

R.6611

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA Y FARMACEUTICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 192 número 50 del libro
correspondiente.

19 ABR. 1989

Sevilla, _____

El Jefe del Negociado de Tesis,

SINTESIS ESTEREOSELECTIVA DE PIRAZOLINAS POR
CICLOADICION 1,3-DIPOLAR DE DIAZOALCANOS A
OLEFINAS DERIVADAS DE AZUCARES.

(APENDICE)

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
SECRETARIA GENERAL



Memoria presentada por el
Licenciado Enrique Rodríguez
García para optar al Grado de
Doctor en Farmacia

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA Y FARMACEUTICA

APENDICE I. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos nuevos descritos en esta Tesis.

APENDICE II. Espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos nuevos descritos en esta Tesis.

INDICE

APENDICE I. ESPECTROS DE ^1H -RMN DE LOS COMPUESTOS NUEVOS DESCRITOS EN ESTA TESIS.

<i>1,2-Didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-talo (y D-treo-L-gulo) octitol (18 y 19).</i>	3
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-talo octitol (22).</i>	5
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-gulo octitol (23).</i>	6
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-1,2,3-tridesoxi-2-C-nitro-D-galacto-oct-2-enitol (26).</i>	7
<i>1,2-Didesoxi-2-C-nitro-D-eritro-L-mano (y D-eritro-L-alo) octitol (27 y 28).</i>	10
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-eritro-L-mano (y D-eritro-L-alo) octitol (31 y 32).</i>	13
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-1,2,3-tridesoxi-2-C-nitro-D-mano-oct-2-enitol (35).</i>	16
<i>3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-dibromo-1,2-didesoxi-1-C-nitro-D-treo-L-talo (y D-treo-L-gulo) heptitol (36a y 37a).</i>	18
<i>(Z)-3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-didesoxi-1-C-bromo-1-nitro-D-galacto-hept-1-enitol (38a).</i>	19

INDICE

<i>3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-dibromo-1,2-didesoxi-1-C-nitro-D-eritro-L-alo (y D-eritro-L-mano) heptitol (36b y 37b).</i>	20
<i>(Z)-3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-didesoxi-1-C-bromo-1-C-nitro-D-mano-hept-1-enitol (38b).</i>	21
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2,3-didesoxi-D-gluco-oct-2-enonato de metilo (64).</i>	22
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2,3-didesoxi-D-galacto-oct-2-enonato de metilo (66).</i>	24
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2-metil-2,3-didesoxi-D-galacto-oct-2-enonato de etilo (68).</i>	26
<i>(3S,4R)-3-Nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (86).</i>	27
<i>(3S,4R)-3-Metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina (87) y (3R,4R)-4-metil-4-nitro-3-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (87b).</i>	28
<i>(3R,4R)-3-Bromo-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina (88).</i>	29
<i>4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (89).-</i>	30
<i>3(5)-Metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (90) y 4-metil-3(5)-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol (90b).</i>	31

INDICE

<i>3(5)-Metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (90).</i>	34
<i>3(5)-Bromo-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (91).</i>	36
<i>3(5)-Nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (92).</i>	37
<i>(4R,5R)-5-Metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina (93').</i>	38
<i>(3S,4R,5R)-3,5-Dimetil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (94).</i>	39
<i>(3R,4R,5R)-3-Bromo-5-metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (95).</i>	42
<i>3,5-Dimetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (96).</i>	43
<i>3(5)-Bromo-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (97).</i>	44
<i>3(5)-Nitro-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (98).</i>	45
<i>3(5)-Etoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (99).</i>	46
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (100).</i>	47

INDICE

<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (101).	48
<i>(3R,4S)-3-Metil-3-nitro-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (102) y <i>(3S,4S)-4-metil-4-nitro-3-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (102b).	49
<i>(3R,4S,5S)-3,5-Dimetil-3-nitro-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (103).	50
<i>3(5)-Metil-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (104).	51
<i>3,5-Dimetil-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (105).	52
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (106).	53
<i>(3R,4R)-3-Metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (127) ó <i>(4R)-3-metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (127') ó <i>(4R,5R)-5-metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (127").	54
<i>(3R,4R)-3-Acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (128) ó <i>(4R)-3-acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (128').	58
<i>(3R,4R)-3-Etoxicarbonil-3-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (129).	59
<i>3(5)-Metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (130).	60

INDICE

<i>3(5)-Acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (131).</i>	61
<i>(4R,5R)-3-Metoxicarbonil-5-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-2-pirazolina (132').</i>	62
<i>(4R,5R)-3-Acetil-5-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-2-pirazolina (133').</i>	63
<i>(3R,4R,5R)-3-Etoxicarbonil-3,5-dimetil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina (134).</i>	65
<i>3(5)-Metoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (135).</i>	67
<i>3(5)-Acetil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol (136).</i>	68
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metoxicarbonil-4-(D-galacto)-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina (137).</i>	69
<i>(4R,5R)-3(5)-Acetil-5(3)-etoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina (138).</i>	71
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (139).</i>	73
<i>3(5)-Acetil-5(3)-etoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (140).</i>	74

INDICE

APENDICE II. ESPECTROS DE ^{13}C -RMN DE LOS COMPUESTOS NUEVOS DESCRITOS EN ESTA TESIS.

<i>1,2-Didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-talo (y D-treo-L-gulo) octitol (18 y 19).</i>	77
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-talo octitol (22).</i>	78
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-treo-L-gulo octitol (23).</i>	79
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-1,2,3-tridesoxi-2-C-nitro-D-galacto-oct-2-enitol (26).</i>	80
<i>1,2-Didesoxi-2-C-nitro-D-eritro-L-mano (y D-eritro-L-alo) octitol (27 y 28).</i>	81
<i>3,4,5,6,7,8-Hexa-O-acetil-1,2-didesoxi-2-C-nitro-D-eritro-L-mano (y D-eritro-L-alo) octitol (31 y 32).-</i>	82
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-1,2,3-tridesoxi-2-C-nitro-D-mano-oct-2-enitol (35).</i>	83
<i>3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-dibromo-1,2-didesoxi-1-C-nitro-D-treo-L-talo (y D-treo-L-gulo) heptitol (36a y 37a).</i>	84
<i>(Z)-3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-didesoxi-1-C-bromo-1-nitro-D-galacto-hept-1-enitol (38a).</i>	85

INDICE

<i>3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-dibromo-1,2-didesoxi-1-C-nitro-D-eritro-L-alo (y D-eritro-L-mano) heptitol (36b y 37b).</i>	86
<i>(Z)-3,4,5,6,7-Penta-O-acetil-1,2-didesoxi-1-C-bromo-1-C-nitro-D-mano-hept-1-enitol (38b).</i>	87
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2,3-didesoxi-D-gluco-oct-2-enonato de metilo (64).</i>	88
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2,3-didesoxi-D-galacto-oct-2-enonato de metilo (66).</i>	89
<i>(E)-4,5,6,7,8-Penta-O-acetil-2-metil-2,3-didesoxi-D-galacto-oct-2-enonato de etilo (68).</i>	90
<i>(3S,4R)-3-Nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (86).</i>	91
<i>(3S,4R)-3-Metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (87) y (3R,4R)-4-metil-4-nitro-3-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (87b).</i>	92
<i>(3R,4R)-3-Bromo-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (88).</i>	93
<i>4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (89).-</i>	94
<i>3(5)-Metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (90).</i>	95
<i>3(5)-Bromo-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (91).</i>	96

INDICE

<i>3(5)-Nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (92).</i>	97
<i>(4R,5R)-5-Metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-2-pirazolina (93').</i>	98
<i>(3S,4R,5R)-3,5-Dimetil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (94).</i>	99
<i>(3R,4R,5R)-3-Bromo-5-metil-3-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (95).</i>	100
<i>3,5-Dimetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (96).</i>	101
<i>3(5)-Bromo-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol (97).</i>	102
<i>3(5)-Nitro-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol (98).</i>	103
<i>3(5)-Etoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (99).</i>	104
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (100).</i>	105
<i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-nitro-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (101).</i>	106
<i>(3R,4S)-3-Metil-3-nitro-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (102) y (3S,4S)-4-metil-4-nitro-3-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina (102b).</i>	107

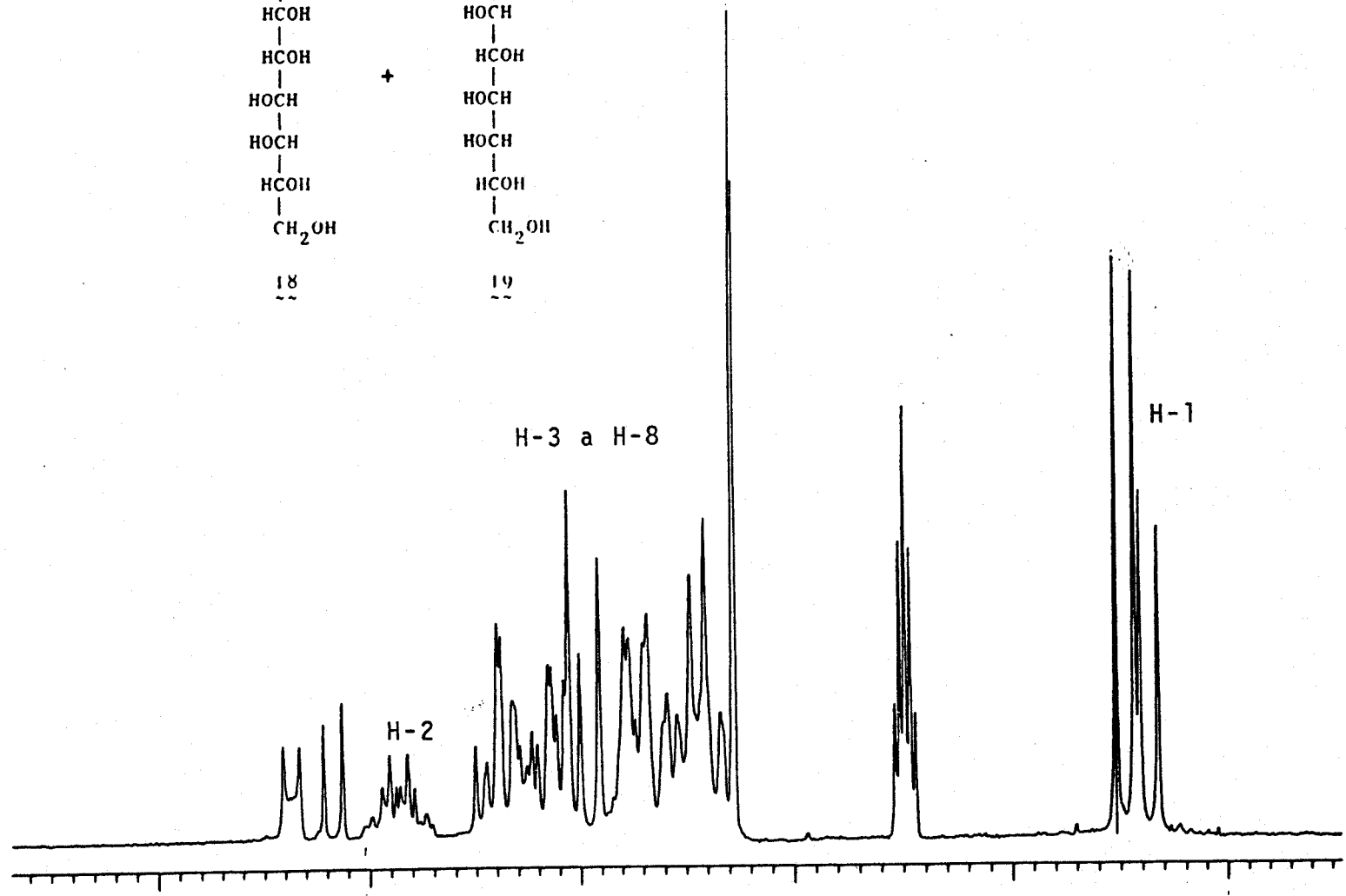
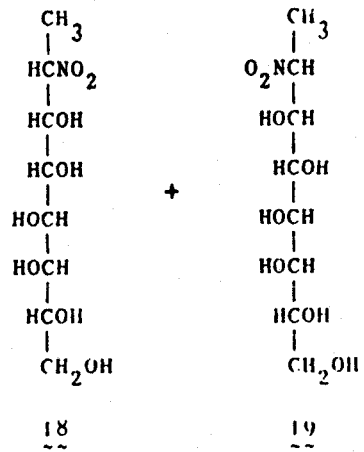
INDICE

<p><i>(3R,4S,5S)-3,5-Dimetil-3-nitro-4-(D-mano-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (103).</p>	108
<p><i>3(5)-Metil-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (104).</p>	109
<p><i>3,5-Dimetil-4-(D-mano-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (105).</p>	110
<p><i>3(5)-Etoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-mano-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol</i> (106).</p>	111
<p><i>(3R,4R)-3-Metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (127) ó <i>(4R)-3-metoxi-carbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (127') ó <i>(4R,5R)-5-metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (127").</p>	112
<p><i>(3R,4R)-3-Acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (128) ó <i>(4R)-3-acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (128').</p>	113
<p><i>(4R)-3-acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina</i> (128').</p>	114
<p><i>(3R,4R)-3-Etoxicarbonil-3-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-1-pirazolina</i> (129).</p>	115
<p><i>3(5)-Metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (130).</p>	116
<p><i>3(5)-Acetil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol</i> (131).</p>	117

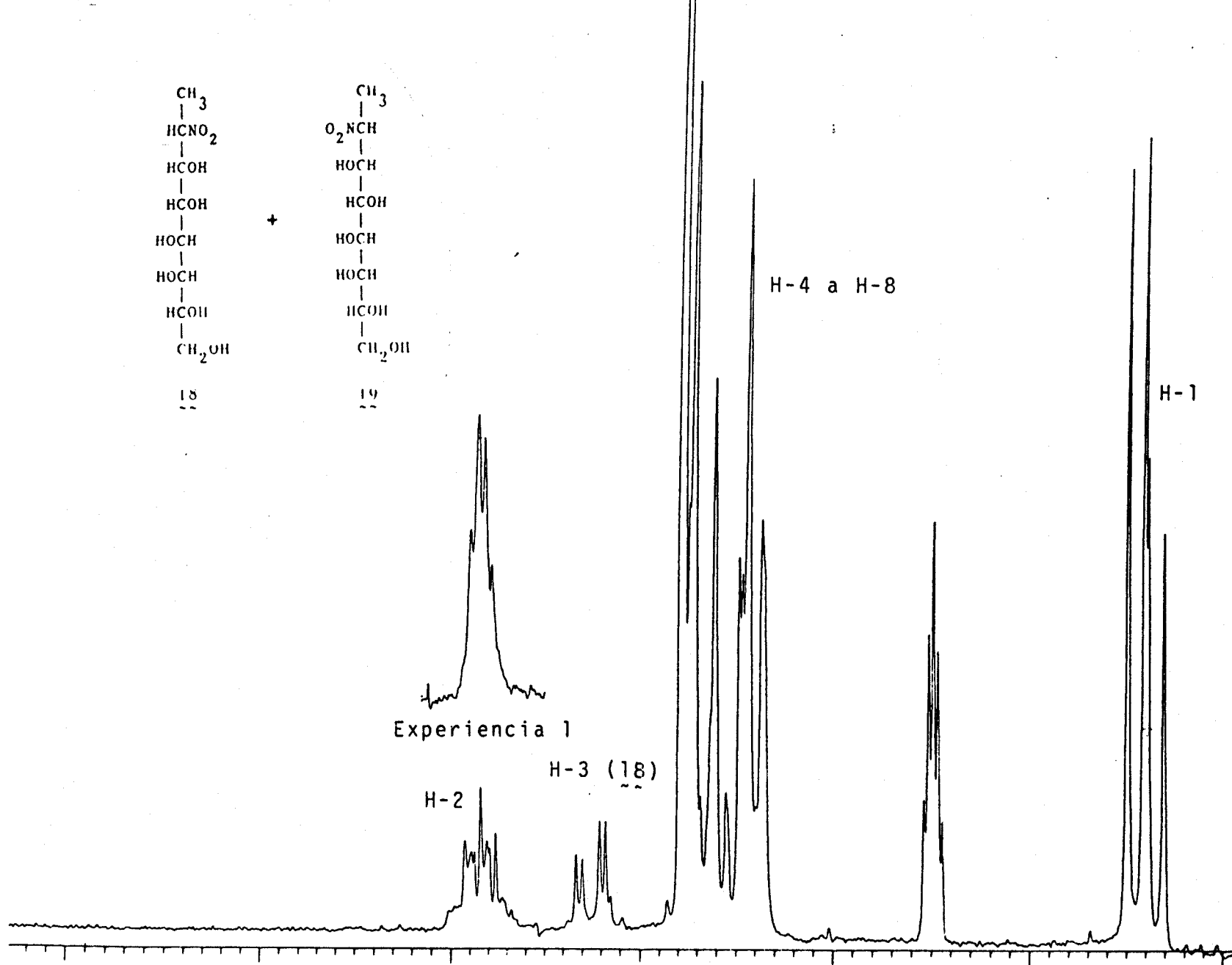
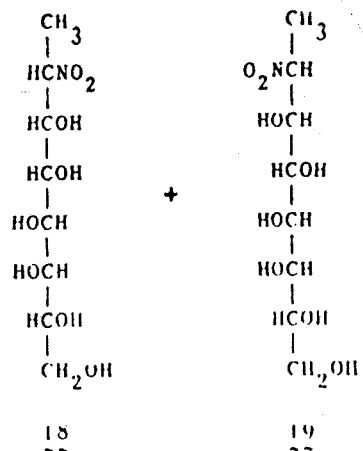
INDICE

<i>(4R,5R)-3-Metoxicarbonil-5-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-2-pirazolina (132')</i> .	118
<i>(4R,5R)-3-Acetil-5-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-2-pirazolina (133')</i> .	119
<i>(3R,4R,5R)-3-Etotoxicarbonil-3,5-dimetil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)-1-pirazolina (134)</i> .	120
<i>3(5)-Metoxicarbonil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (135)</i> .	121
<i>3(5)-Acetil-5(3)-metil-4-(D-galacto-penta-O-acetil-pentitol-1-il)pirazol (136)</i> .	122
<i>3(5)-Etotoxicarbonil-5(3)-metoxicarbonil-4-(D-galacto)-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina (137)</i> .	123
<i>(4R,5R)-3(5)-Acetil-5(3)-etotoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)-2-pirazolina (138)</i> .	124
<i>3(5)-Etotoxicarbonil-5(3)-metoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (139)</i> .	125
<i>3(5)-Acetil-5(3)-etotoxicarbonil-4-(D-galacto-penta-O-acetilpentitol-1-il)pirazol (140)</i> .	126

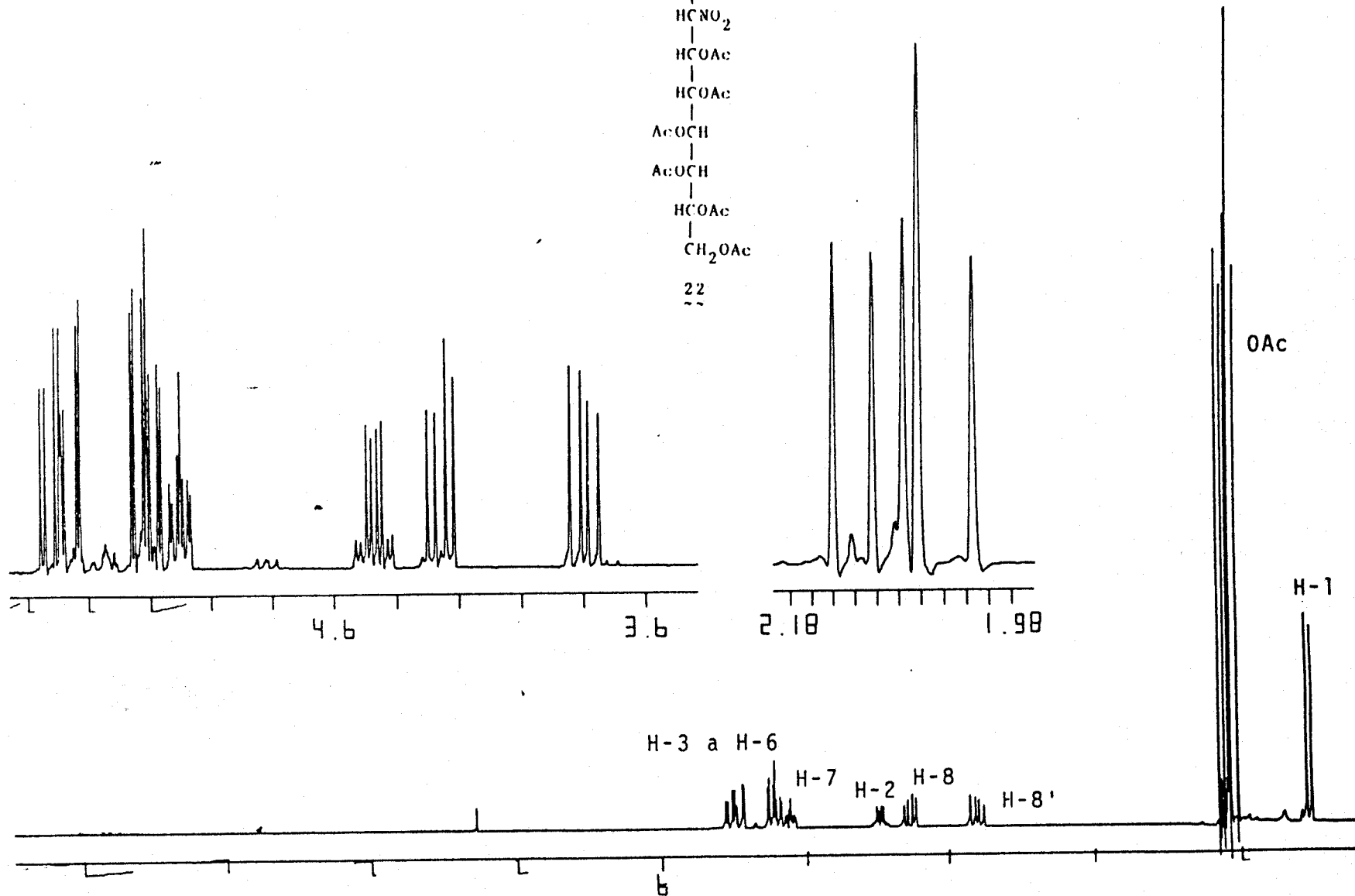
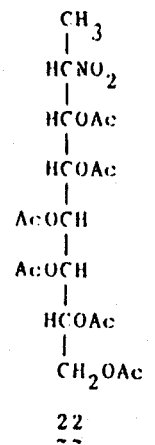
APENDICE I. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos nuevos descritos en esta Tesis.



Espectro n° 1: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 18 y 19 registrado en DMSO-d₆ a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).

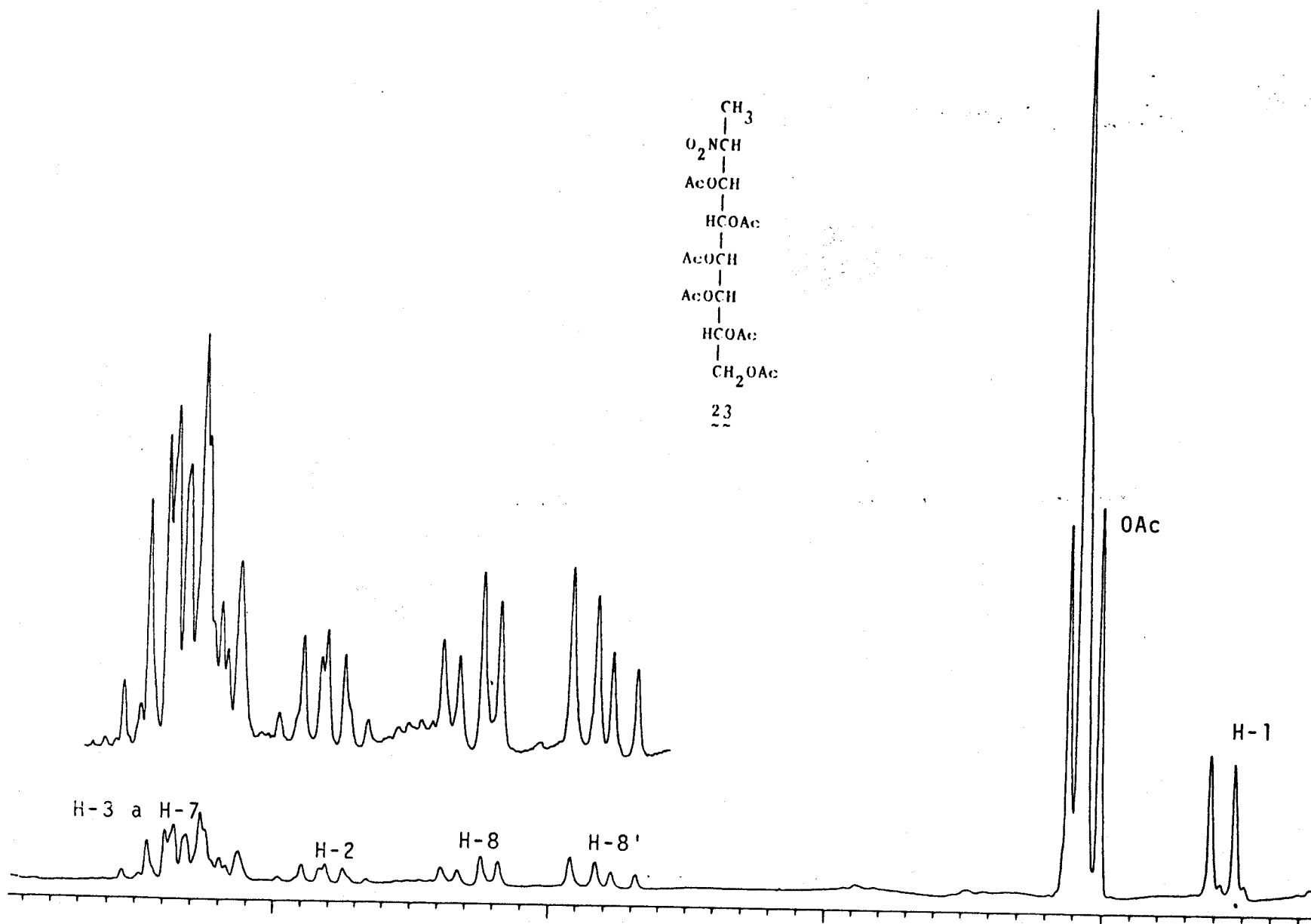
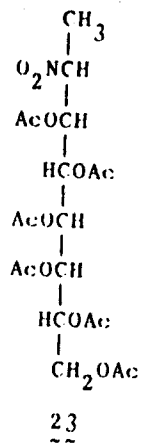


Espectro nº 2: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 18 y 19 registrado en DMSO-d₆ a 80 MHz después de agitar la muestra con D₂O. (Tablas 8 y 9).
 Experiencia 1: Desacoolamiento spin-spin, irradiación sobre H-1.

