

Bol. inst. quim. univ. nal. auton. Méx. VIII págs. 93-100 (1956).

## ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS CICLICOS V\*. EFECTO DE LOS ESFUERZOS EN LA ABSORCION DE LUZ ULTRAVIOLETA DE LOS COMPUESTOS CICLICOS\*\*

*Owen H. Wheeler.*

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Varios investigadores han observado que la existencia de un anillo en un cromóforo conjugado o al final de éste, afecta la longitud de onda de absorción característica de ese cromóforo (1). En esta investigación se ha medido en condiciones estandar la absorción de una serie de ácidos y amidas cíclicas con dobles ligaduras, tanto endo como exocíclicas. Los resultados, así como datos de trabajos anteriores, son discutidos en términos de los efectos de esfuerzos producidos por estas dobles ligaduras endo y exocíclicas.

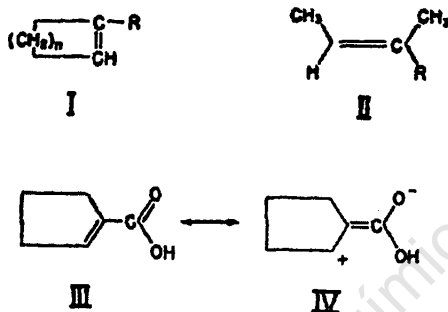
*Compuestos con doble ligadura endocíclica.*—Se ha medido la absorción de luz ultravioleta de los ácidos cicloalquenilcarboxílicos ( $I,R=CO_2H$ ); las carboxamidas ( $I,R=CONH_2$ ) y nitrilos ( $I,R=CN$ ) con anillo de 5 a 7 átomos de carbono ( $I,N=3$  a 5). Los datos se dan en la tabla I junto con los datos publicados anteriormente, de los correspondientes carboxaldehidos ( $I,R=CHO$ ) y metilcetonas ( $I,R=COCH_3$ ). Se puede observar que todos los ciclopentenilos y cicloheptenilos, absorben a longitudes de onda más altas que los ciclohexenilos y que estos últimos absorben a longitudes de onda semejantes a las

---

\* (a) Parte IV, *J. Org. Chem.*, 20, 1672 (1955). Cf. este Boletín VIII, 23 (1956); (b) Parte III, O. H. Wheeler y I. Lerner. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 63, (1956); cf. este Boletín, VIII, 17 (1956).

\*\* Traducido del *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3216 (1956), con permiso de los editores.

de los análogos acíclicos [Cf. ácido *cis*- $\alpha,\beta$ -di-metilacrílico (ácido tíglico) (II, R=CO<sub>2</sub>H) y amida (II, R=CONH<sub>2</sub>)].



La absorción de luz de una molécula en la región del espectro cercana al ultravioleta, resulta en una transición electrónica de un nivel cero híbrido (ground state), en el cual las formas de resonancia iónica juegan normalmente una parte muy pequeña, a un estado excitado al cual contribuyen grandemente las formas de resonancia iónica (2). Si hay un cambio estructural en la molécula, que eleva la energía del estado excitado más que la del nivel cero, la energía de la transición aumentará y la absorción tendrá lugar a una menor longitud de onda. Estos efectos son muy conocidos en moléculas impedidas estéricamente (3), en las cuales se inhibe la estabilización por resonancia en el estado excitado. Sin embargo, si algún efecto en la molécula eleva el nivel de energía del nivel cero, afectando poco el nivel de energía del estado excitado, la energía de absorción de la transición bajará y el máximo de absorción se desplazará a una mayor longitud de onda. Se propone que este último efecto puede ser una explicación de las diferencias espectrales en los compuestos cicloalquénilos.

