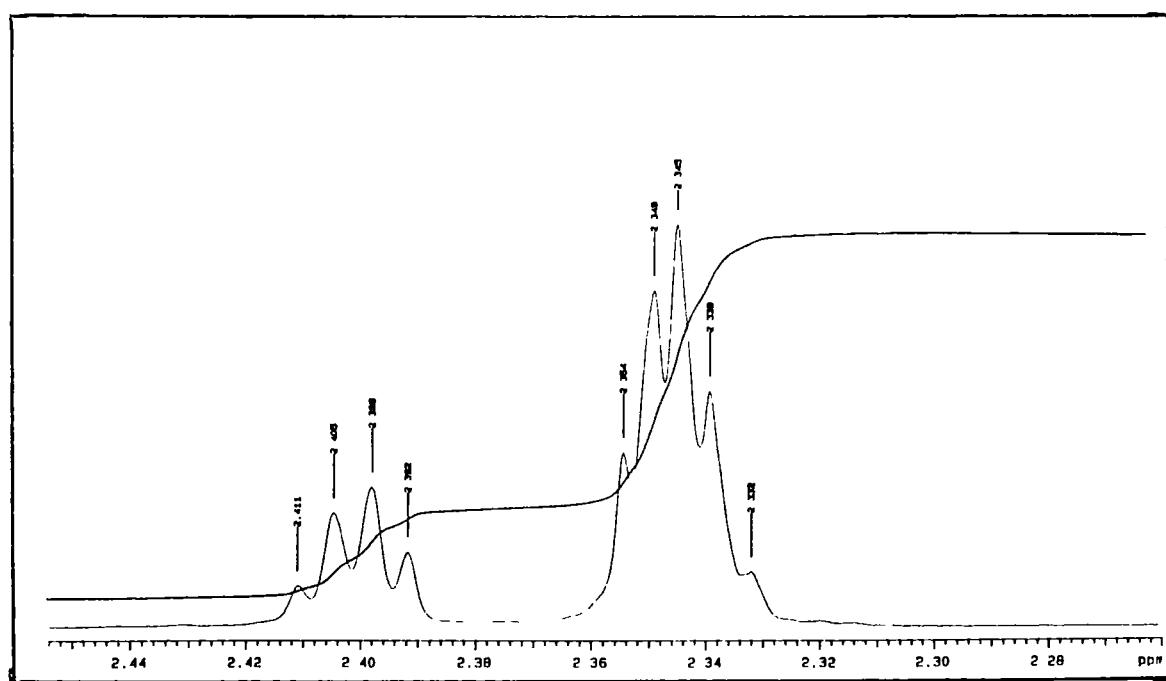
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



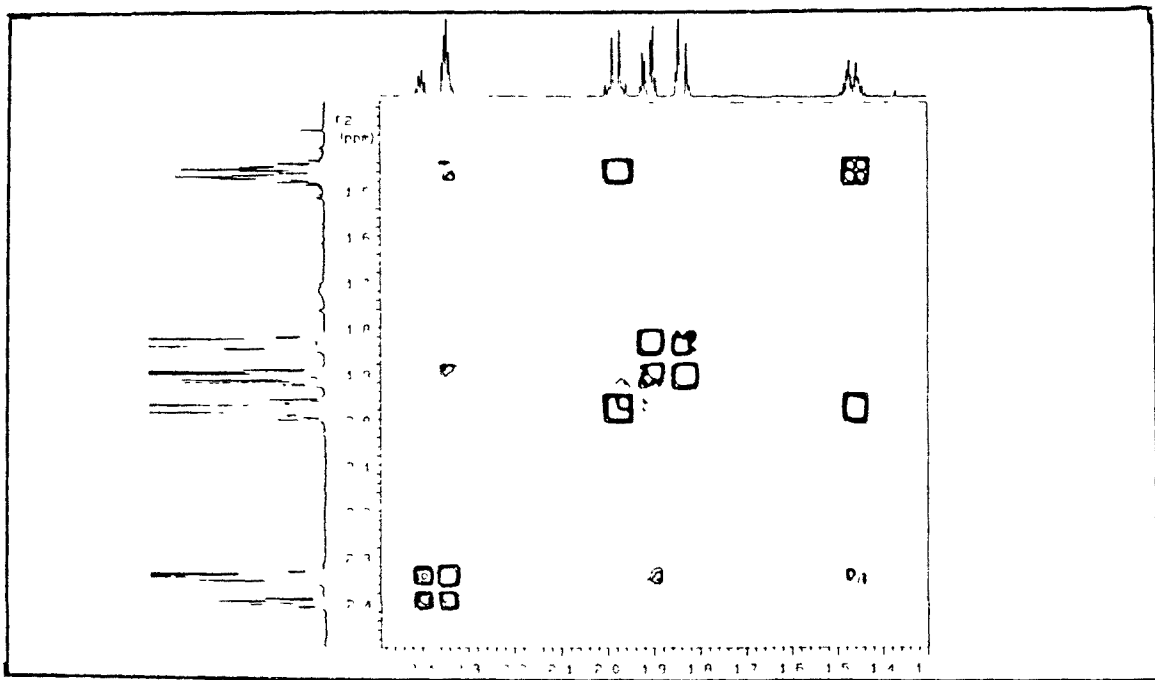
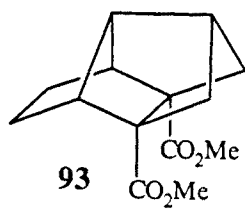
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



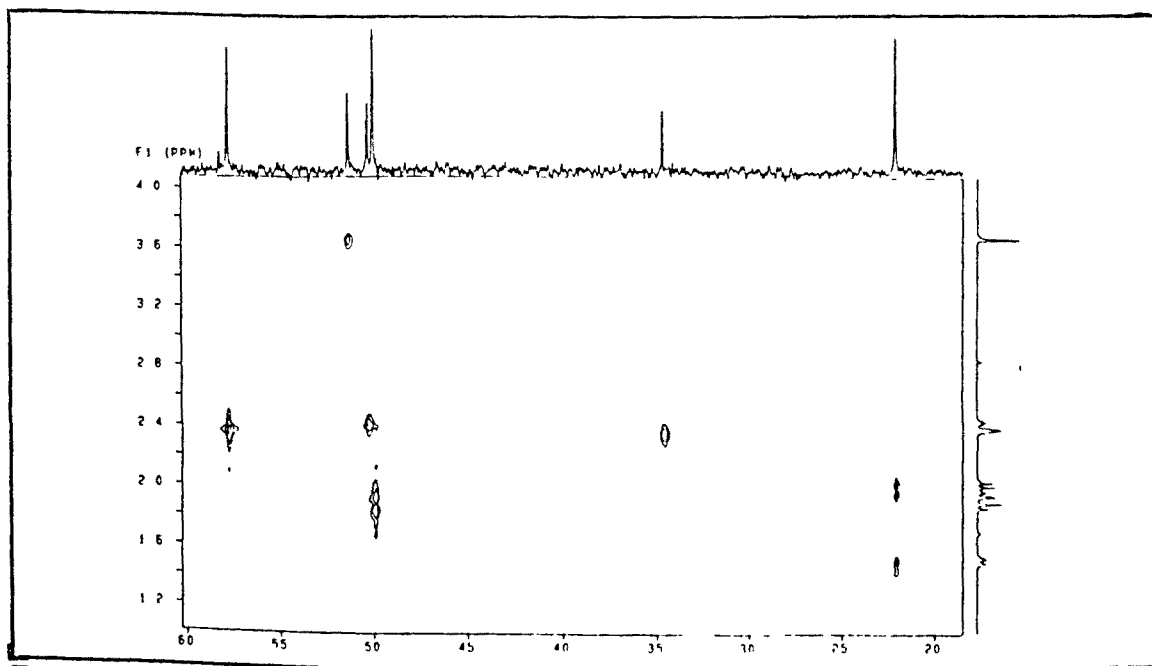
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación

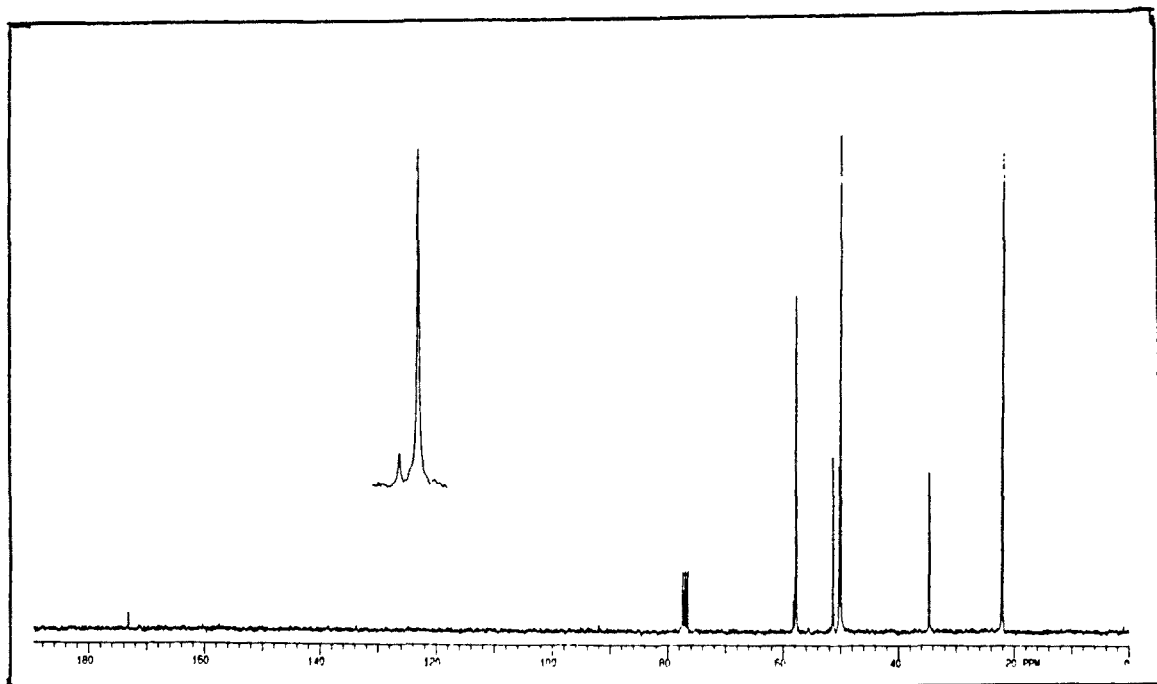
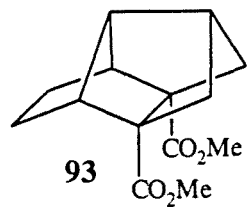


Espectro de homocorrelación H-H

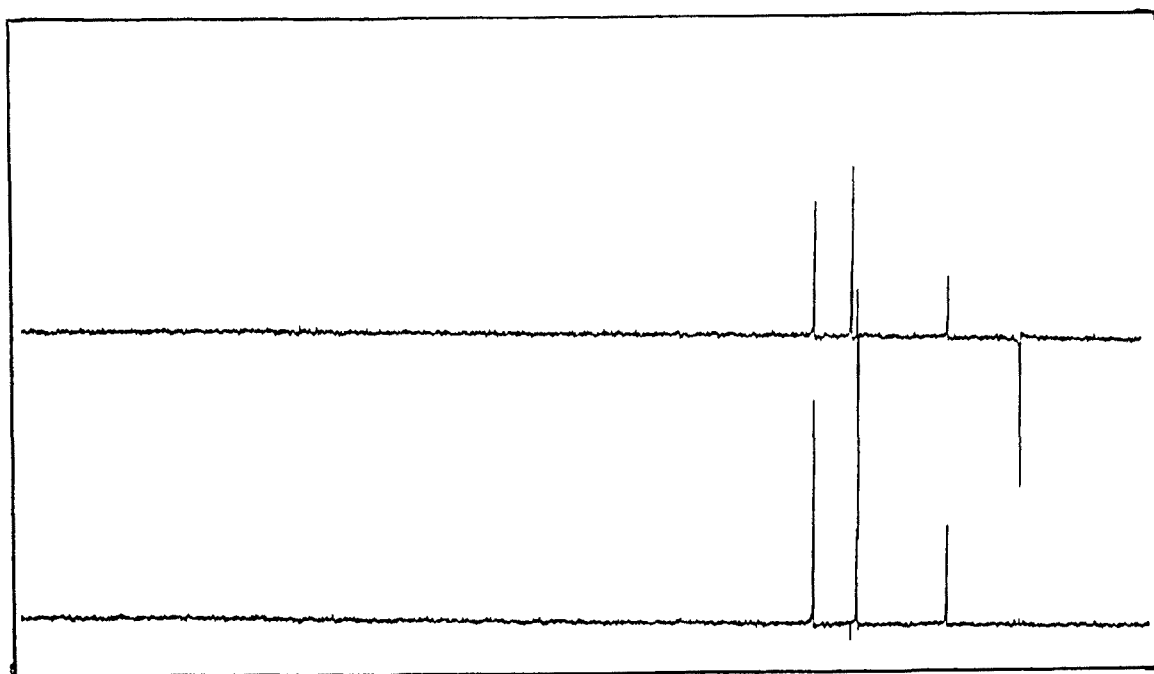


Espectro de heterocorrelación H-C

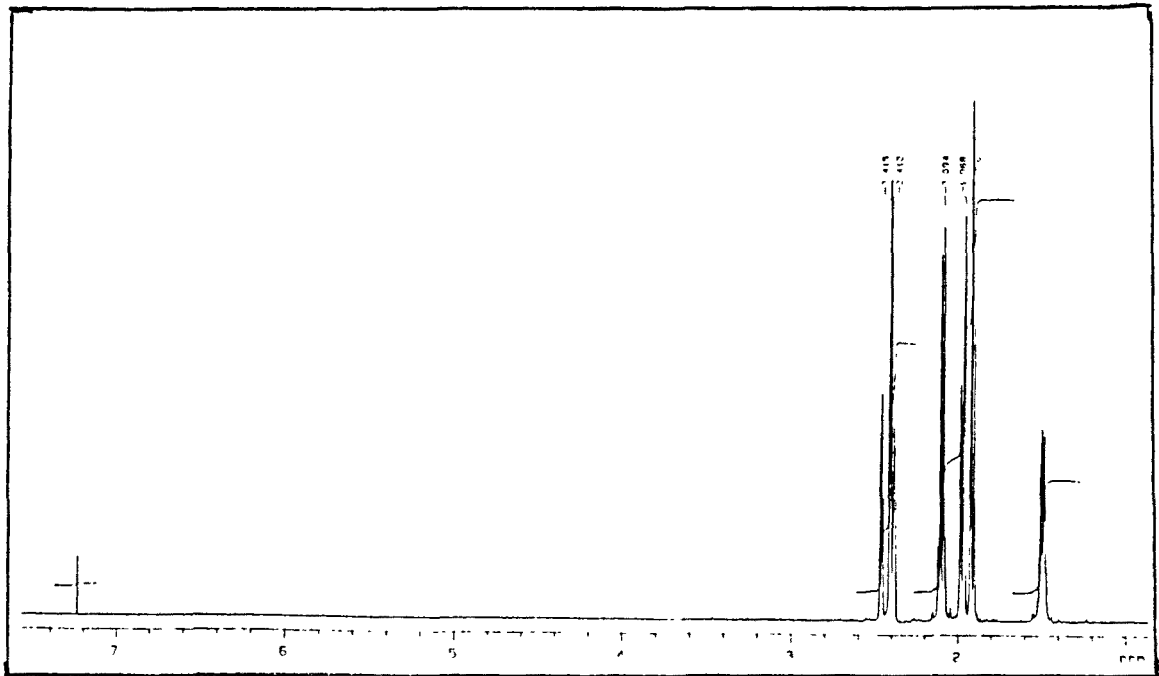
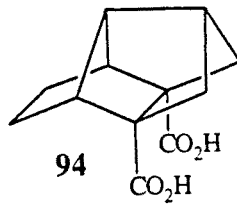




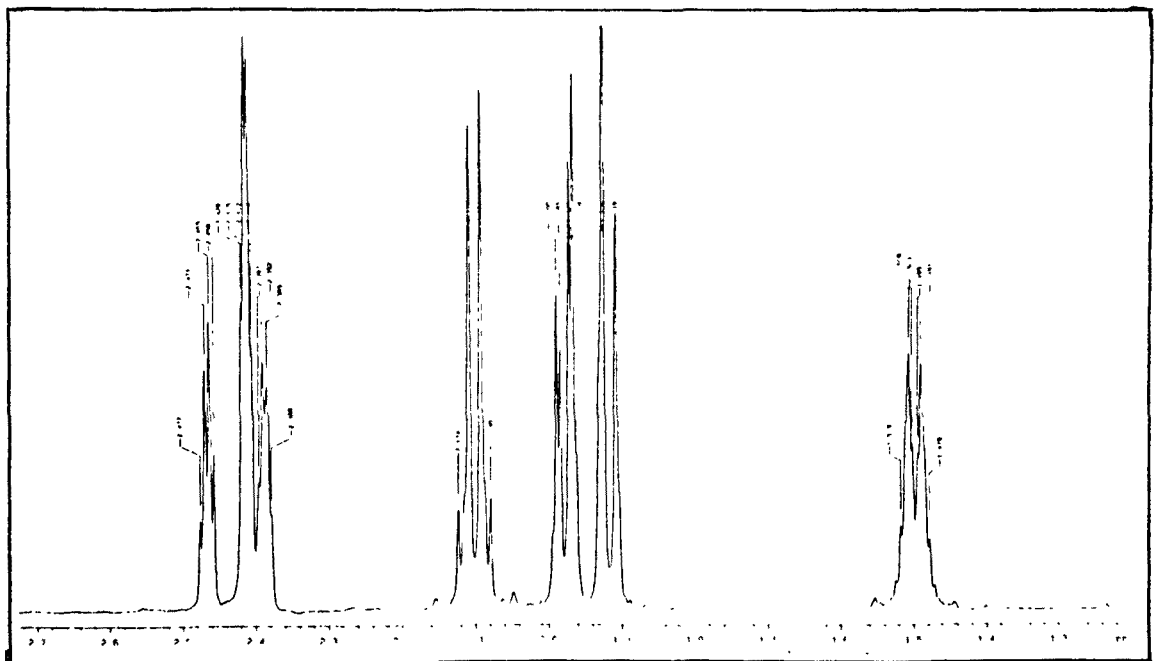
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



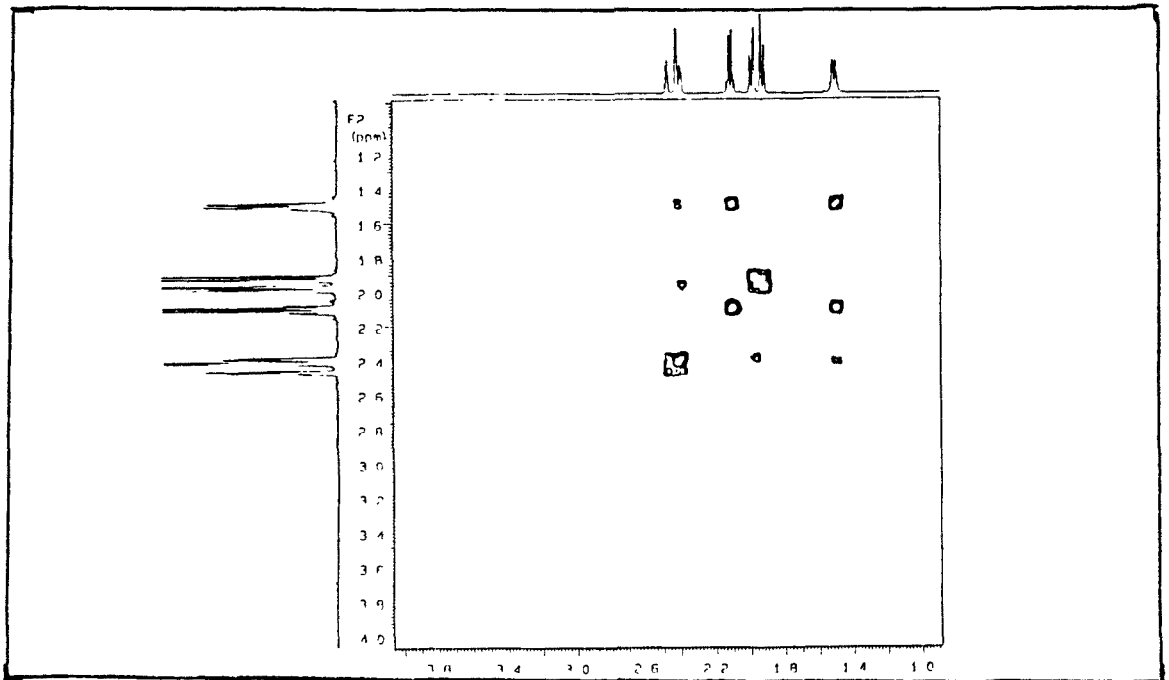
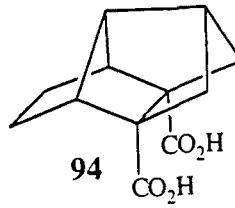
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



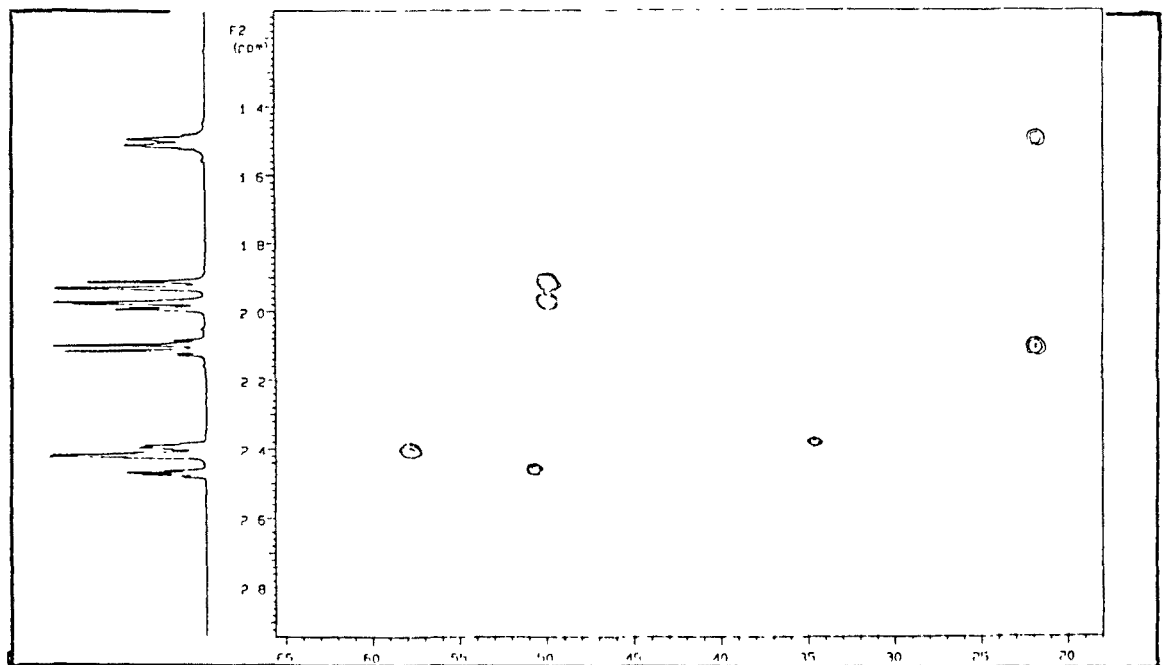
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