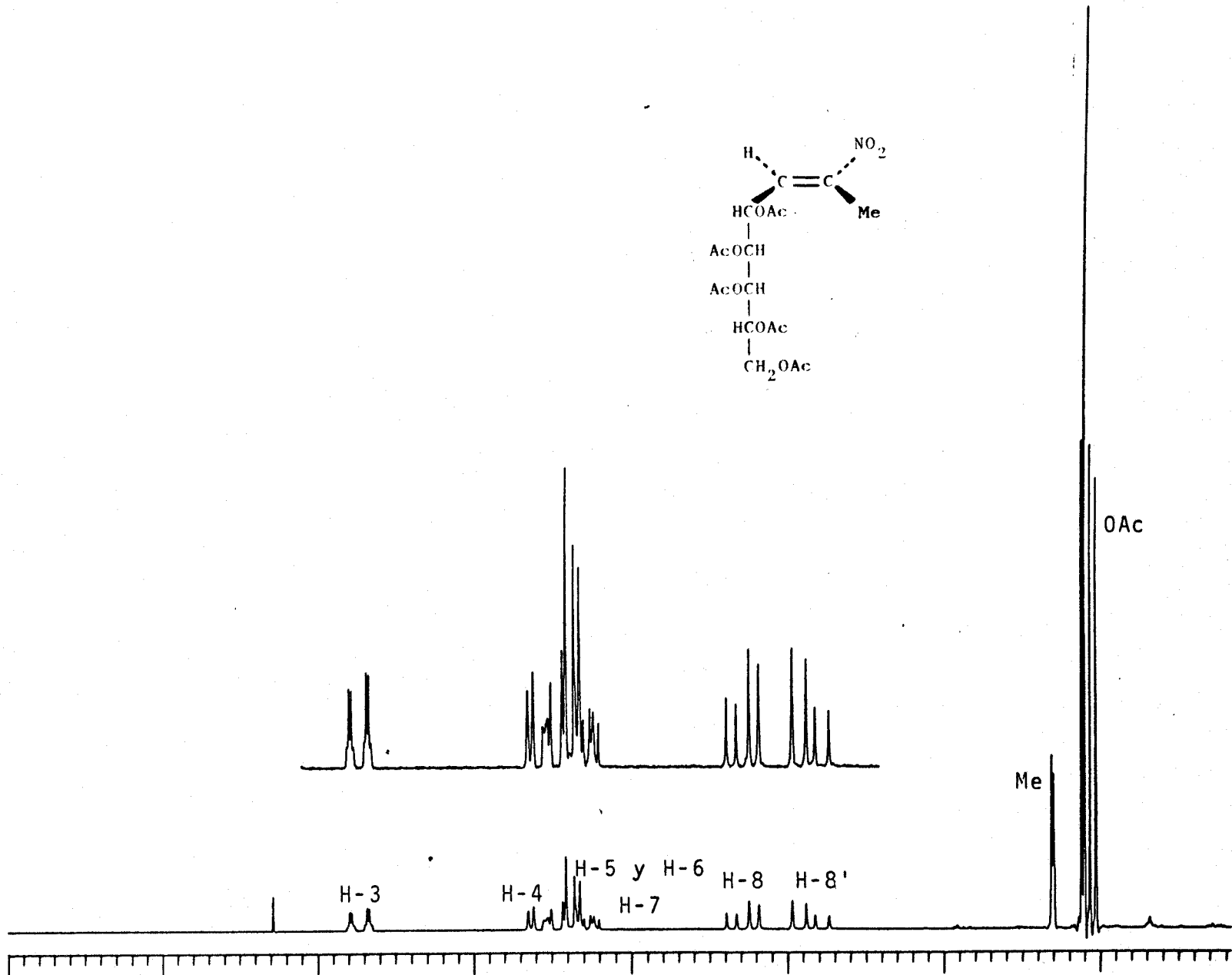
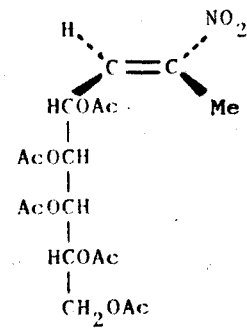


Apéndice I

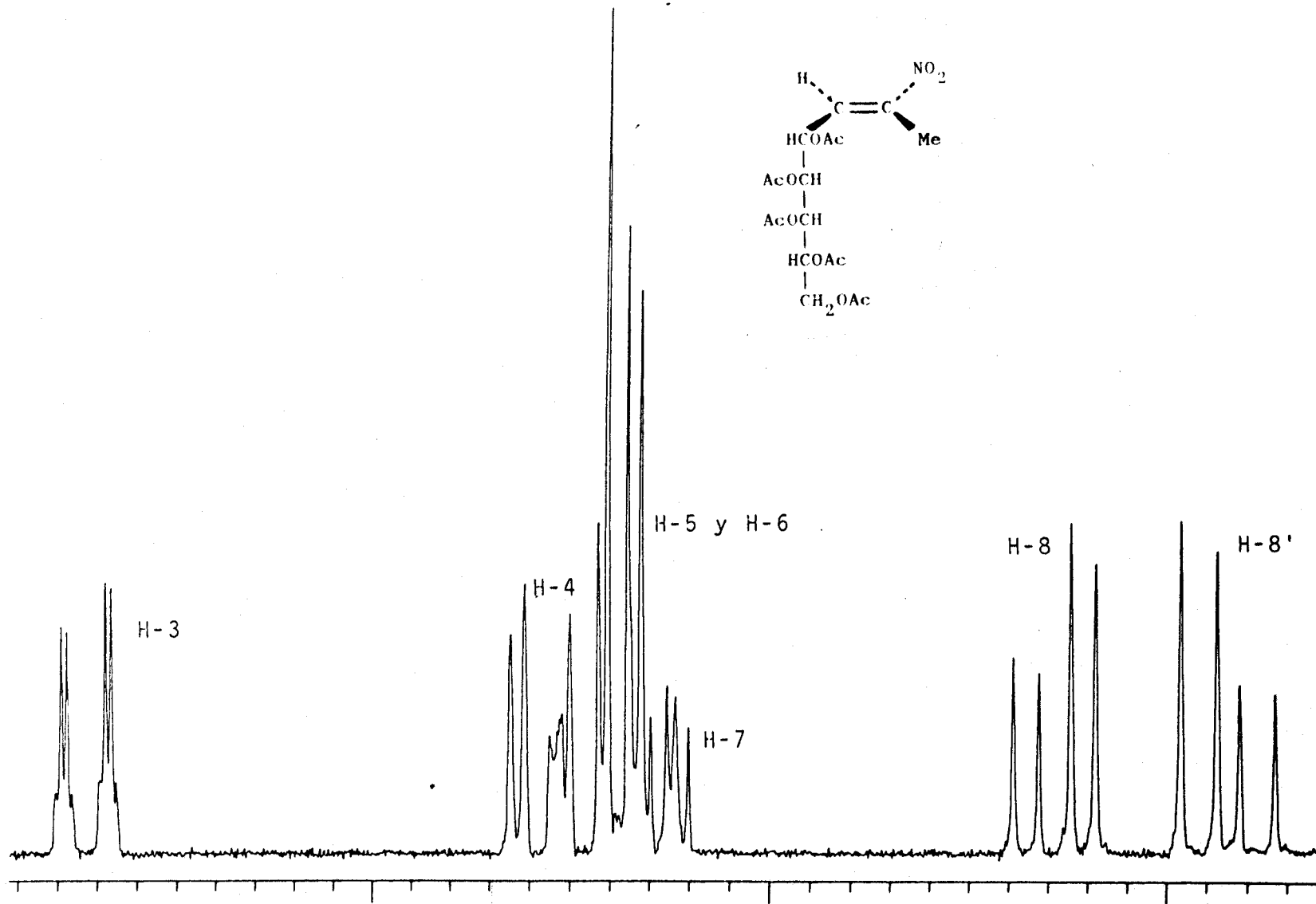
Espectro nº 3: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 22 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 8 y 9).



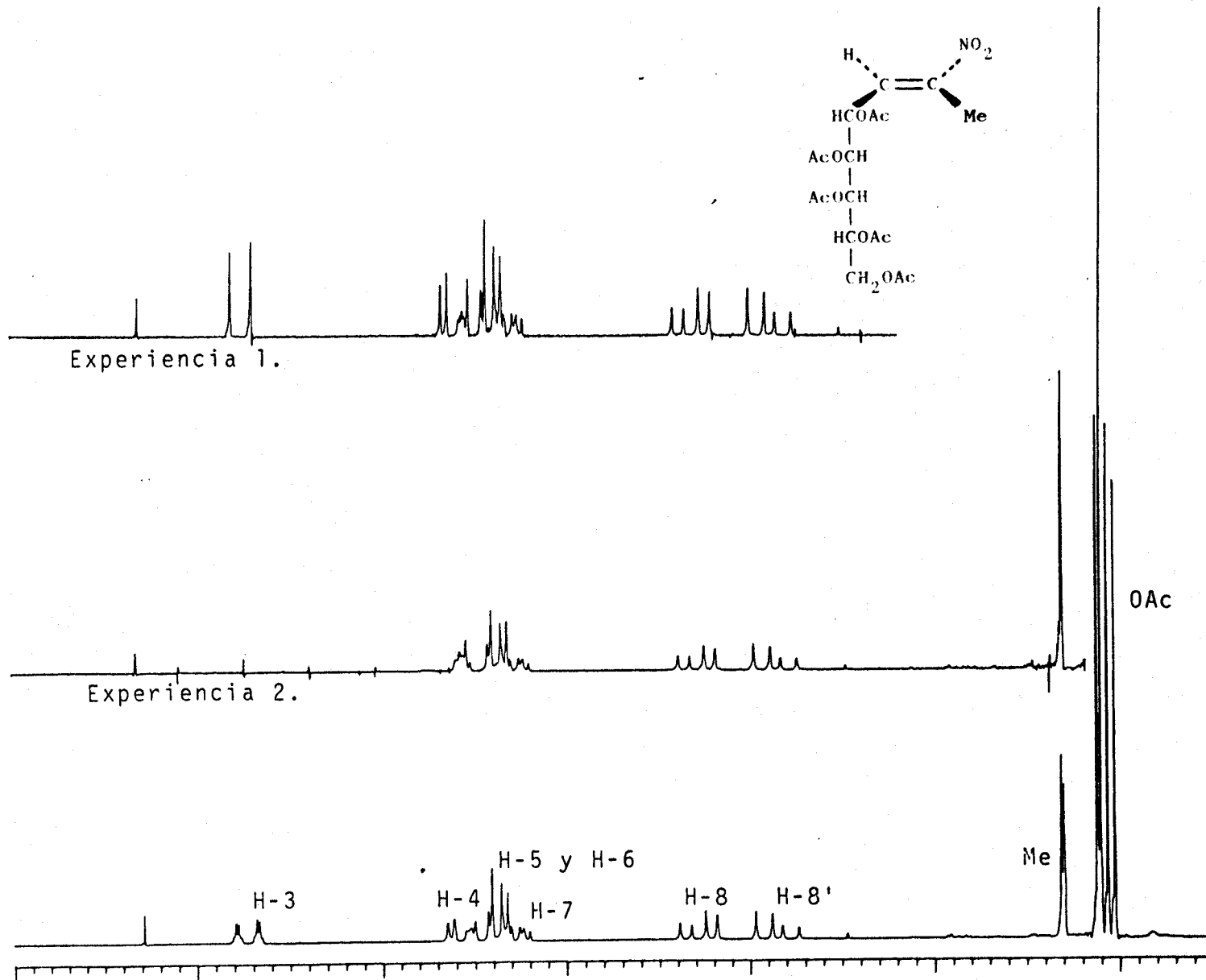
Espectro nº 4: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 23 registrado en CCl₄ a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).



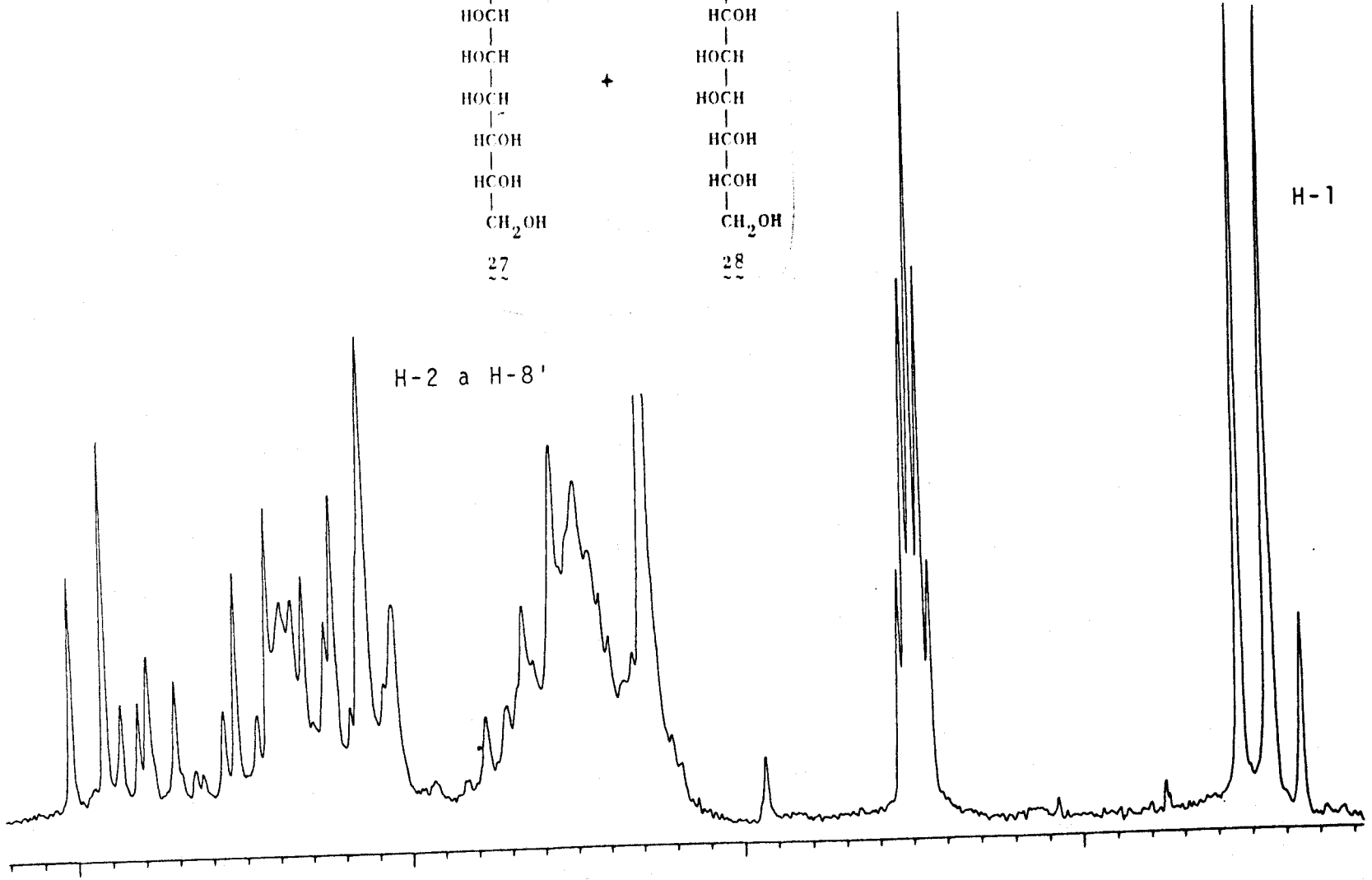
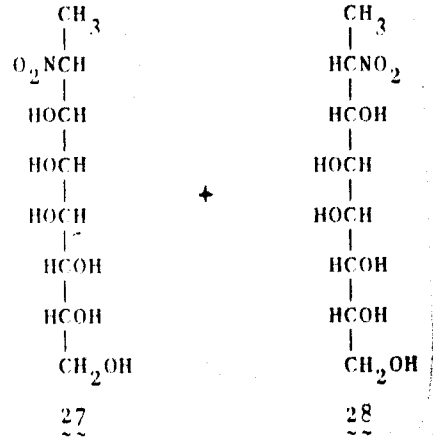
Espectro nº 5: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 26 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 11 y 12).



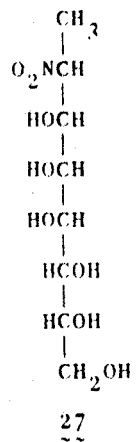
Espectro nº 6: Ampliación del espectro anterior.



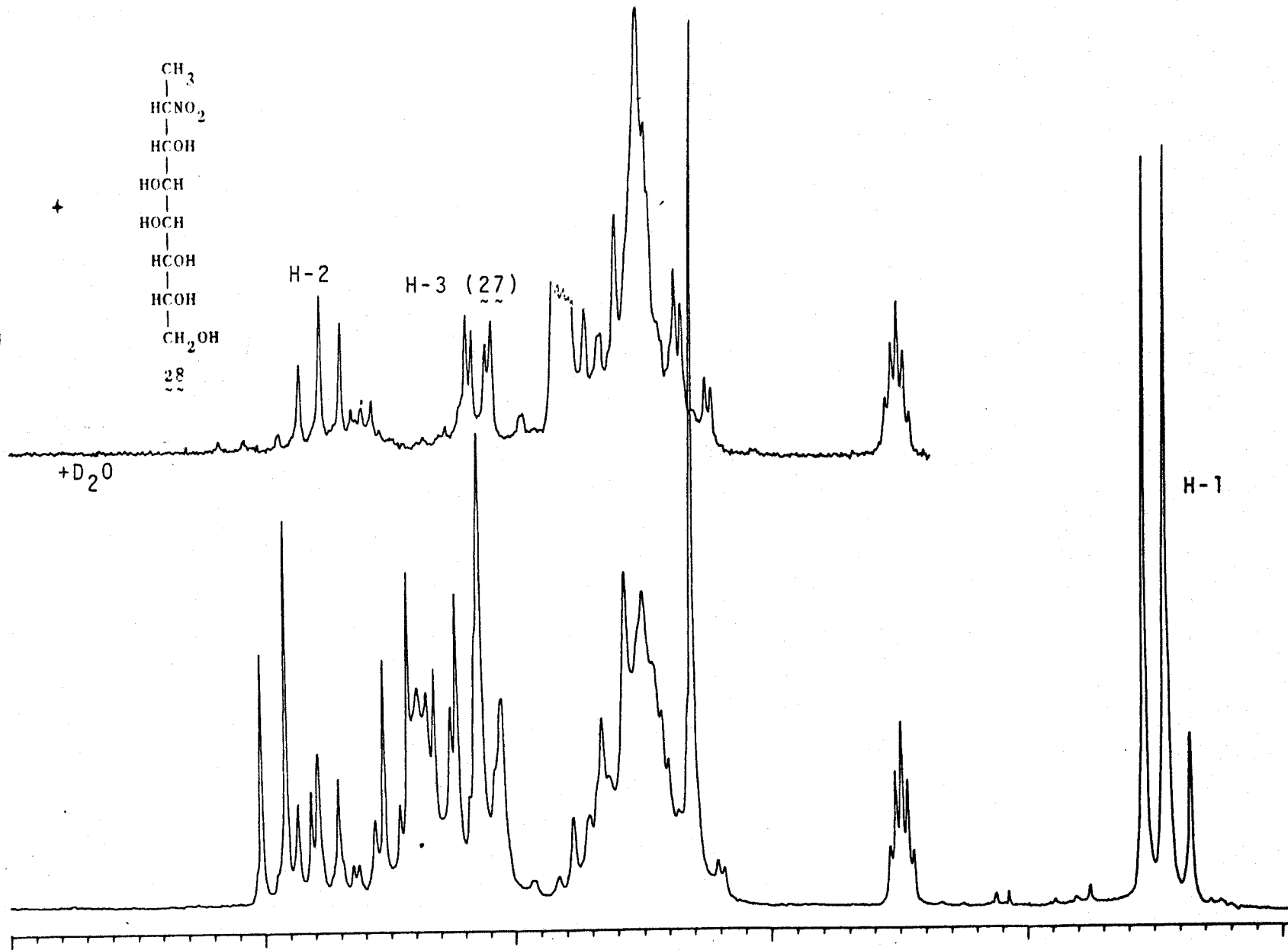
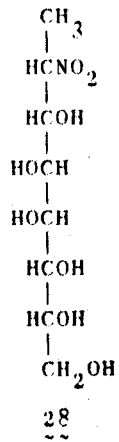
Espectro nº 7: Espectro de ^1H -RMN del compuesto 26 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 11 y 12).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-1.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-3.



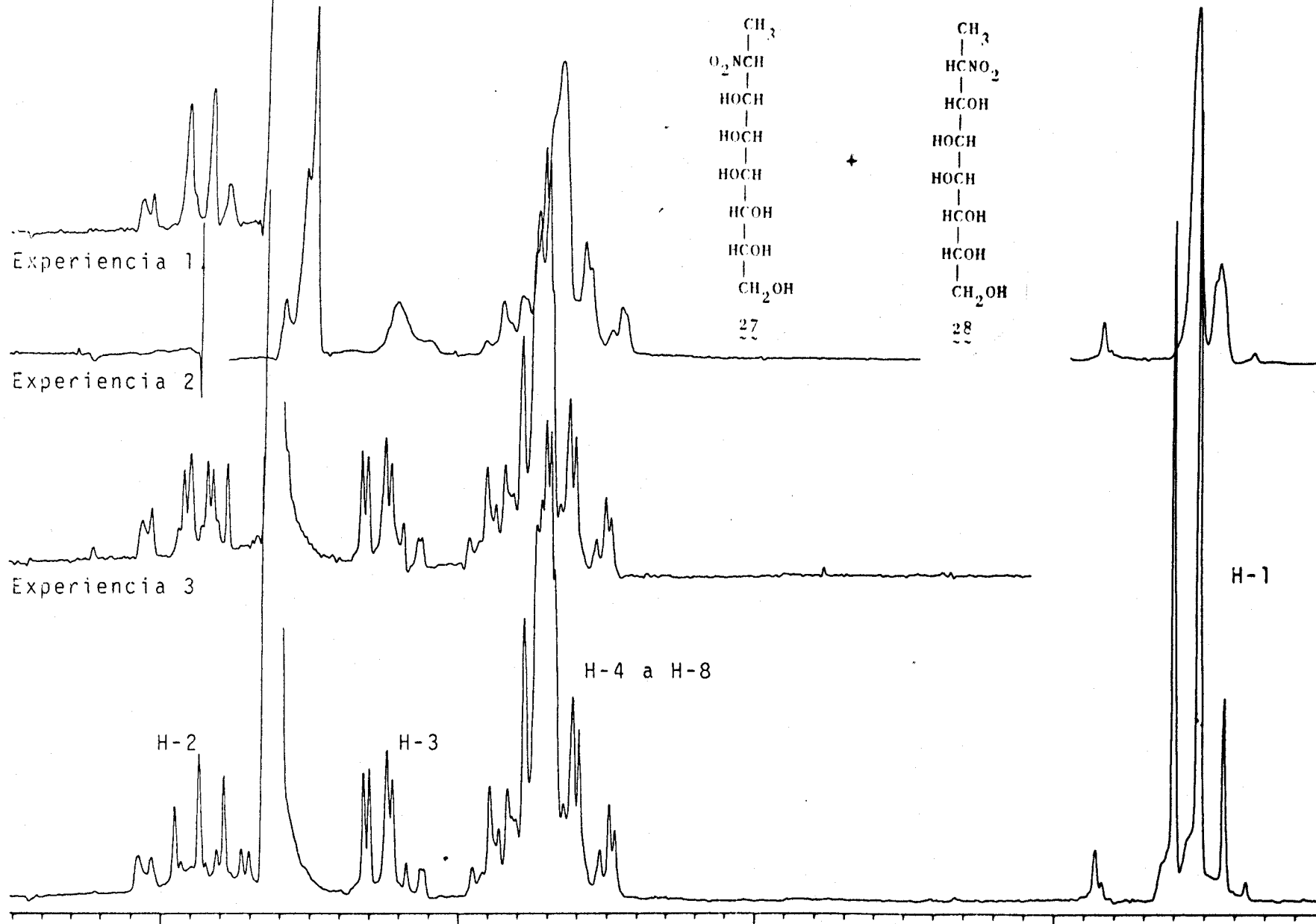
Espectro nº 8: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 27 y 28 registrado en DMSO-d₆ a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).



+



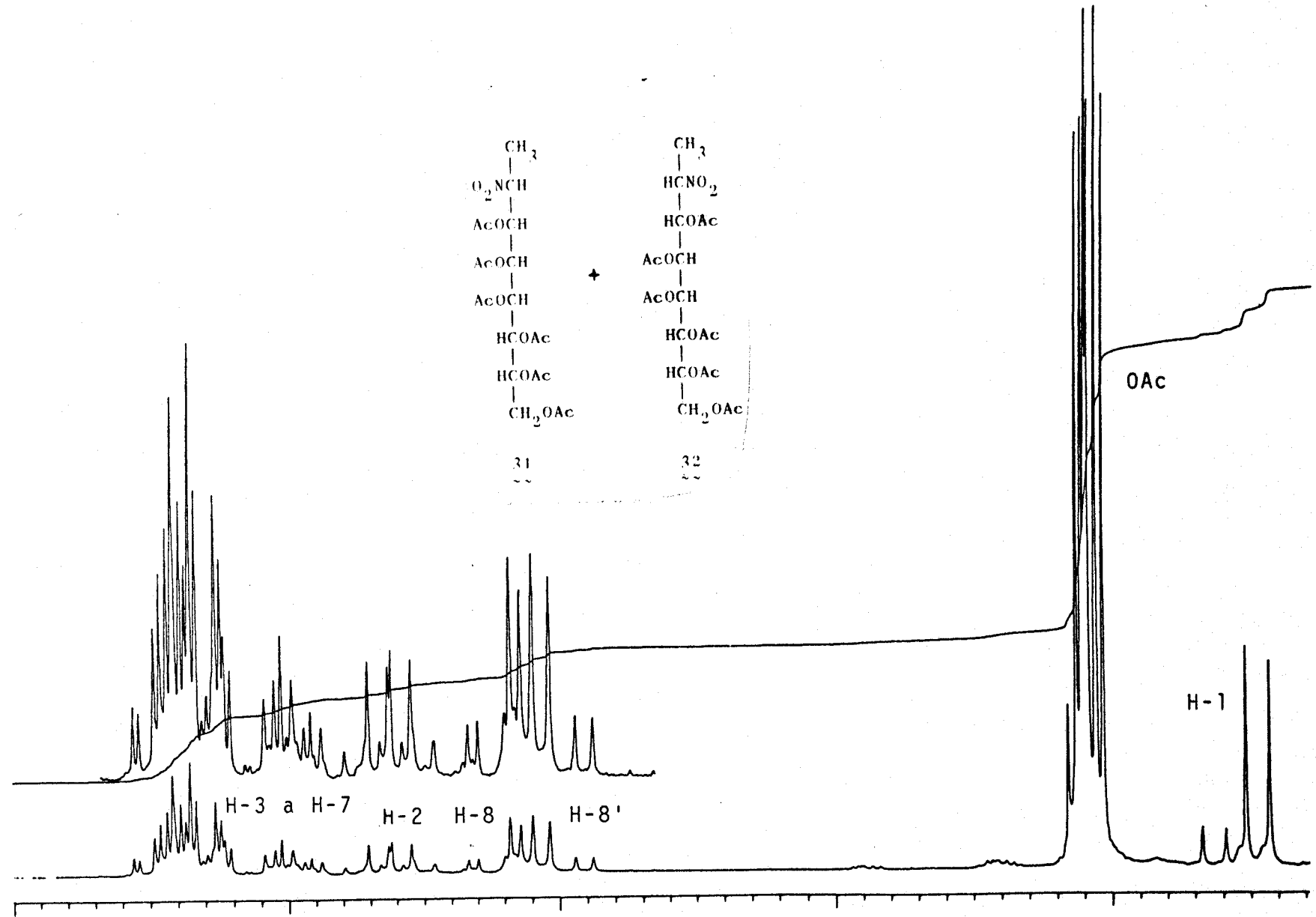
Espectro nº 9: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de los compuestos 27 y 28 registrado en DMSO-d_6 a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).
 Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de los compuestos 27 y 28 registrado después de agitar la muestra con D_2O .



