

forme sobre la familia \mathcal{A} de acotados siguiente: $\mathcal{A} = (B \subset l^2(I) : \text{acotados separables}) \cup (\text{envolturas absolutamente convexas y cerradas de } (e_i : i \in I_n), n = 1, 2, \dots)$. Es claro que $l^2(I)$ es w -tonelado y su dual es Mackey completo; sin embargo, no es numerablemente tonelado. En efecto, sea B_n la envoltura absolutamente convexa y cerrada de $(e_i : i \in I_n)$ que es un equicontinuo y $B = \bigcup B_n$ es un acotado débil. Si B fuera equicontinuo existiría un $A \subset l^2(I)$ absolutamente convexo separable y existiría un natural n_0 tal que B estaría contenido en la envoltura absolutamente convexa y cerrada de $A \cup (B_1 \cup \dots \cup B_{n_0})$ y así B tendría un subconjunto denso de cardinal menor o igual que el cardinal de I_{n_0} . Sin embargo, $\|e_i - e_j\| = \sqrt{2}$ para cada i, j de I_{n_0+1} y B contiene un subconjunto discreto de cardinal igual al de I_{n_0+1} , lo cual es absurdo.

Referencias

- [1] MAZÓN, J. M. (1980). Tres nuevas clases de espacios localmente convexos. Tesis Doctoral, Valencia.
- [2] TSIRULNIKOV, B. (1980). Subspaces with property (b) in locally convex spaces of quasibarreled type. *Proc. Math. Cambr. Phil. Soc.*, **88**, 331-337.
- [3] VALDIVIA, M. A property of Fréchet spaces (pendiente de publicación).

REGIO- Y ESTEREOSELECTIVIDAD EN ALGUNAS REACCIONES DE ADICION A SISTEMAS 4a,12a-DIAZATETRACICLICOS (*)

M. C. Cano, F. Gómez Contreras, A. Sanz y A. Solana

*Laboratorio de Química. Colegio Universitario Integrado
Universidad Complutense, Madrid*

Se ha estudiado la estereoquímica de algunas reacciones de adición electrófila en el ciclo de tetrahidropiridazina terminal de compuestos 4a,12a-diazatetracíclicos. La mayor parte de los resultados obtenidos favorecen la hipótesis de que estas adiciones transcurren a través de un mecanismo en el que el paso nucleófilo es el

(*) Presentada en la sesión celebrada el 10 de diciembre de 1980.

determinante de la velocidad. Sin embargo, la apertura de los correspondientes epóxidos tiene lugar según las reglas estereoquímicas habituales.

The stereochemistry of some electrophilic addition reactions to the double bond at the terminal tetrahydropyridazine ring of 4a,12a-diazatetracyclic compounds has been studied. Most of the results obtained support the hypothesis considering that these additions proceed via a mechanism in which the nucleophilic step is the rate determining one. However, opening of the corresponding epoxides occurs according the usual stereochemical rules.

El carácter filodiénico de las diazaquinonas se ha utilizado para la síntesis de estructuras 4a,12a-diazatetracíclicas como 1-5 a través de las reacciones de cicloadición de benzo(g)ftalacina-1,4-diona con derivados de 1,3-butadieno (1-4). Al llevar a cabo diversas reacciones de adición electrófila sobre el doble enlace presente en el ciclo de tetrahidropiridazina terminal, se ha comprobado que estas reacciones presentan características estereoquímicas muy diferentes a las que cabría esperar si se siguiera el clásico mecanismo de la adición electrófila bimolecular, con un primer paso electrófilo irreversible que determina el curso estérico de la reacción. En fechas recientes vienen apareciendo comunicaciones de diversos autores que sostienen que algunas reacciones de adición a ciclohexenos sustituidos y heterociclos relacionados transcurren a través de un mecanismo diferente, en el que el paso electrófilo es reversible, y la regio- y estereoselectividad vienen determinadas por efectos estéricos o electrónicos que operan durante el paso nucleófilo, que es el controlante de la velocidad de reacción (5-7). Resulta pues interesante analizar la estereoquímica de las adiciones electrófilas a estos sistemas diazatetracíclicos, para comprobar si los resultados obtenidos avalan las hipótesis anteriores. También nos referiremos a los resultados obtenidos en la apertura nucleófila de los correspondientes epóxidos, ya que se ha señalado que pueden tomarse como modelos para los pasos nucleófilos de estas adiciones.