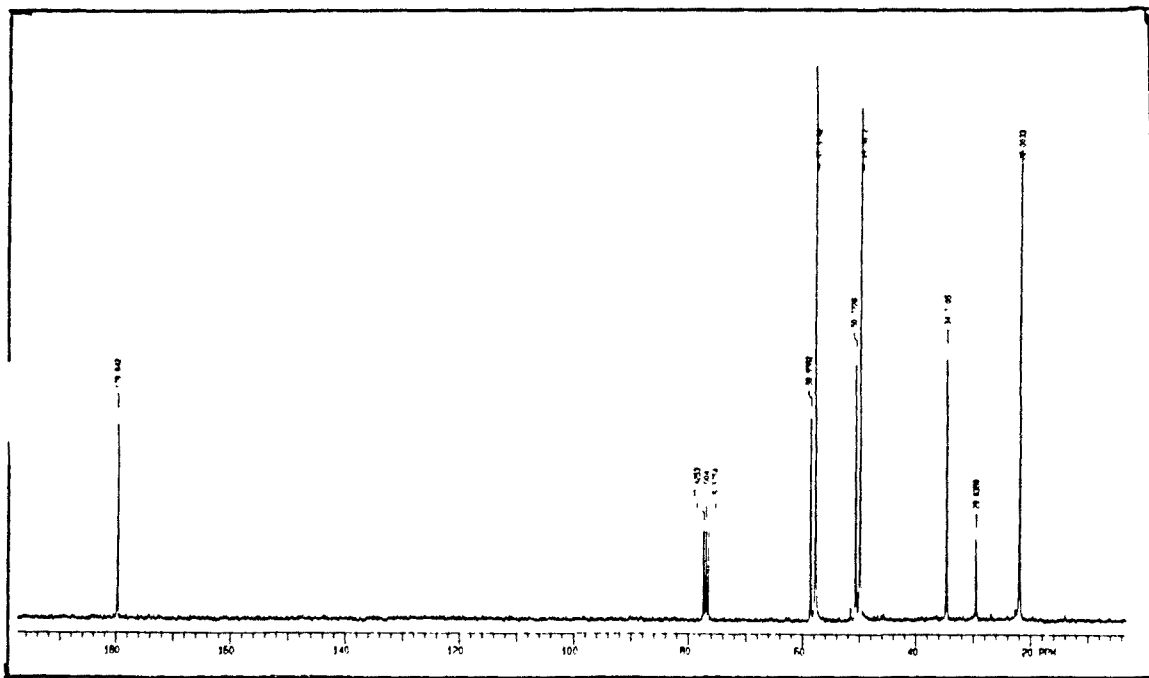
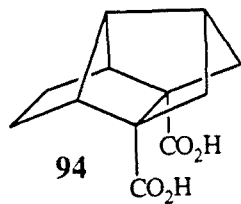
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



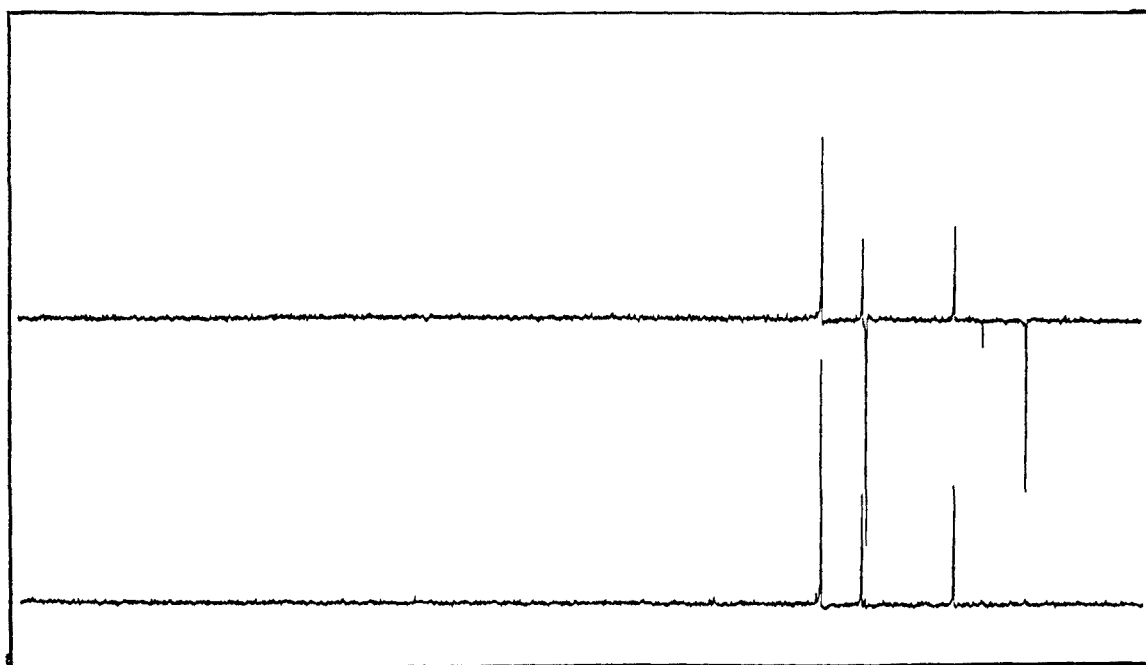
Espectro de homocorrelación H-H



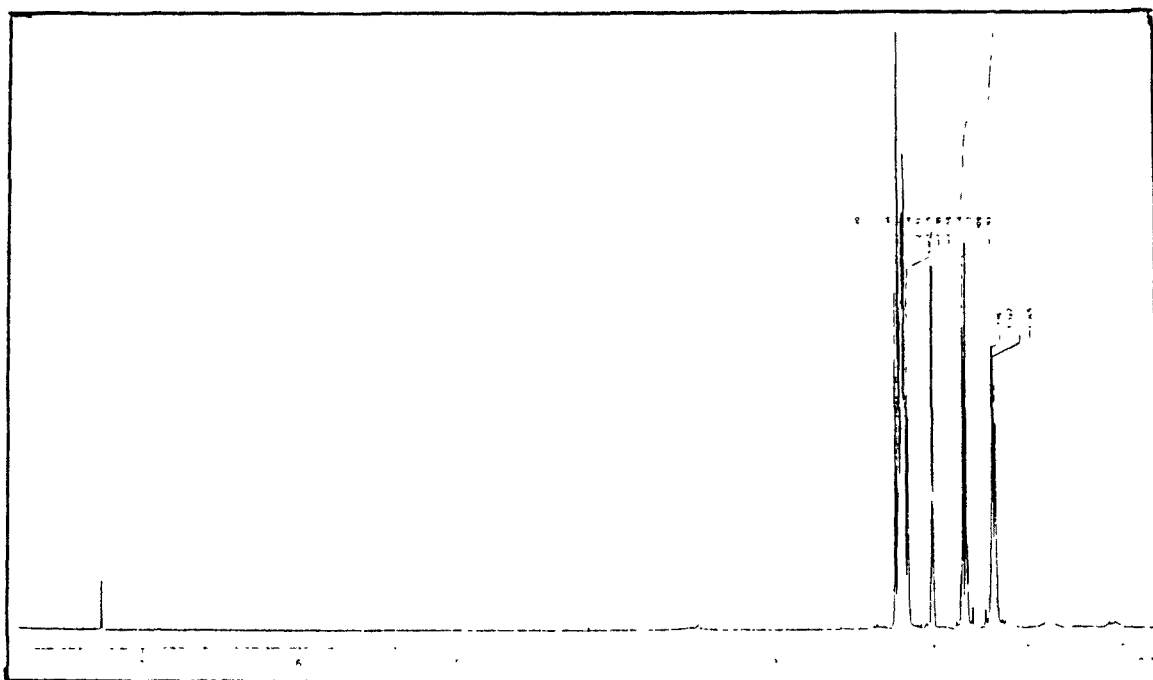
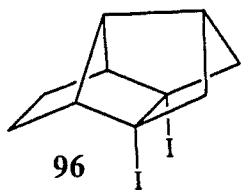
Espectro de heterocorrelación H-C



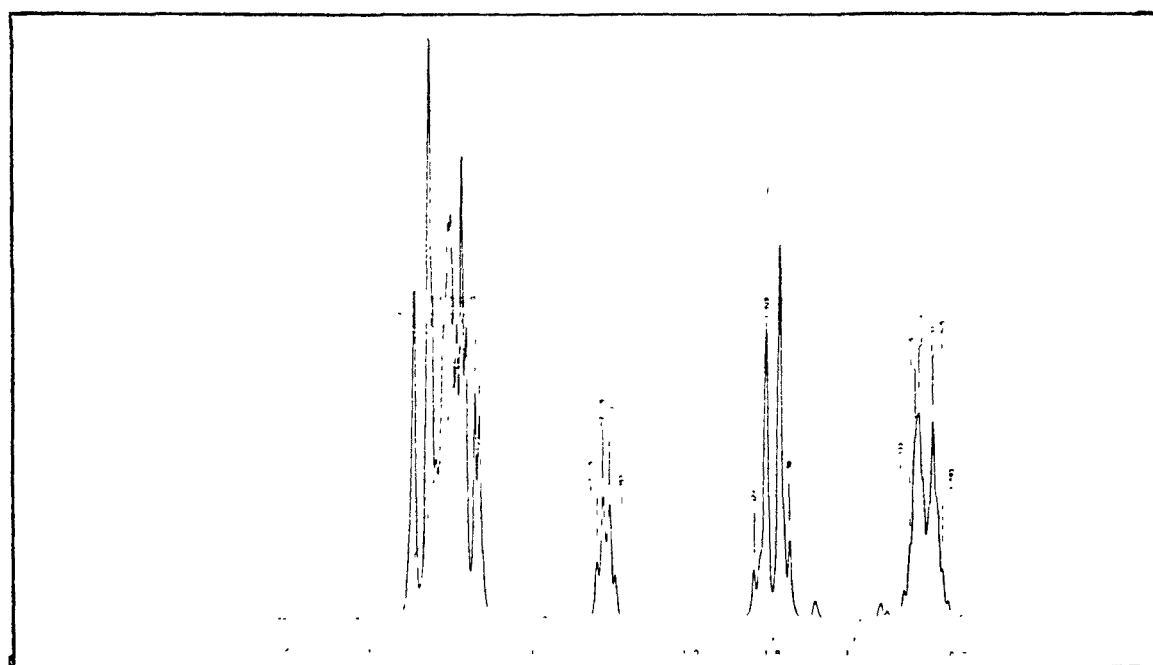
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



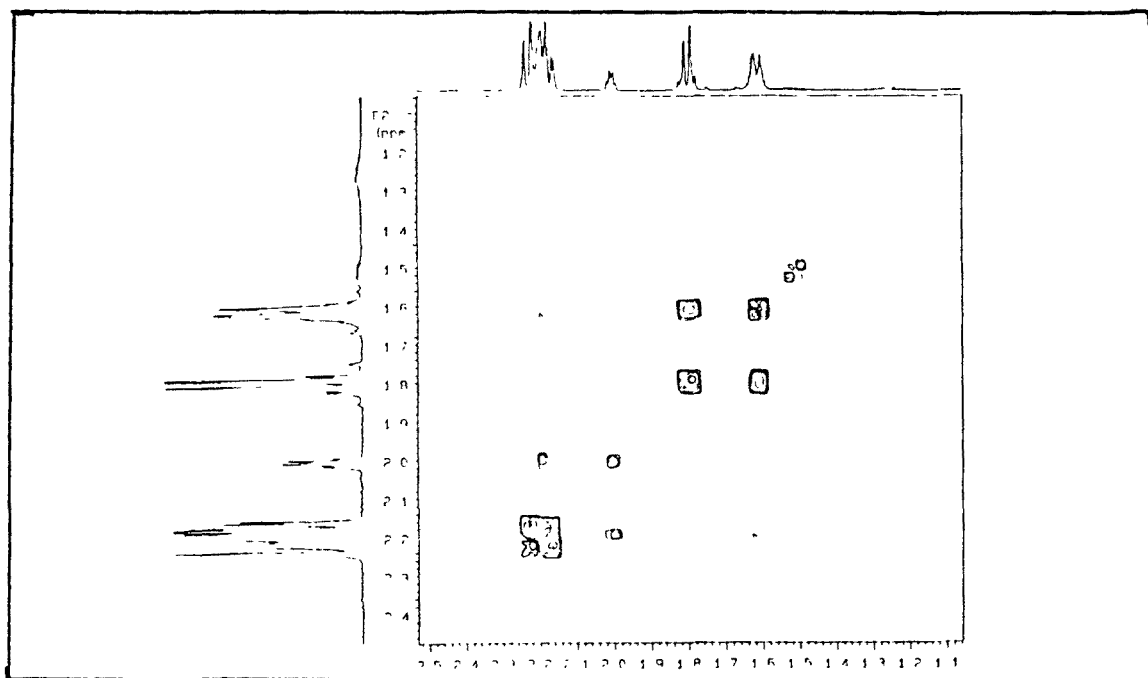
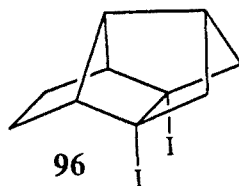
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



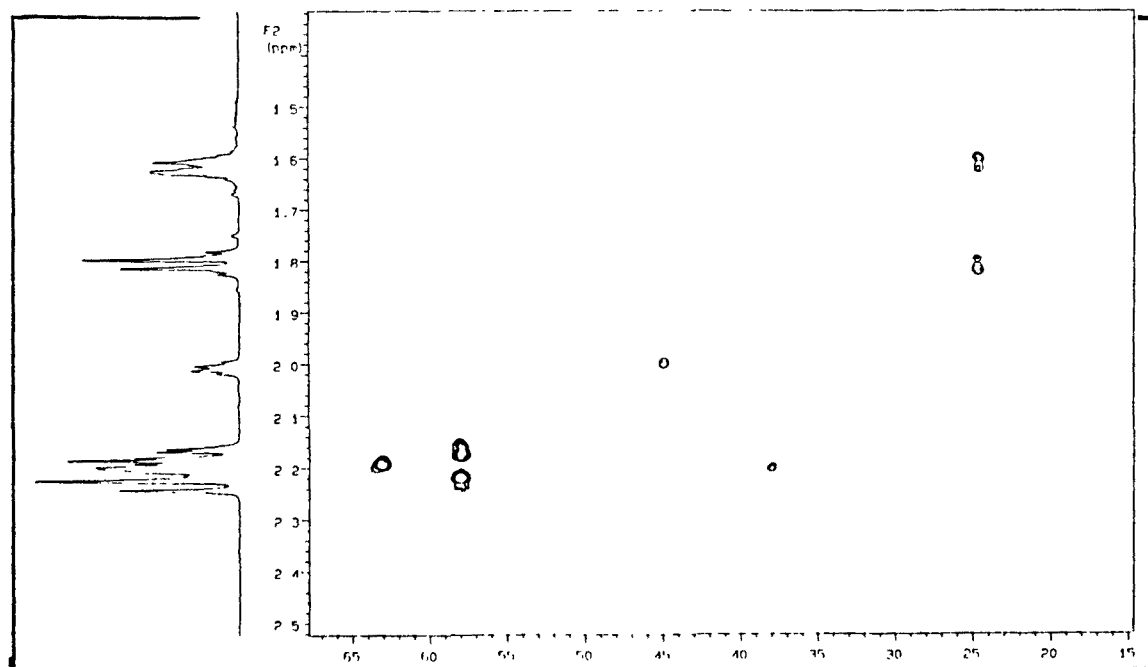
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



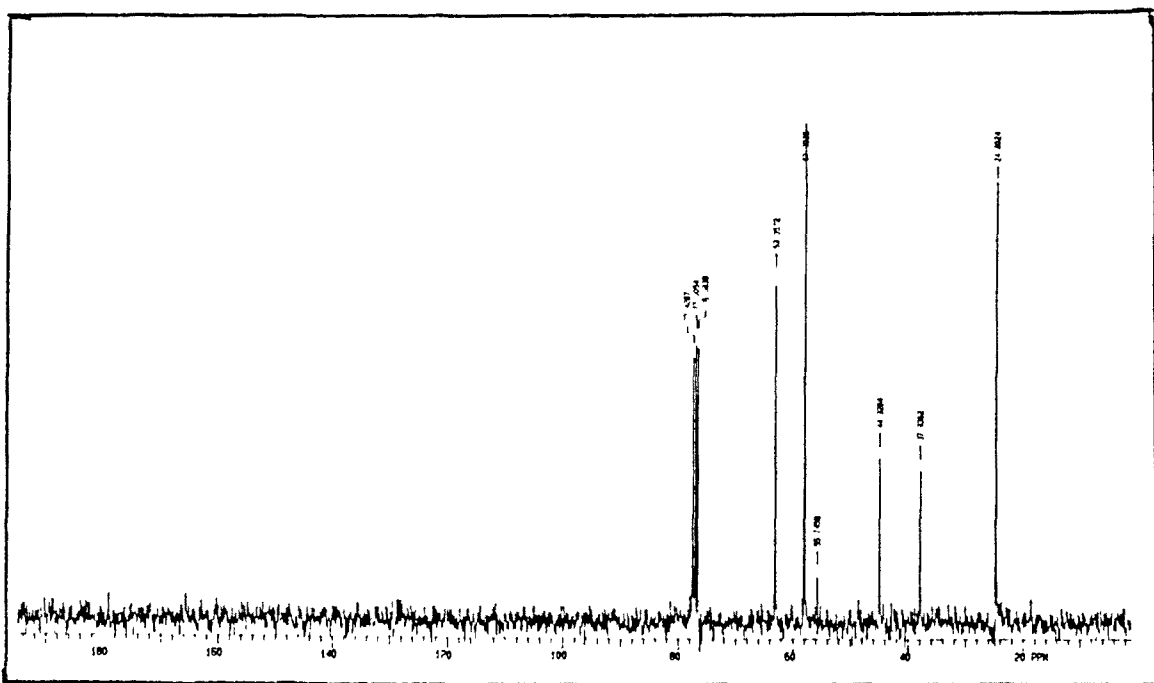
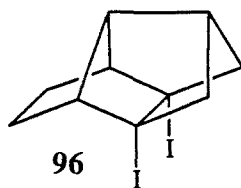
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



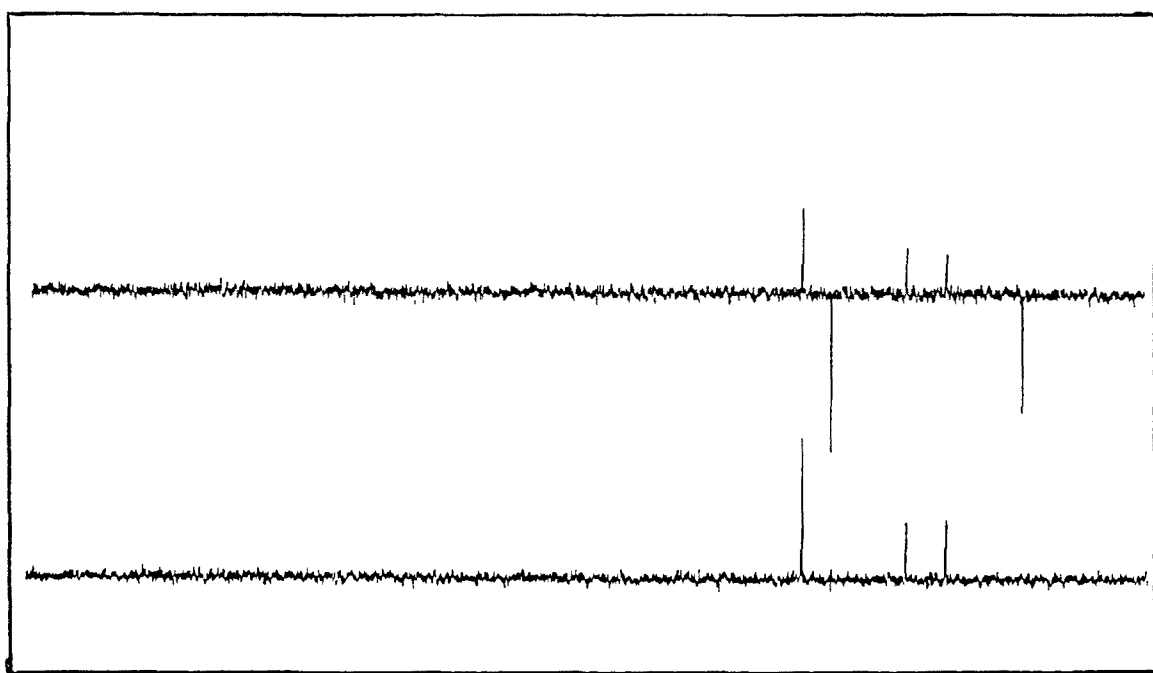
Espectro de homocorrelación H-H



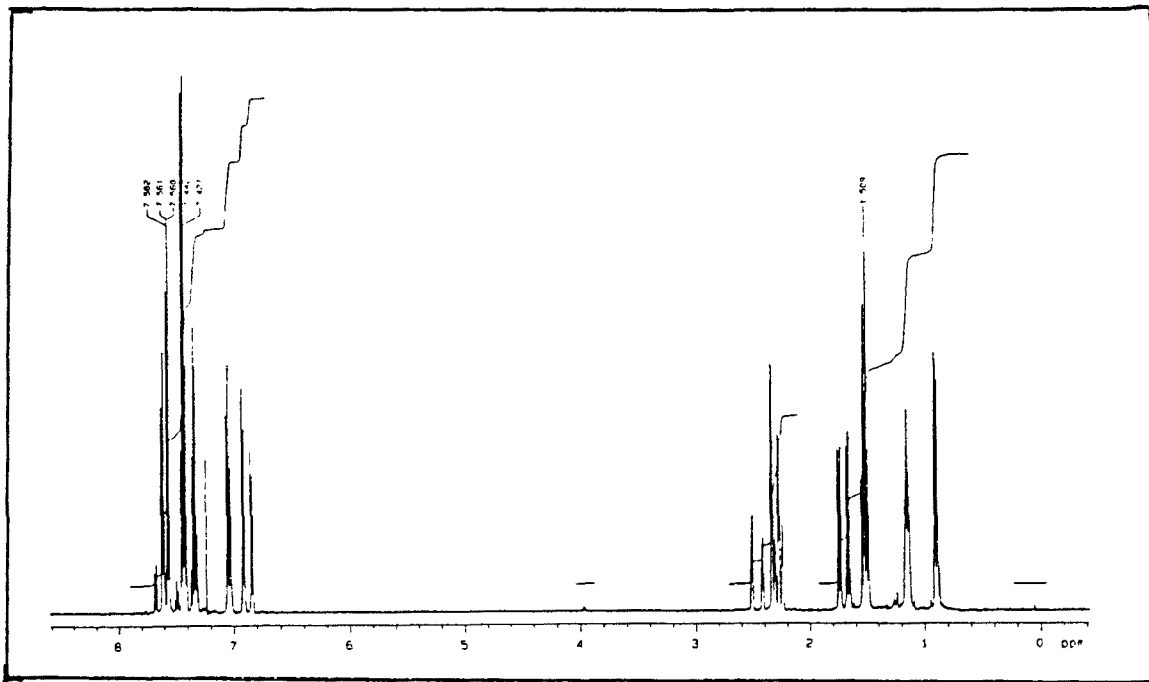
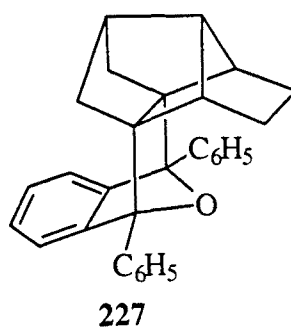
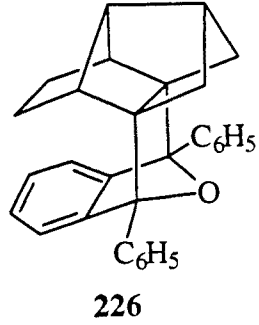
Espectro de heterocorrelación H-C