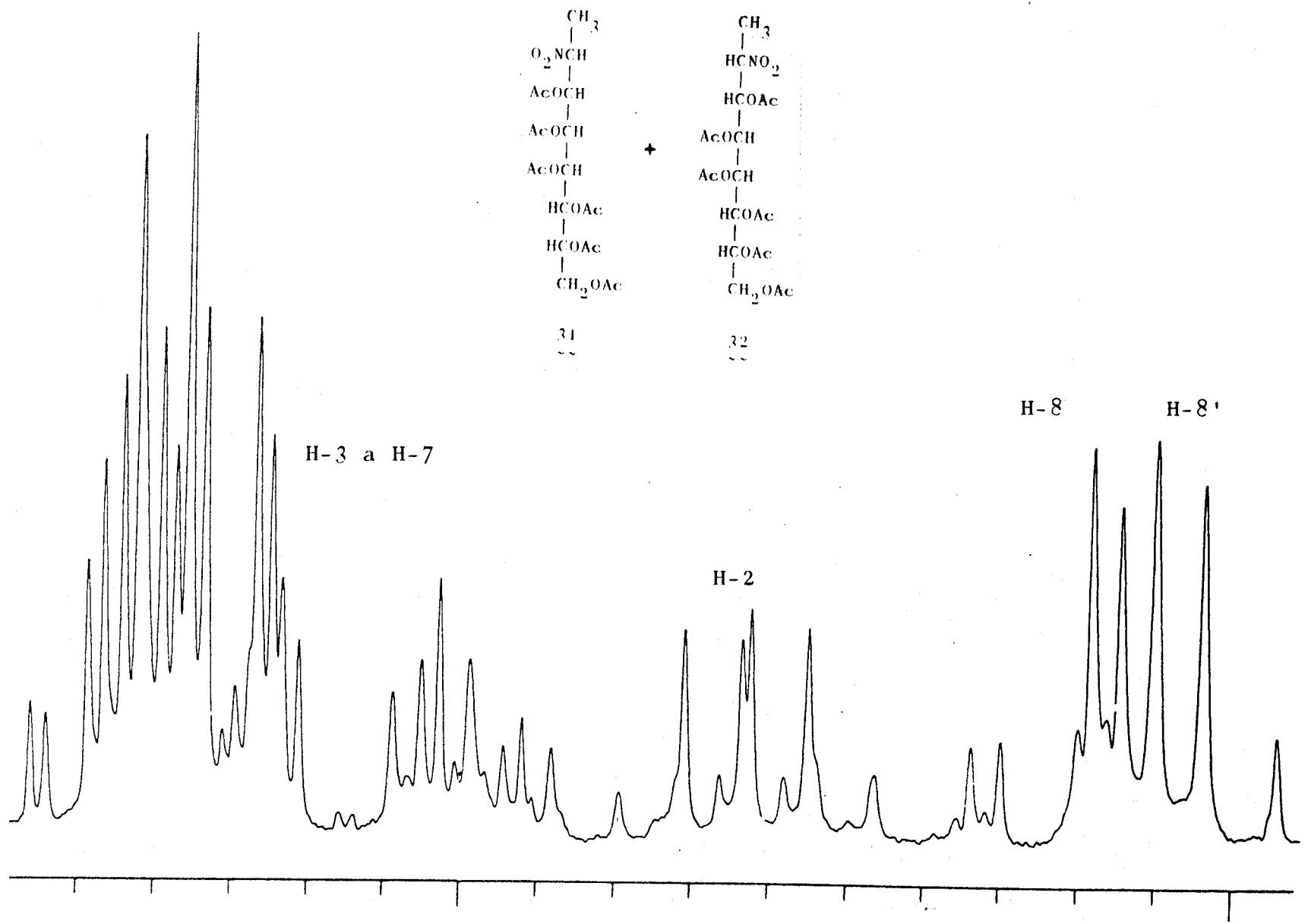
¹H-RMN

Apéndice I

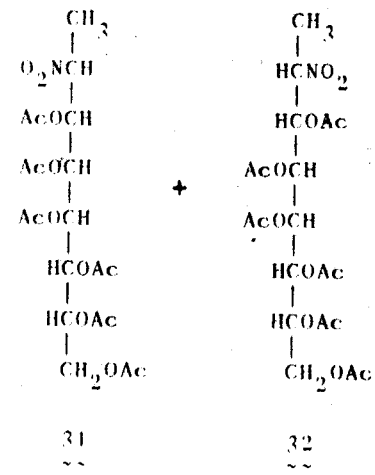
Espectro nº 10: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 27 y 28 registrado en DMSO-d₆ a 80 MHz después de agitar la muestra con D₂O. (Tablas 8 y 9).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-3.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-2.
 Experiencia 3: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-1.



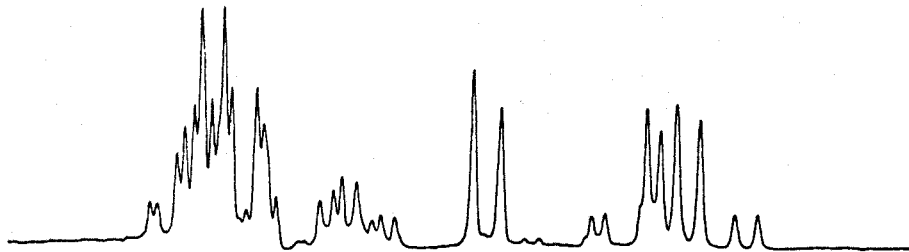
Espectro nº 11: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 31 y 32 registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).



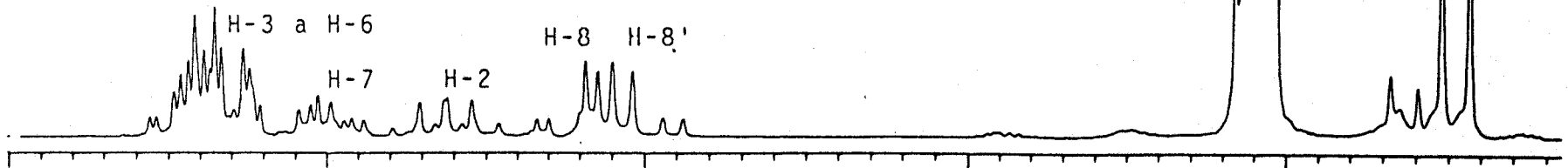
Espectro nº 12: Ampliación del espectro anterior.



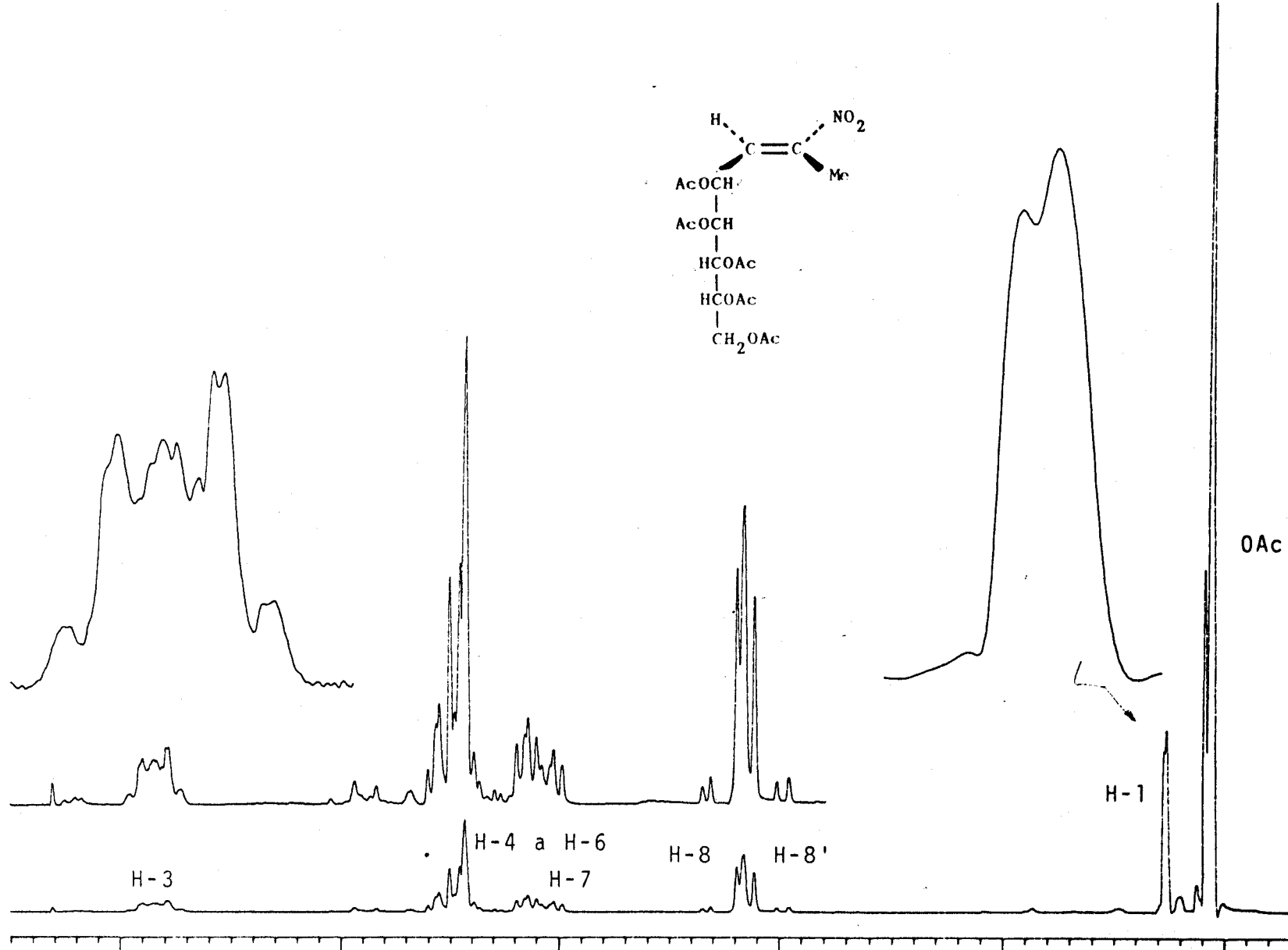
Experiencia 1.



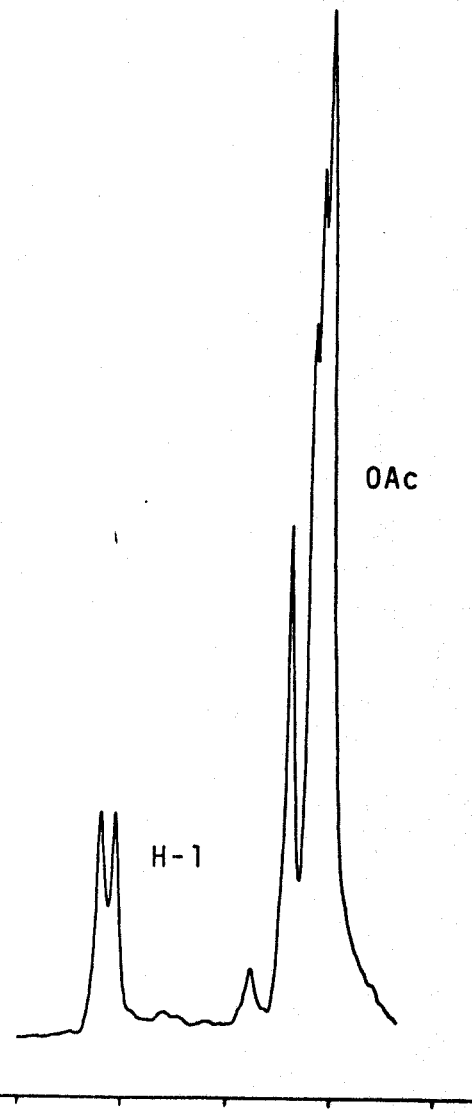
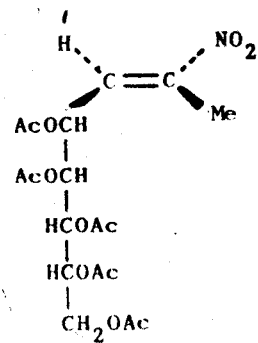
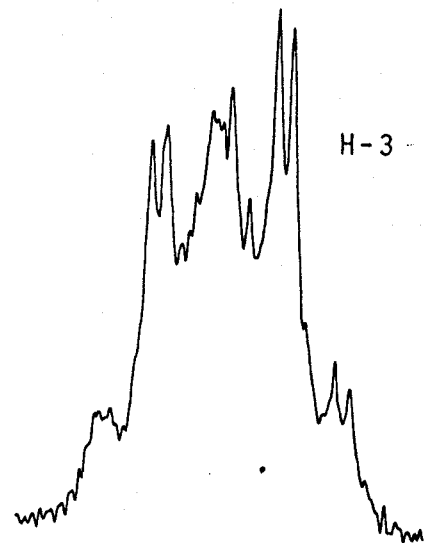
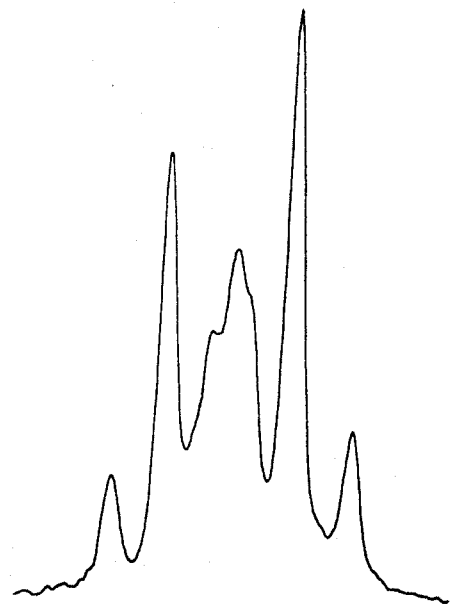
Experiencia 2.



Espectro nº 13: Espectro de ^1H -RMN de los compuestos 31 y 32 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 8 y 9).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-2.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-1.

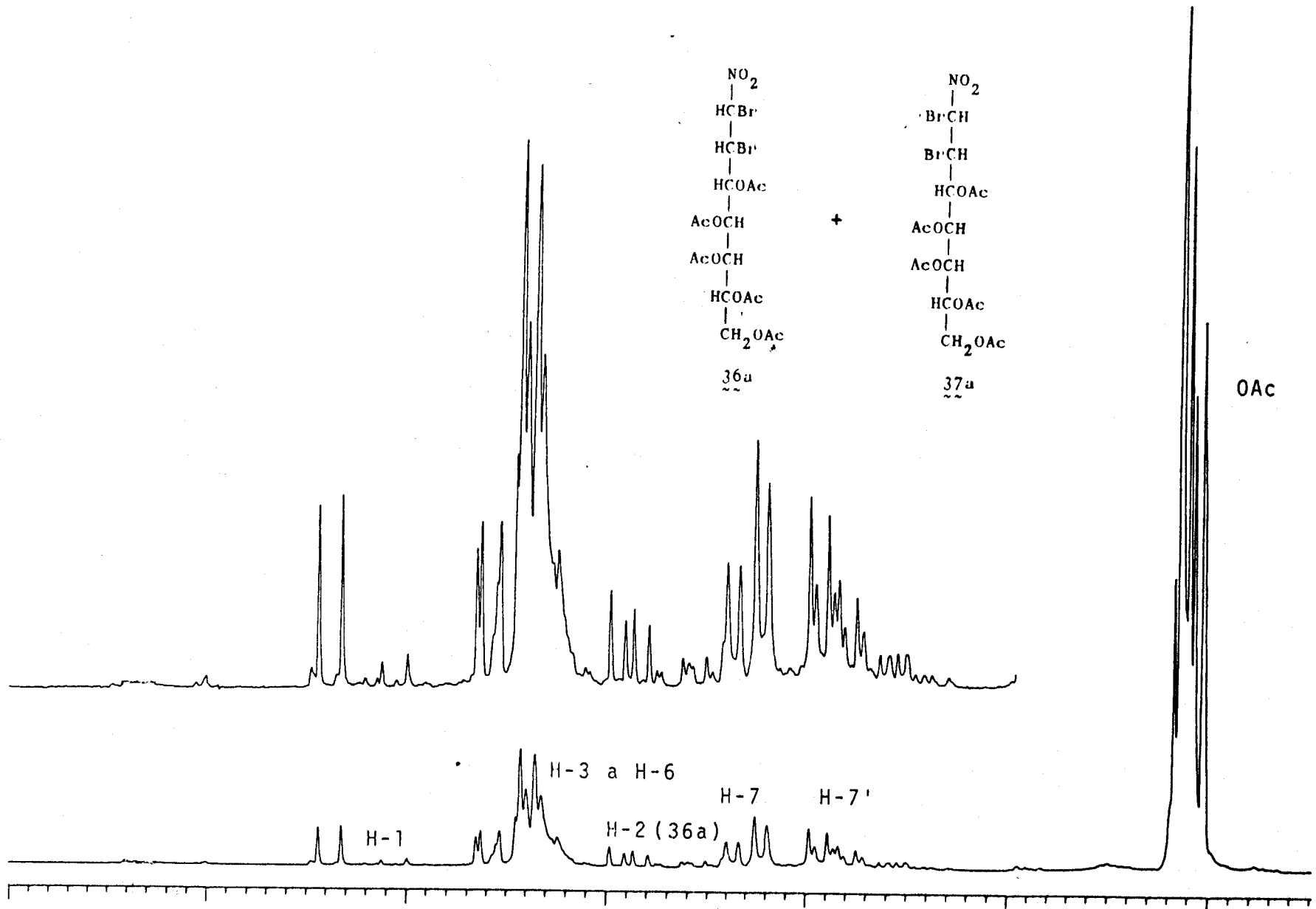


Espectro nº 14: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 35 registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tablas 11 y 12).

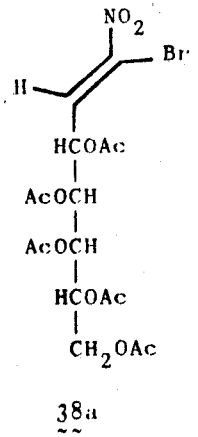
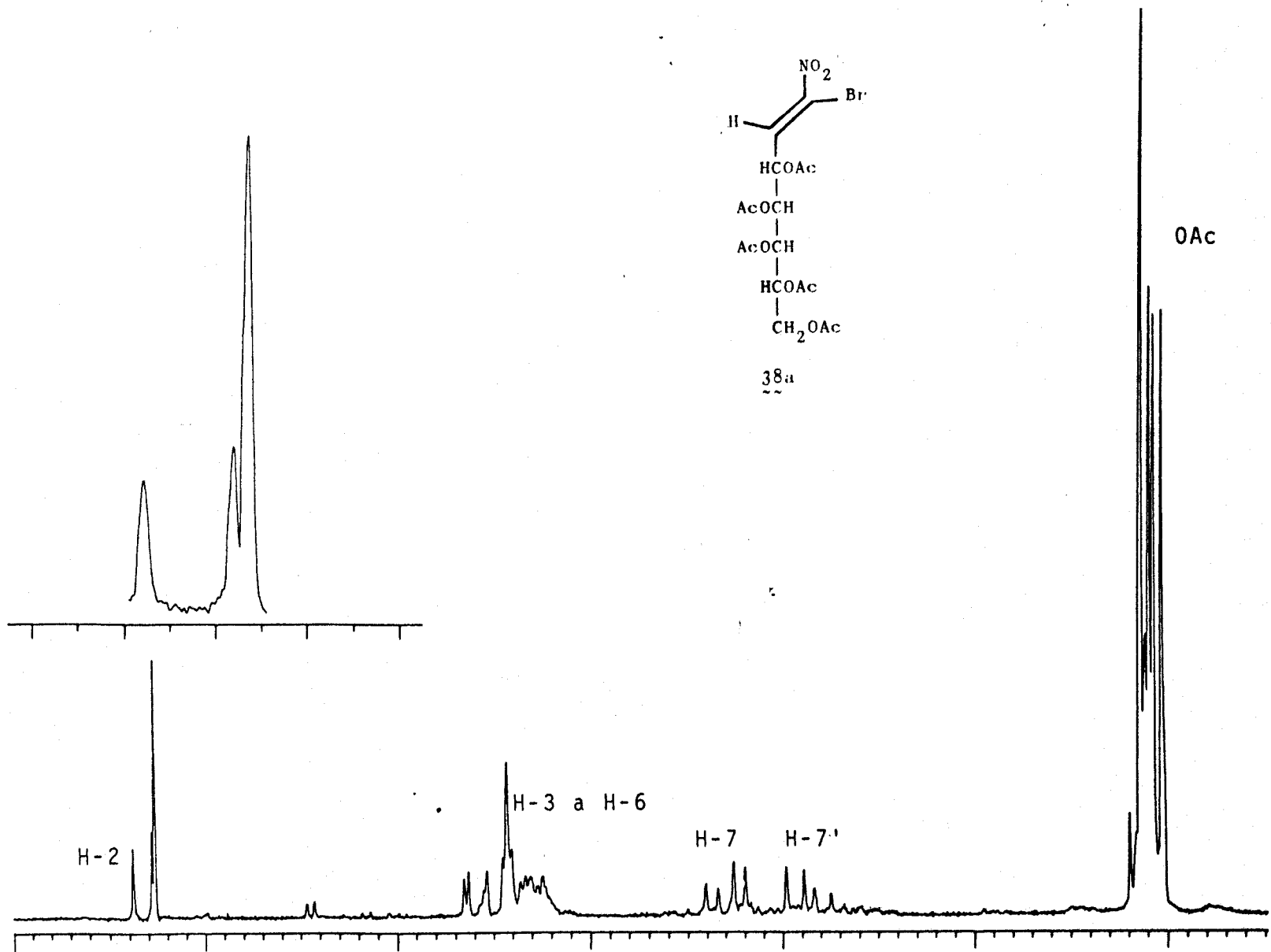


Espectro nº 15: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 35 registrado en CDCl₃ a 80 MHz

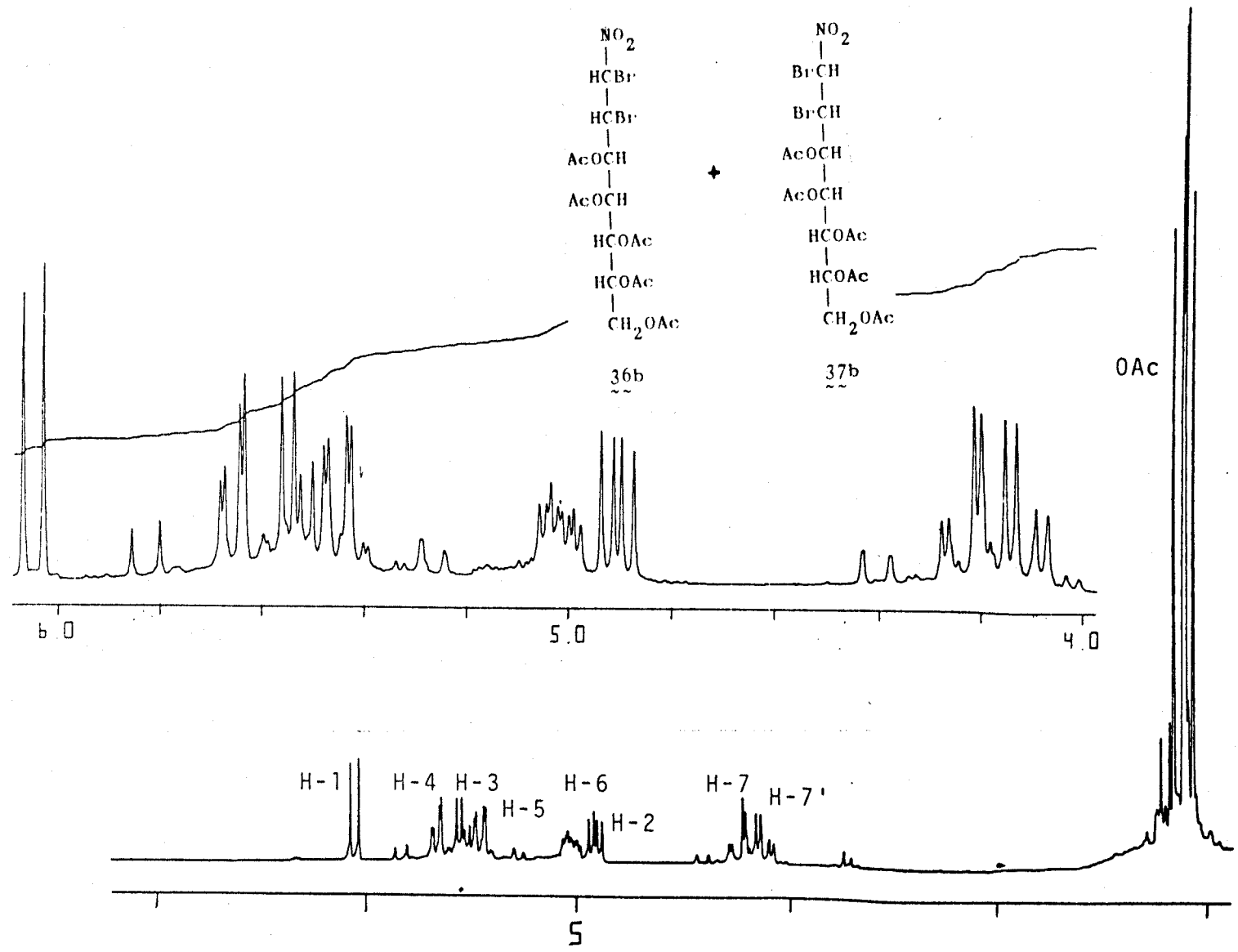
Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-1.



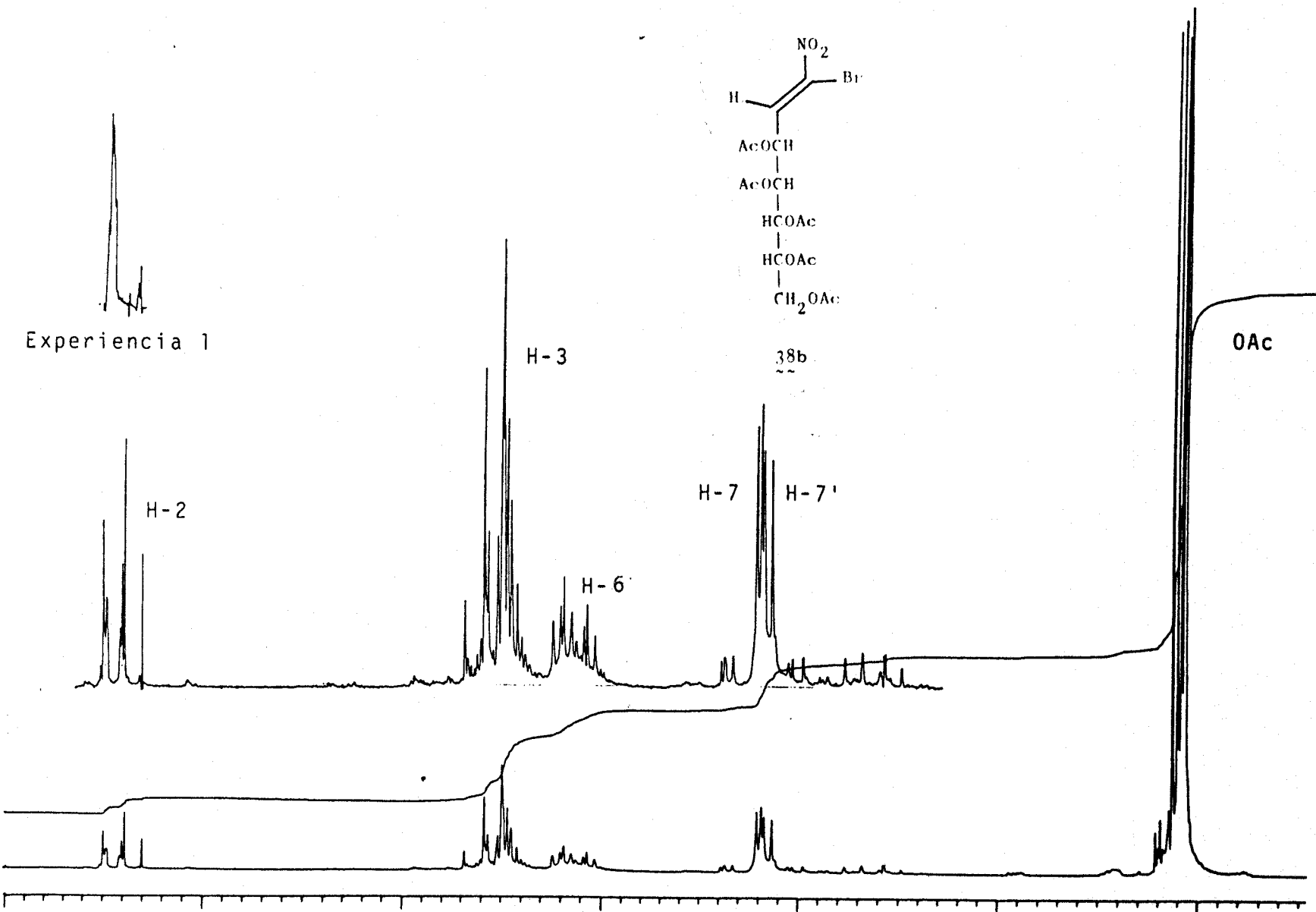
Espectro nº 16: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 36a y 37a registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 14 y 15).