En el esquema 1 se representan las características estereoquímicas de las distintas reacciones de adición al doble enlace y al anillo oxiránico.

El tratamiento del aducto 1 con N-bromosuccinimida (NBS) en medio acuoso conduce a la bromhidrina 8 como único isómero entre todos los posibles. Con NBS en etanol se aíslan el derivado bromoetoxilado 6 y el producto de adición de NBS, 7. Por otra parte, la

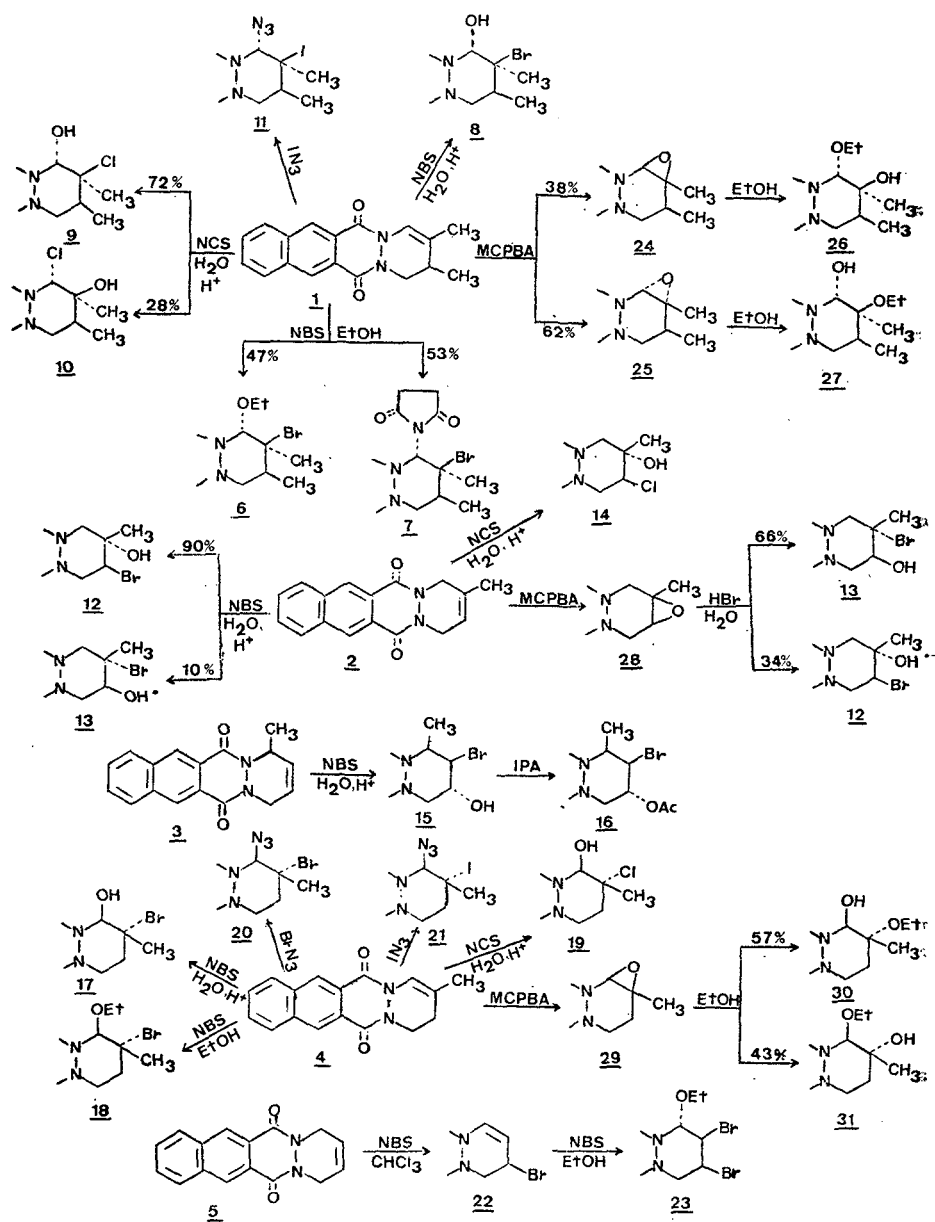


Fig. 1.