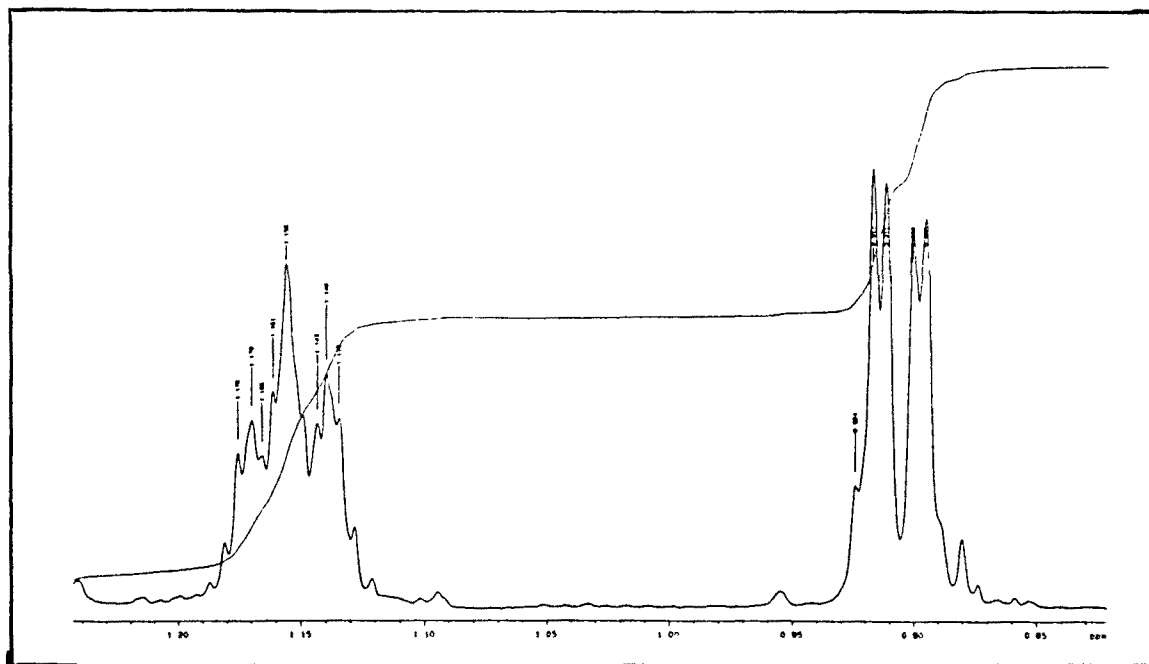
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT

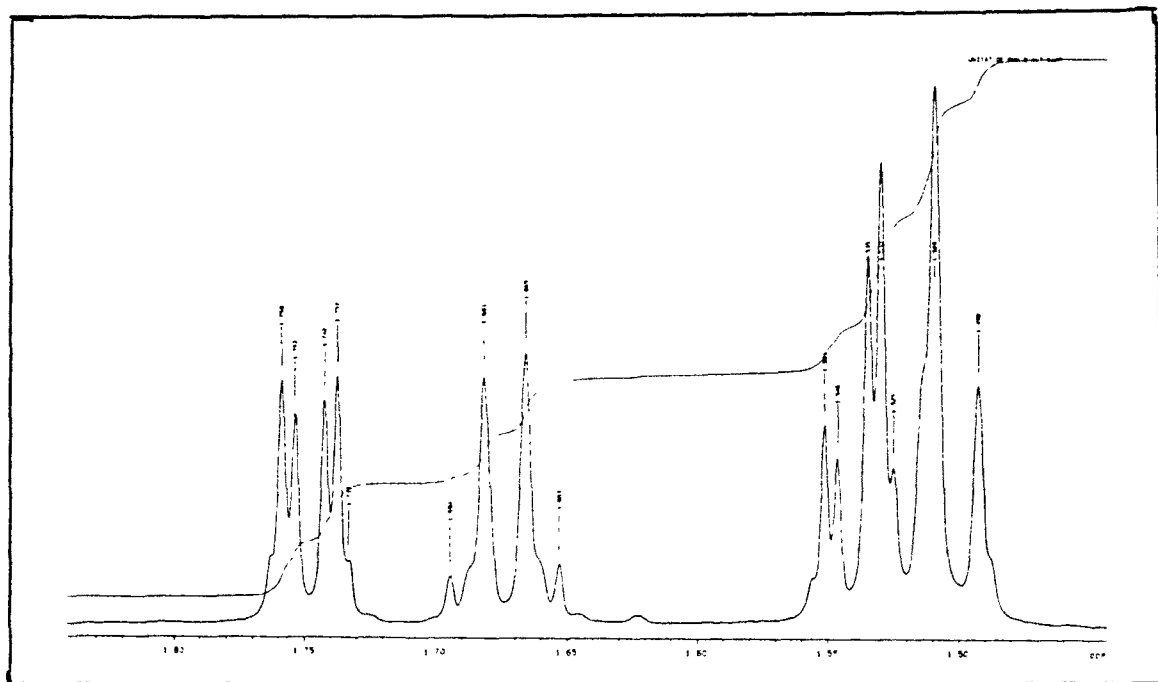
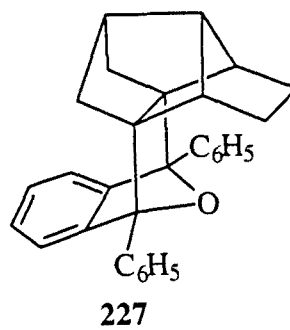
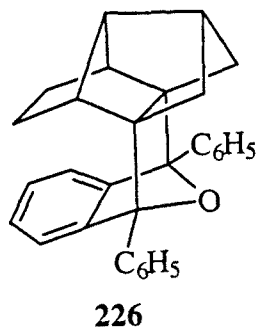


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

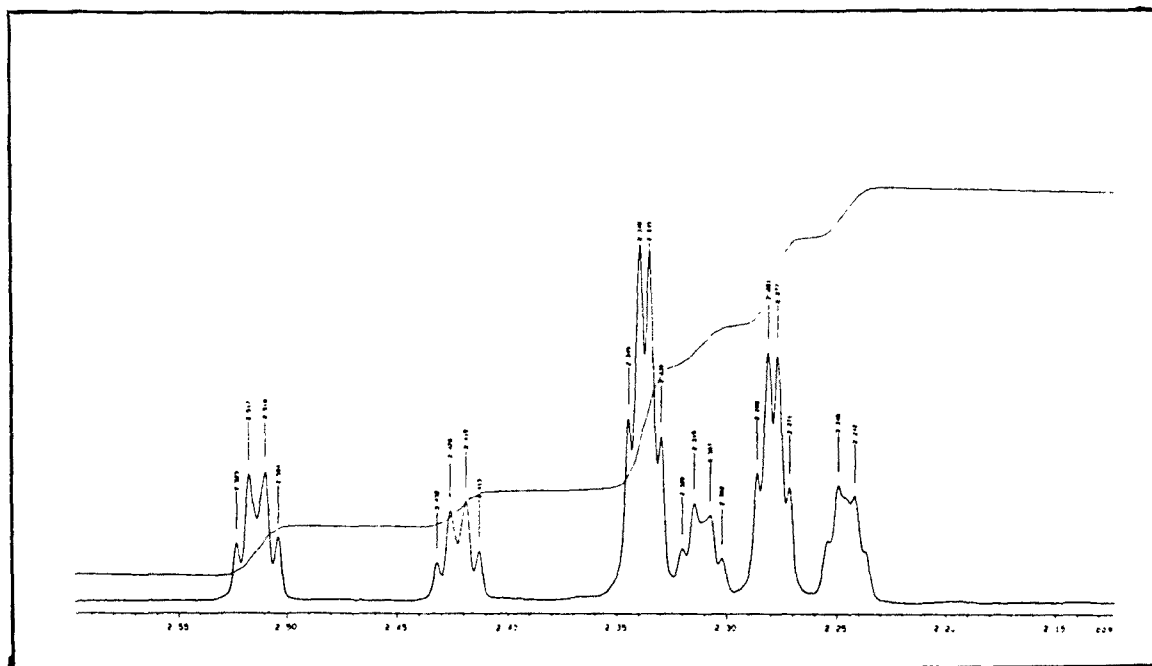


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación

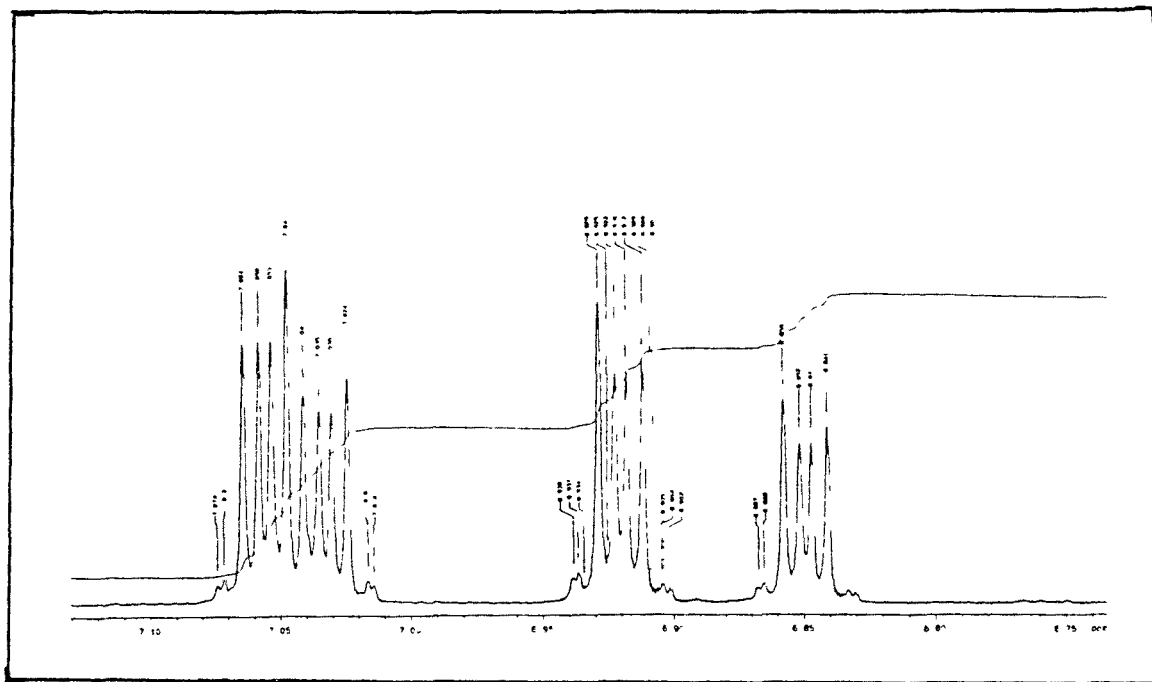
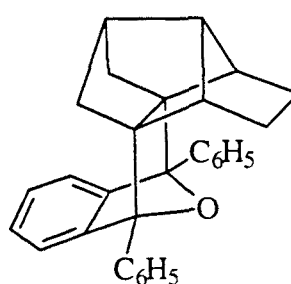
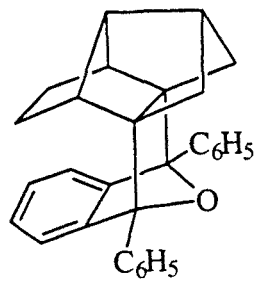




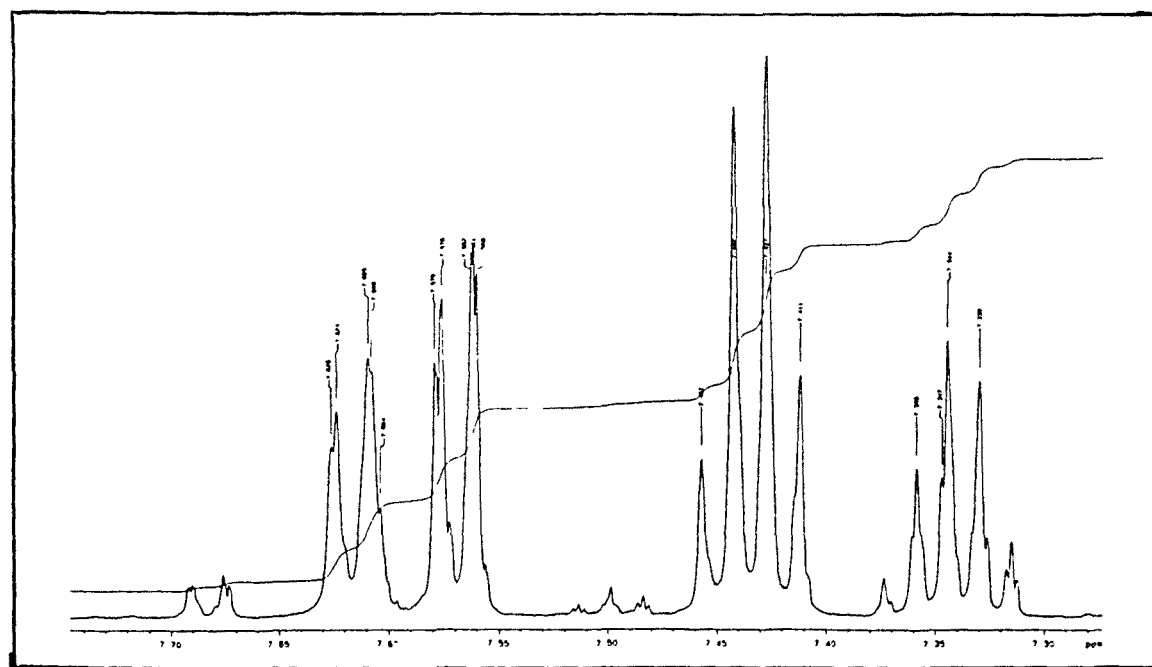
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



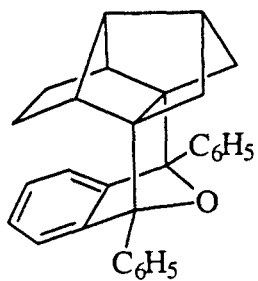
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



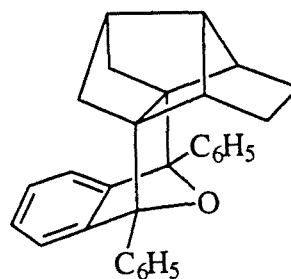
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



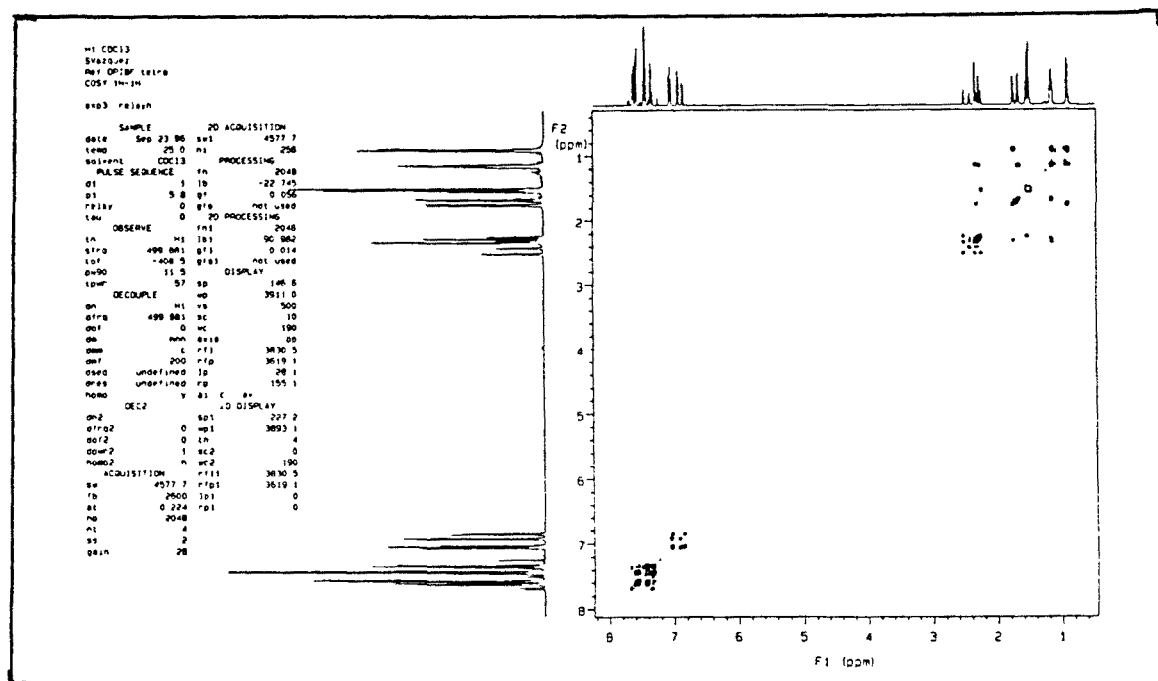
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



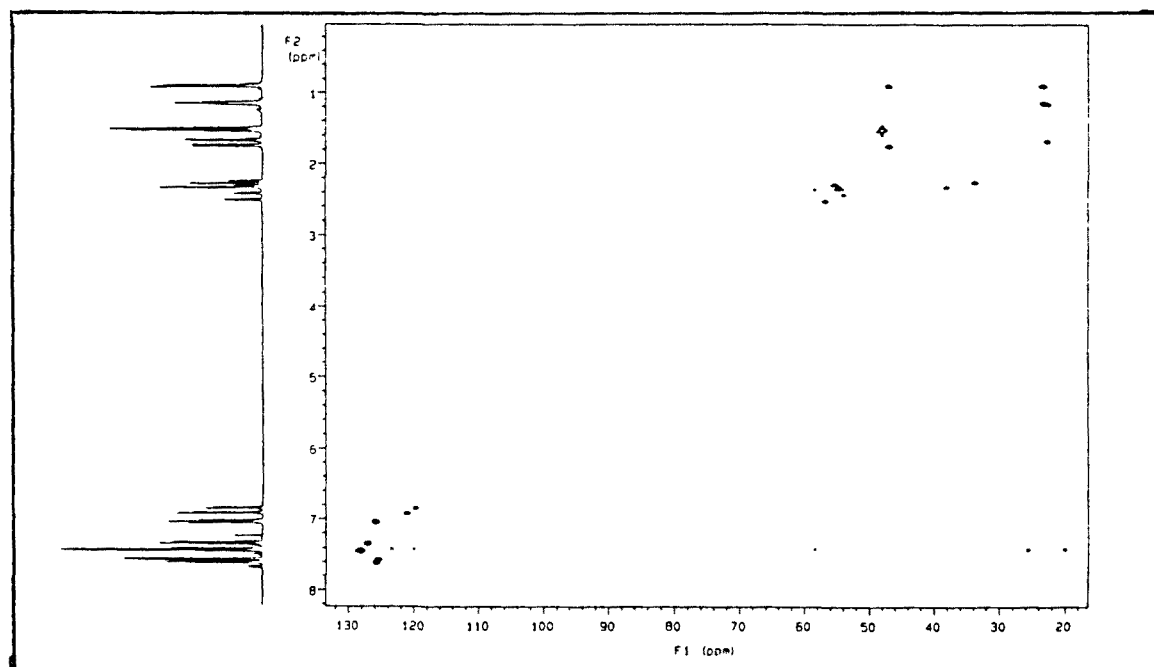
226



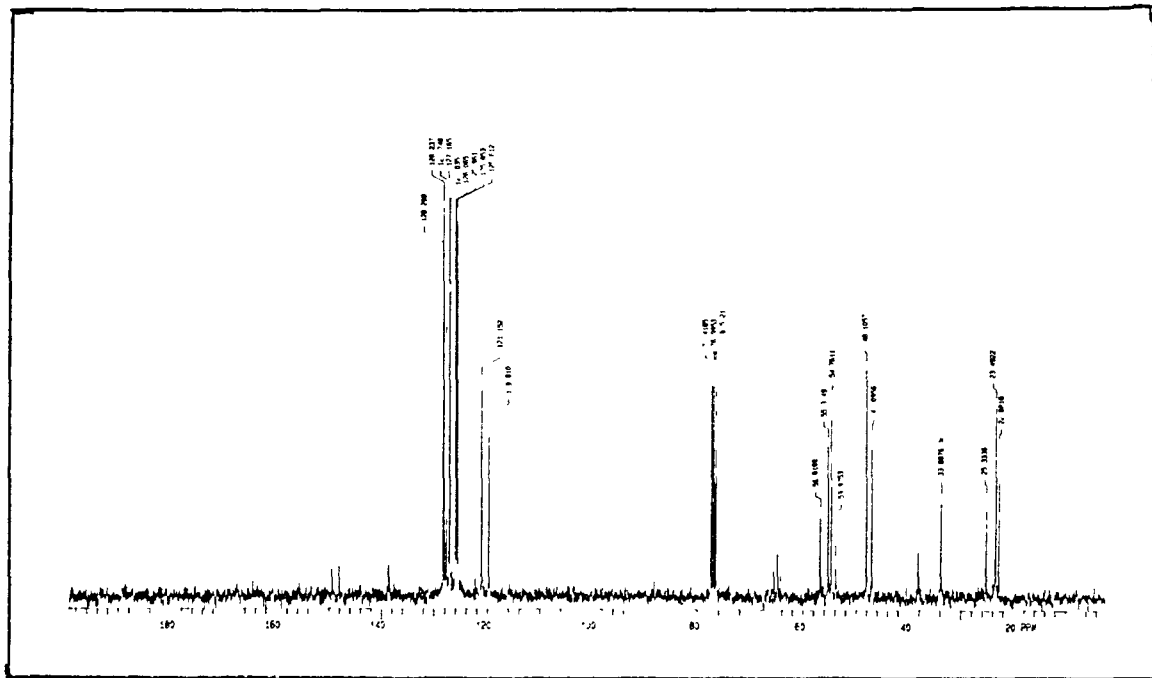
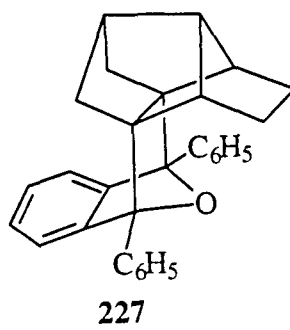
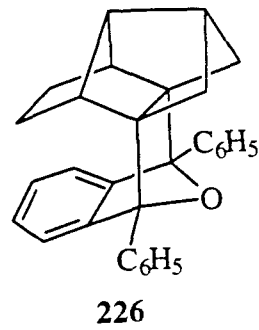
227