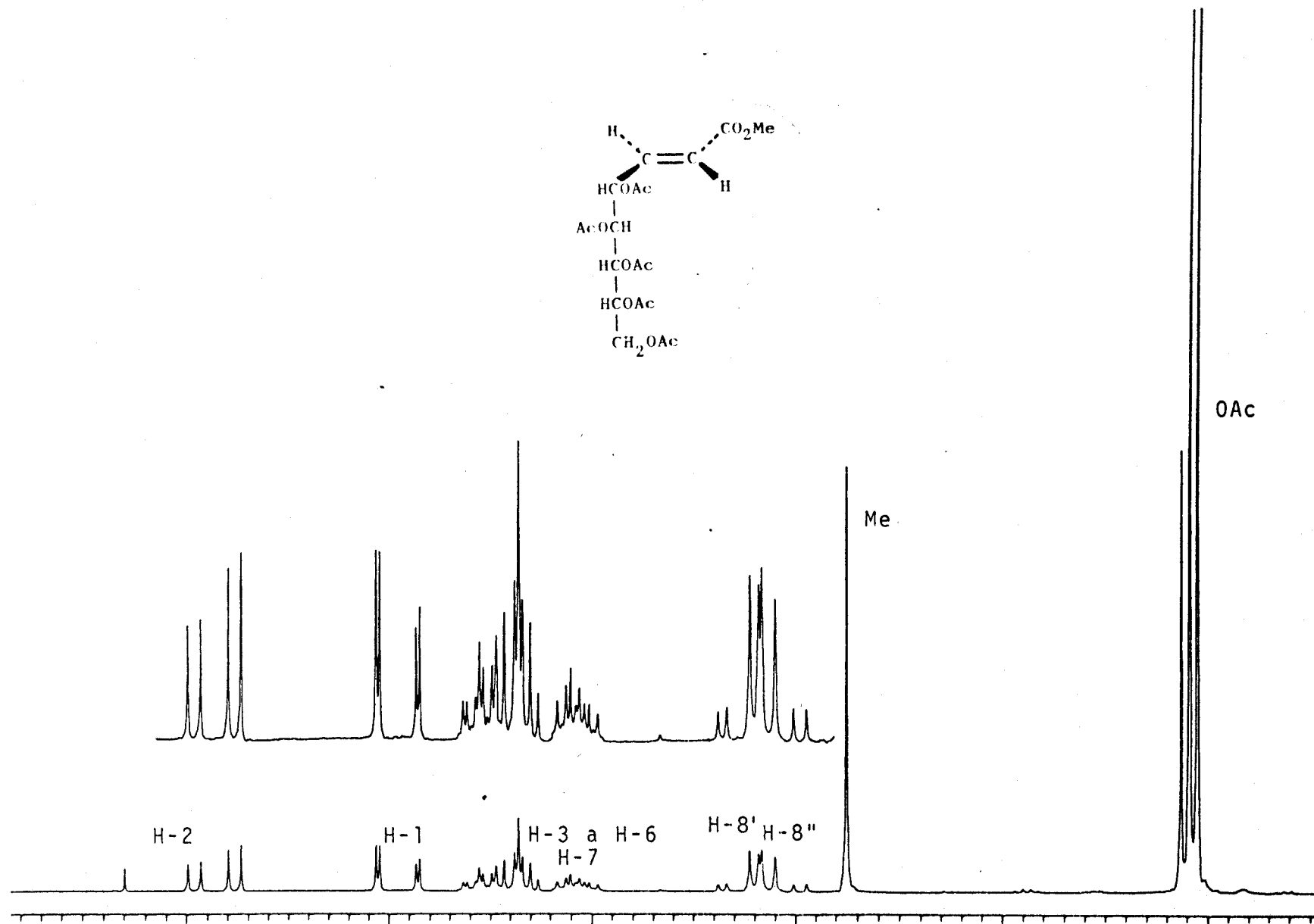
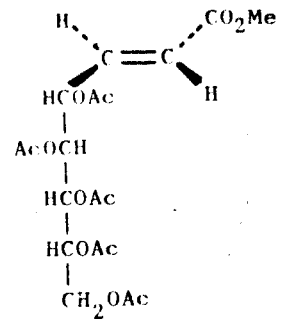
Espectro nº 17: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 38a registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 11 y 12).



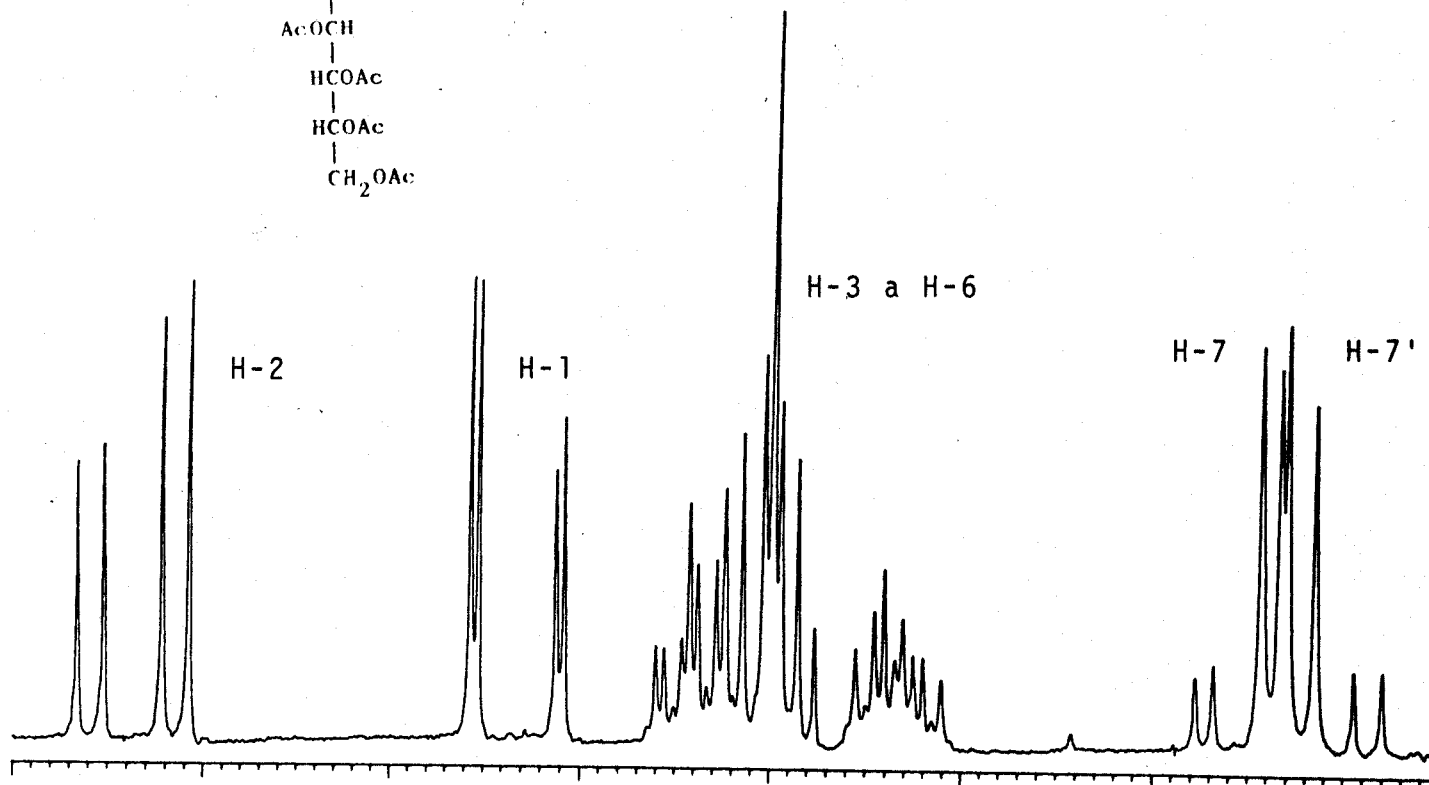
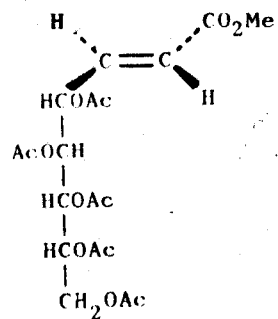
Espectro nº 18: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 36b y 37b registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 14 y 15).



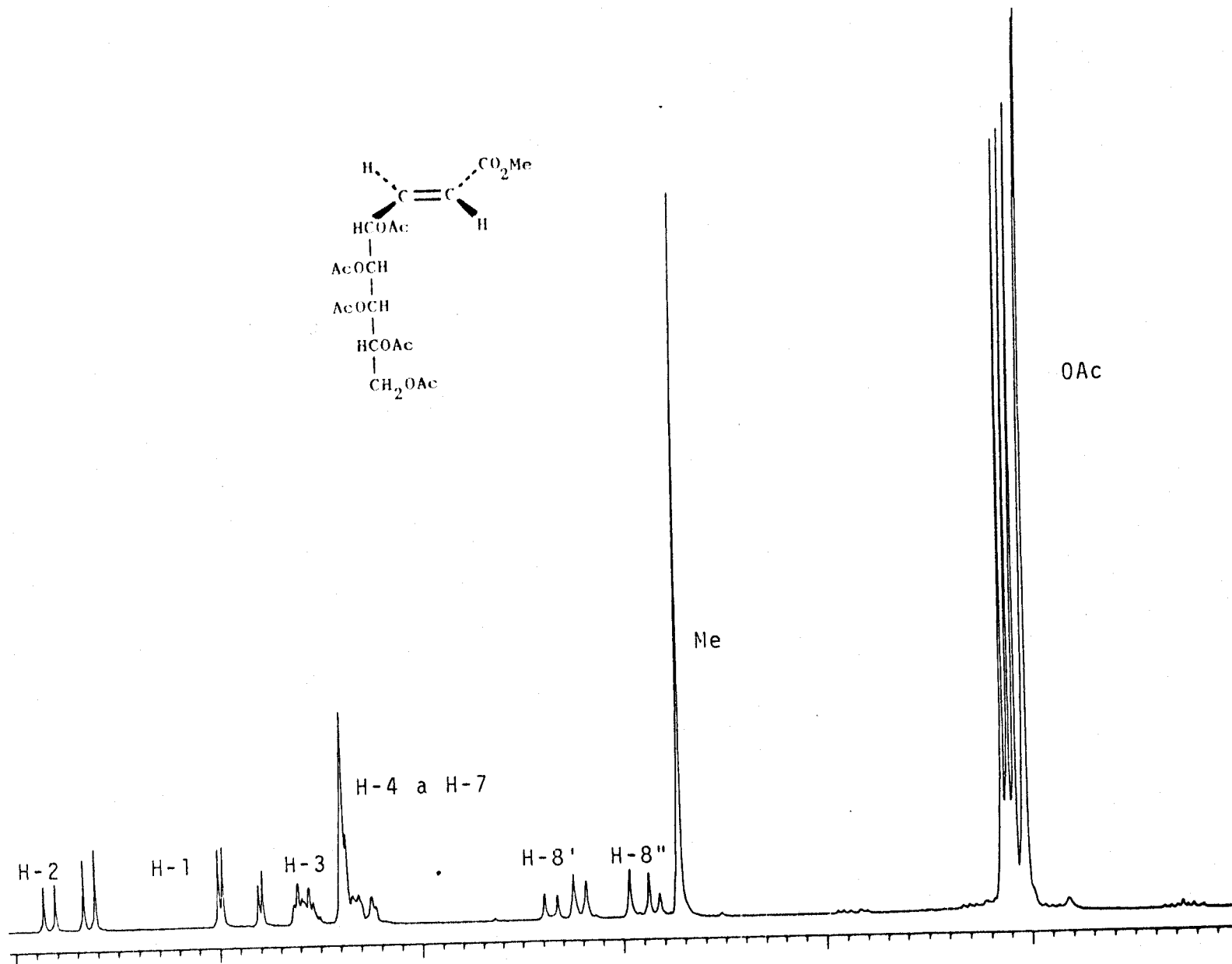
Espectro n° 19: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 38b registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 11 y 12).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-3.



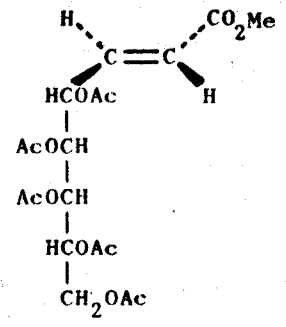
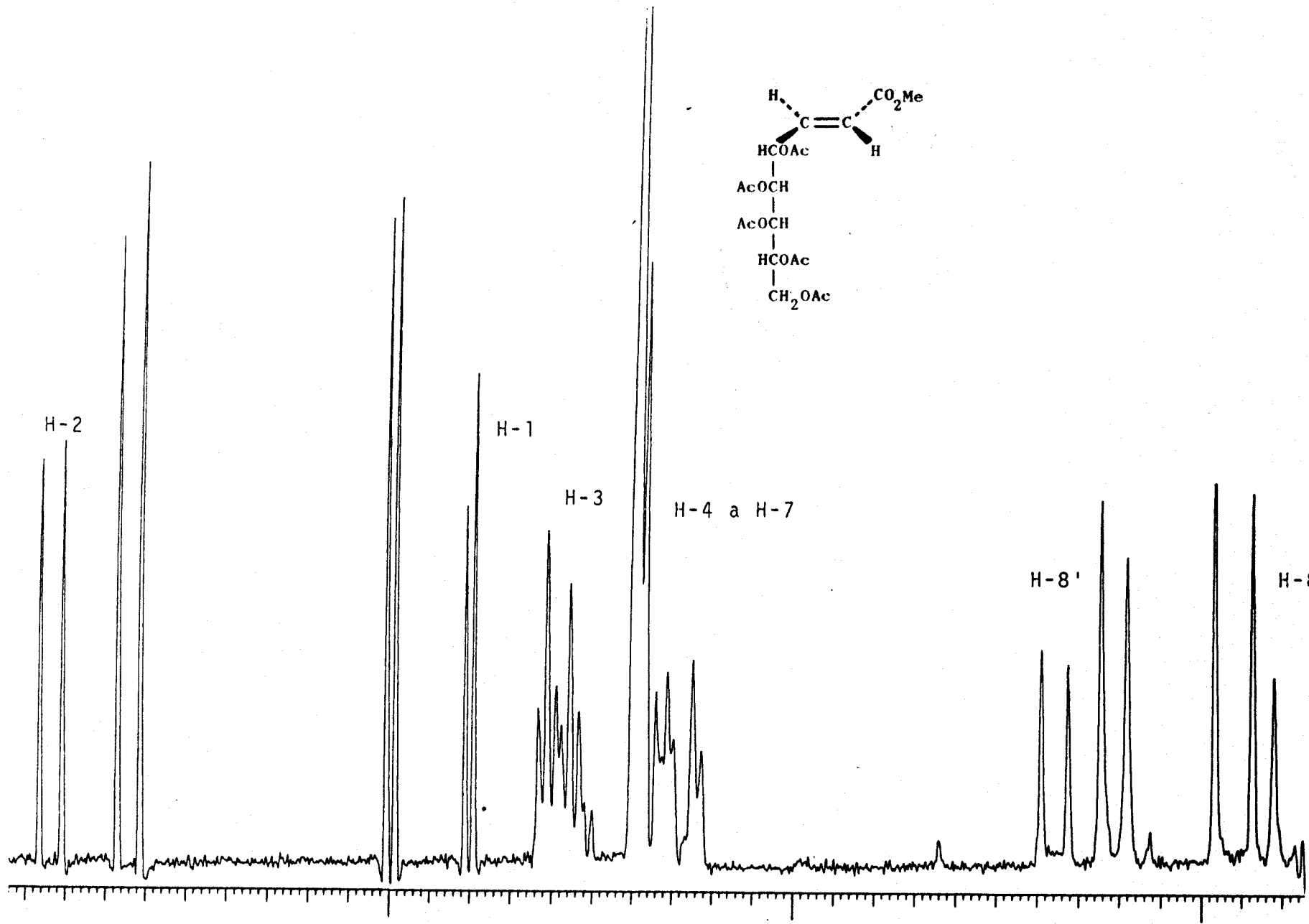
Espectro nº 20: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 64 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 17 y 18).



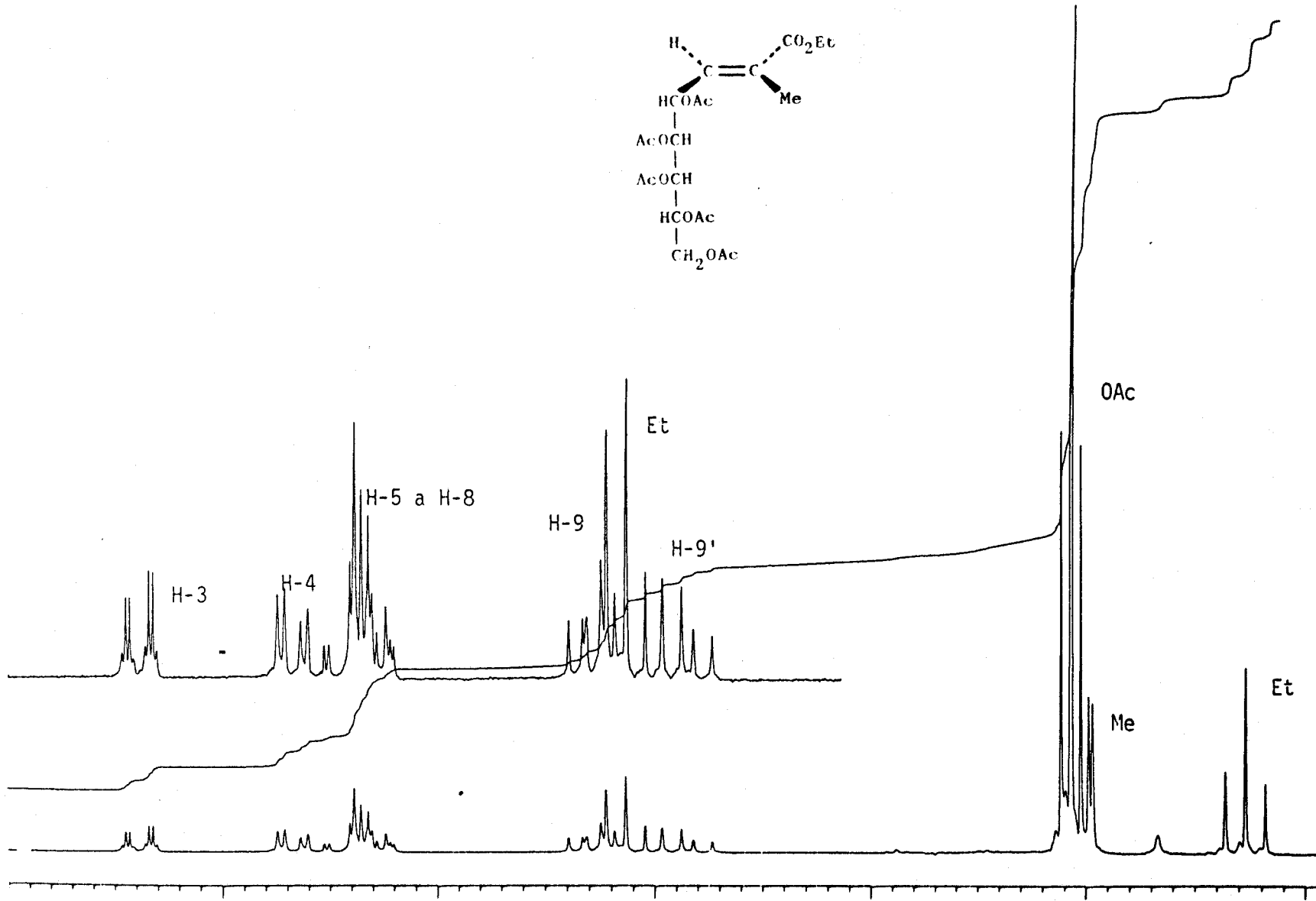
Espectro nº 21: Ampliación del espectro anterior.



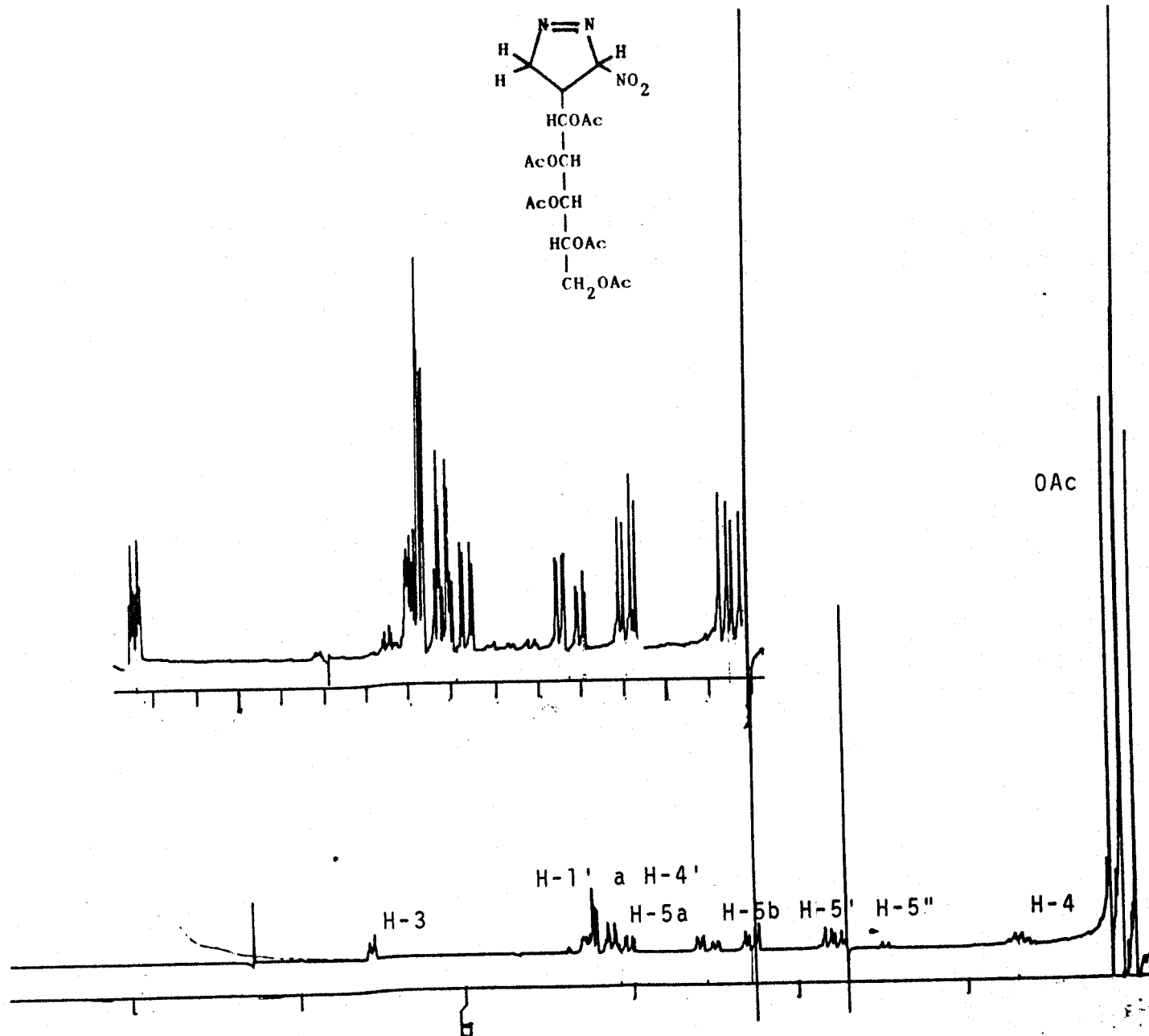
Espectro nº 22: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 66 registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tablas 17 y 18).



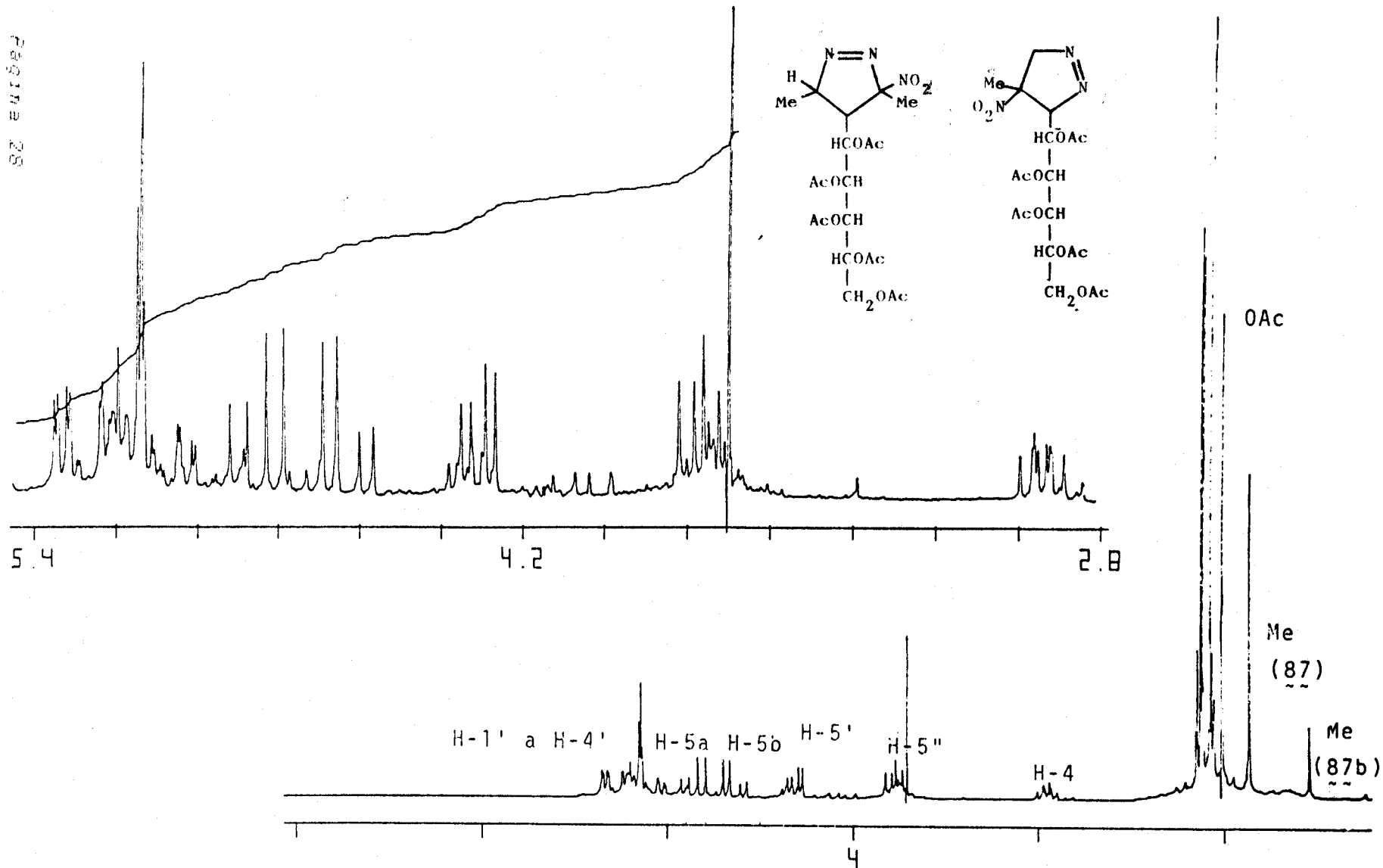
Espectro nº 23: Ampliación del espectro anterior.