La presencia de una doble ligadura en un ciclopentano produce un esfuerzo considerable en el anillo, puesto que los ángulos cerca de la doble ligadura están considerablemente comprimidos (4). Sin embargo, cuando la doble ligadura es exocíclica al anillo, el esfuerzo del ángulo disminuye grandemente (4). Como resultado de esto, la doble ligadura endocíclica en el ácido ciclopentenilcarboxílico (III)

hace que esta molécula esté tensionada, relativamente con su análogo acíclico (II, R=CO<sub>2</sub>H) y aumenta el nivel de energía en su nivel cero. La absorción de luz produce una transición a un nivel de energía más alto, a lo cual contribuyen formas de resonancia polar (ej. IV). La resonancia de este tipo (III-IV) le da a la doble ligadura endocíclica algo del carácter de ligadura sencilla, y produce una doble ligadura parcial exocíclica al anillo. Esto conduce a una difusión de la doble ligadura endocíclica con una disminución del esfuerzo en el anillo y el nivel de energía del estado de excitación bajará con relación al de una molécula no tensionada.

Por lo tanto, el nivel de energía del nivel cero se eleva y el nivel de energía del estado excitado baja, disminuyendo la energía de la transición y provocando absorción a una longitud de onda mayor. En la tabla I se puede ver que el ácido ciclopentenilcarboxílico (I, n=3;

TABLA I

Absorción de los Compuestos con ligaduras dobles Endocíclicas<sup>a</sup>

I	R = CO <sub>2</sub> H <sup>b</sup>	R = CONH <sub>2</sub> <sup>b</sup>	R = CN <sup>b</sup>	R = CHO	R = COCH <sub>3</sub>
n = 3	222 ( 9,500) <sup>c</sup>	220 ( 9,850)	217 ( 9,900)	238 (13,500) <sup>g</sup>	239 (12,000) <sup>i</sup>
n = 4	216 ( 9,800) <sup>d</sup>	213 (10,300)	212 (11,200) <sup>e</sup>	229 (12,100) <sup>h</sup>	232 (13,000) <sup>i</sup>
n = 5	222 (12,800) <sup>i</sup>	218 (11,100)	216 (10,500)	_____	236 (10,500) <sup>i</sup>
II	214 (12,800) <sup>f</sup>	214 (12,100)	_____	_____	_____

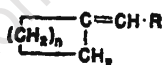
<sup>a</sup> Las longitudes de onda ( $\lambda$ ) están dadas en  $m\mu$ , los coeficientes de la extinción molar ( $\epsilon$ ) se encuentran entre paréntesis. Todos los valores son para soluciones etanólicas. <sup>b</sup> Este trabajo. <sup>c</sup> E. A. Braude y W. F. Forbes, dan  $\lambda_{max}$ , 211  $m\mu$ ,  $\epsilon$  9300, ref. 14a. <sup>d</sup> H. E. Ungnade y I. Ortega dan  $\lambda_{max}$  218  $m\mu$ ,  $\epsilon$  8700, ref. 15; E. A. Braude y J. A. Coles, dan  $\lambda_{max}$  212  $m\mu$ ,  $\epsilon$  11,000, ref. 14c. <sup>e</sup> E. A. Braude y W. F. Forbes, dan  $\lambda_{max}$  213  $m\mu$ ,  $\epsilon$  11,200, ref. 14b. <sup>f</sup> R. Adams y B. L. von Duuren, dan  $\lambda_{max}$  212  $m\mu$ ,  $\epsilon$  13,500, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4631 (1953). <sup>g</sup> J. B. Brown, H. B. Henbest y E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 3634 (1950). <sup>h</sup> I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson y F. Sondheimer, *ibid.*, 737 (1949). <sup>i</sup> I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood y B. C. L. Weedon, *ibid.*, 1827 (1949).

R=CO<sub>2</sub>H) muestra un deslizamiento batocrómico sobre su análogo acíclico, el ácido tíglico (II,R=CO<sub>2</sub>H), que no tiene tensiones. Se puede dar la misma explicación para los otros compuestos ciclopentenilos (I,n=3,R=COHN<sub>2</sub>,CN,CHO,COCH<sub>3</sub>).