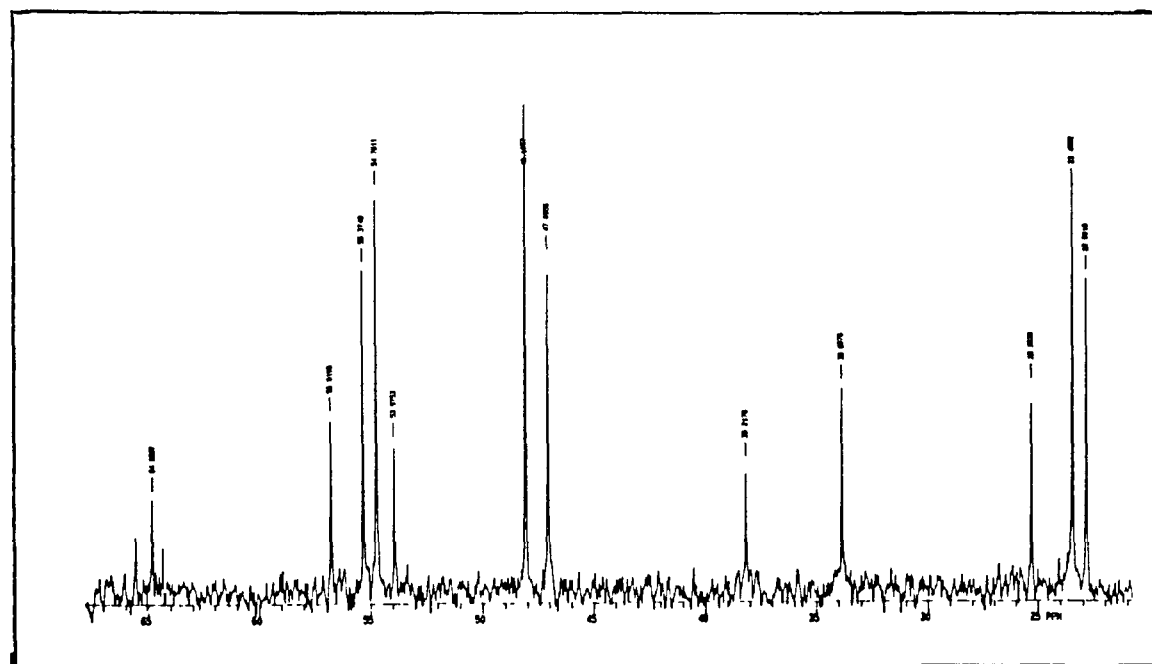
Espectro de homocorrelación H-H



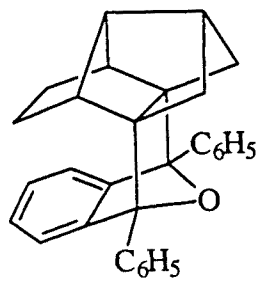
Espectro de heterocorrelación H-C



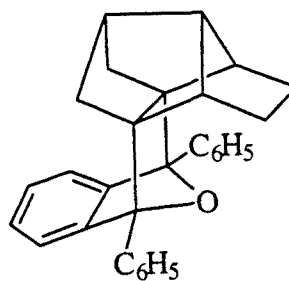
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



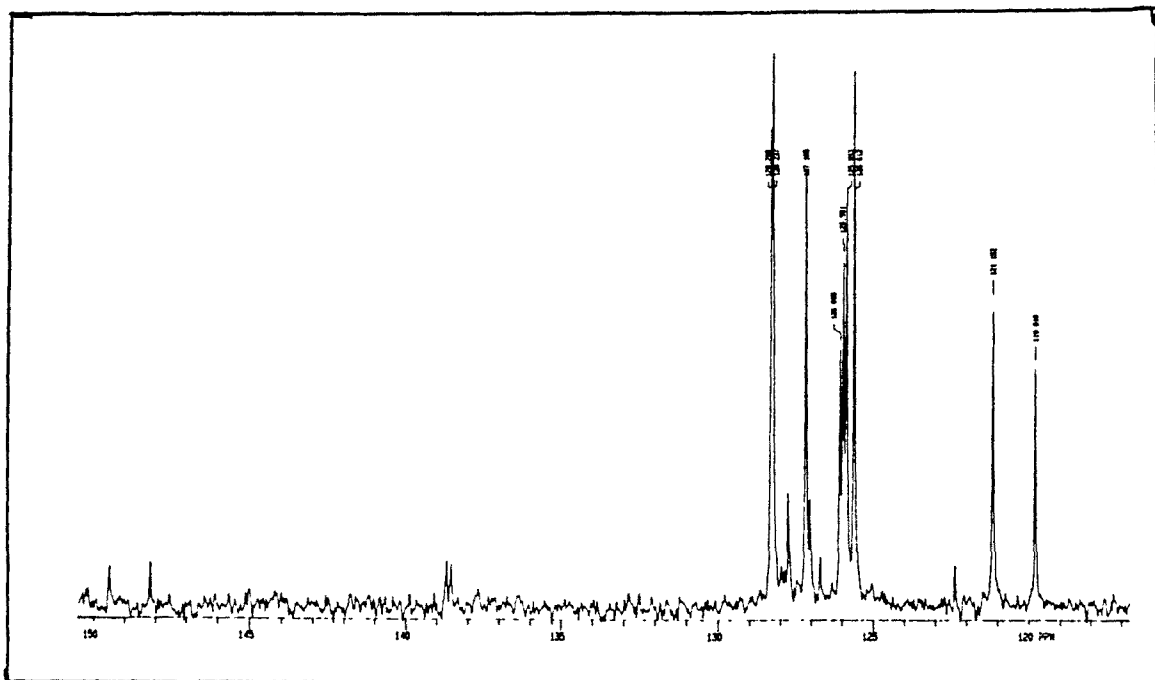
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



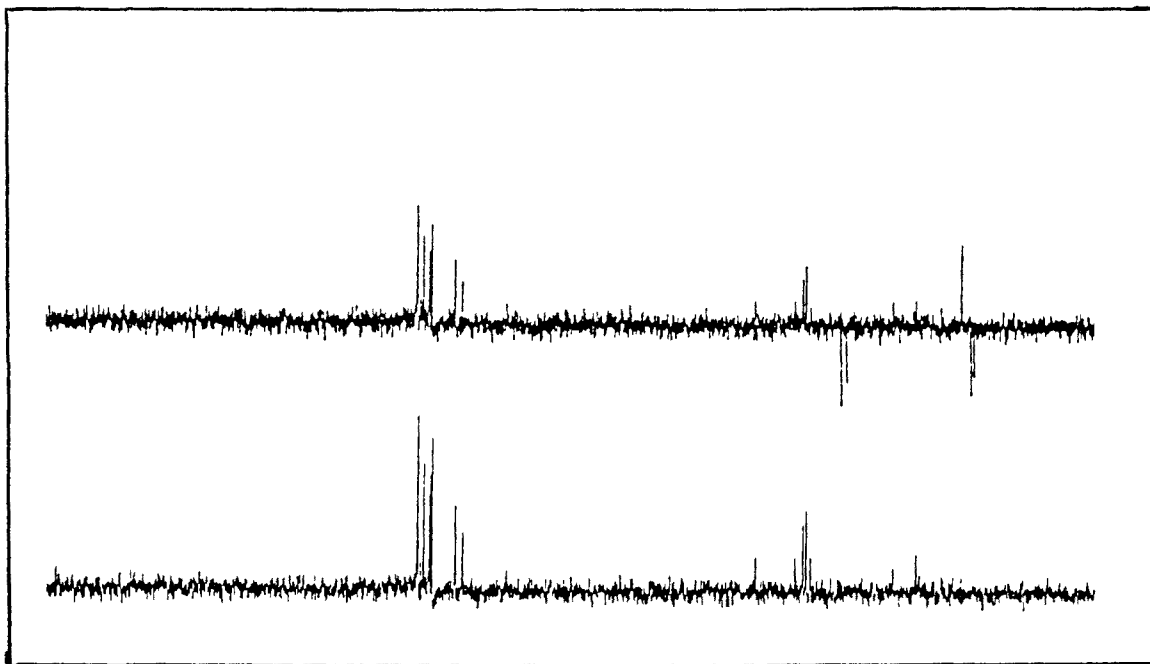
226



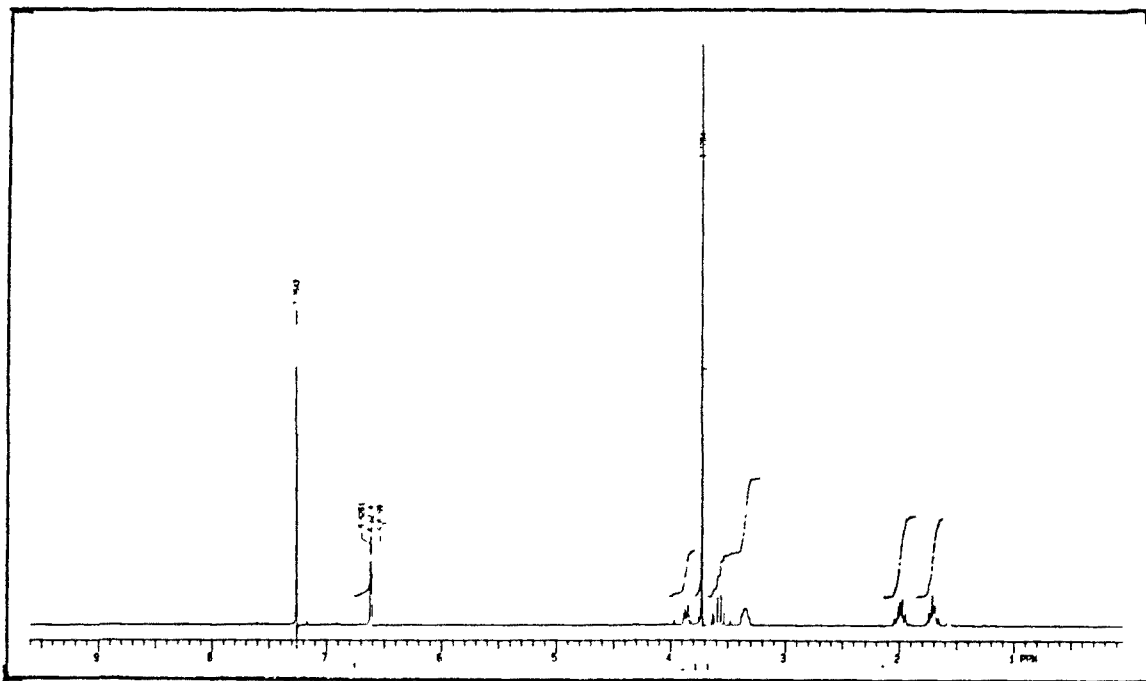
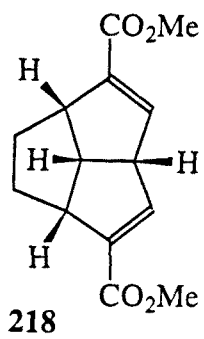
227



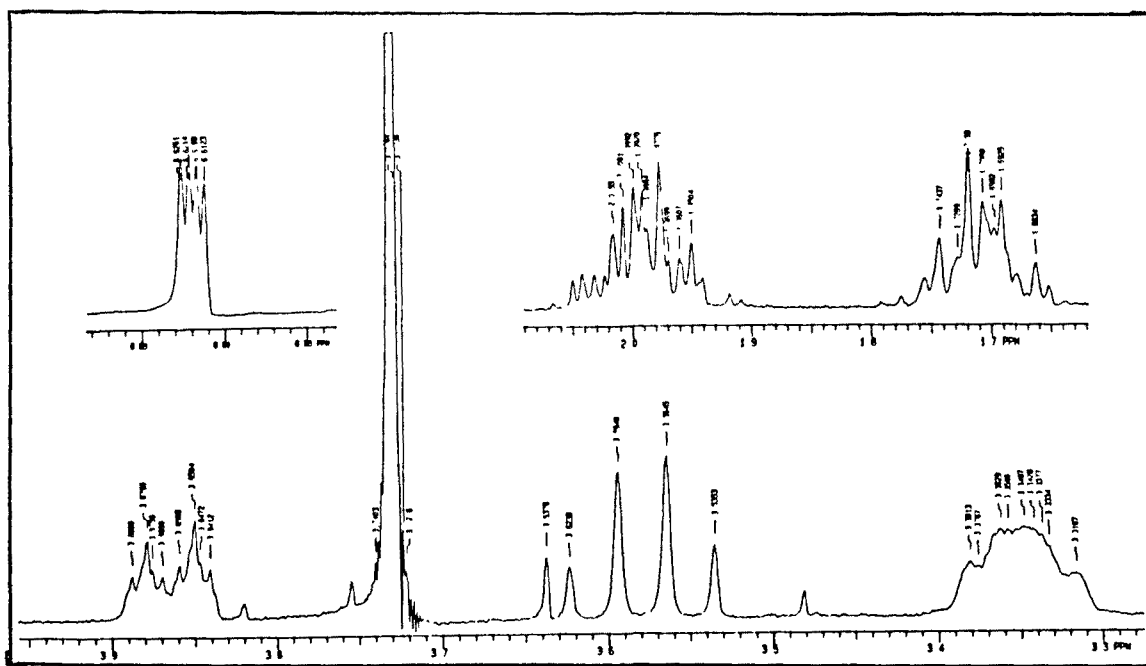
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación



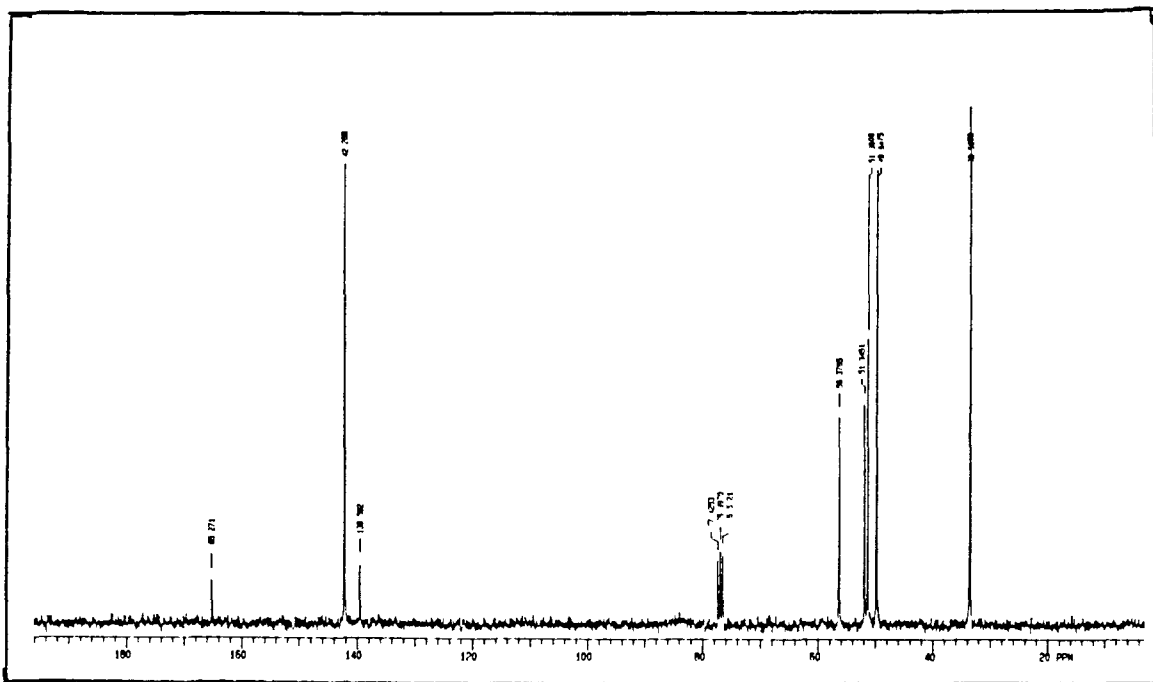
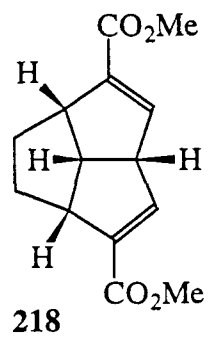
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



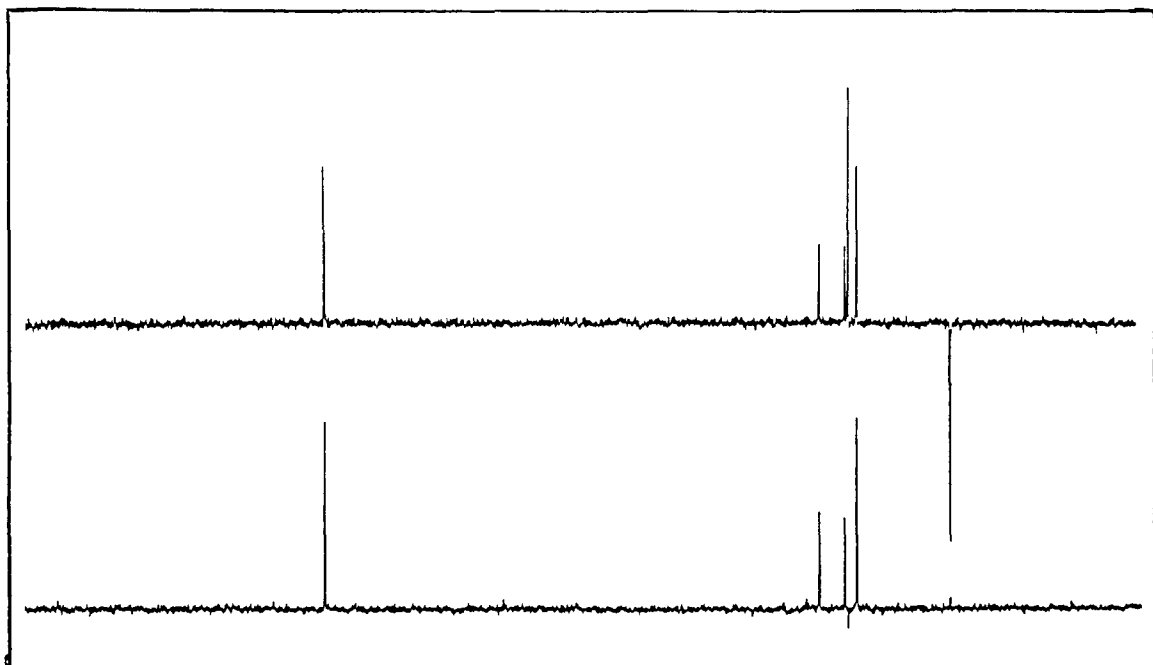
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



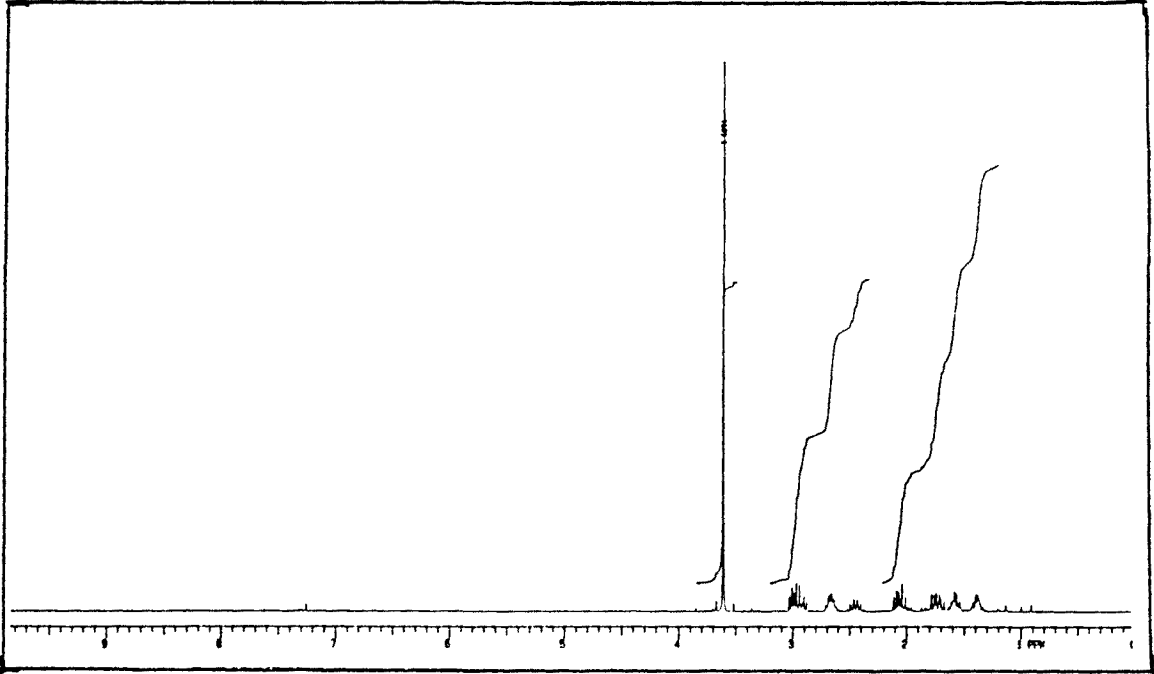
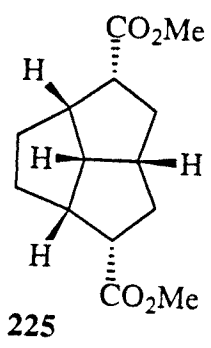
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