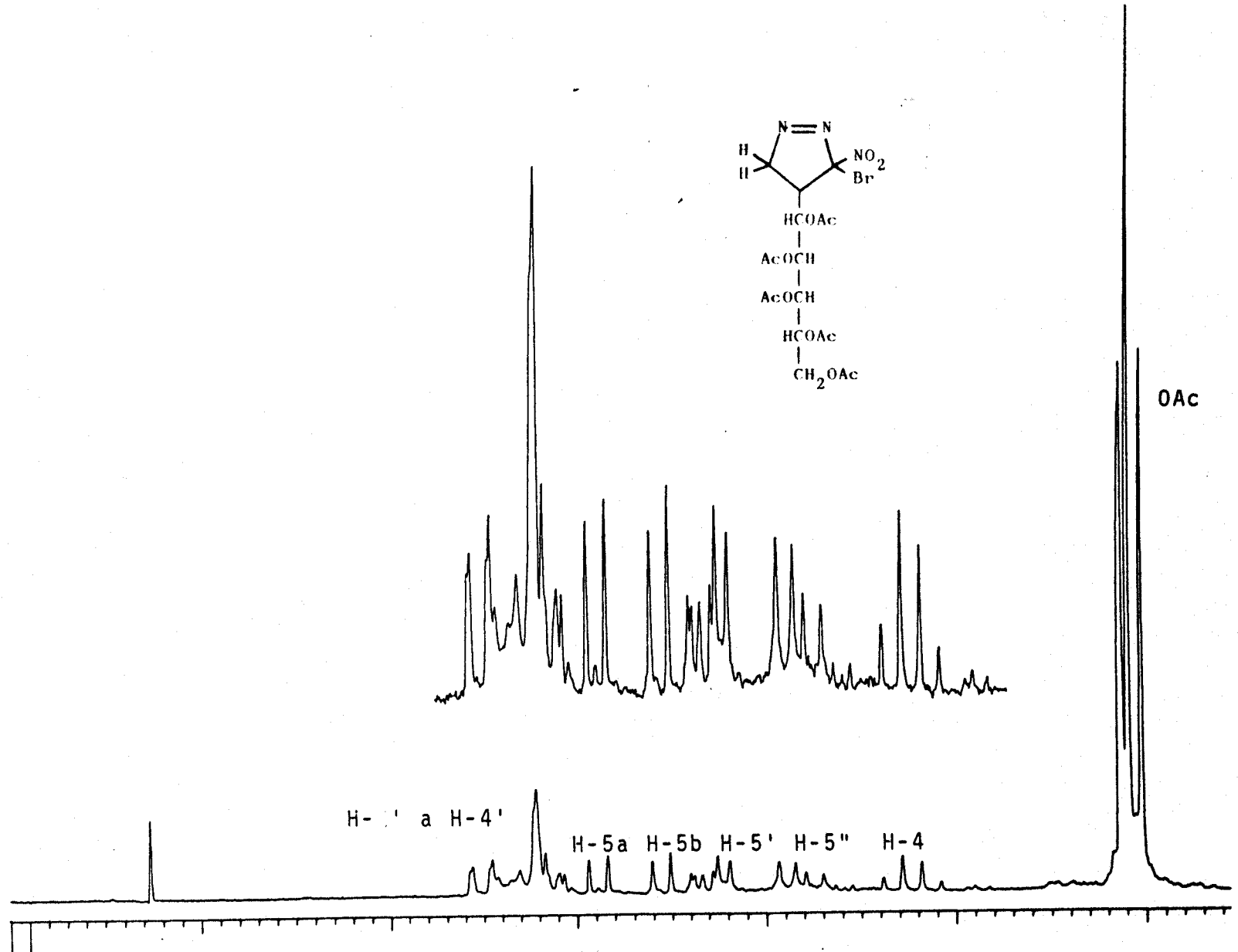
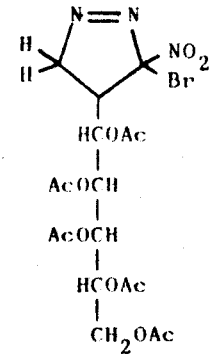
Espectro nº 24: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 68 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 17 y 18).



Espectro nº 25: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 86 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 20 y 21).



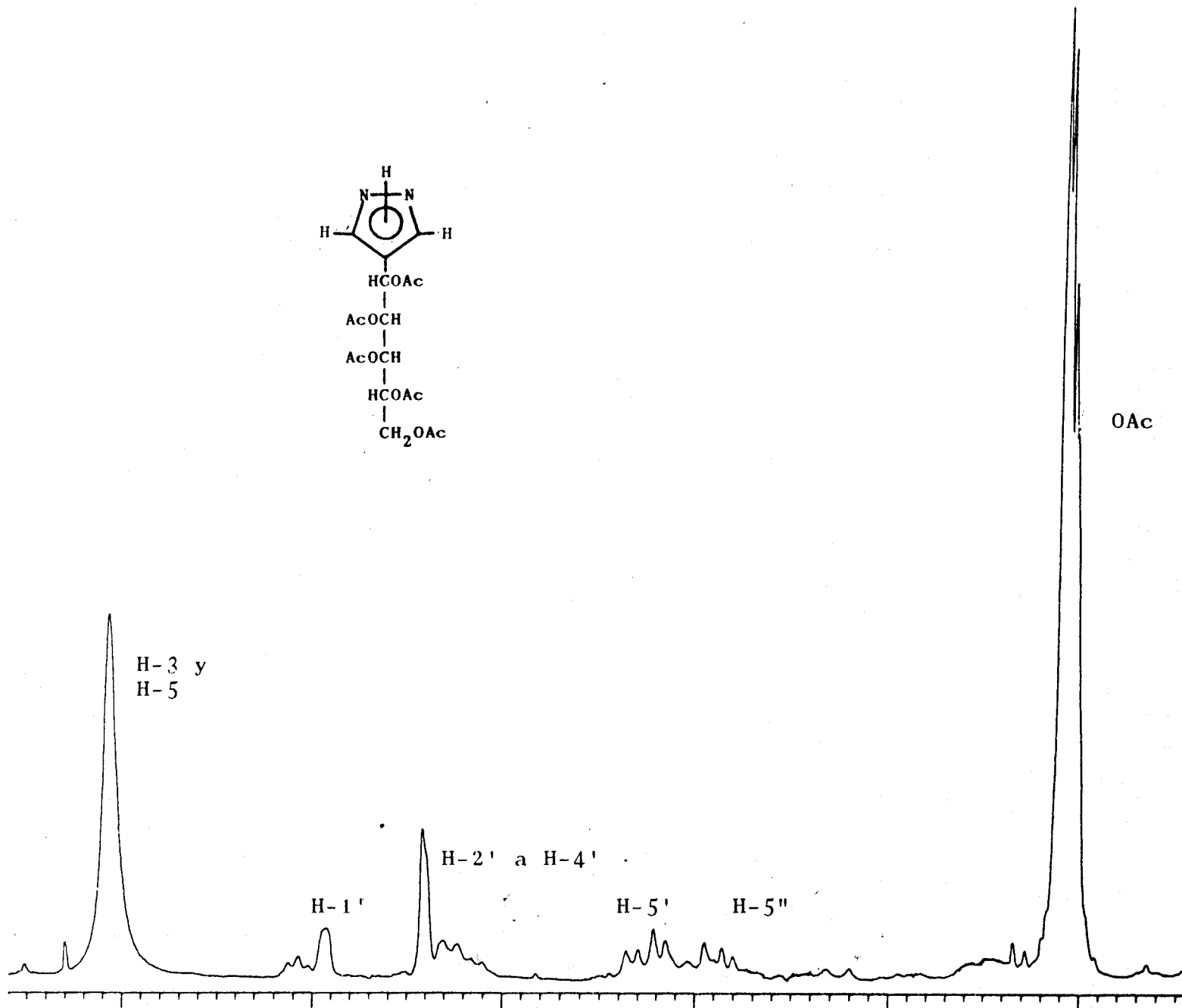
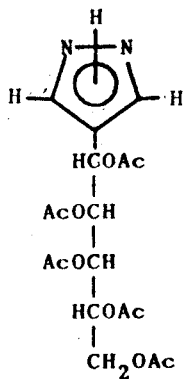
Espectro nº 26: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 87 y 87b registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 20 y 21).



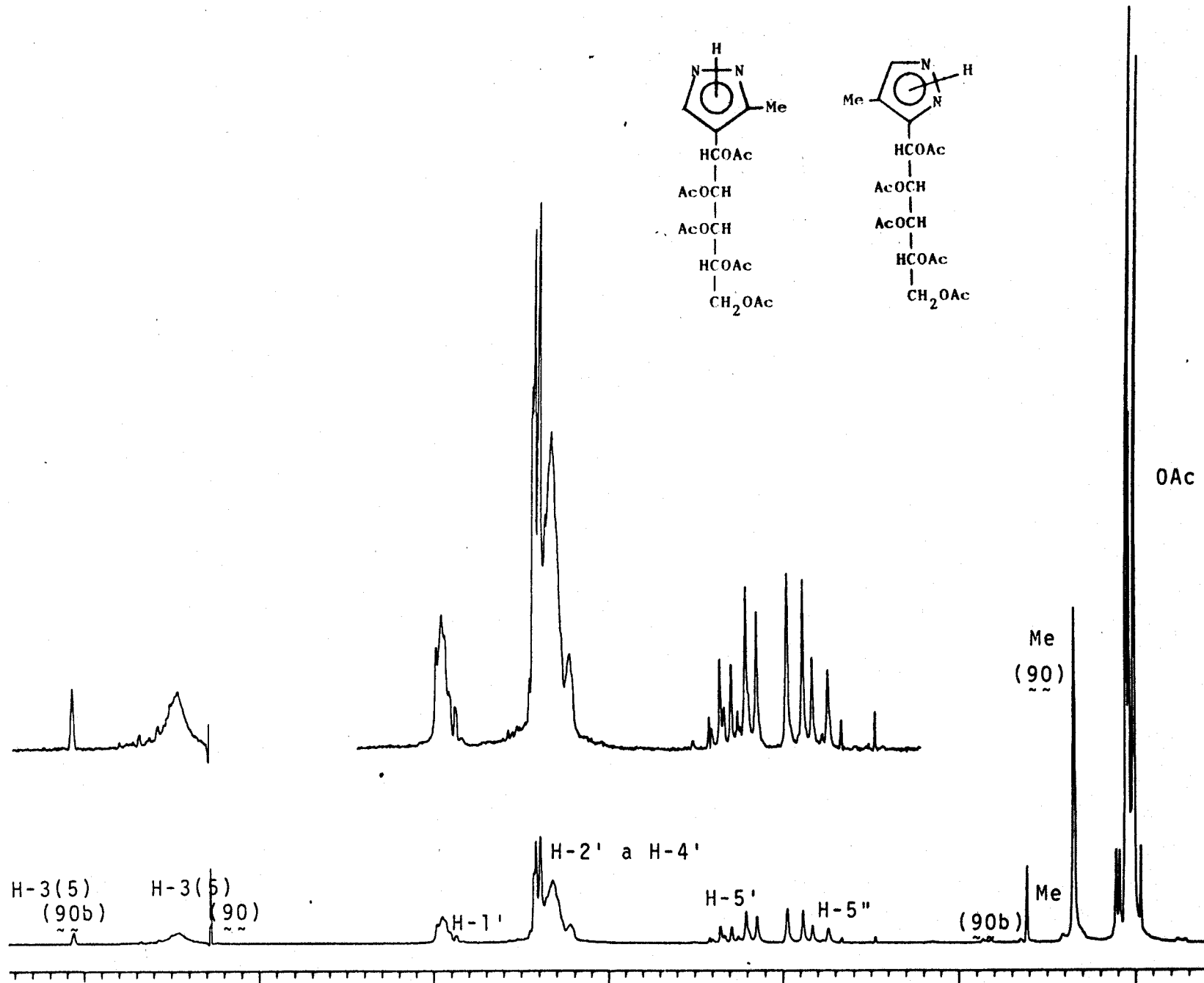
H-1' a H-4'

H-5a H-5b H-5' H-5'' H-4

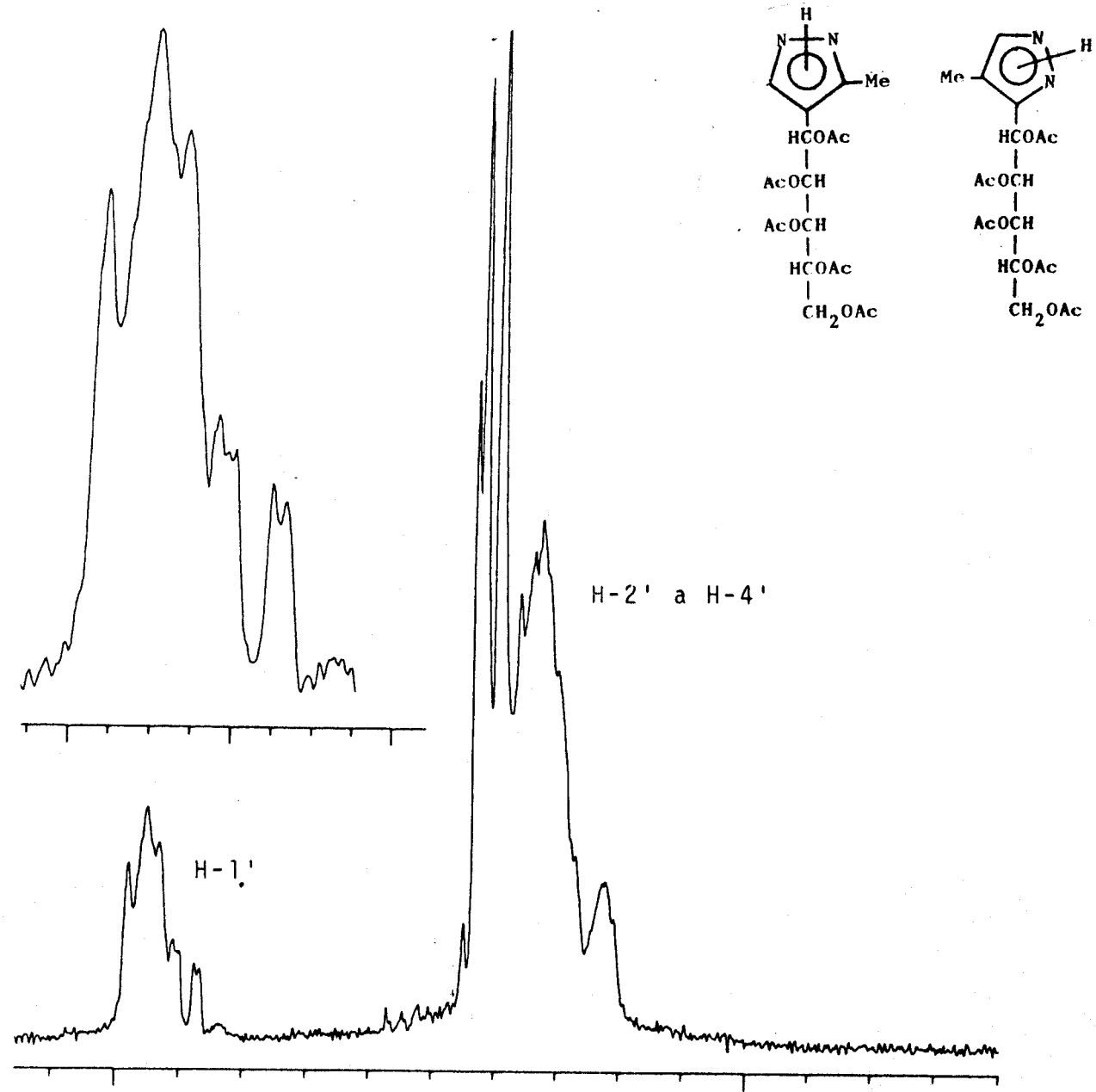
Espectro nº 27: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 88 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 20 y 21).



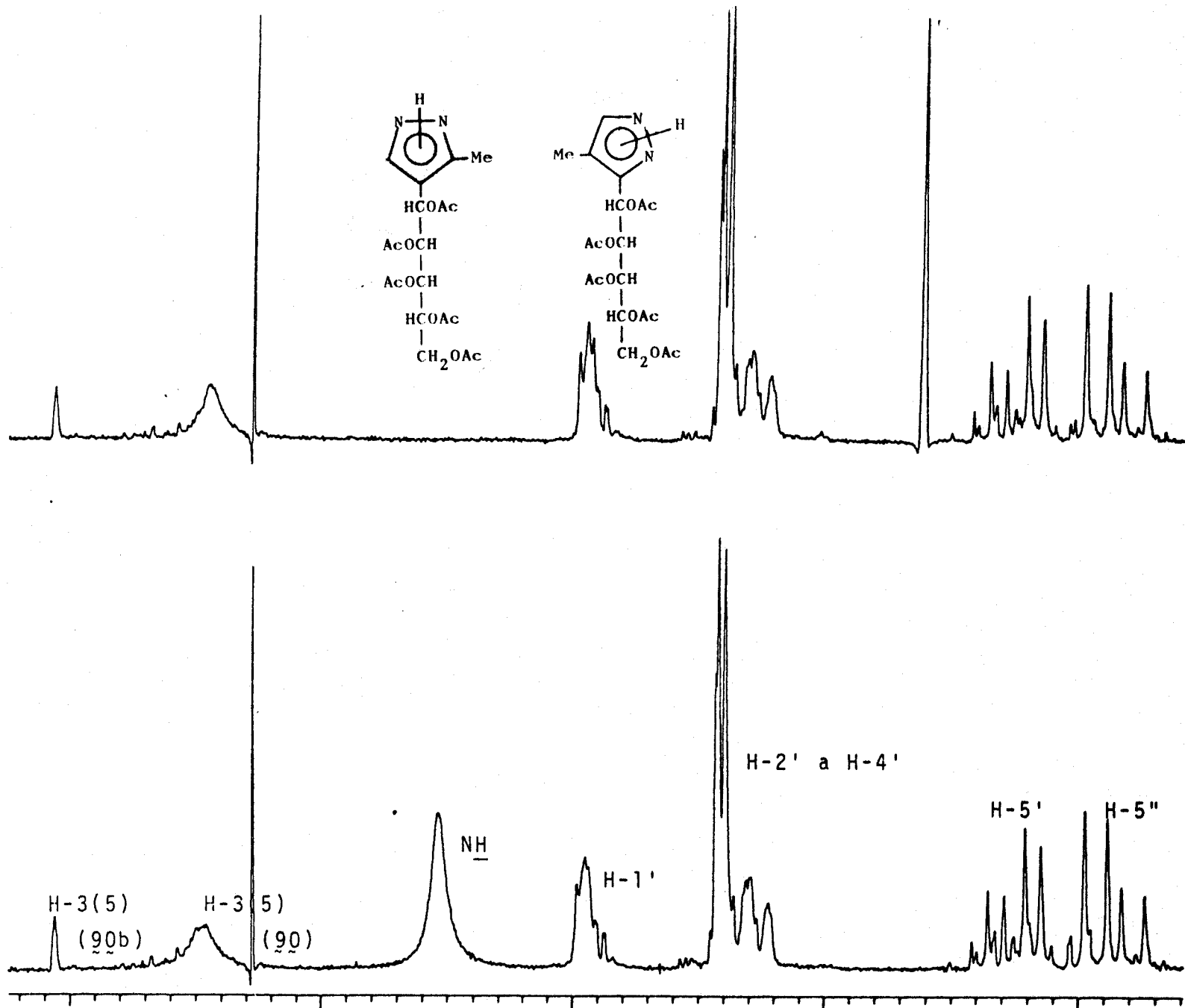
Espectro nº 28: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 89 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).



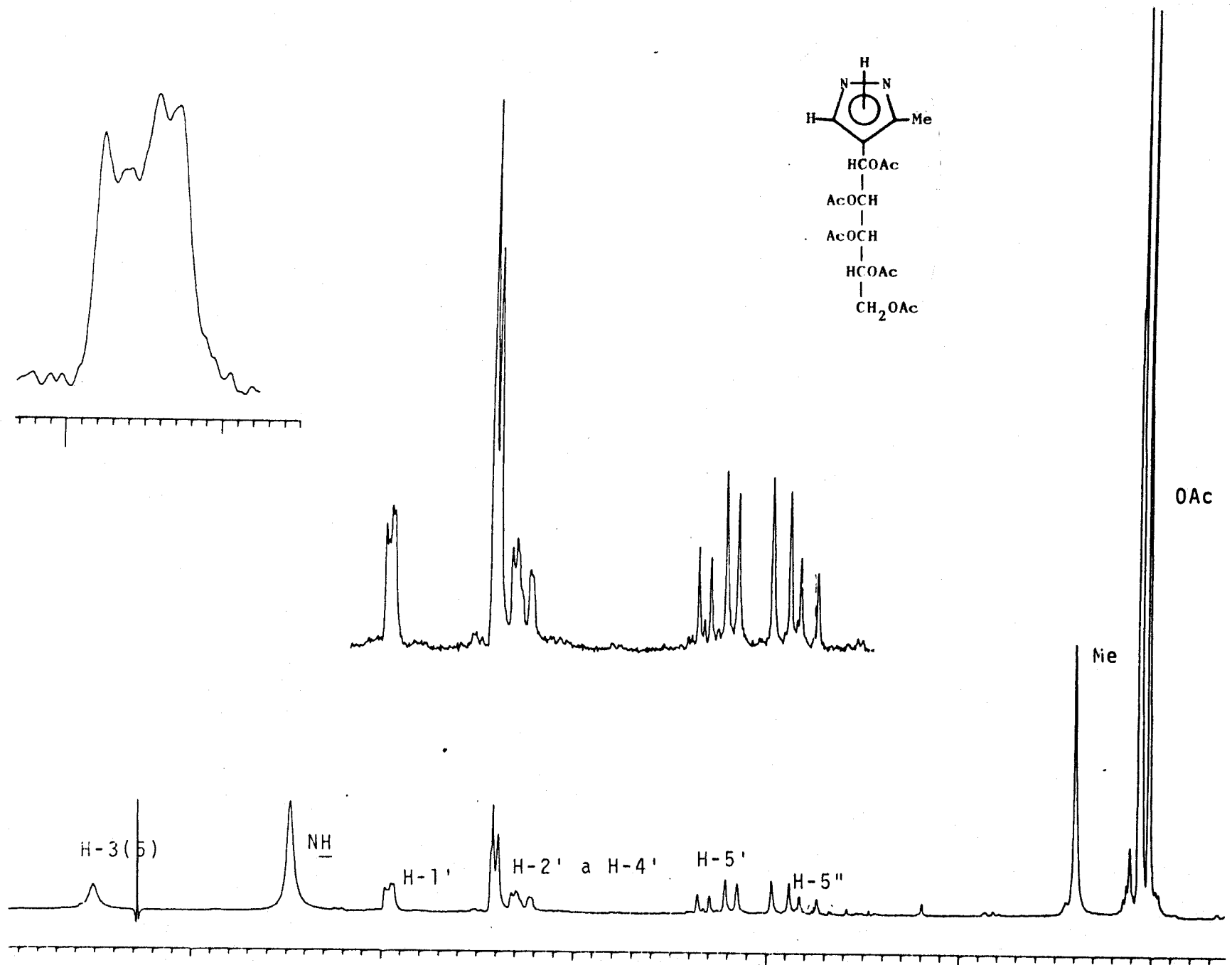
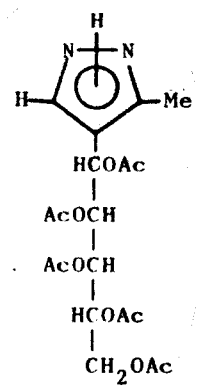
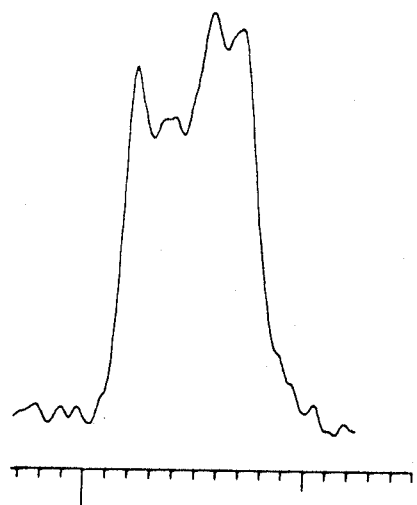
Espectro nº 29: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 90 y 90b registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).

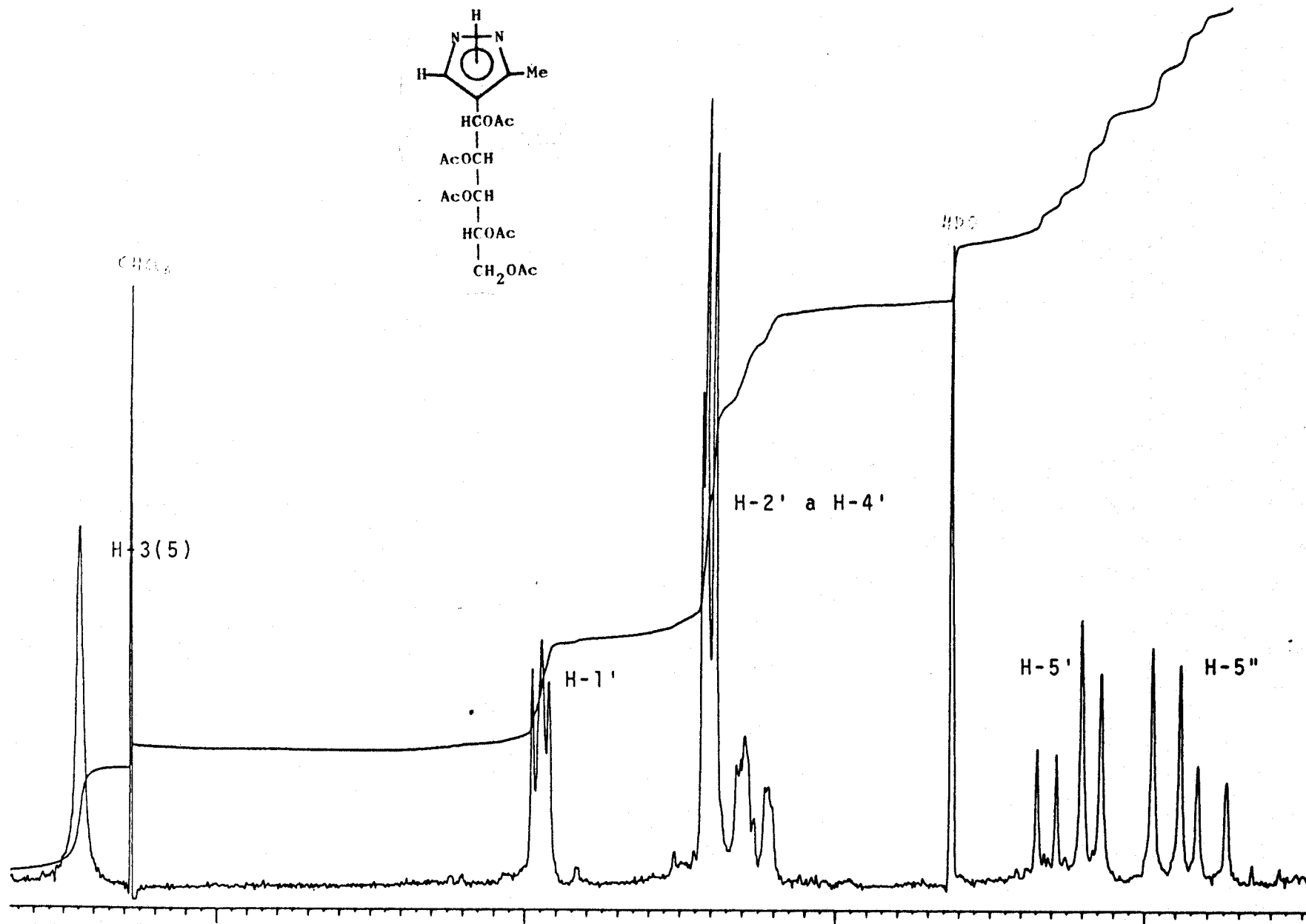


Espectro nº 30: Ampliación del espectro anterior.