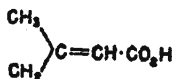
Sin embargo, la presencia de una doble ligadura en un ciclohexano, produce muy poco esfuerzo, puesto que el doblamiento del anillo en forma de "media silla", disminuye el esfuerzo angular y por lo tanto el ácido ciclohexenilcarboxílico (I,n=4,R=CO<sub>2</sub>H) absorbe a longitudes de onda similares, que el ácido tíglico (II,R=CO<sub>2</sub>H). En general, la absorción de los compuestos ciclohexenilos muestra también un deslizamiento hipsocrómico respecto a la absorción de los análogos ciclopentenilos.

En una molécula de cicloheptano, el doblamiento del anillo produce efectos de esfuerzo tanto por tensión angular como por la oposición de los hidrógenos, puesto que el anillo no puede asumir una forma simétrica. En esta forma, los derivados de cicloheptenilo que tienen tensiones (I,n=5), absorben a una longitud de onda mayor que los compuestos ciclohexenilos (I,n=4).\*

*Compuestos que contienen dobles ligaduras exocíclicas.*—Hemos medido los espectros de absorción de una serie de ácidos cicloalquiliden acéticos (V,n=3 a 5,R=CO<sub>2</sub>H) (Tabla II) y su análogo acíclico, el ácido β,β-dimetilacrílico (VI). Los tres ácidos cicloalquiliden acéticos muestran un deslizamiento batocrómico en la absorción con res-



V



VI

pecto al ácido β,β-dimetilacrílico, pero este deslizamiento es más pequeño para el ácido ciclohexanoico.

\* D. H. R. Barton, R. C. Cookson, W. Klyne y C. E. Shopee, *Chemistry and Industry*, 21 (1954). Después de que este trabajo fue entregado para su publicación una explicación similar de los efectos de los esfuerzos en la absorción de luz de los compuestos endocíclicos α, β no saturados carbonílicos, ha sido dada por W. M. Schubert y W. A. Sweeney, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2297 (1955).

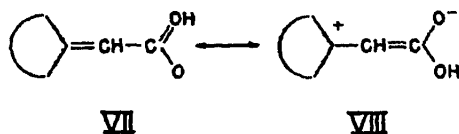
Absorción de ácidos cicloalquiliden acéticos<sup>a</sup>.

TABLA II

	$\lambda$ max. <sup>b</sup>	$\epsilon$
V, $\left. \begin{array}{l} R = \\ CO_2H \end{array} \right\} \begin{array}{l} n = 3 \\ n = 4 \\ n = 5 \end{array}$	224	12,500
	219	16,100
	224	12,600
VI	216 <sup>c</sup>	11,800

<sup>a</sup> Este trabajo. Determinaciones en solución etanólica. <sup>b</sup> Longitud de onda de la absorción máxima en m $\mu$ . <sup>c</sup> H. E. Ungnade e I Ortega, ref. 15, da  $\lambda$  máx. 216 m $\mu$ ,  $\epsilon$  10,000.

Una doble ligadura exocíclica a un anillo de ciclohexano produce esfuerzo debido a la interacción con los átomos  $\alpha$  de hidrógeno del anillo (4). En esta forma, en el ácido ciclohexilidenacético (V,  $n=4, R=CO_2H$ ), la energía del nivel cero de la molécula será más alto que el de una molécula que no sufra esfuerzo (ej. VI). Las formas de resonancia iónica (ej. VIII) contribuirán grandemente al estado excitado de la molécula y esto dará características de ligadura simple a la doble ligadura exocíclica, produciendo una dispersión de los electrones en la unión del anillo y por lo tanto disminuirá el esfuerzo en este. Debido a estos efectos, la energía de la transición será más baja que la de una molécula que no sufra esfuerzo y el ácido ciclohexiliden acético absorbe a una longitud de onda mayor que el ácido  $\beta, \beta'$ -dimetilacrílico.