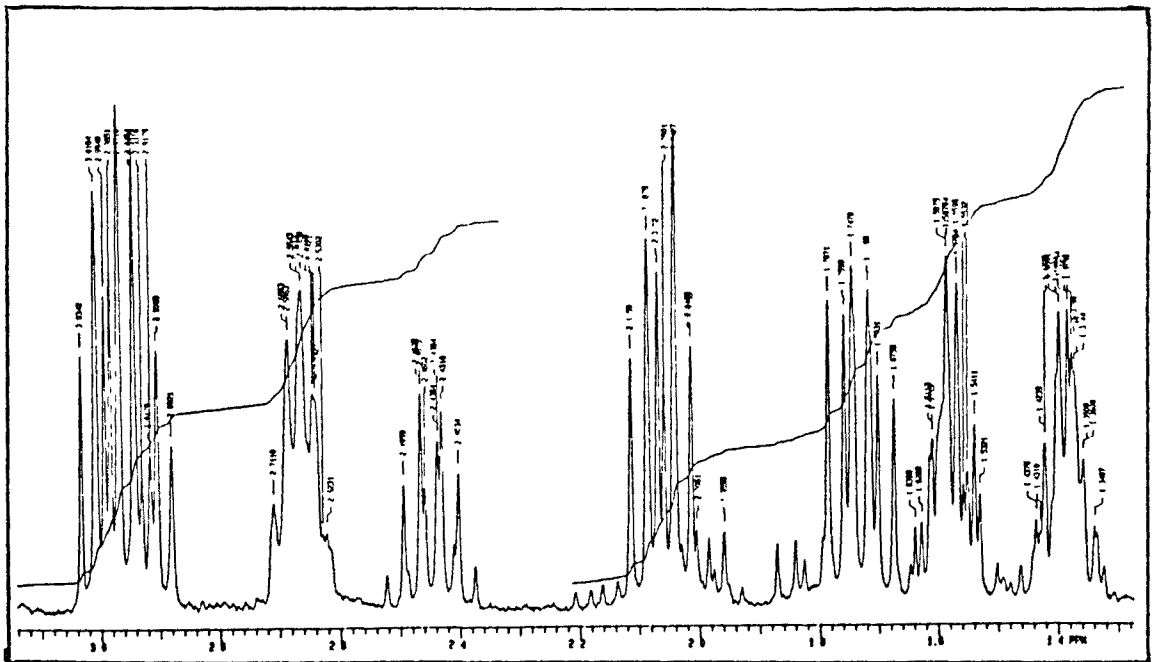
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT

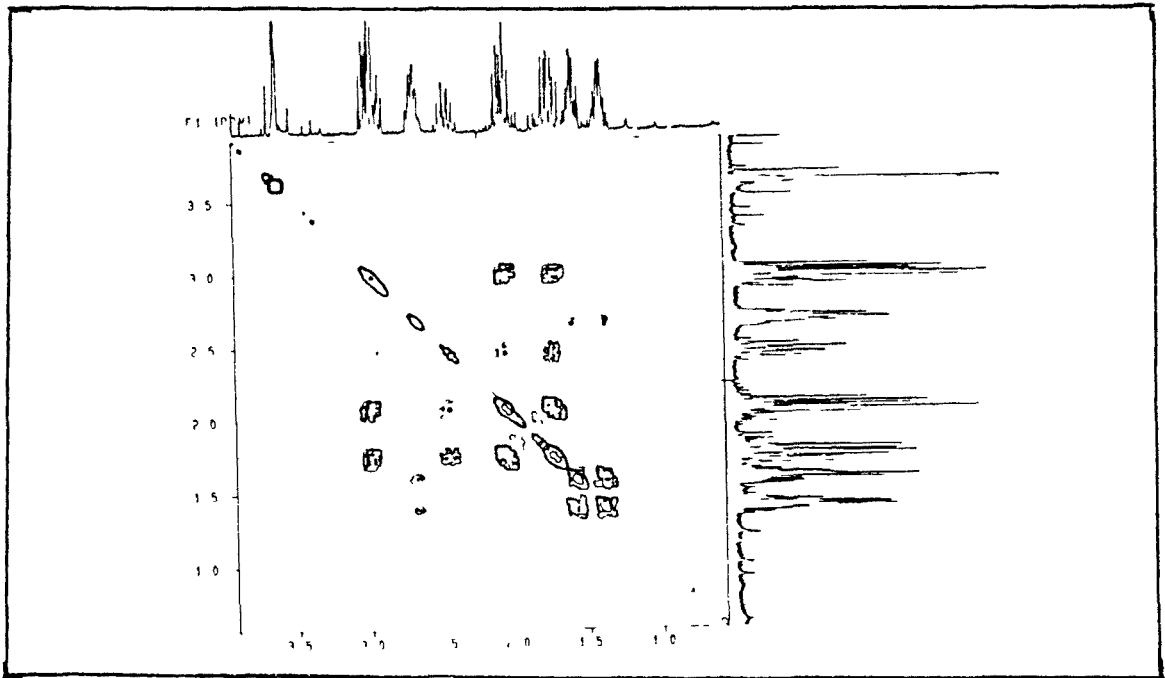
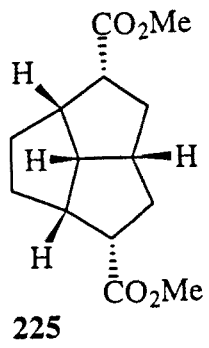


$^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

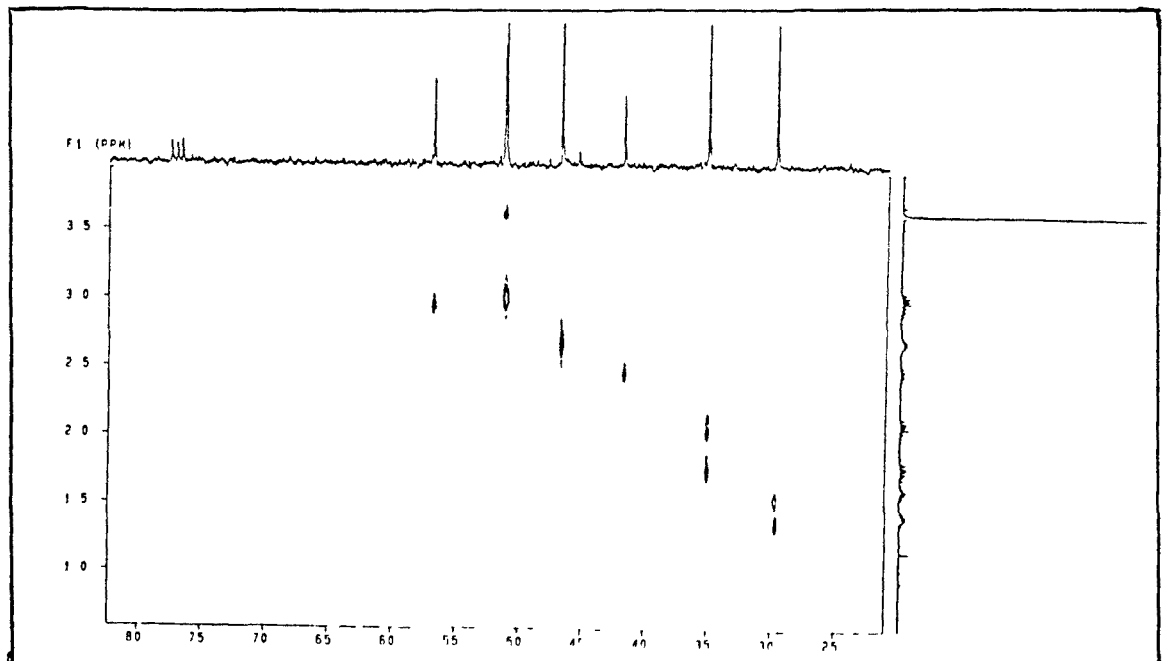


$^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ampliación

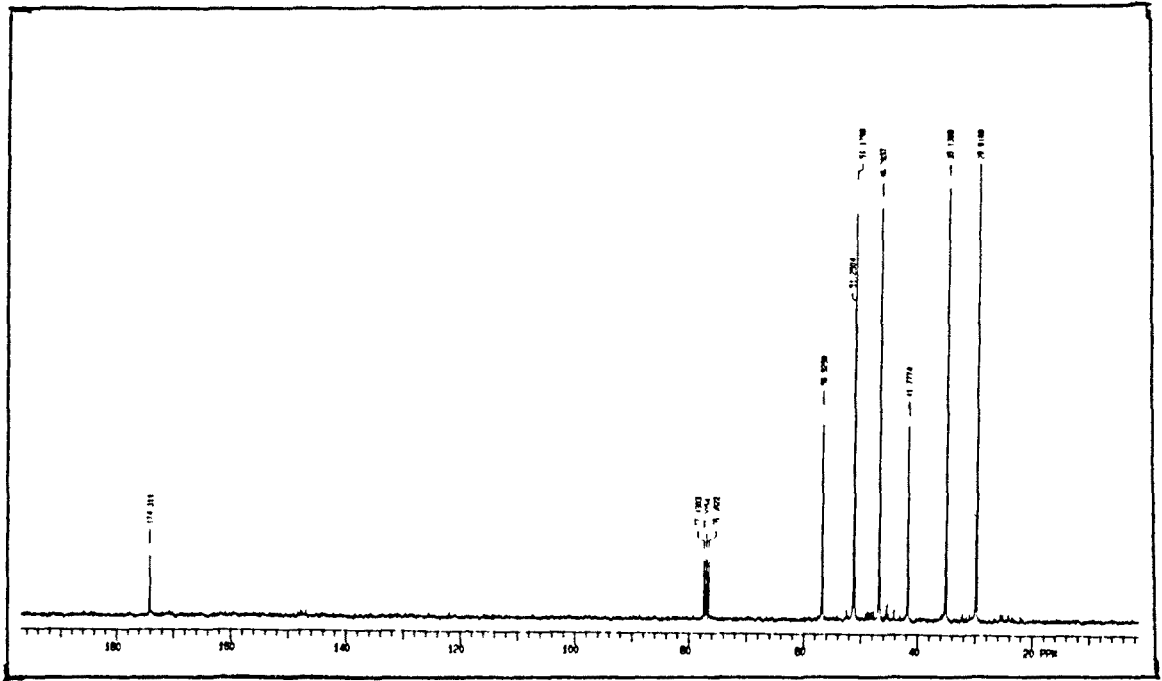
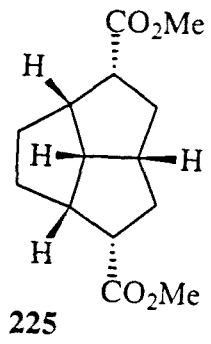




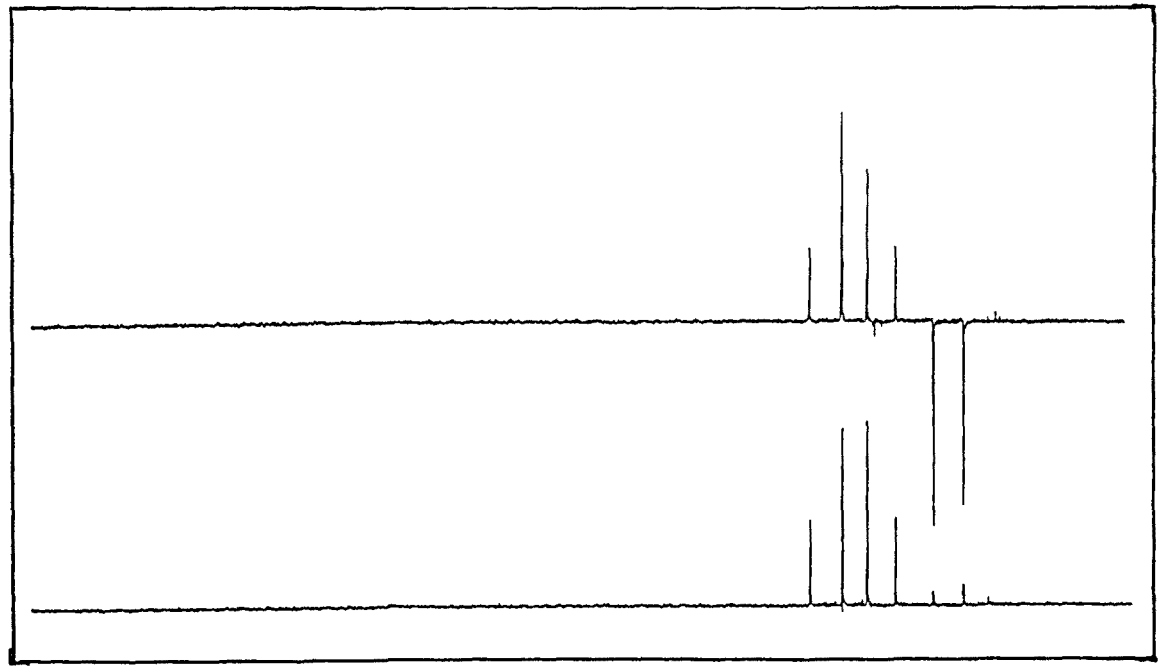
Espectro de homocorrelación H-H



Espectro de heterocorrelación H-C

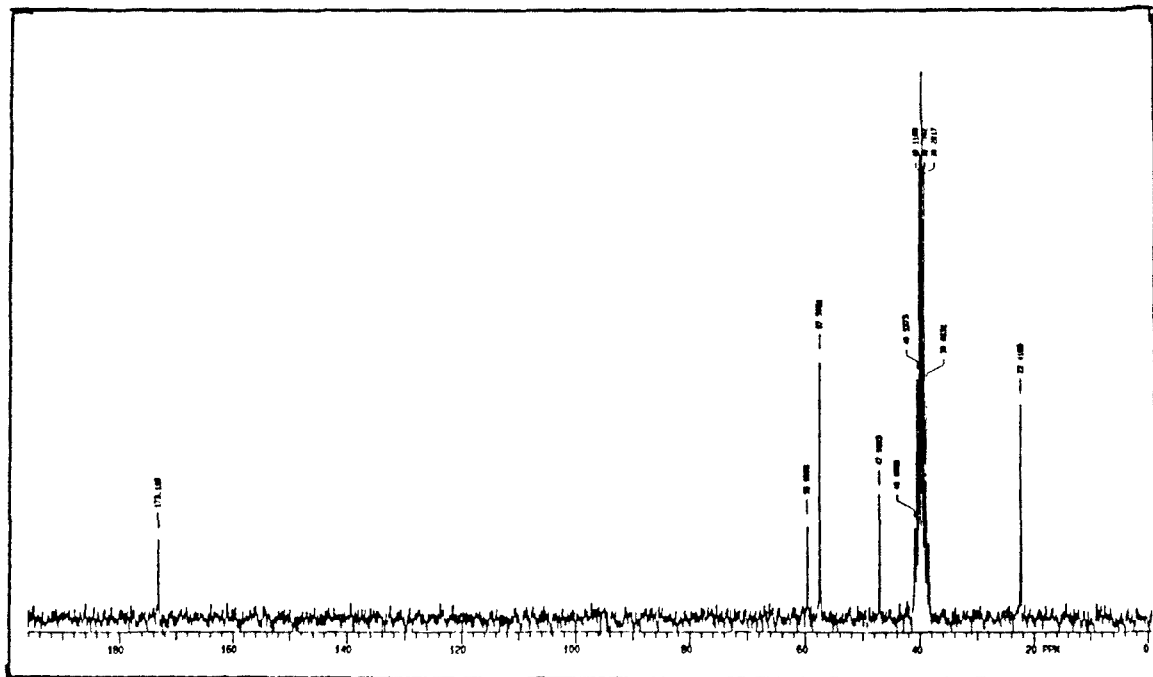
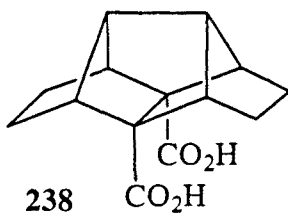


$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT

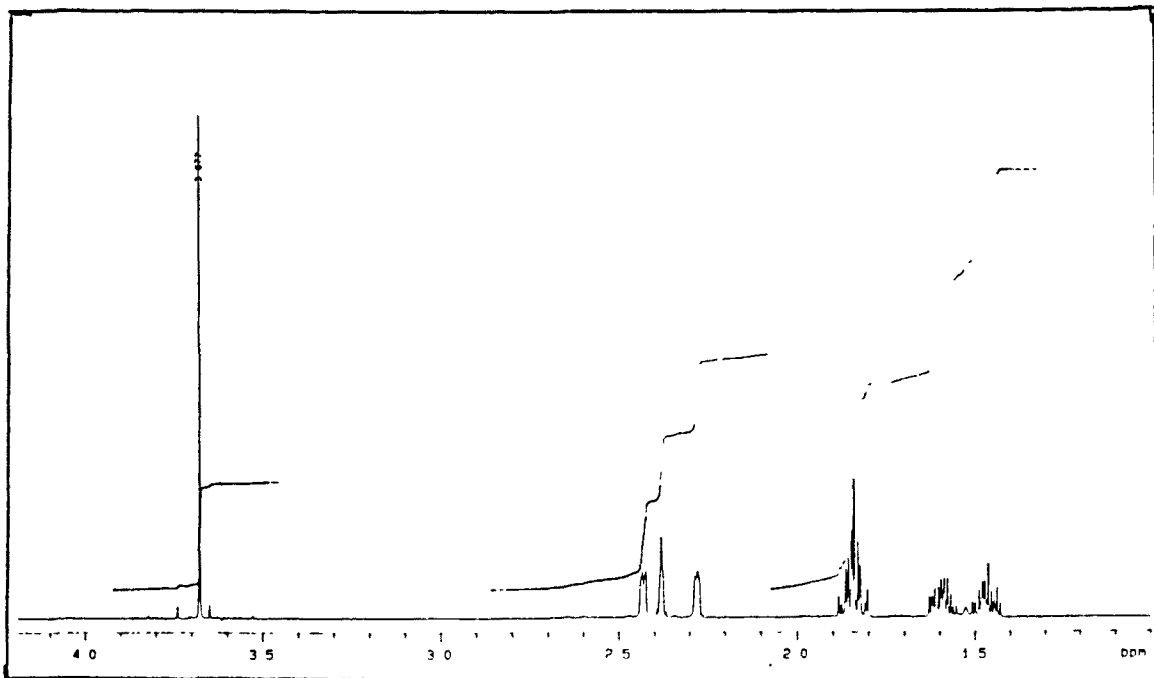
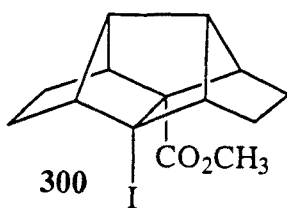




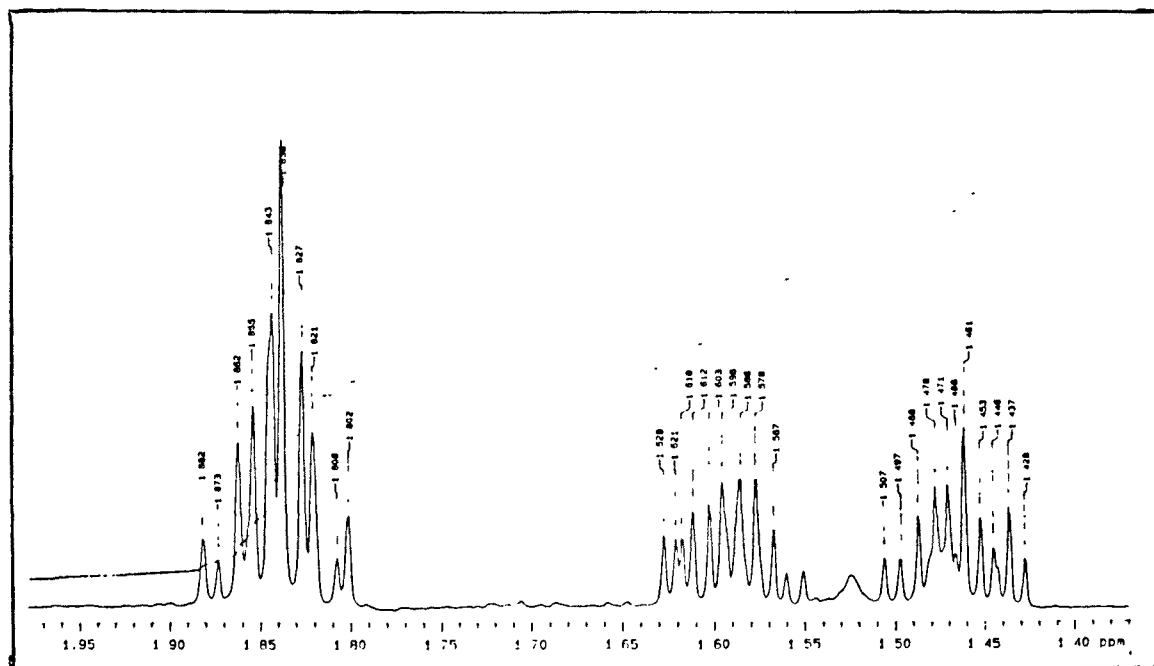
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )