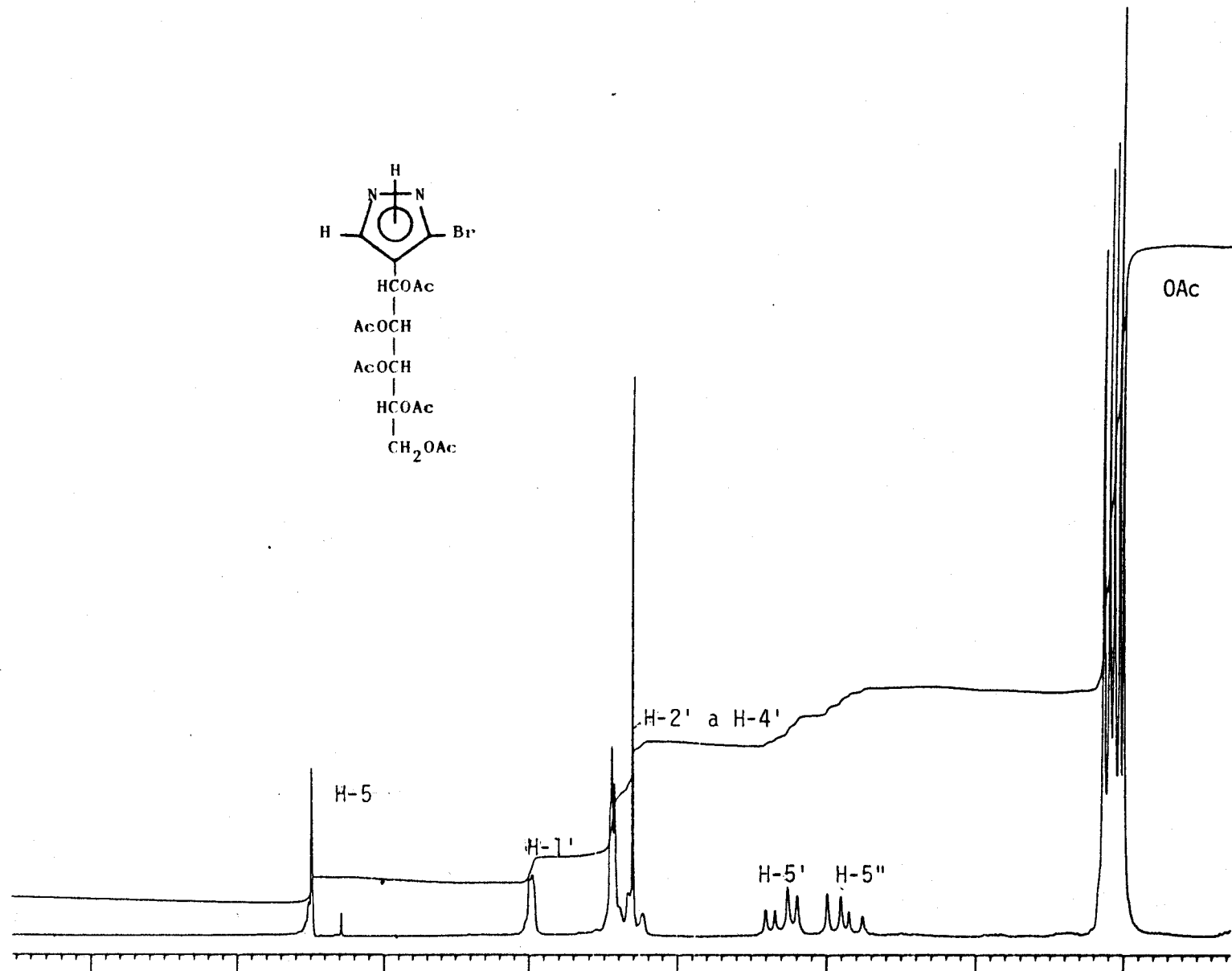


Espectro nº 31: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de los compuestos 90 y 90b registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).

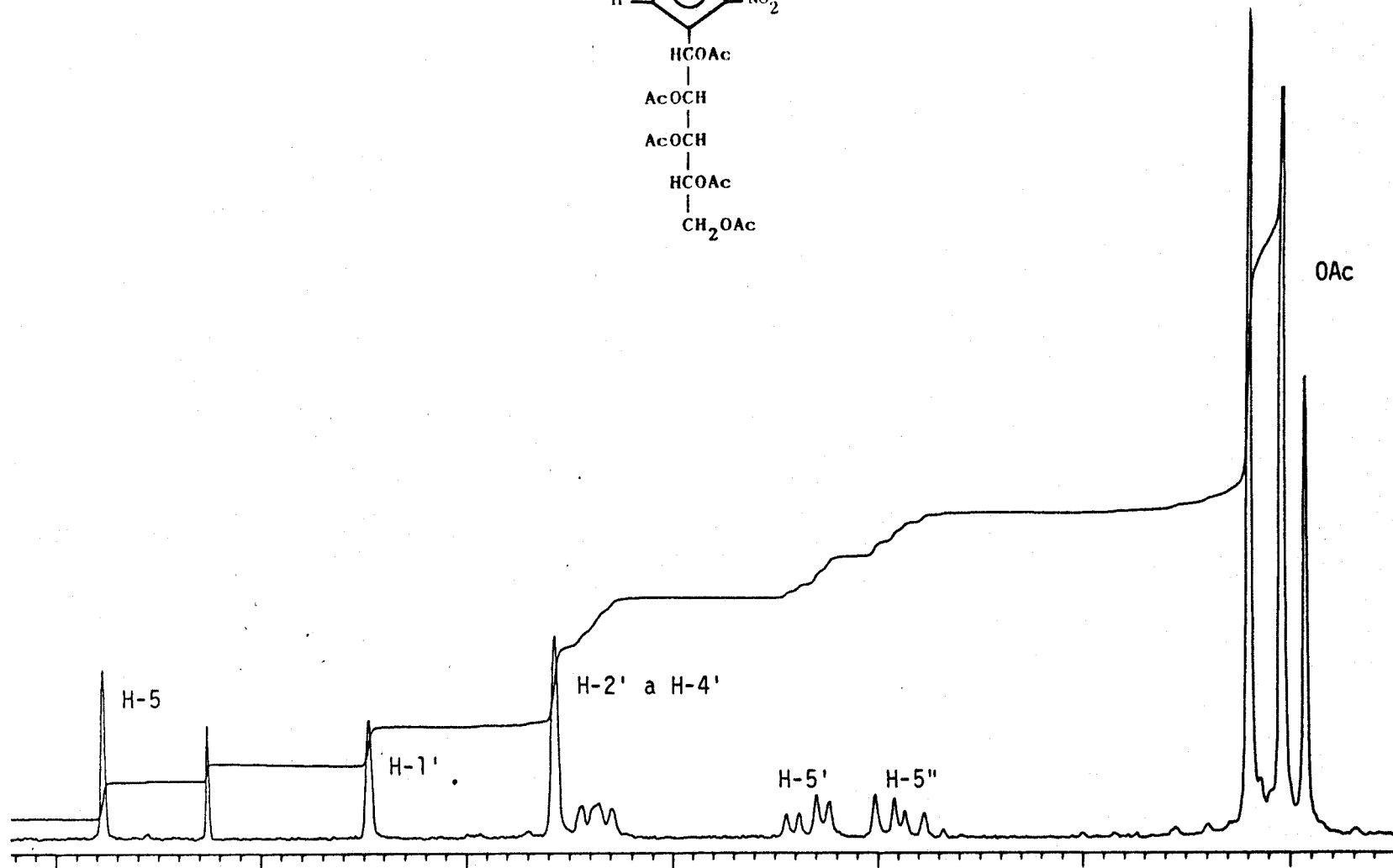
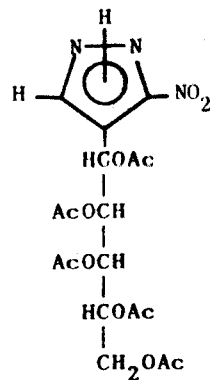




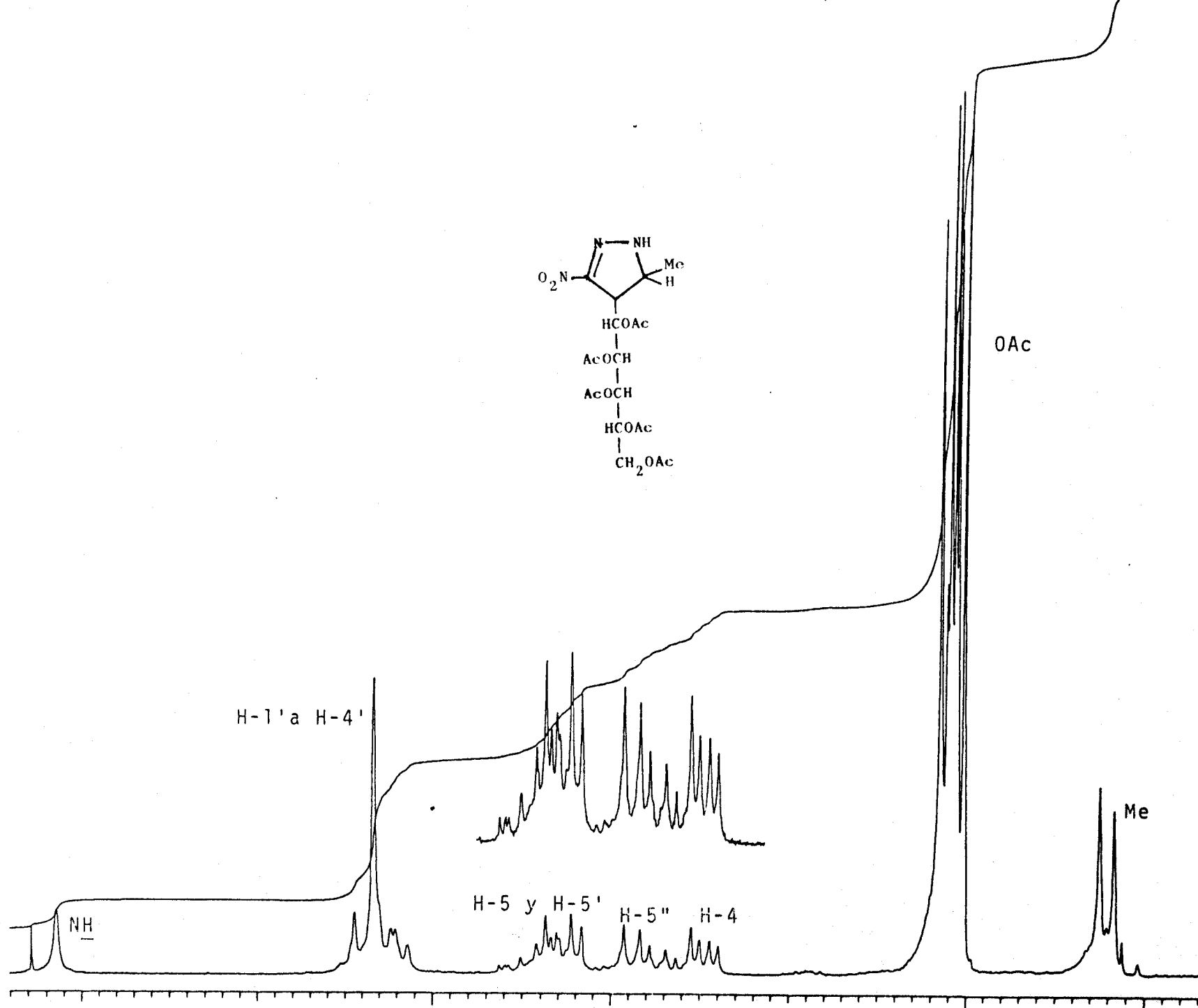
Espectro nº 33: Ampliación del espectro anterior.



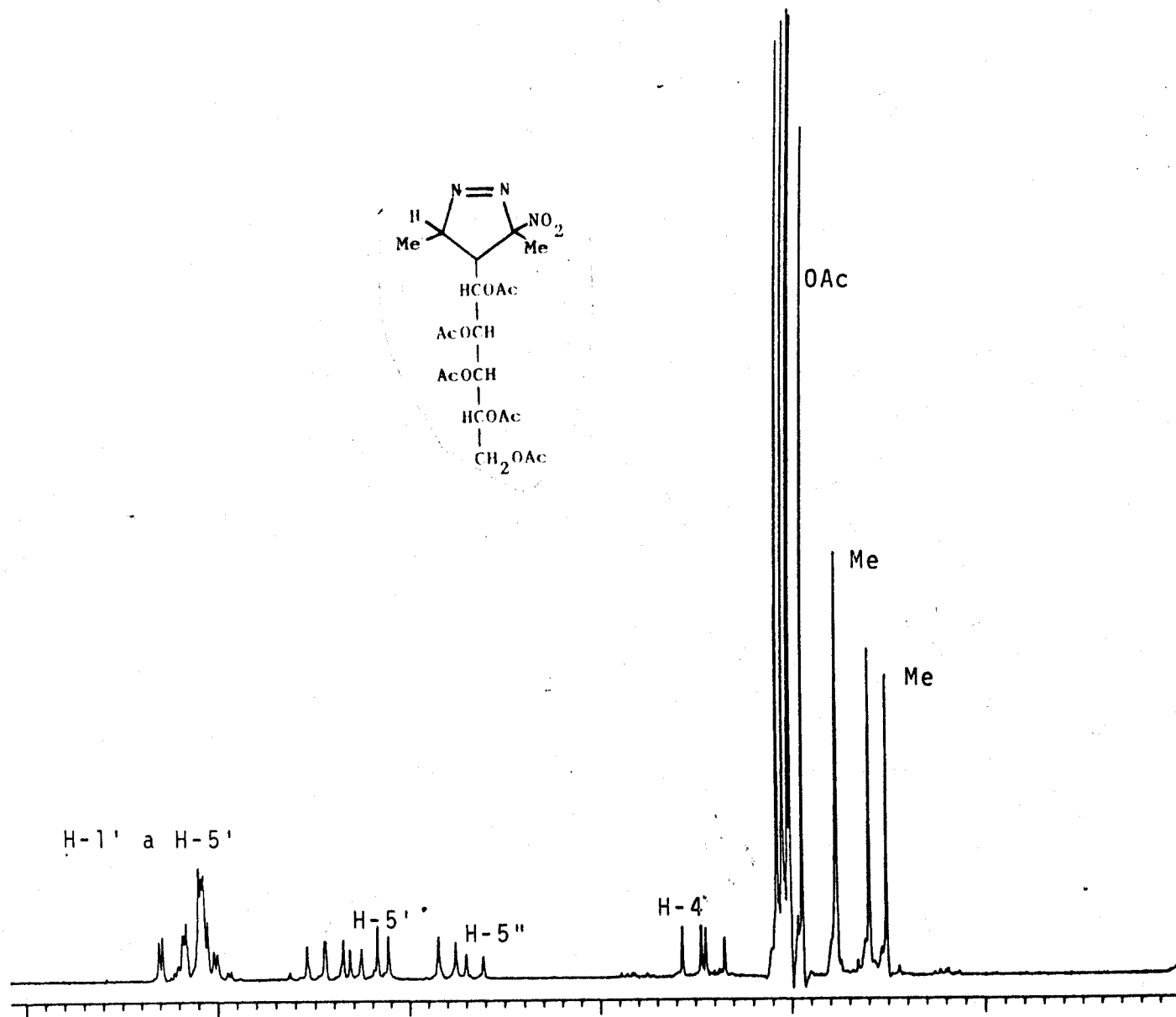
Espectro nº 34: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 91 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).



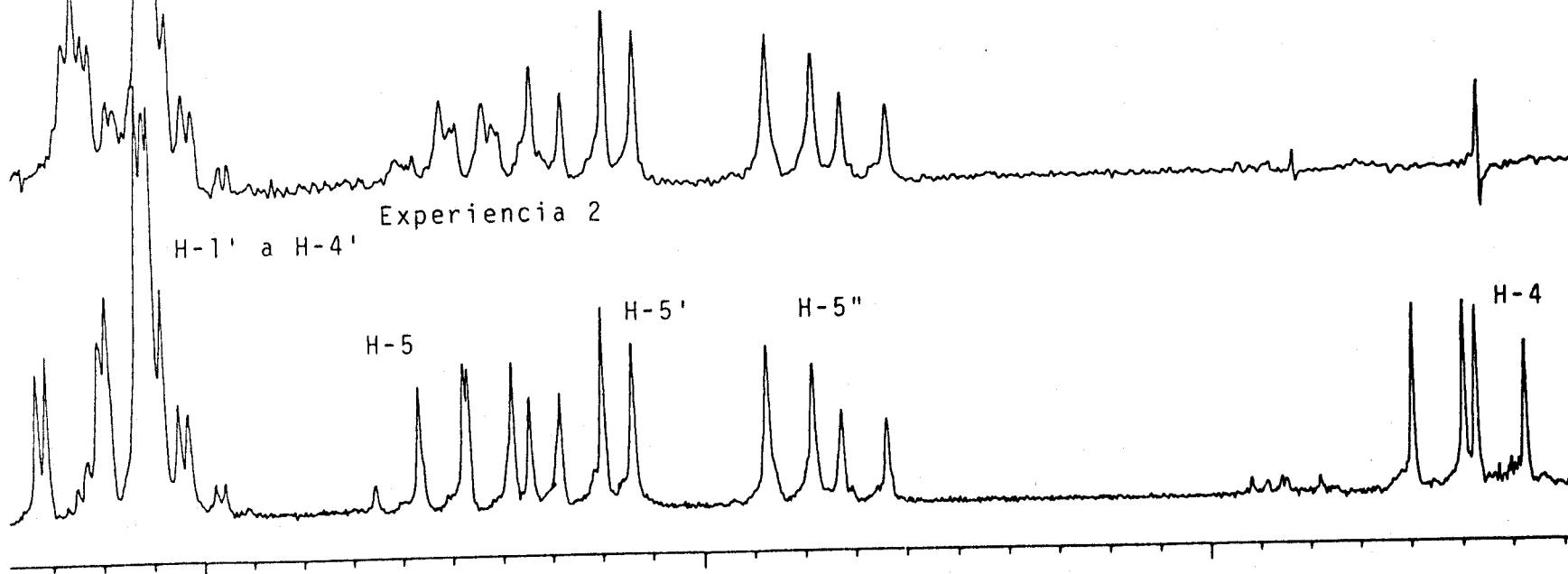
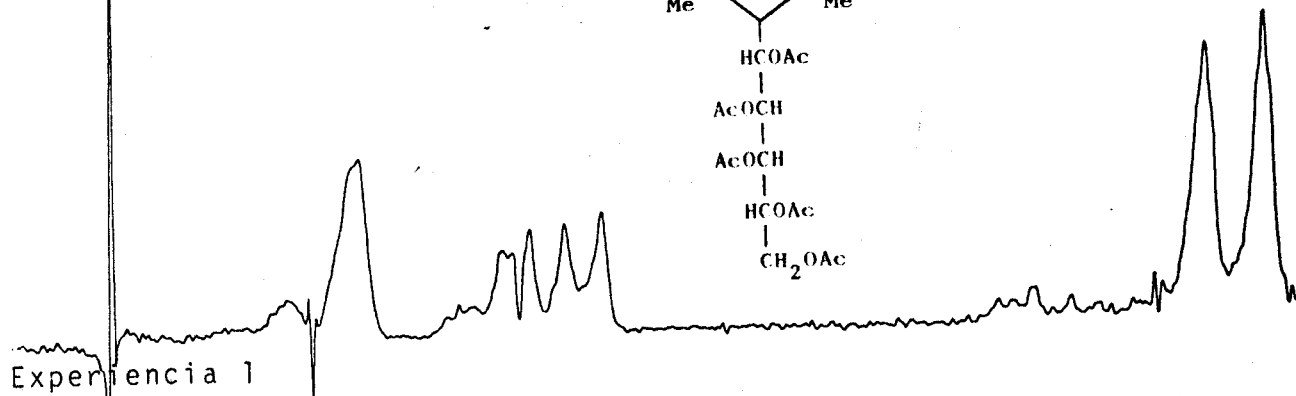
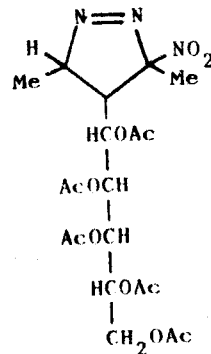
Espectro nº 35: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 92 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).



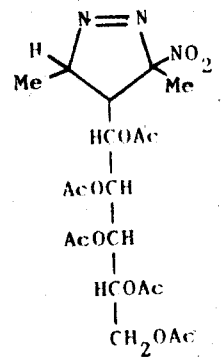
Espectro nº 36: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 93' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 20 y 21)



Espectro nº 37: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 94 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 20 y 21).



Espectro nº 38: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 94 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 20 y 21).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-5.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-4.

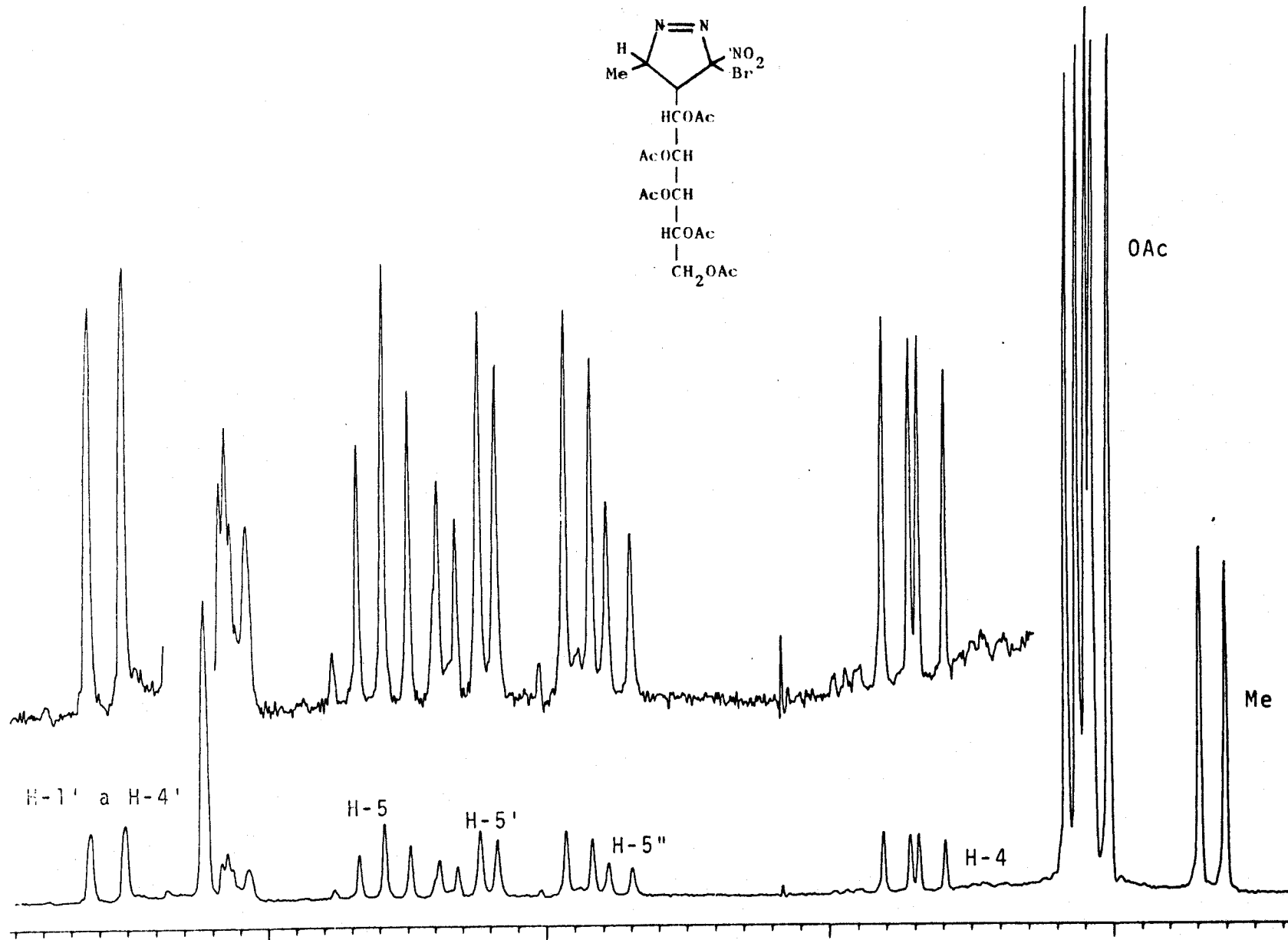
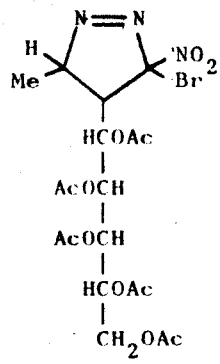


Apéndice 1

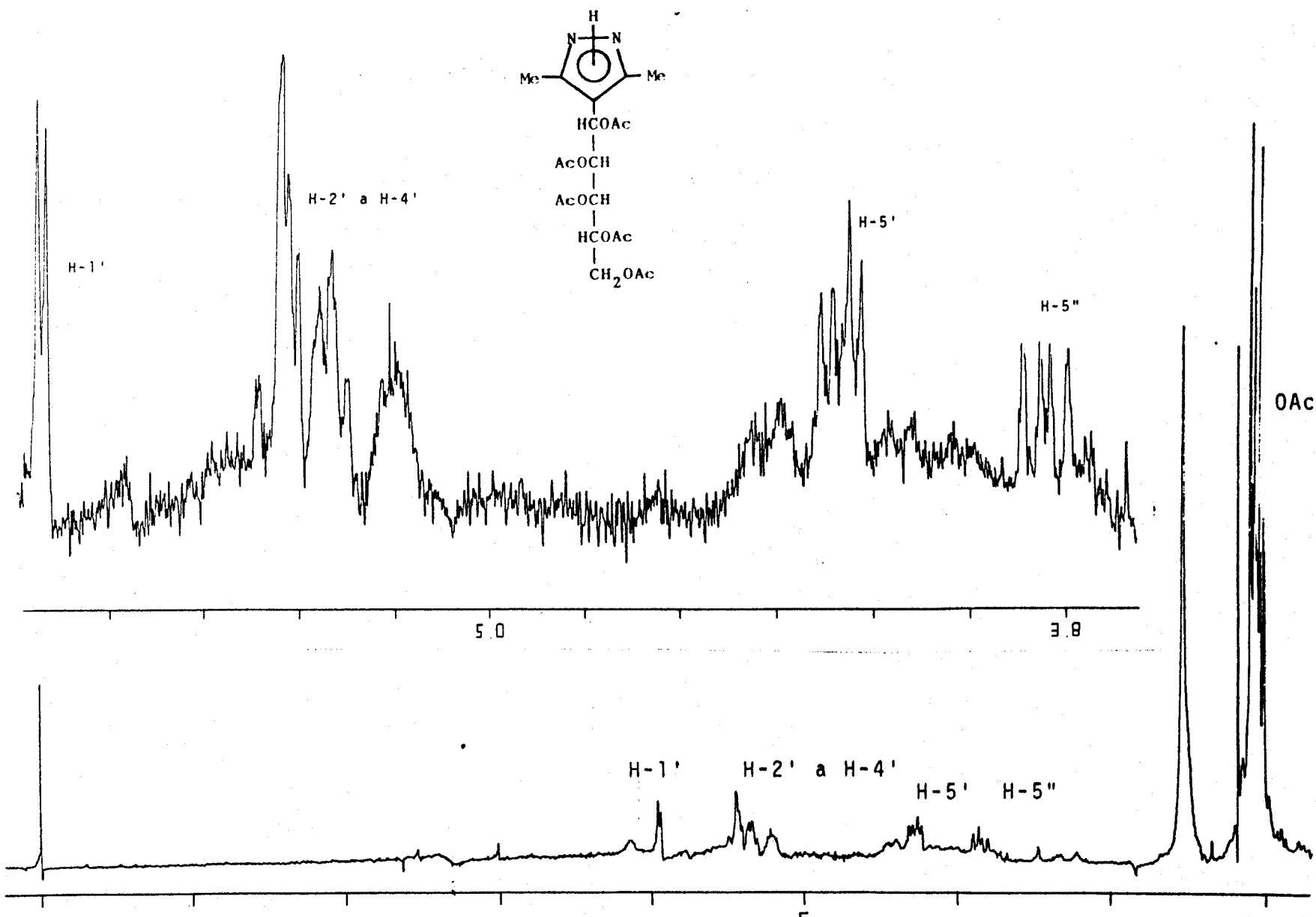
Página 41

¹H-RMN

Espectro nº 39: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 94 registrado en CCl₄ a 80 MHz. (Tablas 20 y 21).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación el metilo unido a H-5.



Espectro nº 40: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 95 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 20 y 21).