reacción con N-clorosuccinimida en medio ácido acuoso da lugar a una mezcla de las clorhidrinas isómeras **9** y **10**, con rendimientos respectivos de 72 % y 28 %. Finalmente, la adición de azida de yodo, conduce también a **11** como único producto de reacción. Puede observarse que en ningún caso se sigue la regla de Markownikoff, ya que el ataque nucleófilo se produce preferentemente en el carbono más próximo al desactivante grupo amido y más alejado del efecto inductivo del metilo.

Una explicación a estos resultados puede obtenerse a partir del esquema 2. La adición debería transcurrir a través del intermedio «trans», más estable. El hecho de que se aisle el isómero **8c**, que proviene del intermedio «cis», menos estable y más reactivo, es coherente con la hipótesis de que éste se obtiene en un proceso rever-

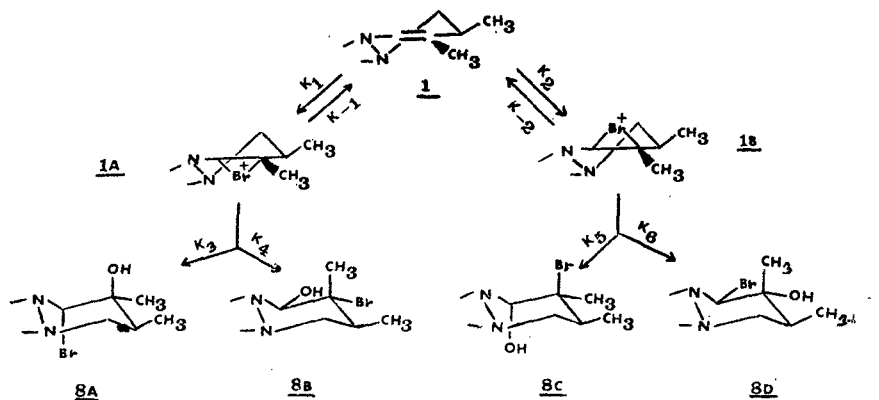


Fig. 2.

sible, no determinante de la velocidad. Luego puede dar lugar a **8c** y **8d**, por ataque del reactivo nucleófilo a las posiciones 1 y 2, respectivamente. La regioselectividad en la formación de **8c** se debe a los desfavorables requerimientos conformacionales que llevaría consigo la formación de **8d**, que implicaría un ataque paralelo respecto al protón axial vecino, a través de un estado de transición tipo bote, mientras que **8c** se forma a través de un estado de transición tipo silla. En definitiva, los efectos estéricos predominan sobre los electrónicos (8).

La reacción de **3** con NBS acuosa conduce también exclusivamente al isómero transdiaxial **15**, donde la posición de los sustituyentes se ha establecido espectroscópicamente a partir del derivado

acetilado 16. Este resultado, también con una orientación anómala de los sustituyentes, es idéntico a los obtenidos en el caso anterior, y se justifica fácilmente en base a los mismos razonamientos.

La reacción de NBS acuosa con el aducto 2 da lugar a una mezcla de las bromhidrinas 12 y 13, en porcentajes de 90 % y 10 %, mientras que con N-clorosuccinimida solo se aísla el isómero 14. Aquí sí se sigue la regla de Markownikoff, ya que al no existir los requerimientos estéricos para la formación de intermedios «cis» o «trans», que aparecían en los casos anteriores, el efecto inductivo del metilo en 2 dirige el ataque del nucleófilo sobre el carbono terciario.