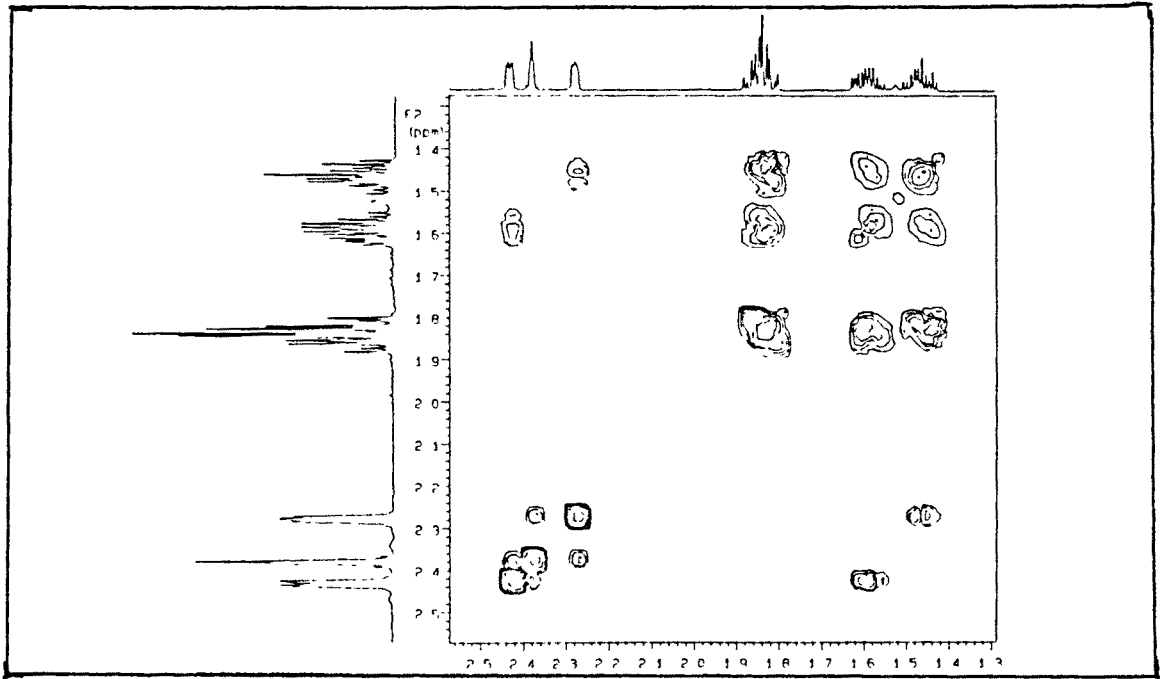
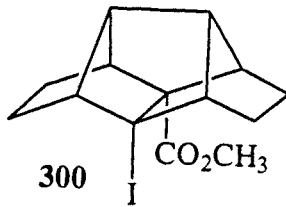
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ), DEPT



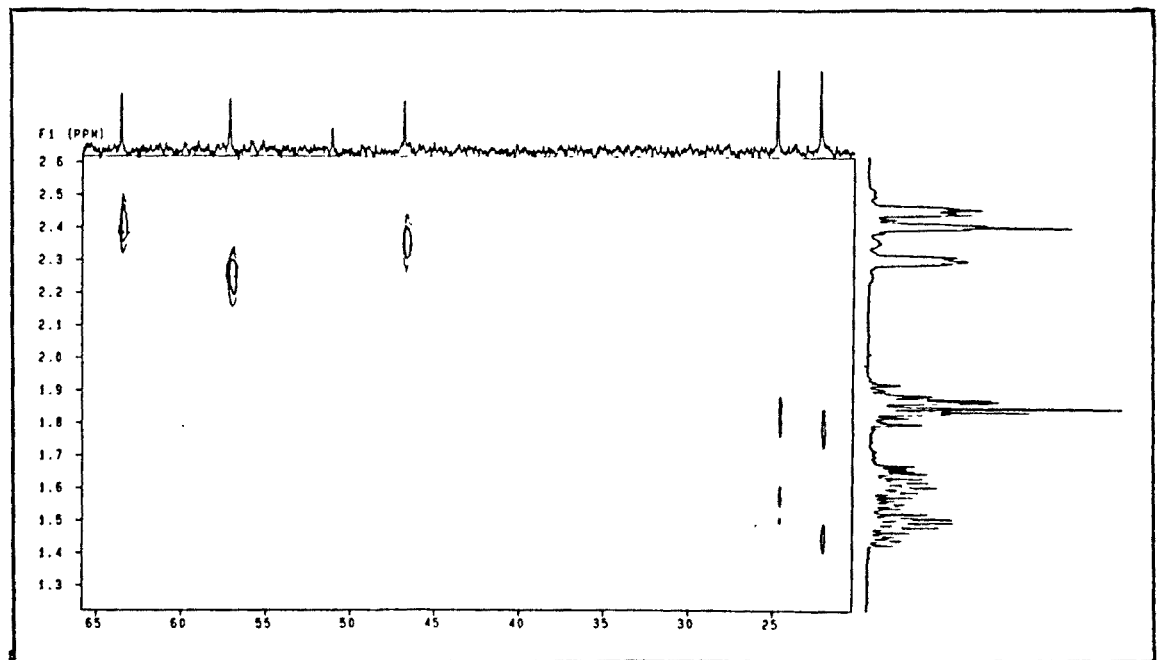
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



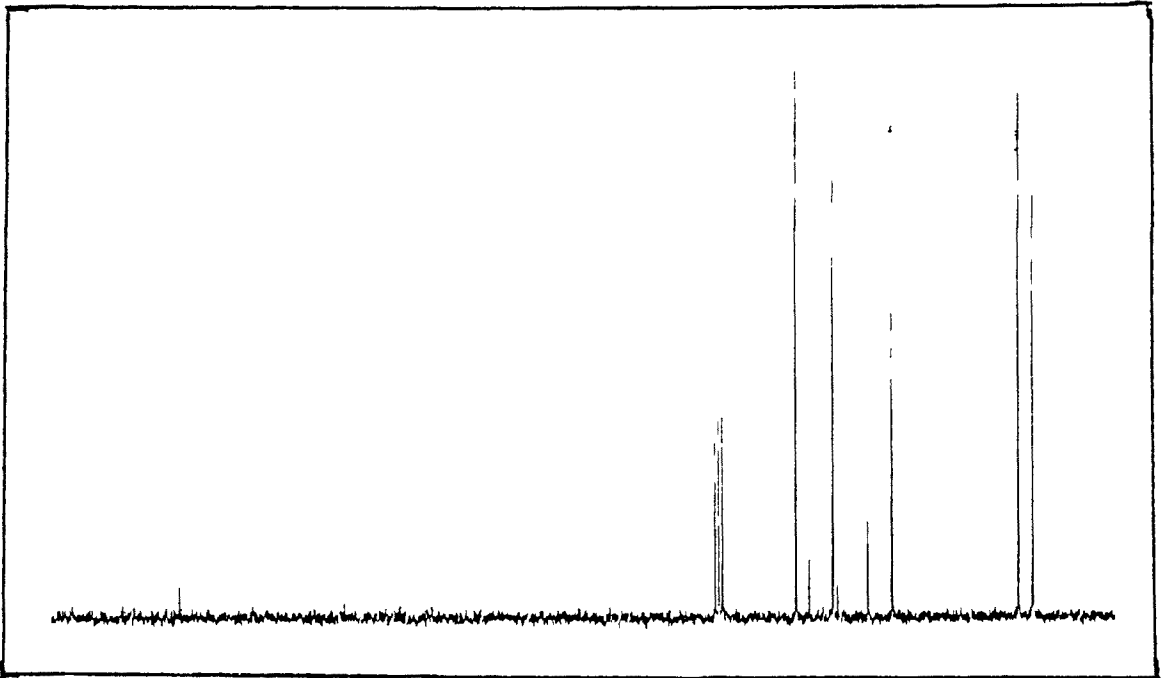
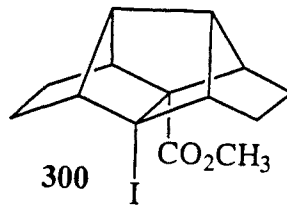
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



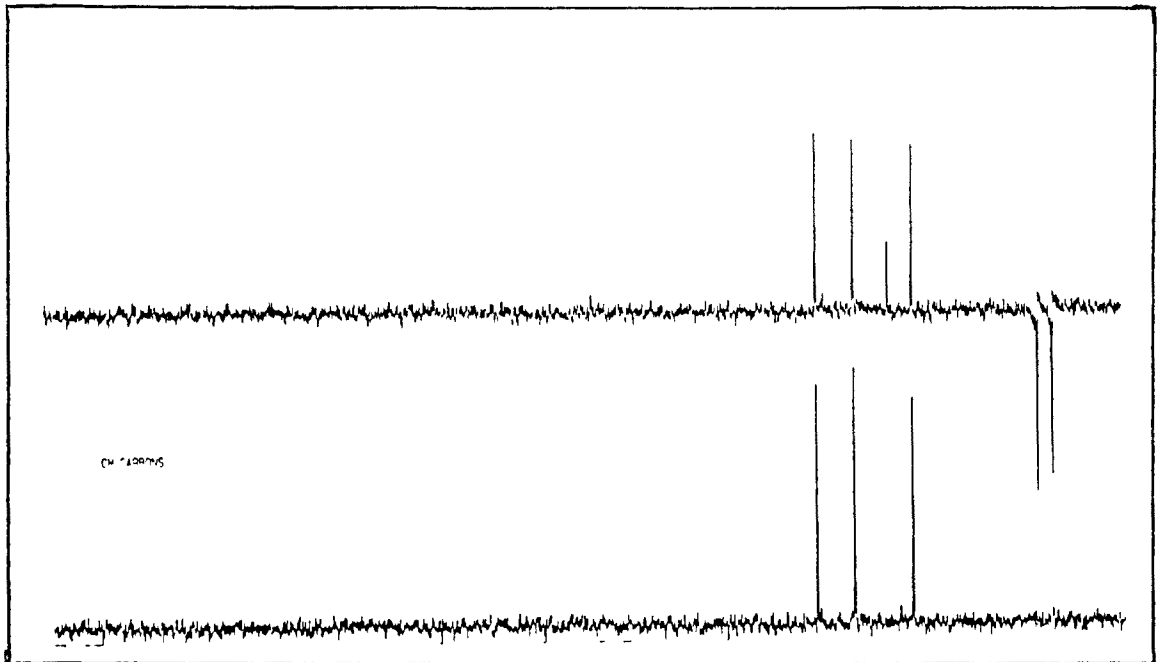
Espectro de homocorrelación H-H



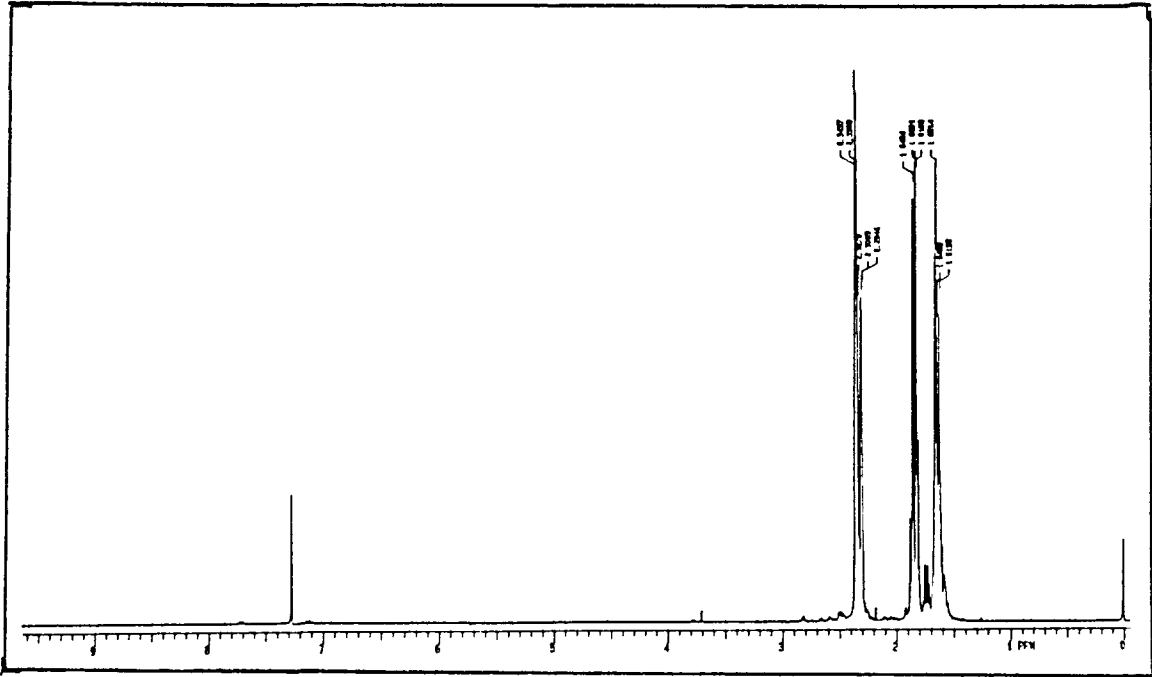
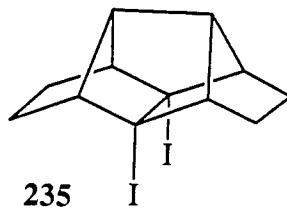
Espectro de heterocorrelación H-C



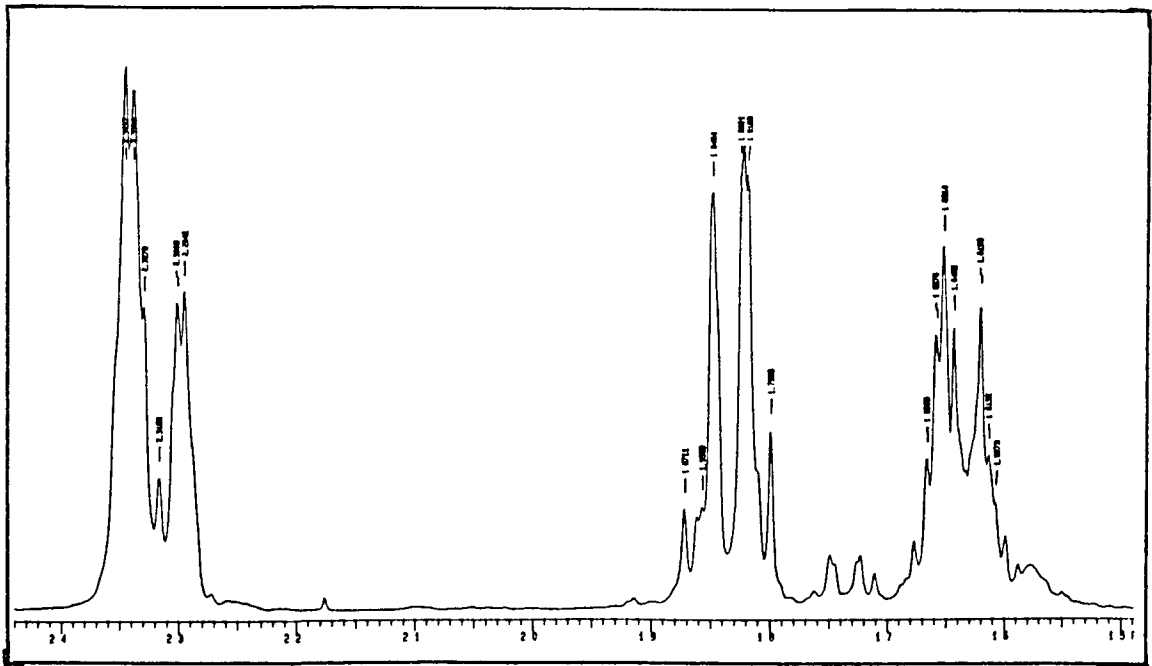
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



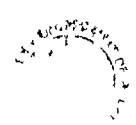
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



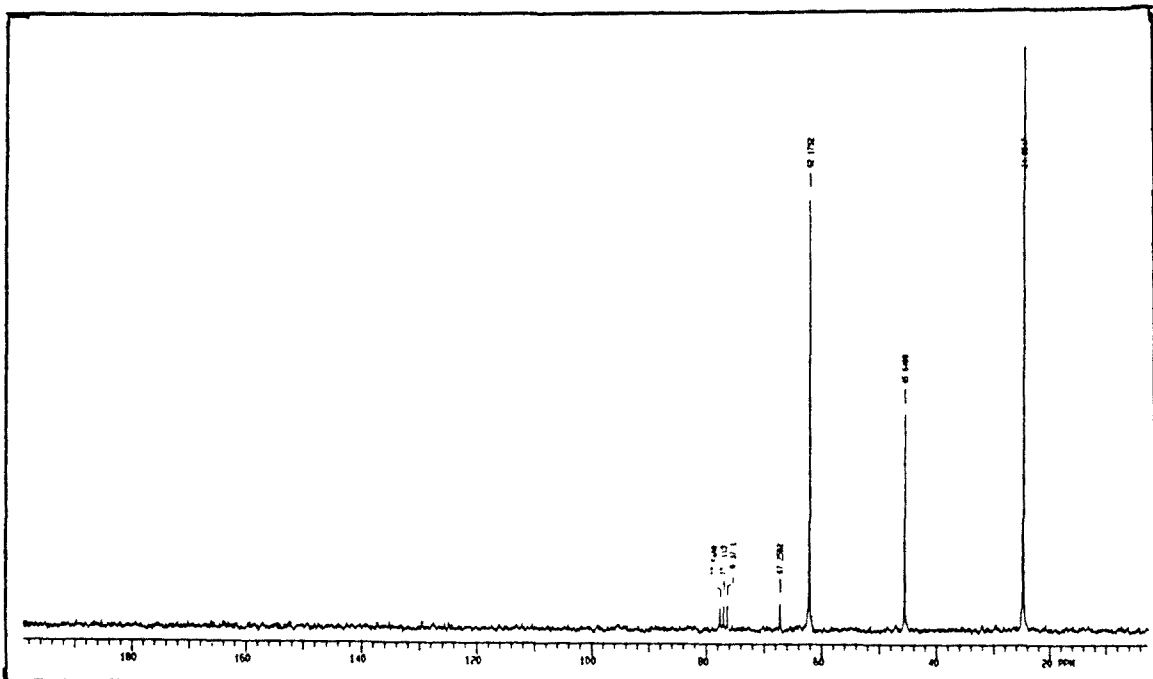
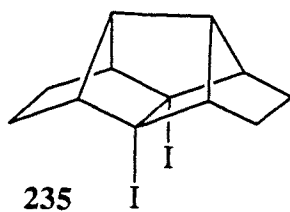
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



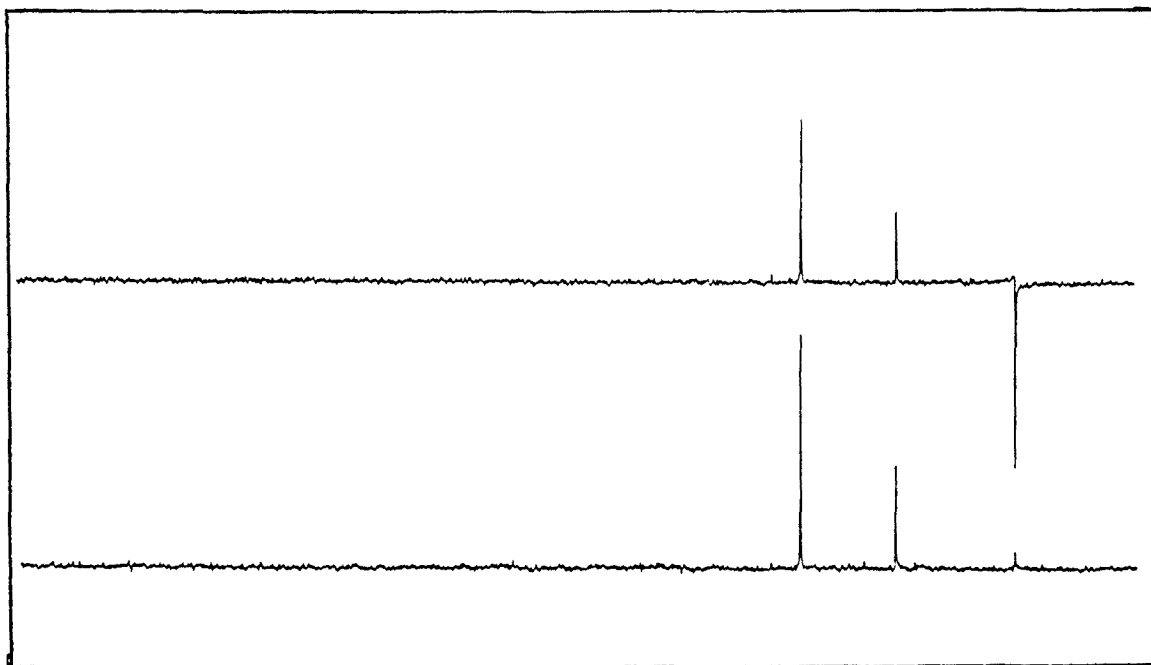
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



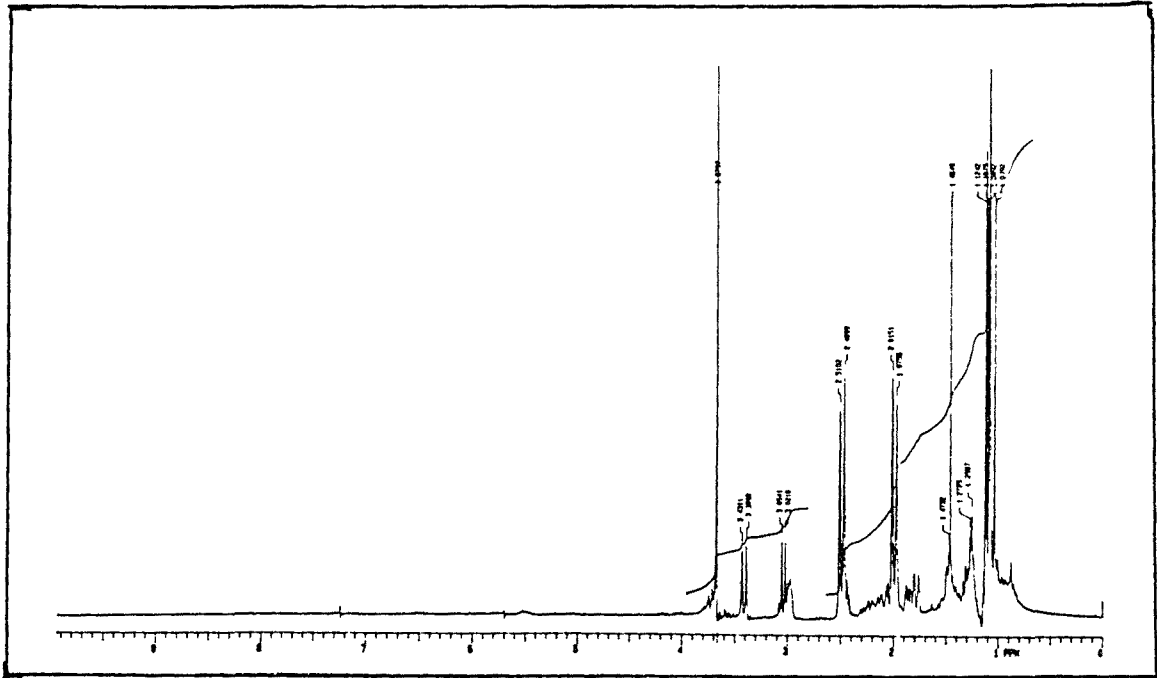
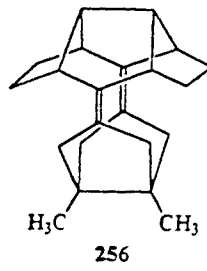