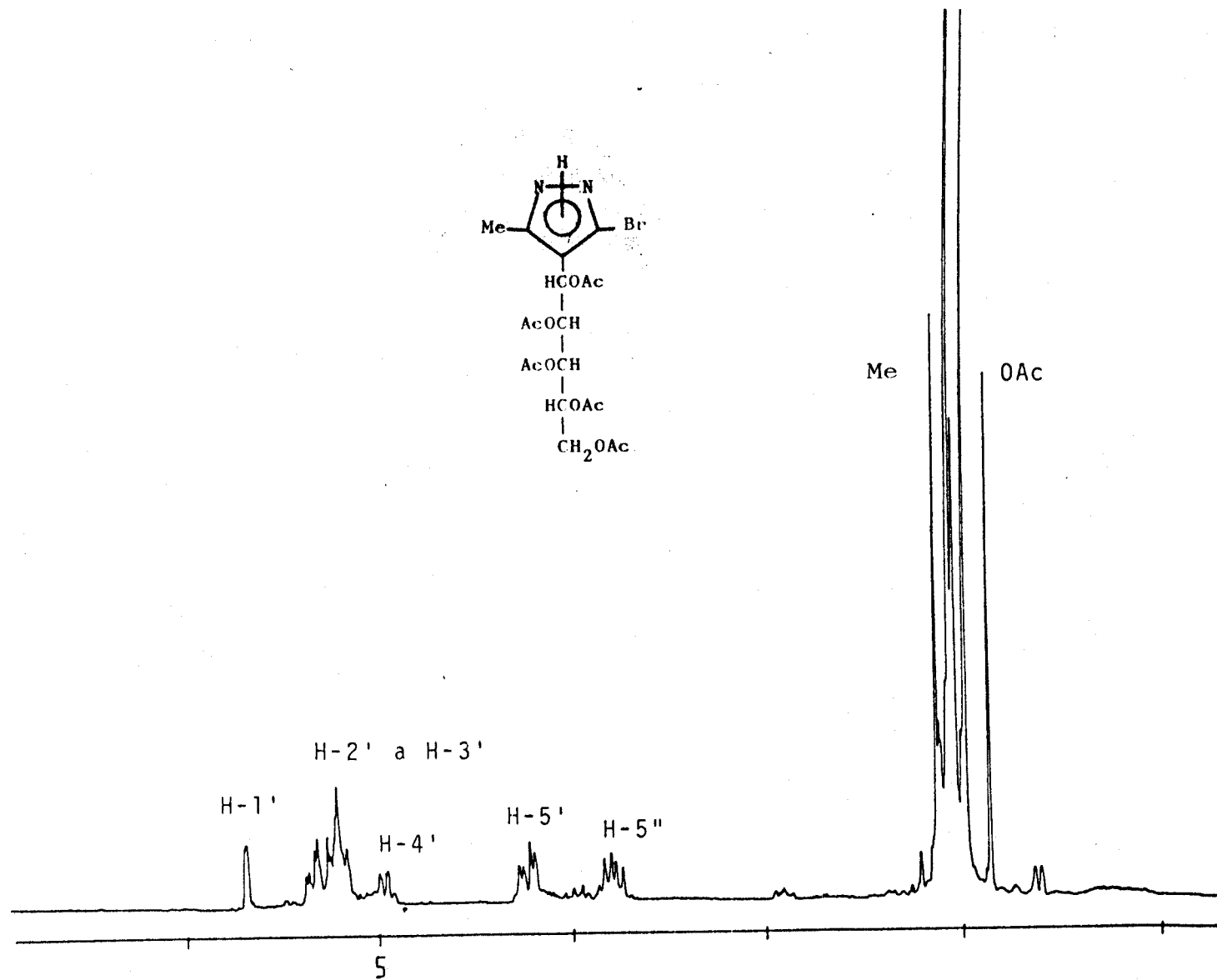


Apéndice I

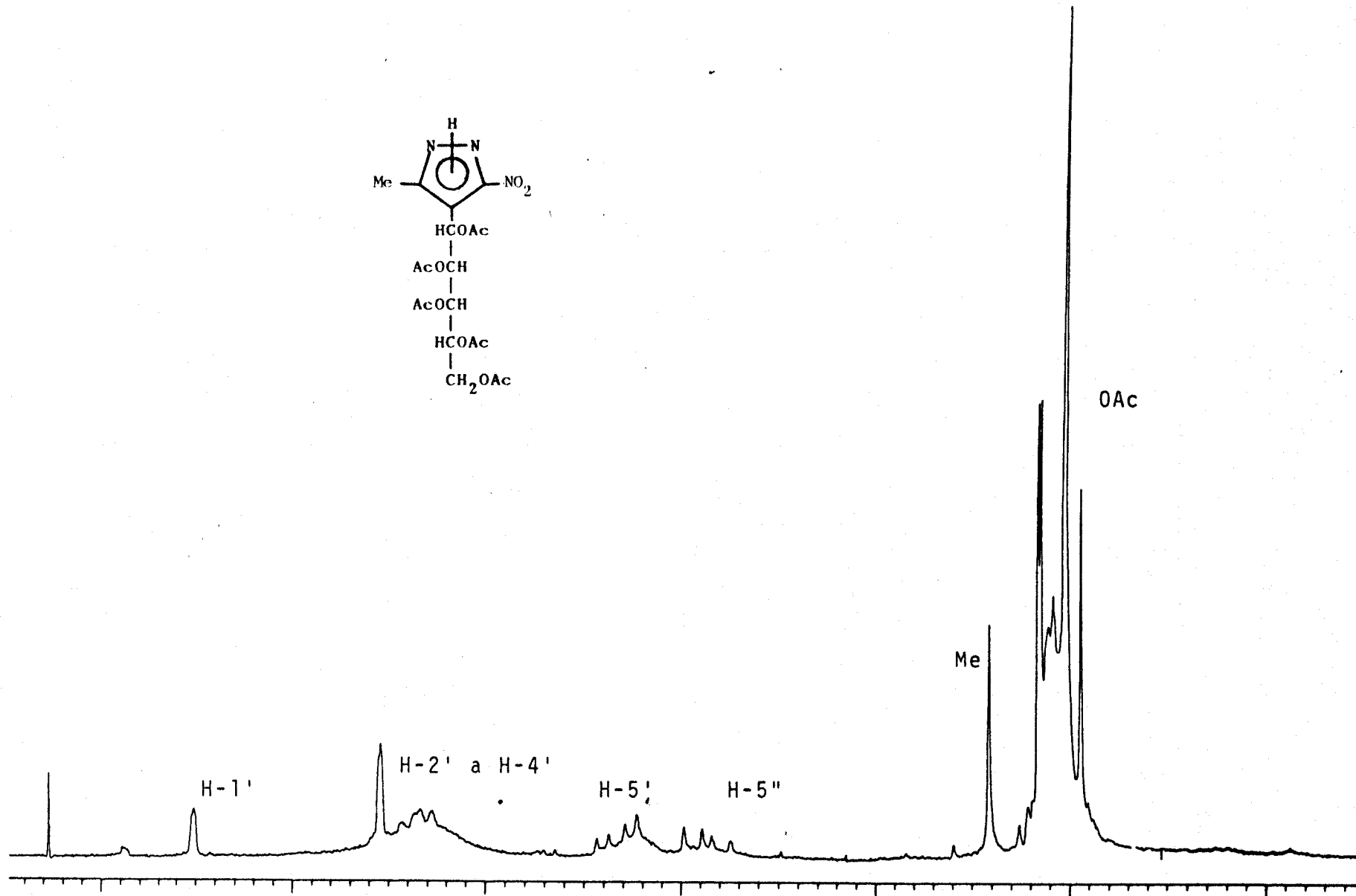
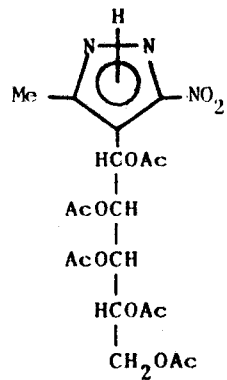
¹H-RMN

Página 43

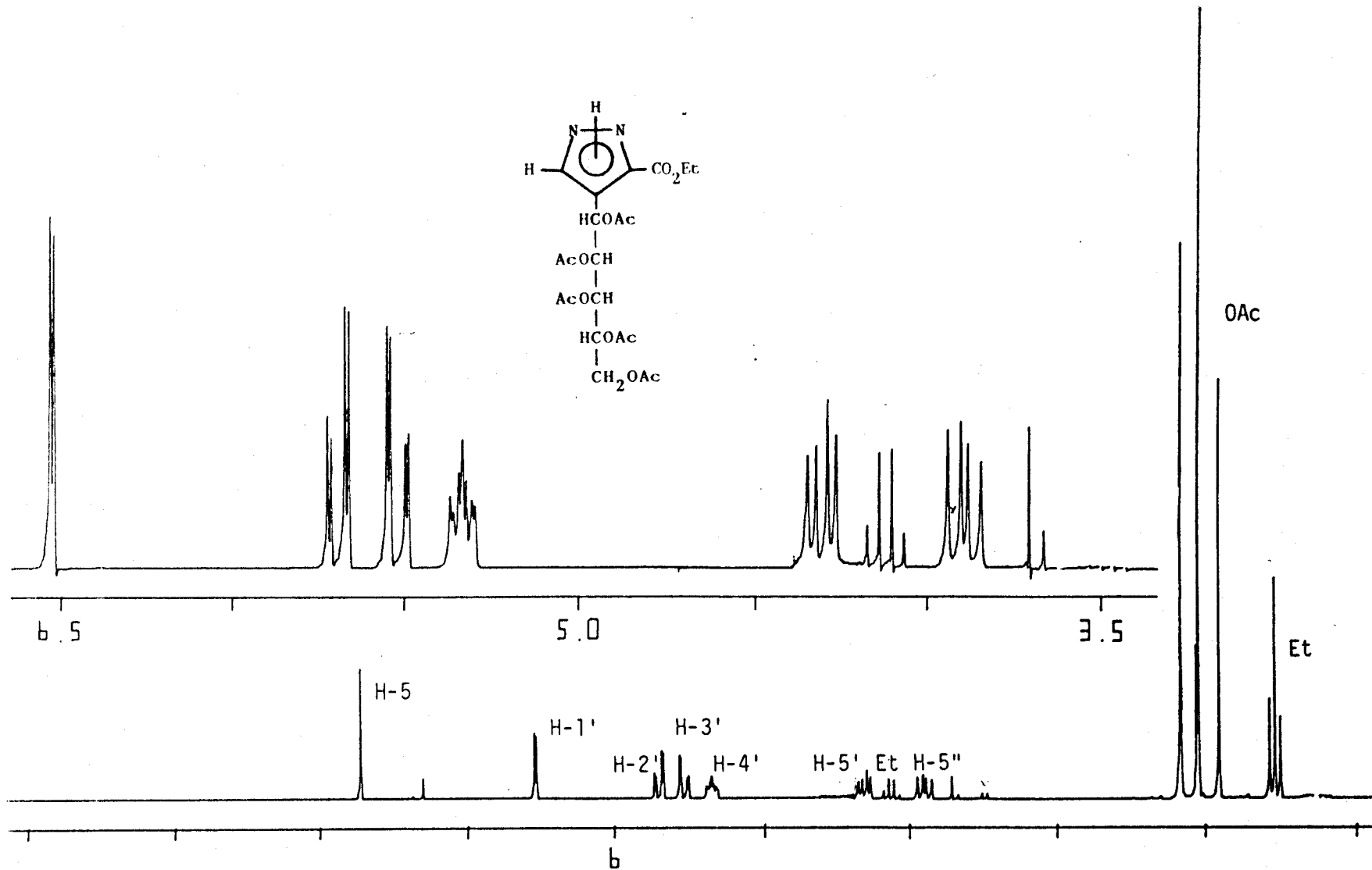
Espectro nº 41: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 96 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 23 y 24).



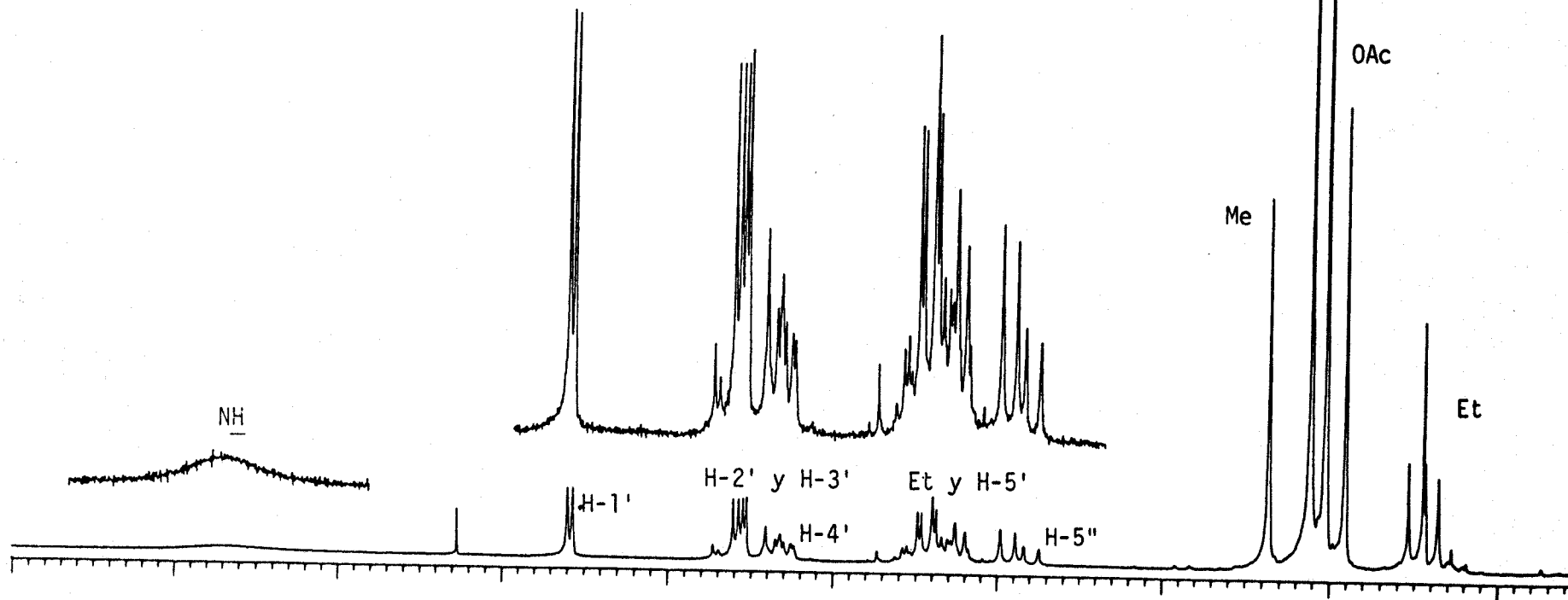
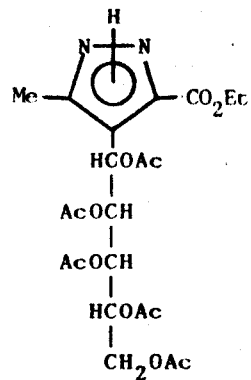
Espectro n° 42: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 97 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 23 y 24).



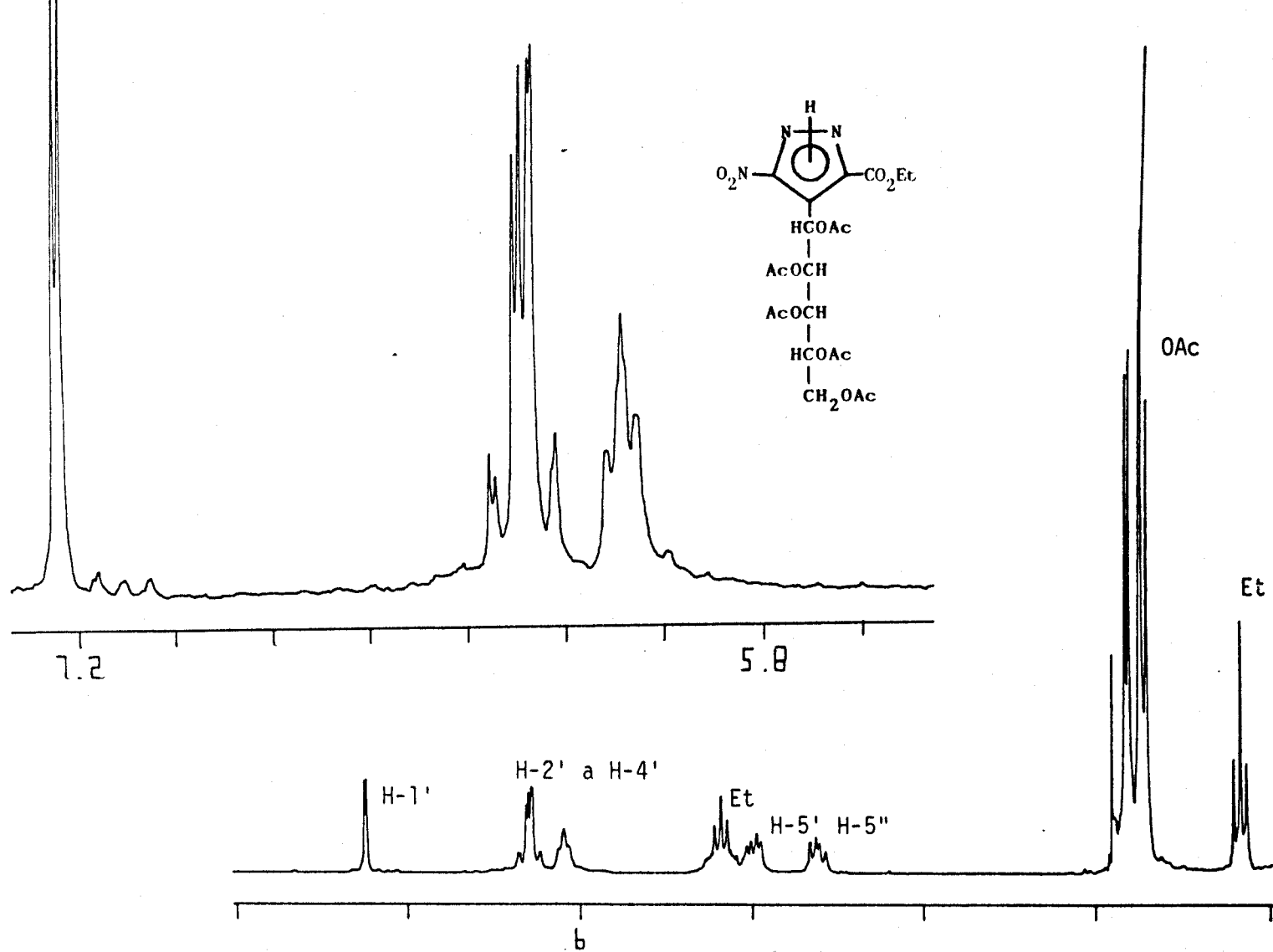
Espectro nº 43: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 98 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 23 y 24).



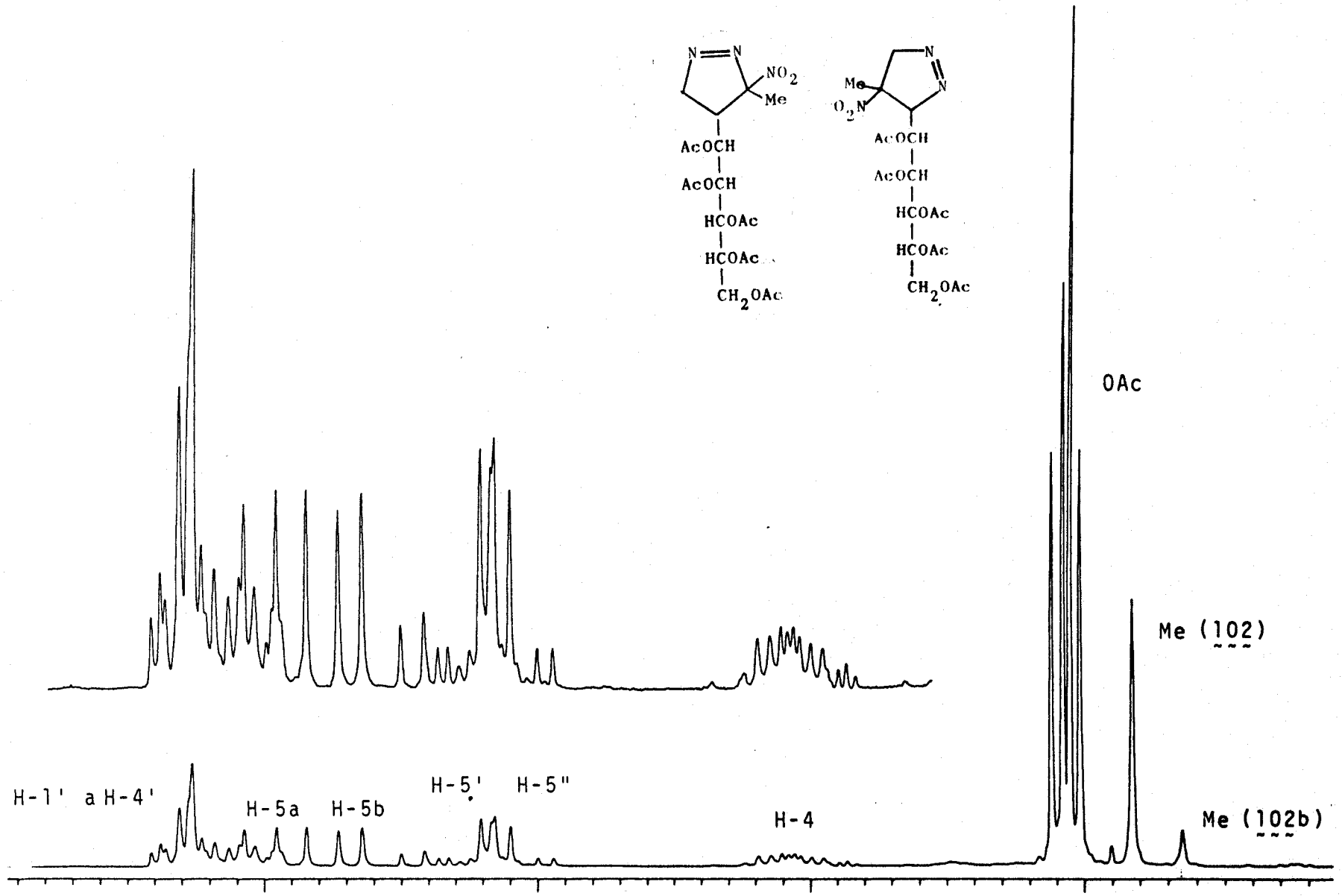
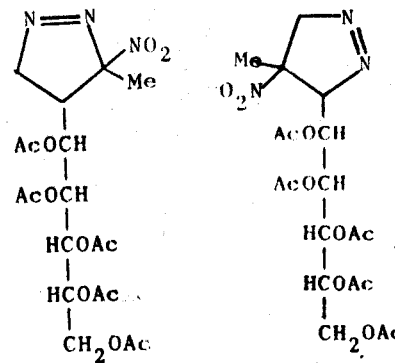
Espectro n° 44: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 99 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 26 y 27).



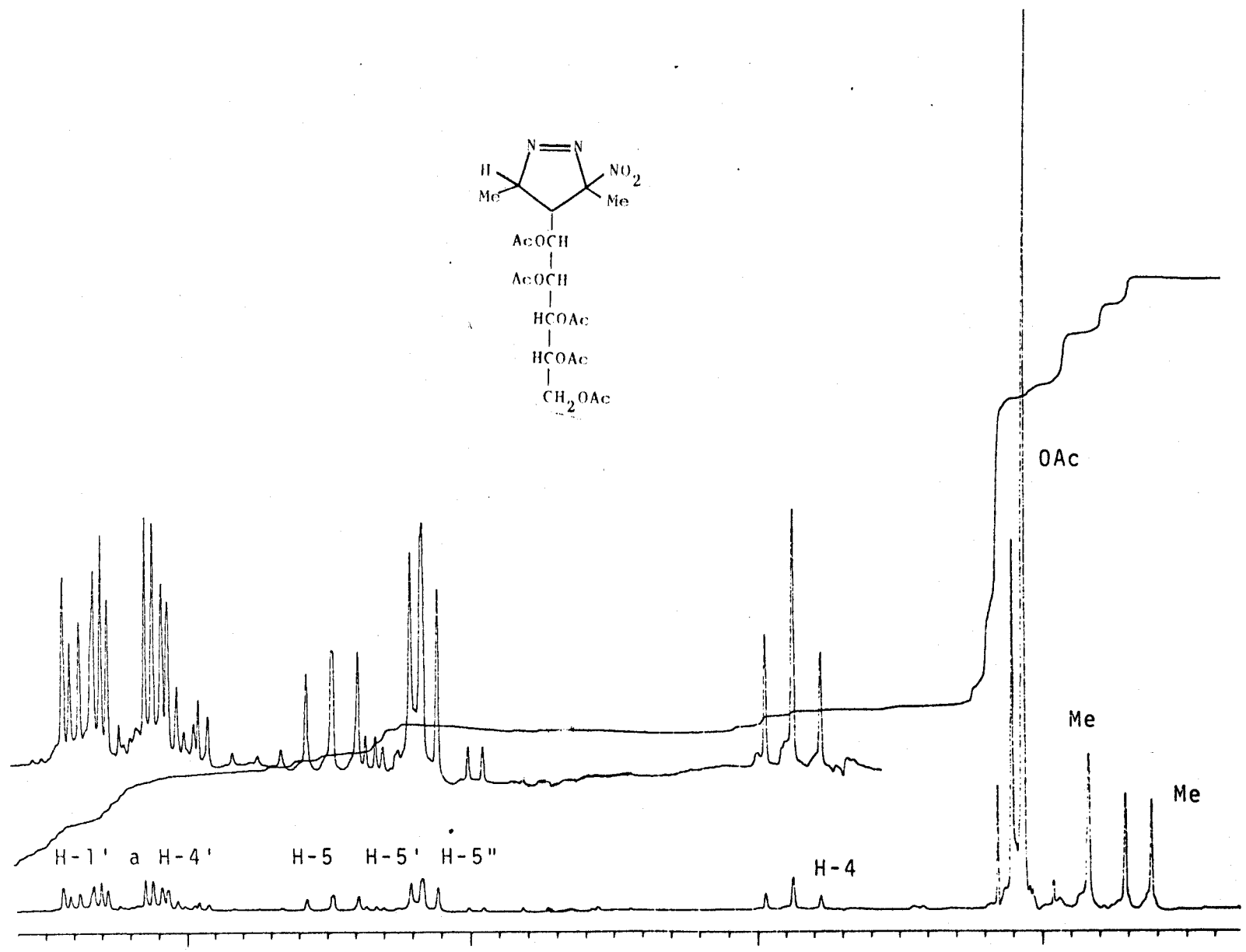
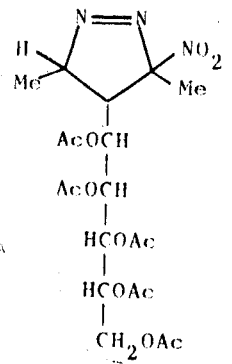
Espectro nº 45: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 100 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 26 y 27).