Por otra parte, las adiciones de NBS en medio acuoso, o en etanol, NCS en medio acuoso, azida de yodo y azida de bromo al aducto 4 conducen, en todos los casos, al aislamiento de un único producto de reacción, en el sentido anti-Markownikoff, a pesar de que al no haber posibilidad de intermedios «cis» o «trans», debería producirse una orientación diferente. Resulta difícil encontrar una explicación para este resultado en base a efectos estéricos o electrónicos. Tal vez, la posición del doble enlace podría favorecer algún tipo de interacción entre el nucleófilo y el grupo amido, conduciendo así el ataque posterior al átomo de carbono más próximo durante el paso nucleófilo.

Los resultados obtenidos en el tratamiento del aducto 5 con NBS/ $\text{CCl}_3\text{H}/\text{EtOH}$ sí son, en cambio, perfectamente justificables. La reacción transcurre con isomerización del doble enlace y bromación alílica, seguida de adición de bromo y etoxilo. Ello implica una adición «cis» del bromo positivo con respecto al sustituyente en 3, y ataque nucleófilo estereoelectrónicamente favorecido en 1.

El comportamiento de las aperturas del ciclo oxiránico de los correspondientes epóxidos es, en cambio, totalmente diferente, y se ajusta en todo momento a las reglas habituales, tal como puede observarse en los resultados obtenidos en la formación de los compuestos 26, 27, 13, 12, 30 y 31 en el esquema 1. Cabe concluir, en definitiva, que existe una clara diferencia de comportamiento entre adiciones al doble enlace y apertura de epóxidos, y que la hipótesis de que ciertas adiciones a ciclohexenos sustituidos transcurren por un mecanismo diferente al habitual parece ser también aplicable al ciclo de tetrahidropiridazina terminal de estos sistemas diazatetra-cíclicos.

Bibliografía

- [1] LÓPEZ, B., LORA-TAMAYO, M., NAVARRO, P. y SOTO, J. L.: «Heterocycles», **2**, 649 (1974).
- [2] GÓMEZ CONTRERAS, F., LORA-TAMAYO, M. y NAVARRO, P.: «Tetrahedron», **33**, 2109 (1977).
- [3] GÓMEZ CONTRERAS, F. y NAVARRO, P.: «J. Heterocyclic Chem.», **16**, 1035 (1979).
- [4] GÓMEZ CONTRERAS, F. y LORA-TAMAYO, M.: «Heterocycles», **13**, 389 (1979).
- [5] BELLUCCI, G., BERTI, G., FERRETTI, M., INGROSSO, G. y MASTRORILLI, E.: «J. Org. Chem.», **43**, 422 (1978).
- [6] ANSELMi, C., BERTI, G., CATELANI, G., LECCE, L. y MONTI, L.: «Tetrahedron», **33**, 2271 (1977).
- [7] FREPPEL, C. y RICHER, J.: «Tetrahedron Letters», 2321 (1972).
- [8] VALLS, J. y TOROMANOFF, E.: «Bull. Soc. Chim. France», 758 (1961).

SINTESIS, REACTIVIDAD Y ESTUDIO FOTOQUIMICO DE IMINOCETONAS (*)

D. Armesto y R. Pérez-Ossorio

*Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense, Madrid*

The acylation of imines provides a new synthetic pathway to symmetric and unsymmetric benzils. It has been observed for the first time intramolecular photochemical reaction in acyclic iminoketones yielding isonitriles through a highly reactive intermediate.

Recientemente hemos iniciado una línea de trabajo que pretende la síntesis y estudio fotoquímico de los siguientes derivados de iminas:

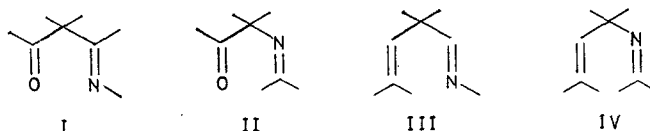


Fig. 1.

(*) Presentada en la sesión celebrada el 10 de diciembre de 1980.