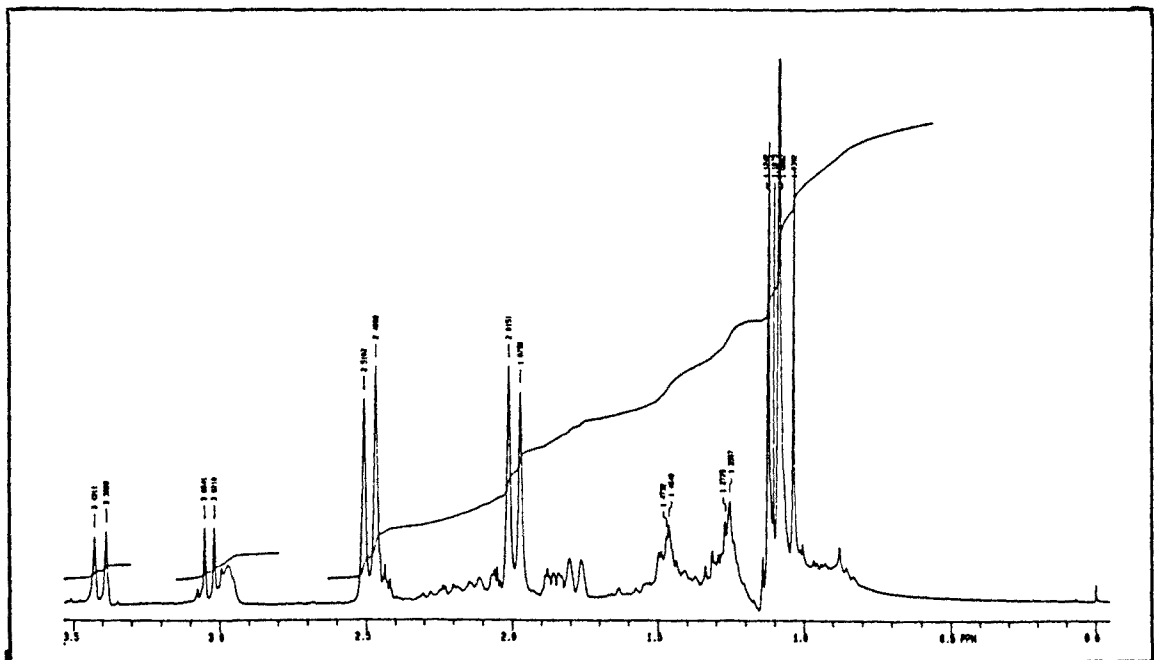
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



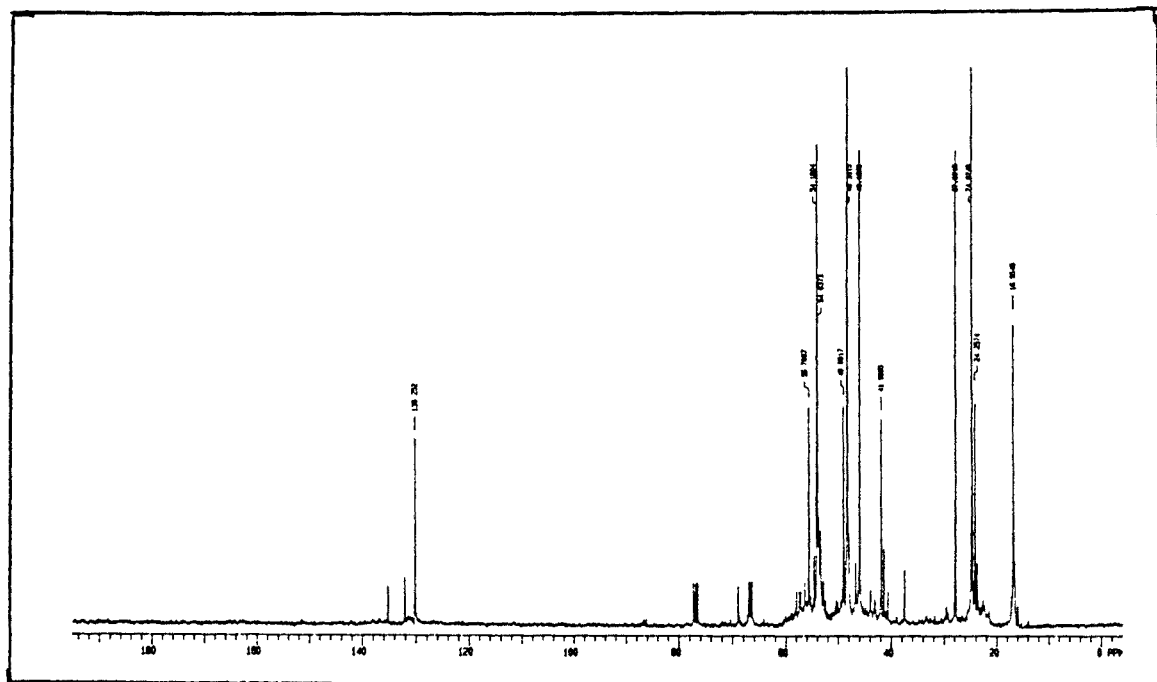
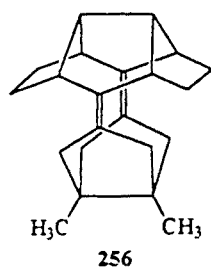
$^{13}\text{C}$ -RMN (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT



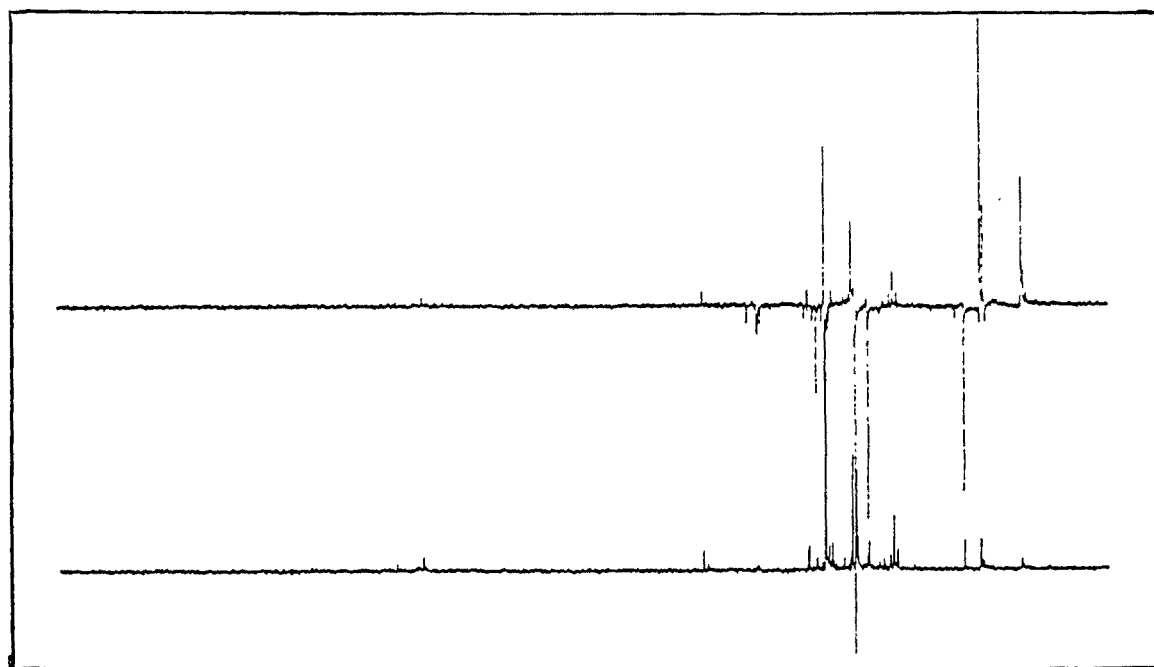
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



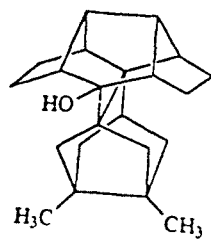
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



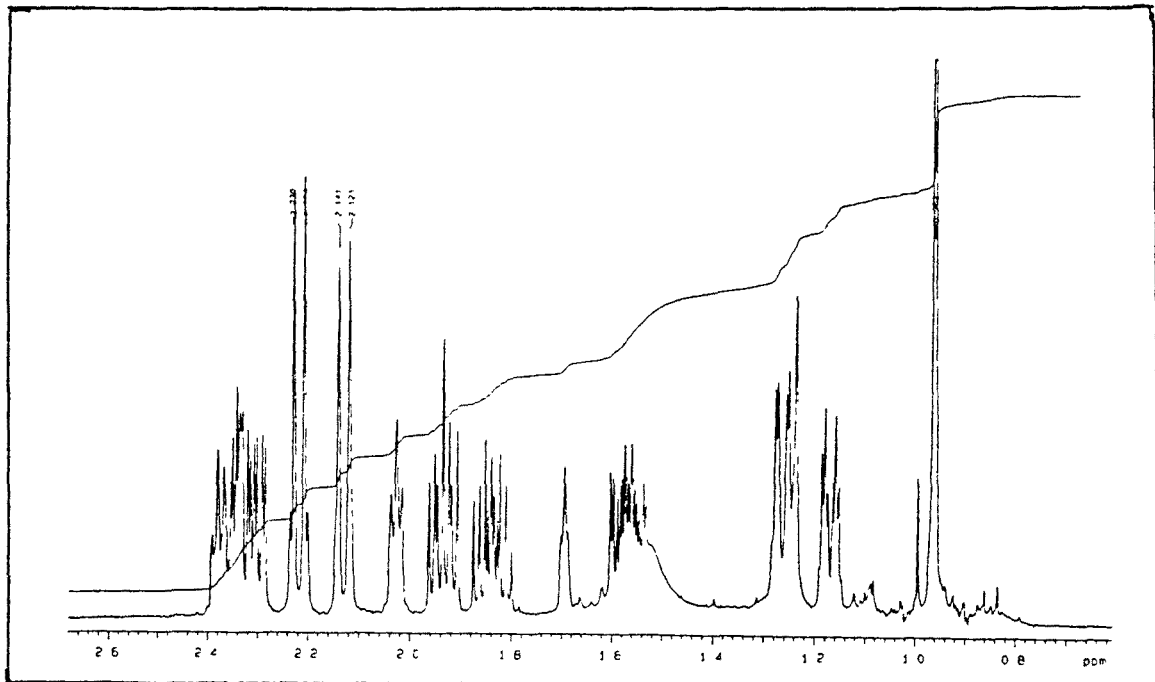
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



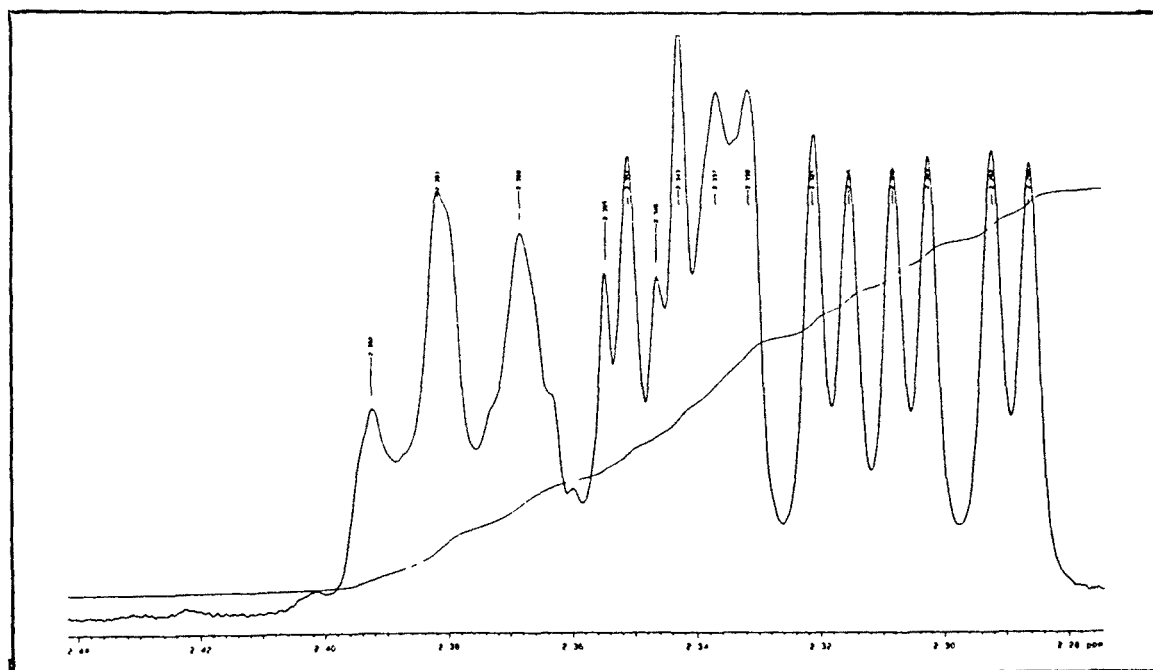
<sup>13</sup>C-RMN (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT



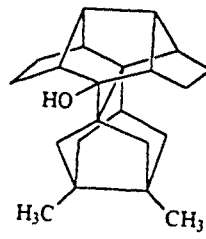
260



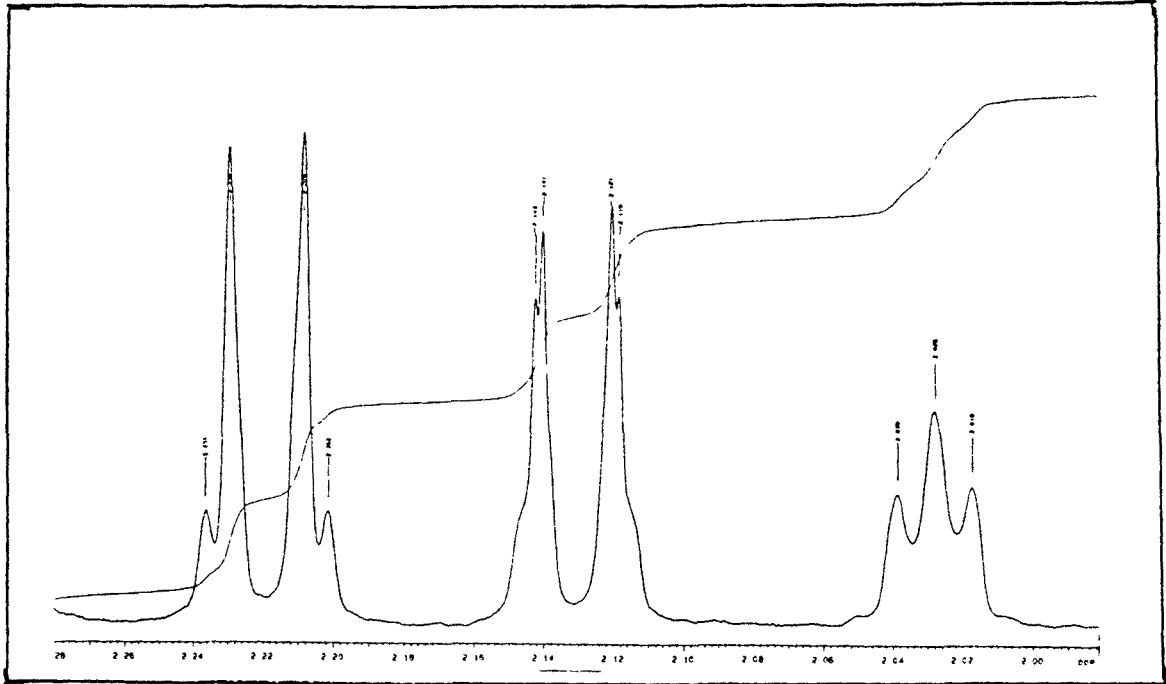
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



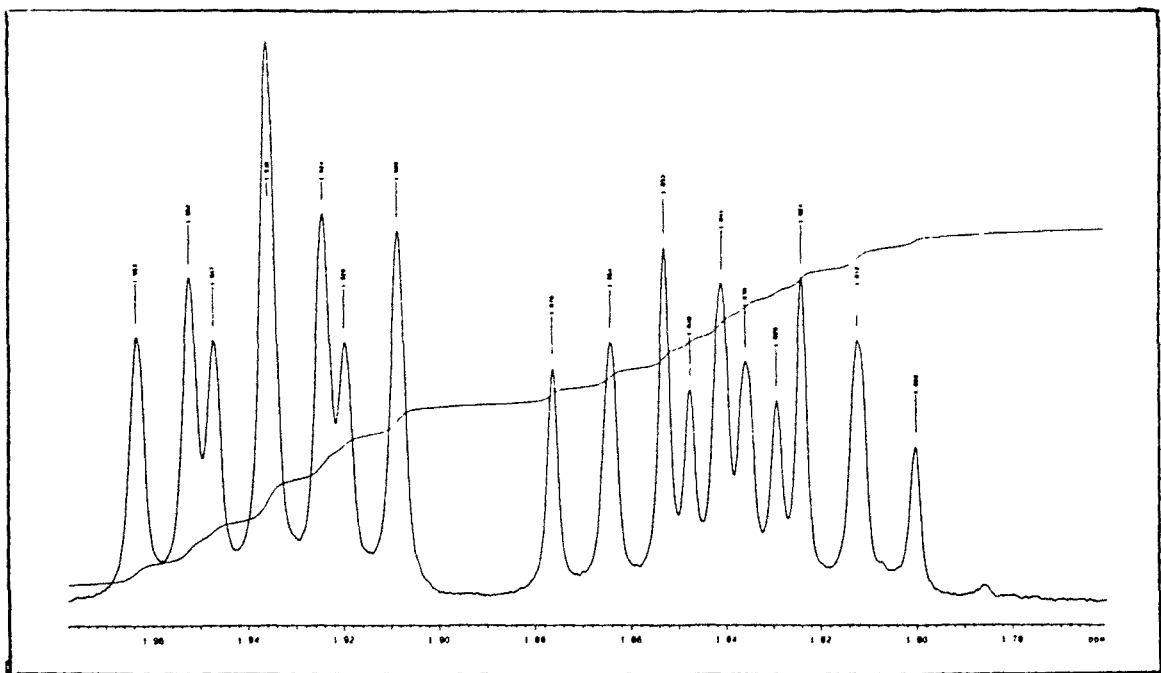
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



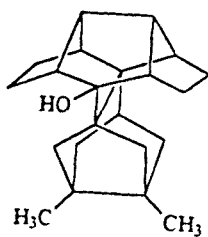
260



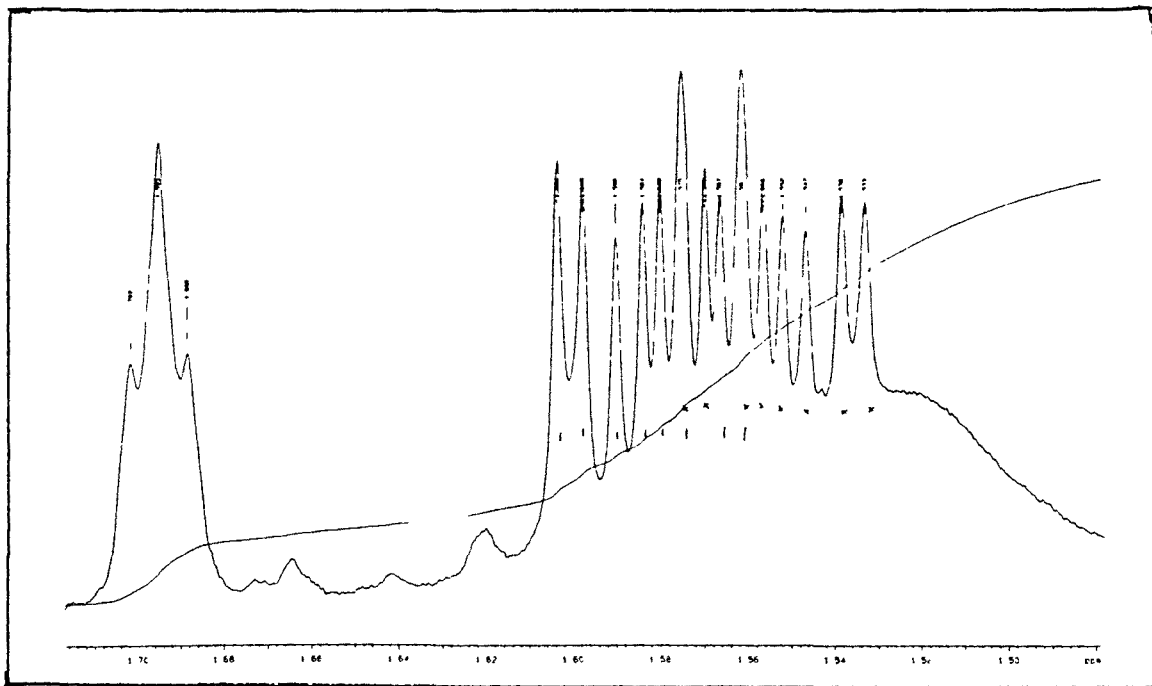
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