La doble ligadura exocíclica produce algunos esfuerzos en el sistema del ácido ciclohexiliden acético (V,  $n=3, R=CO_2H$ ), aunque menores que en los correspondientes compuestos ciclohexánicos (4); pero

además la formación de resonancia iónica (ej. VIII) resultará favorecida, puesto que la formación de un átomo de carbono trigonal disminuirá los efectos de esfuerzo producidos por la interacción de los hidrógenos del anillo (5). Por lo tanto este ácido tendrá un deslizamiento batocrómico de longitud de onda de absorción máxima con relación al de un ácido no saturado que no sufra esfuerzo. Igualmente, en un ácido cicloheptiliden acético, la creación de formas de resonancia iónica en el estado excitado resultará favorecida, ya que disminuirá el número de constelaciones en el anillo no favorables (5) y este ácido muestra también un deslizamiento batocrómico.

Woodward (1 d, c) ha hecho la observación empírica, en correlación con la absorción de luz ultravioleta de los compuestos cíclicos, de que en los dienos o cetonas  $\alpha,\beta$  no saturadas que contienen una doble ligadura exocíclica a un anillo ciclohexánico, deben agregarse 5  $m\mu$  extras a la longitud de onda esperada según los análogos acíclicos. Esto está de acuerdo con el hecho de que los deslizamientos batocrómicos anteriores, resulten de esfuerzos en el anillo y el deslizamiento para ácidos ciclohexánicos es similar (+3  $m\mu$ ).

*Amidas y nitrilos.* Hay pocos datos sobre la absorción de luz de la amida simple  $\alpha,\beta$  no saturada. El grupo  $-\text{CO}-\text{NH}-$  tiene un máximo a 185  $m\mu$  (6). En la tabla I se puede observar que las amidas absorben a longitudes de onda similares a la de los ácidos carboxílicos correspondientes. La  $\beta,\beta'$ -dimetilacrilamida y el ácido  $\beta,\beta'$ -dimetilacrilico absorben a  $\lambda_{\text{máx.}}$  215 y 216  $m\mu$ , respectivamente.\* Sin embargo, la presencia de grupos alquilos en el átomo de nitrógeno produce deslizamientos batocrómicos; la  $\text{N,N}'$ -dietil crotonamida y la  $\text{N}$ -isobutylcrotonamida muestran  $\lambda_{\text{máx.}}$  a 215 (7) y 227  $m\mu$  (8), respectivamente, mientras que el ácido crotónico muestra  $\lambda_{\text{máx.}}$  a 208  $m\mu$  (9).

La absorción de los nitrilos  $\alpha,\beta$  no saturados (Tabla II) es también muy semejante a la de los ácidos correspondientes. Braude (10) reportó que el 1-cianociclohexeno muestra  $\lambda_{\text{máx.}}$  230 ( $\epsilon$ , 1,600) y 261  $m\mu$  ( $\epsilon$ , 60). Estos valores parecen muy poco probables para un cromóforo simple consistente en dos grupos no saturados en conjugación.

\* Las determinaciones fueron hechas durante esta investigación.

Frank, Berry y Shotwell (11), reportaron que el 1-ciano-4-isopropilciclohexeno muestra  $\lambda$  máx. a 212 ( $\epsilon$ , 8,900) y 271  $m\mu$  ( $\epsilon$ , 102). El primer máximo está de acuerdo con el encontrado en esta investigación para el 1-cianociclohexeno ( $I, n=4, R=CN$ ) pero no se observó un segundo máximo. El cianoisopropilciclohexeno contenía probablemente algunas impurezas aromáticas\* ya que fue preparado por un método pirolítico.

### PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de ácidos y nitrilos fueron las preparadas en la parte III (ver nota \*b en la pág. 93).

Las amidas ácidas fueron preparadas calentando los ácidos a reflujo durante media hora con exceso de cloruro de tionilo, destilando el cloruro de tionilo que no reaccionó y agregando cuidadosamente el cloruro de ácido crudo a una solución de amoníaco-éter. Las amidas fueron recristalizadas de agua o metanol acuoso.

La  $\beta, \beta'$ -dimetilacrilamida mostró p. f. 109° [lit. p. f. 110° (12)]; tiglamida, p. f. 78° [lit. p. f. 77° (13)]; cicloptenilcarboxamida p. f. 204° [lit. p. f. 205° (14a)]; ciclohexenilcarboxamida, p. f. 135° [lit. p. f. 136° (14c)]; cicloheptenilcarboxamida, p. f. 158° [lit. p. f. 157° (14b)]. Las determinaciones de absorción en la luz ultravioleta fueron hechas usando soluciones en etanol al 95% acabadas de hacer, con un espectrofotómetro Beckman DU. El alcohol fue purificado destilándolo con polvo de zinc y tuvo buena transmisión a 205  $m\mu$ . Las determinaciones fueron hechas por duplicado o triplicado y no se observó ninguna variación respecto a la ley de Beer. El error en longitud de onda fue de  $\pm 500$ . Los resultados para los ácidos cicloalquénilos están más de acuerdo con los de Ungnade y Ortega (15) que con los de Braude y sus colaboradores.\*\*

\* El cianuro de fenilo muestra  $\lambda$  máx. circa 270  $m\mu$ ; G. Scheibe, *Ber.*, 59, 2617 (1926).

\*\* La discrepancia puede deberse al hecho de que con el espectrofotómetro Hilger el uso de intervalos de densidad óptica demasiado grandes puede dar "máximos" espurios; E. A. Braude, citado por J. K. L. H. Allan, E. R. H. Jones y M. C. Whithing, *J. Chem. Soc.*, 1862 (1955). Esto no puede suceder con los instrumentos fotoeléctricos que fueron usados por Ungnade y Ortega y en esta investigación.

Esta investigación fue hecha con subsidios de la Rockefeller Foundation, New York.

### RESUMEN

Se discuten en términos de tensión en los anillos, los datos nuevos y previos de absorción en el ultravioleta de sistemas cíclicos que contienen dobles ligaduras. Las amidas sencillas  $\alpha,\beta$ -no saturadas y los nitrilos, tienen en general una absorción similar a la de los ácidos correspondientes.

### BIBLIOGRAFIA

1. (a) A. E. Gillam y T. F. West, *J. Chem. Soc.*, 811 (1941); (b) H. S. French y L. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3702 (1949); (c) H. S. French, *ibid.*, 74, 514 (1952); (d) R. B. Woodward, *ibid.*, 63, 1123 (1941); 64, 72, 76 (1942); (e) L. Dorfman, *Chem. Revs.*, 53, 47 (1953).
2. A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 5, 669 (1937); R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 265 (1942); A. Maccoll, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1, 16 (1947).
3. E. A. Braude, W. F. Forbes y F. Sondheimer, *Nature*, 173, 117 (1954).
4. H. C. Brown, J. H. Brewster y H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 467 (1954).
5. H. C. Brown y M. Borkowski, *ibid.*, 74, 1894 (1952).
6. J. S. Ham y J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 20, 355 (1952).
7. K. Bowden, E. A. Braude y E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 948 (1946).
8. L. Crombie, *ibid.*, 2997 (1952).
9. I. I. Rusoff, J. R. Platt, H. B. Klevens y G. O. Burr, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 678 (1945).
10. E. A. Braude, *Ann. Rept. Chem. Soc.*, 42, 105 (1945).
11. R. L. Frank, R. E. Berry y O. L. Shotwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3889 (1949).
12. R. Kuhn, F. Kohler y L. Kohler, *Z. Physiol. Chem.*, 247, 197 (1937).
13. H. Sutter, F. Rottmayrand y H. Porsch, *Ann.*, 521, 189 (1936).
14. (a) E. A. Braude y W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1755 (1951); (b) *ibid.*, 2202 (1953); (c) E. A. Braude y J. A. Coles, *ibid.*, 2014 (1950).
15. H. E. Ungnade y I. Ortega, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1564 (1951).