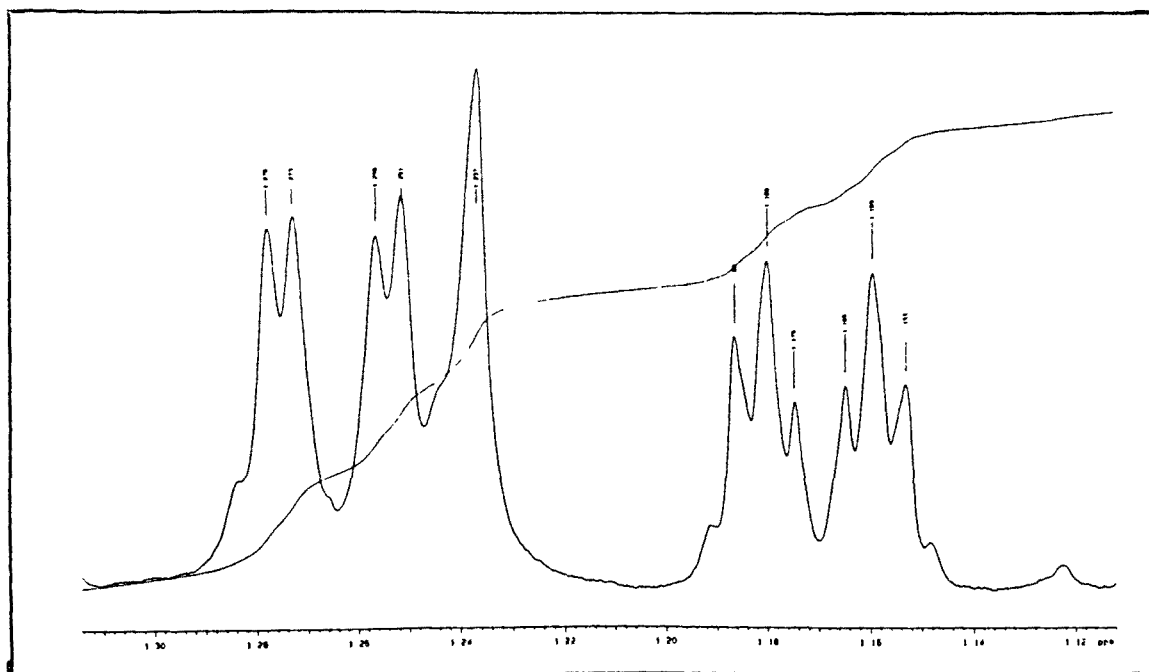
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



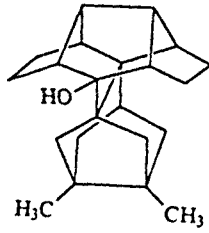
260



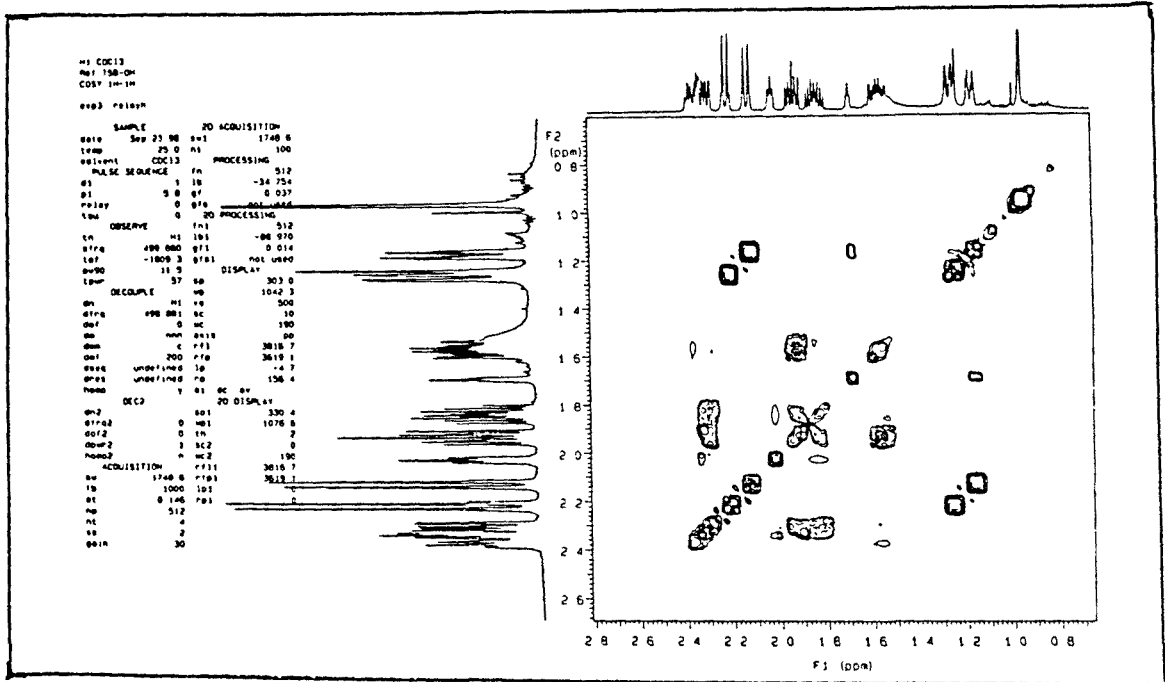
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



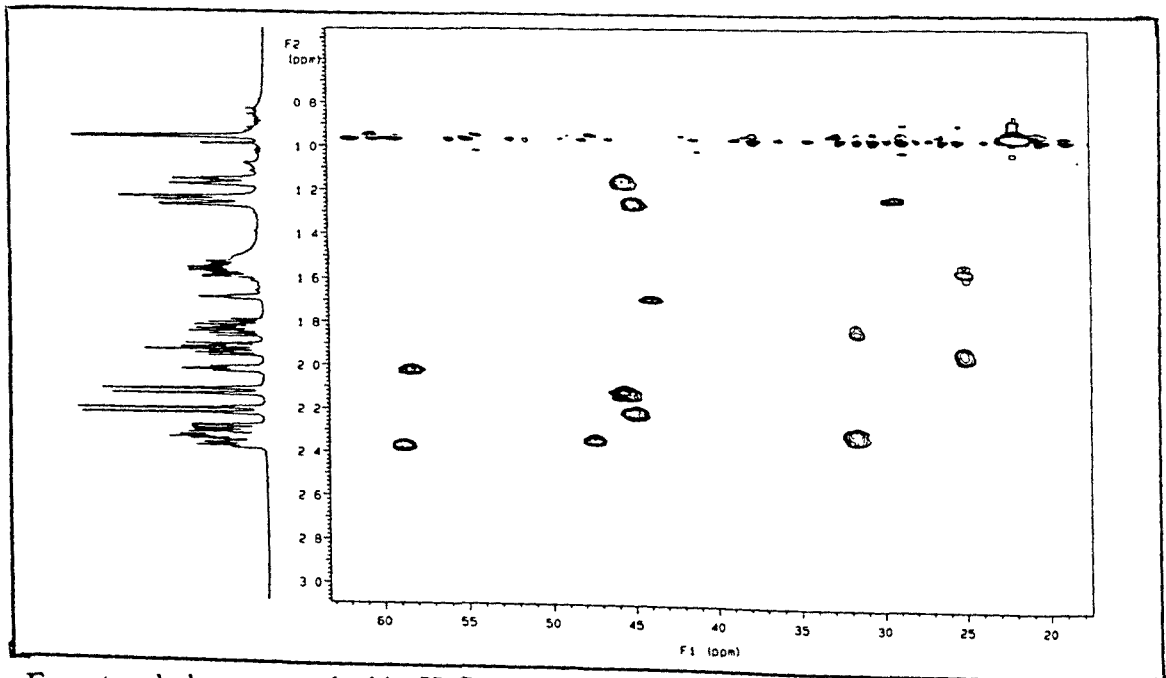
<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ampliación



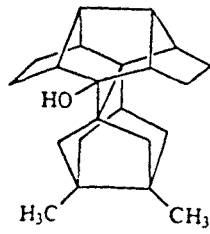
260



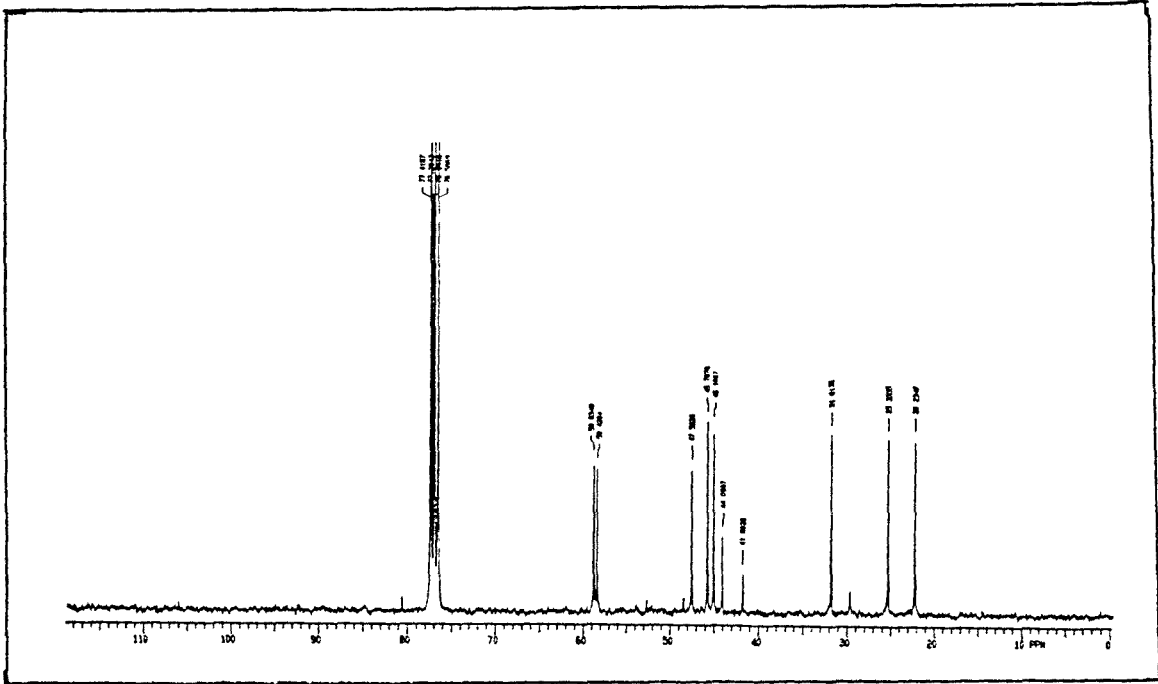
Espectro de homocorrelación H-H



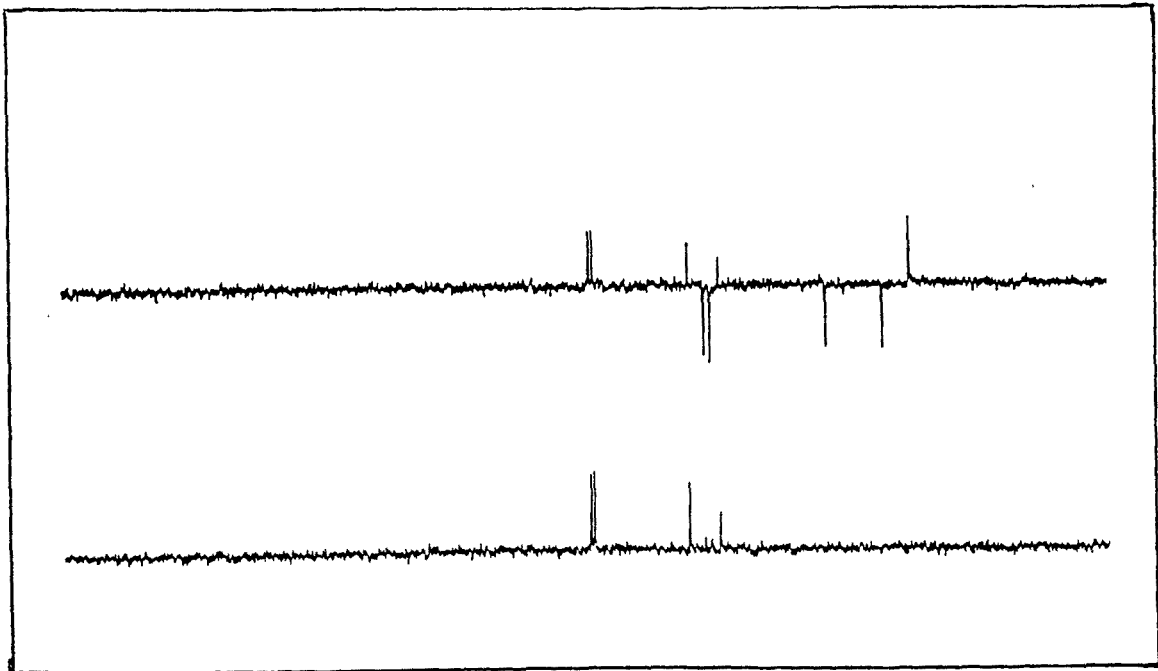
Espectro de heterocorrelación H-C



260

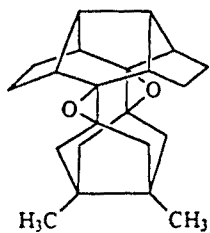


<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

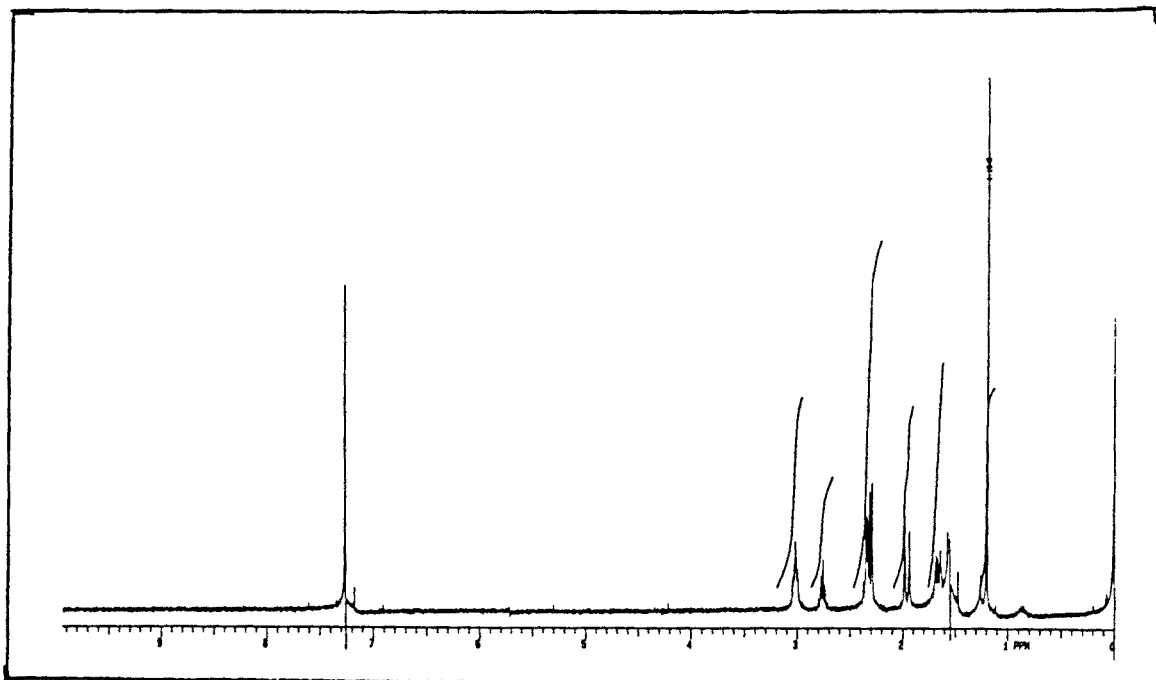


<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT

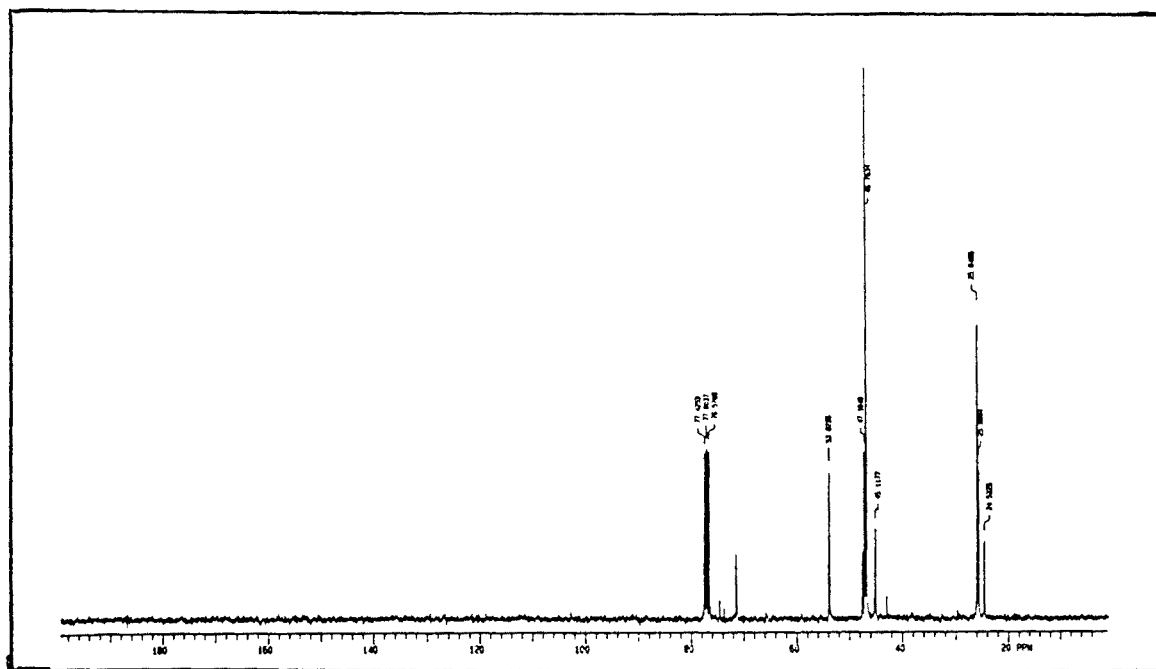




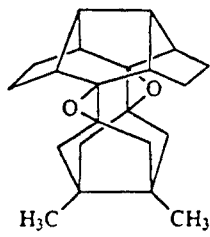
281



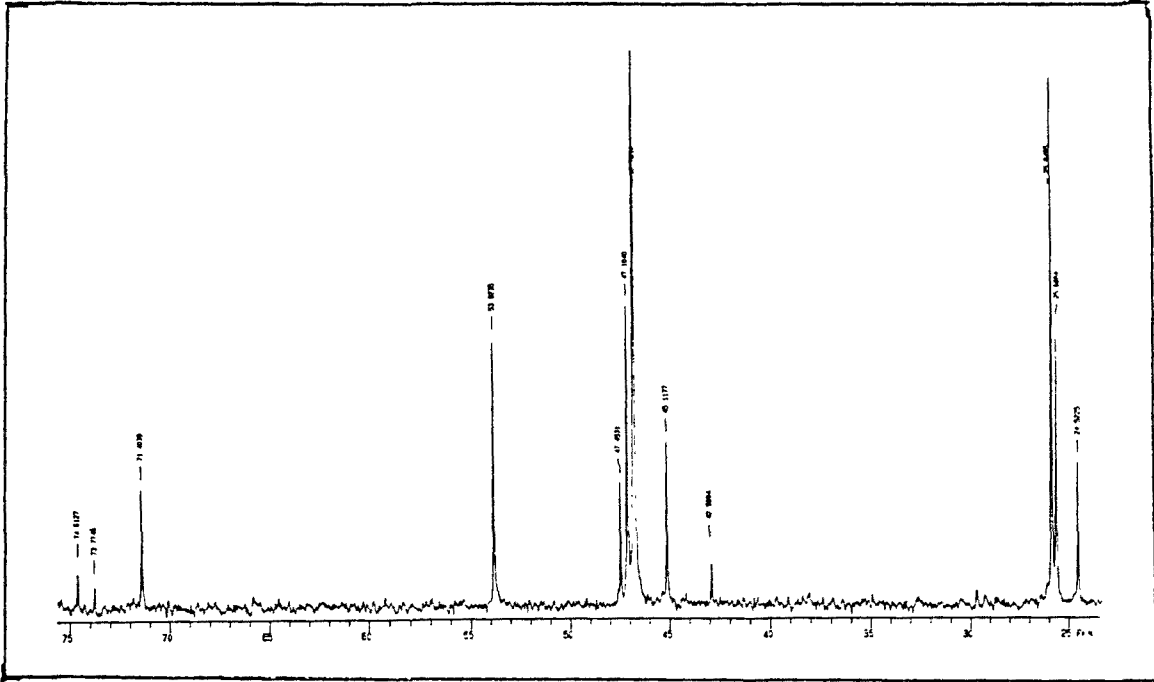
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



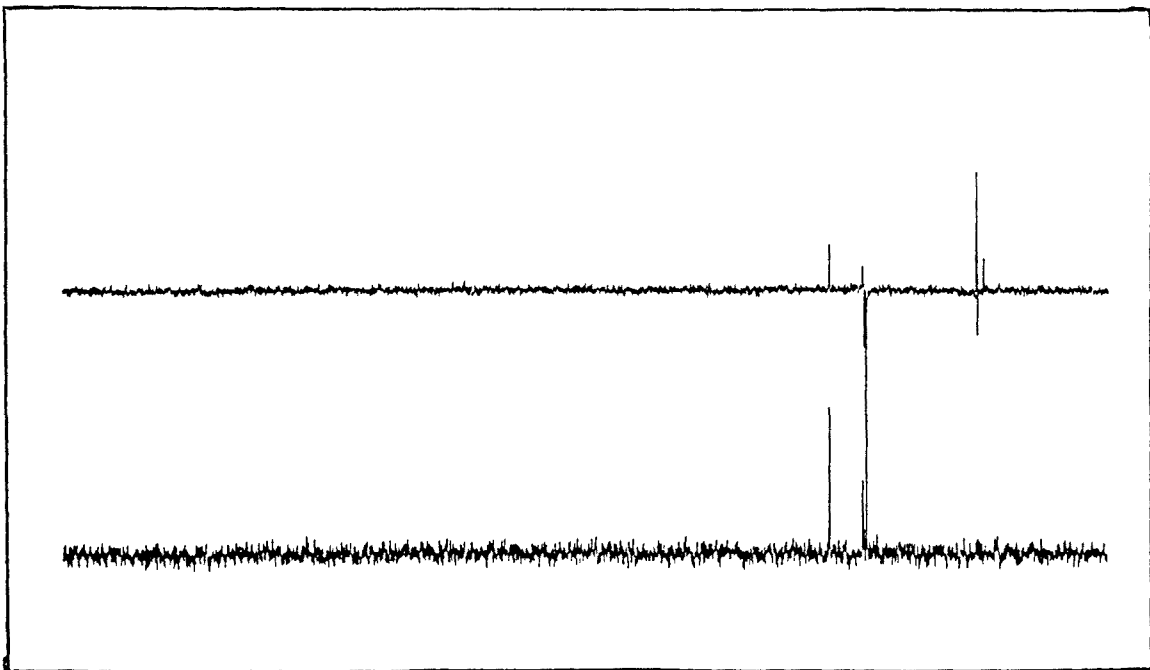
<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



281



<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), DEPT