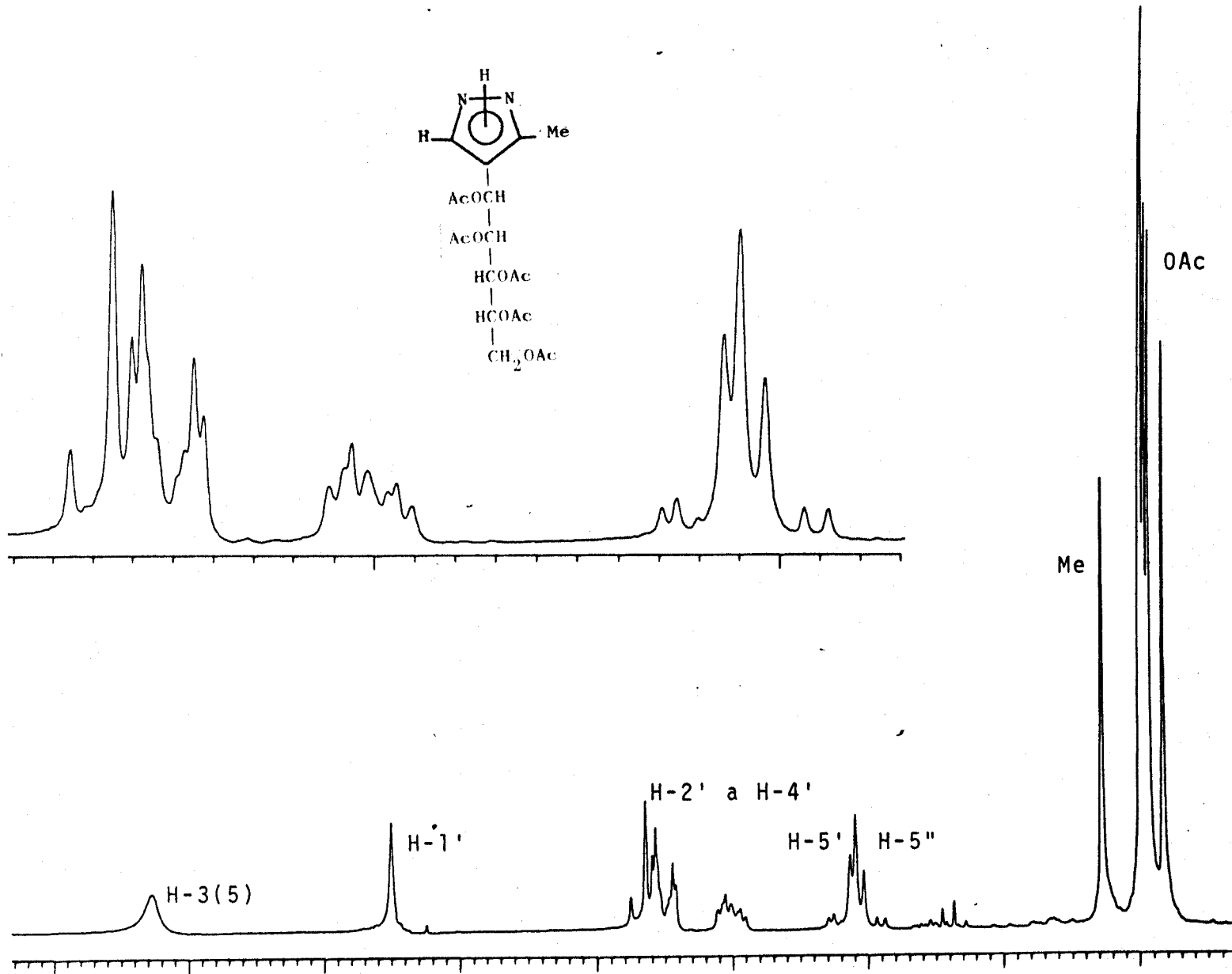
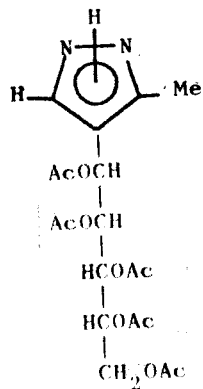
Espectro nº 46: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 101 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 26 y 27).



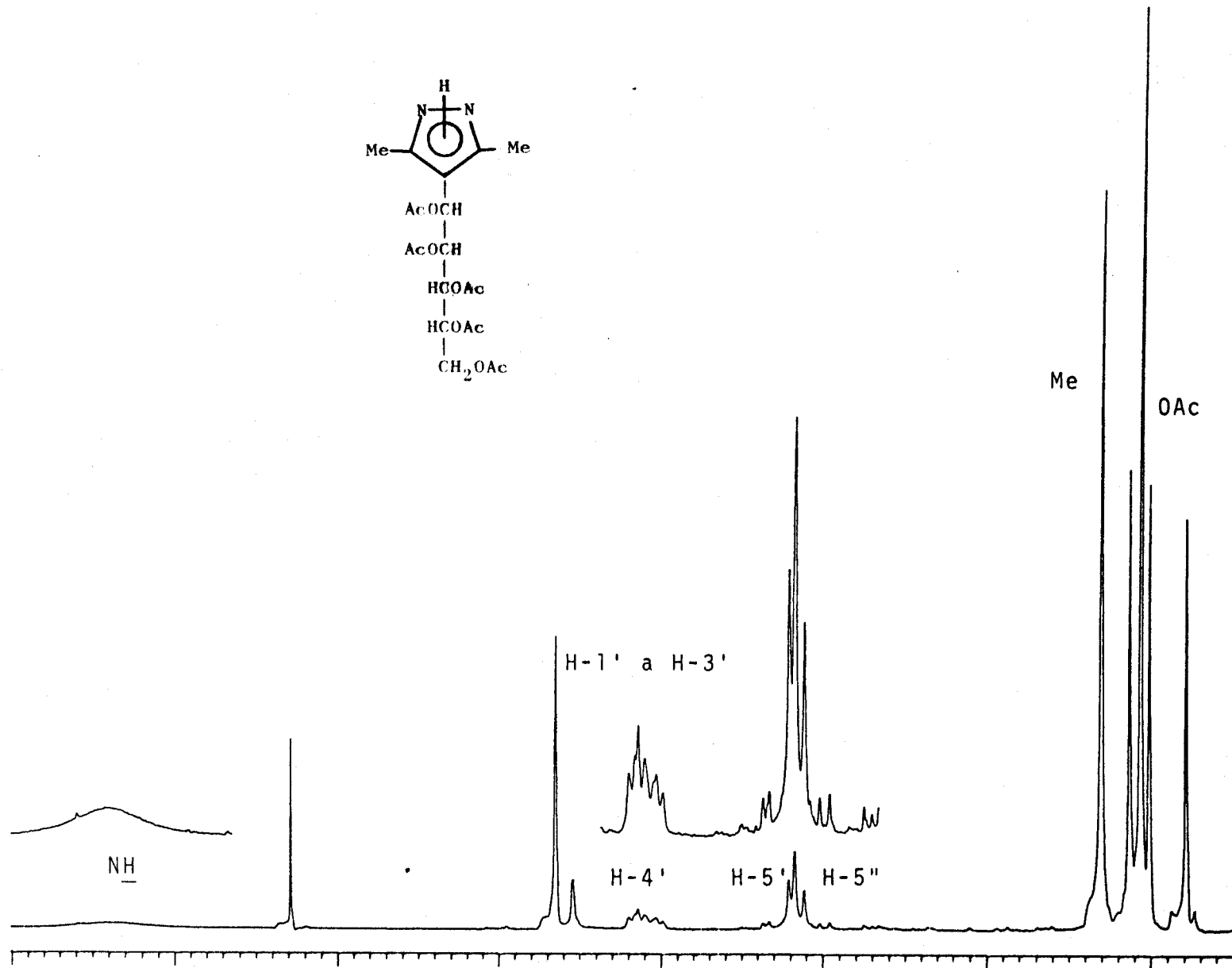
Espectro nº 47: Espectro de ¹H-RMN de los compuestos 102 y 102b registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 29 y 30).



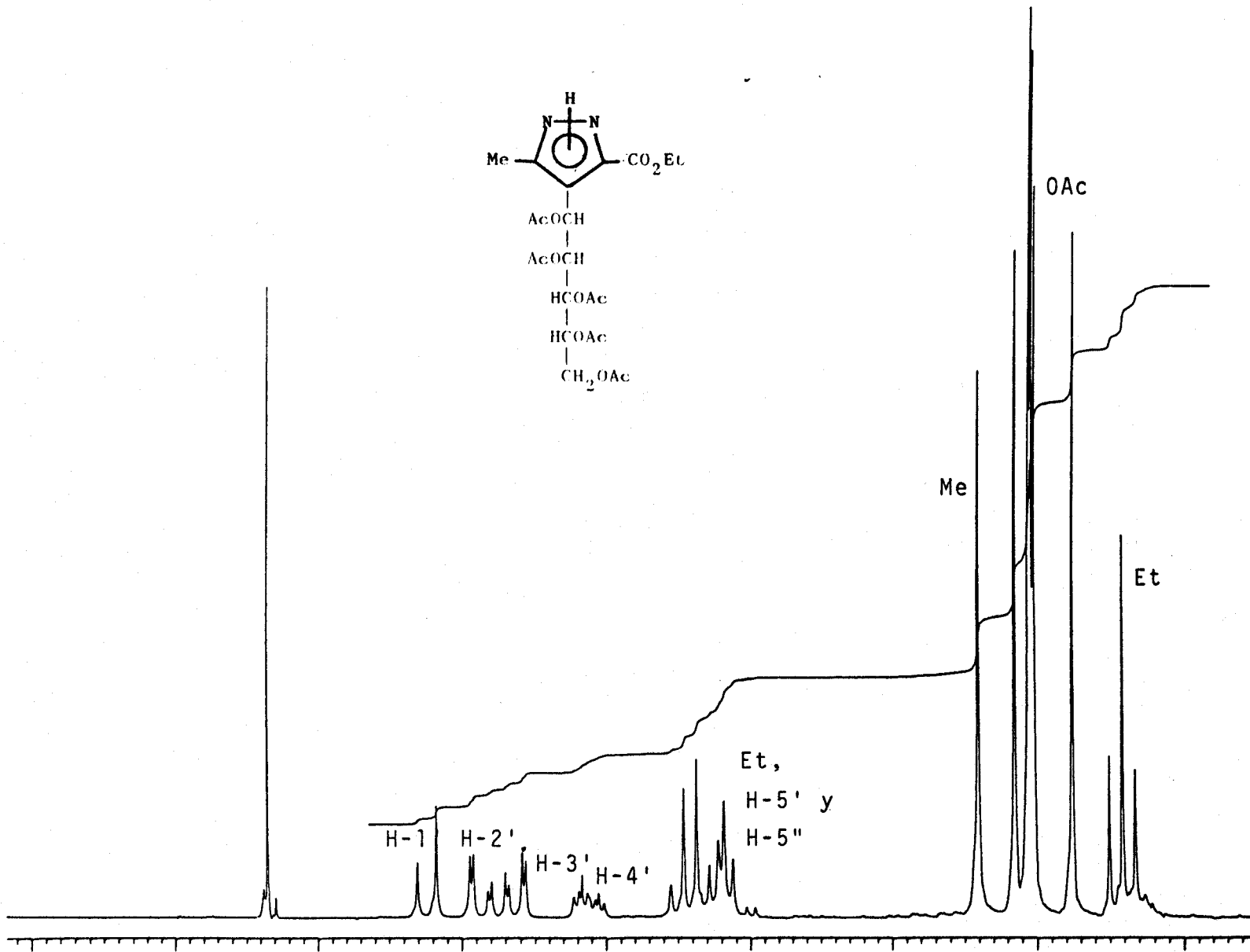
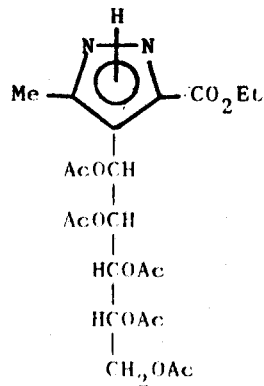
Espectro nº 48: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 103 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 29 y 30).



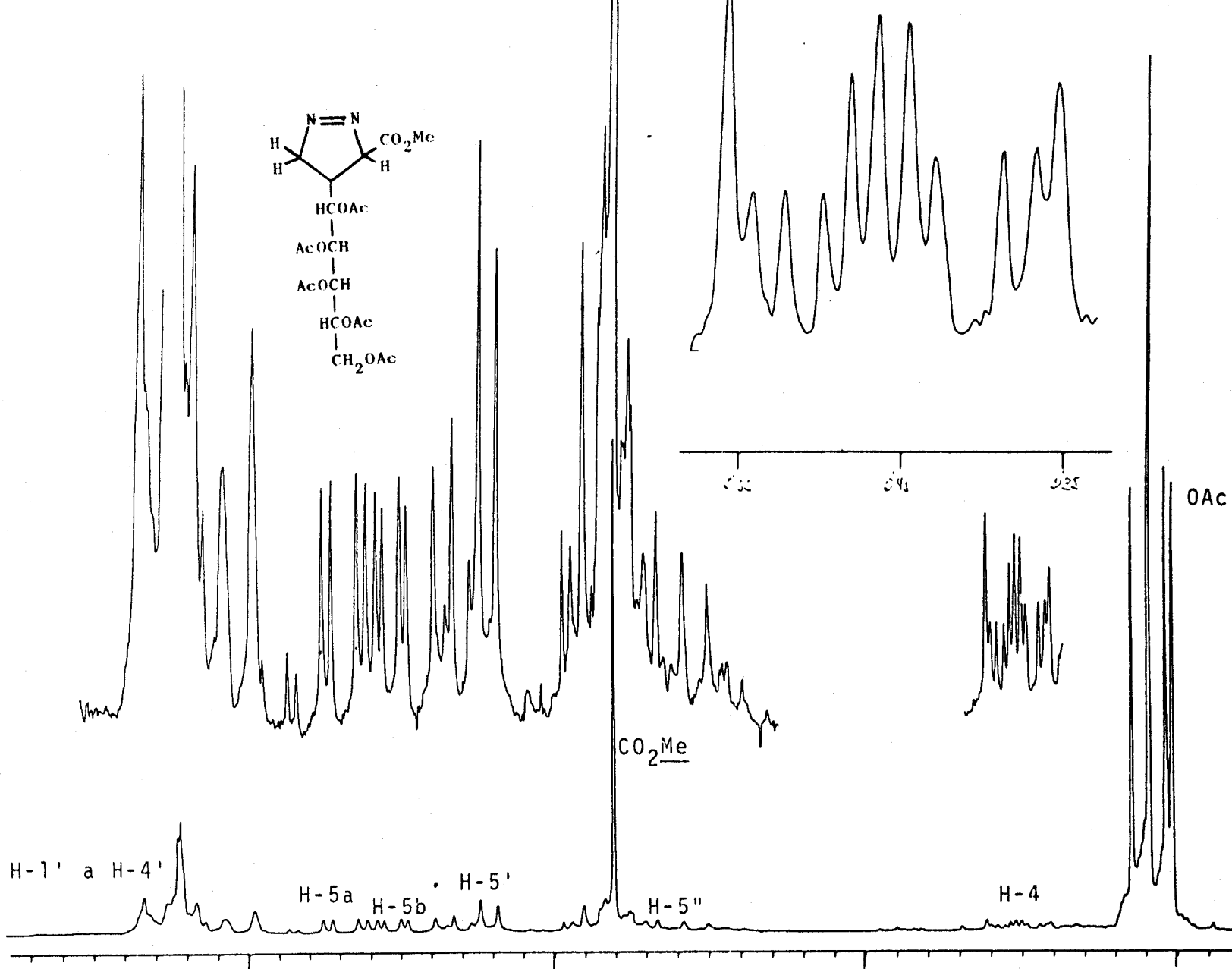
Espectro nº 49: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 104 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 32 y 33).



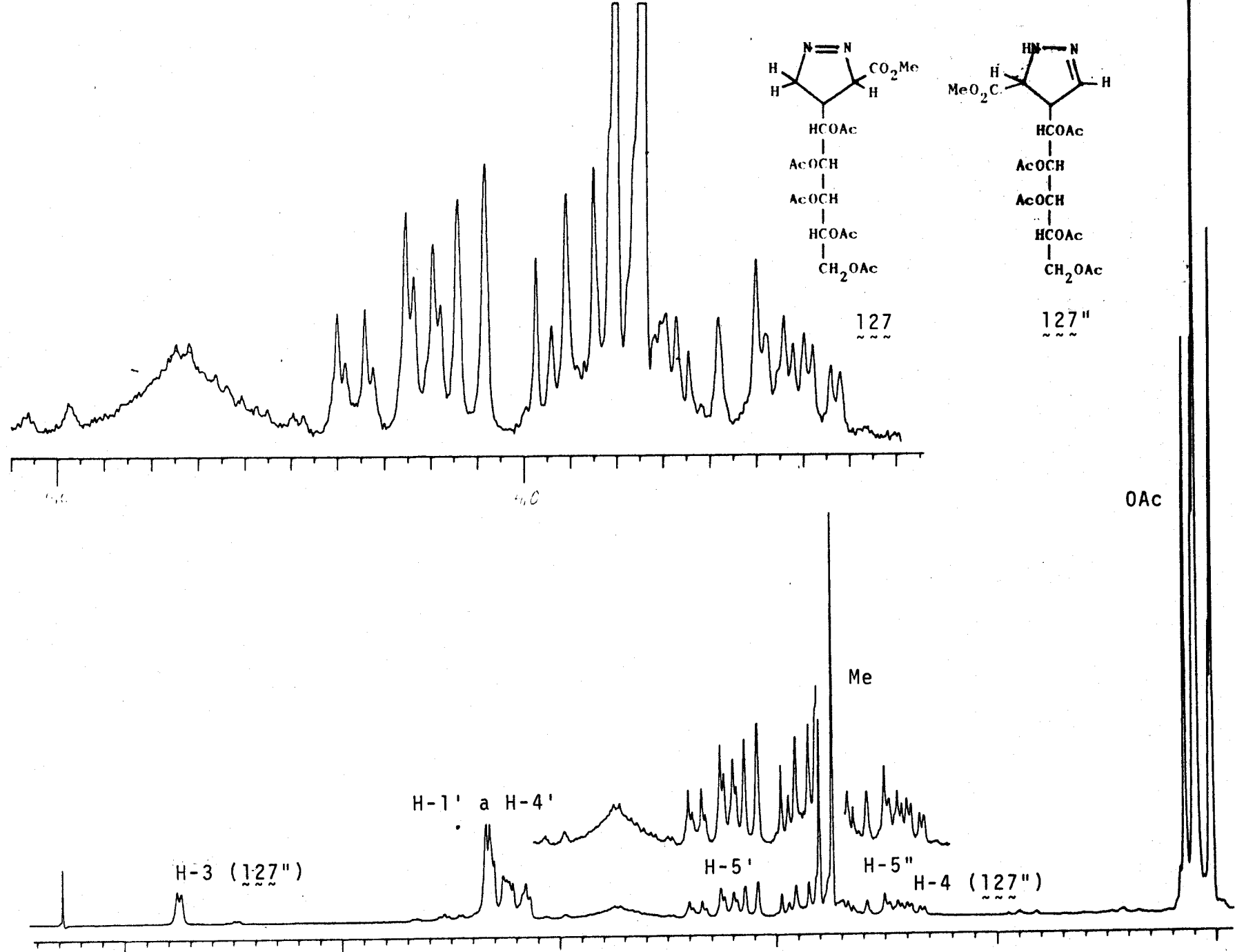
Espectro nº 50: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 105 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 32 y 33).



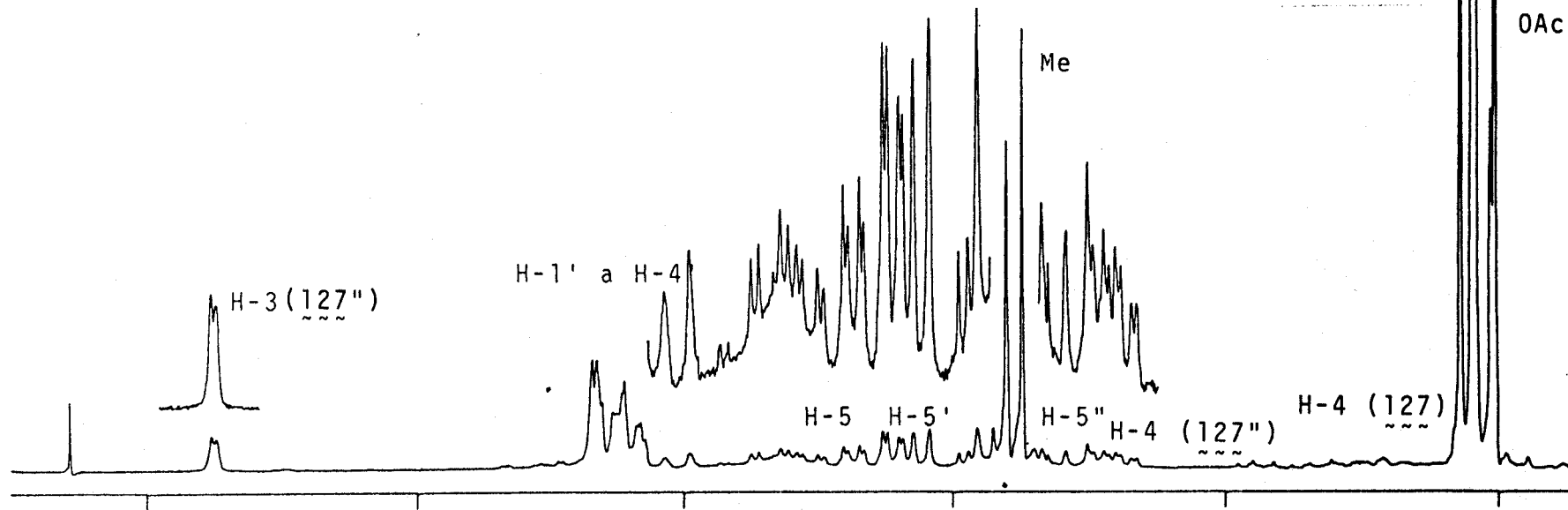
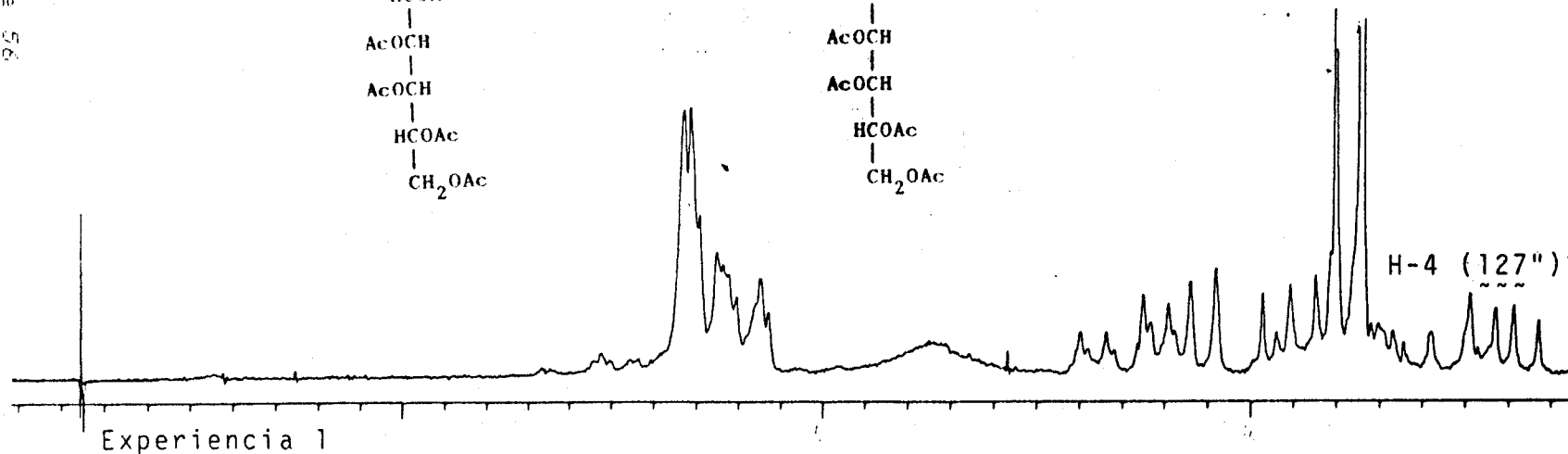
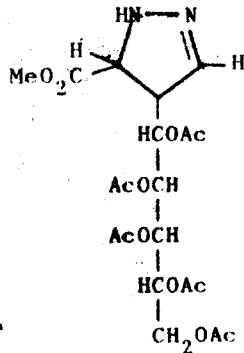
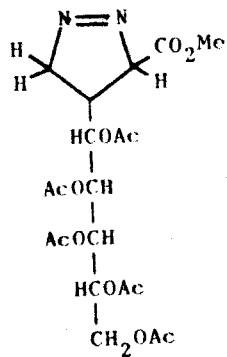
Espectro nº 51: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 106 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 32 y 33).



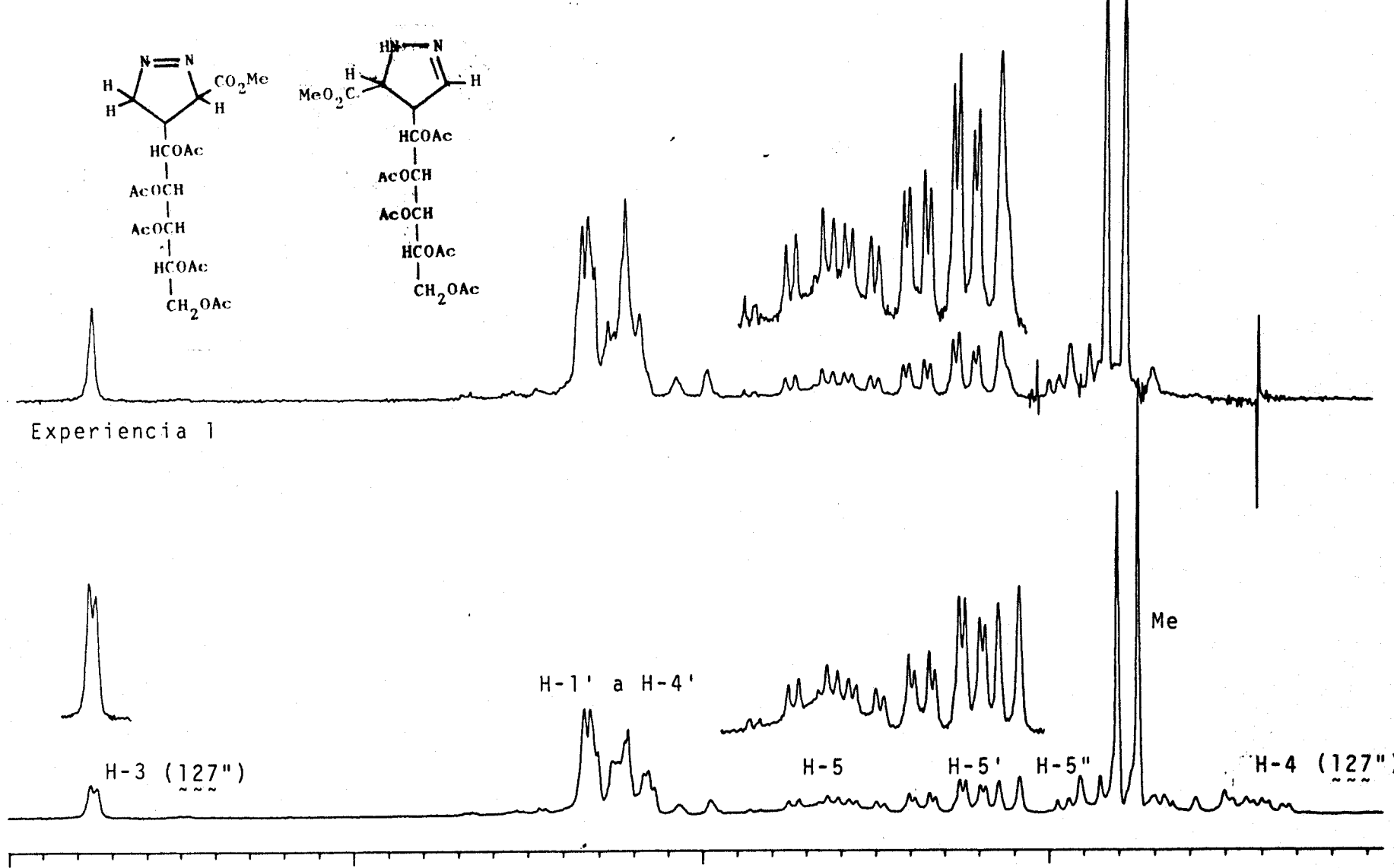
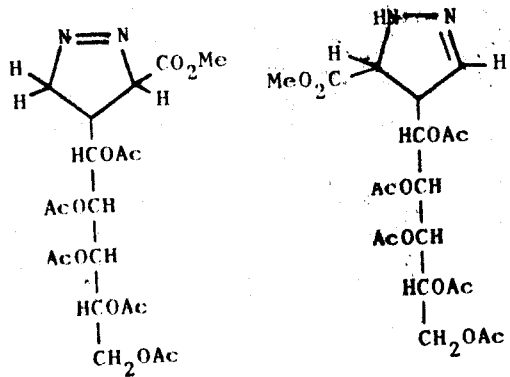
Espectro nº 52: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 127 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).



Espectro n° 53: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la mezcla de pirazolinas tautoméricas 127 registrado en CDCl_3 a 80 MHz.

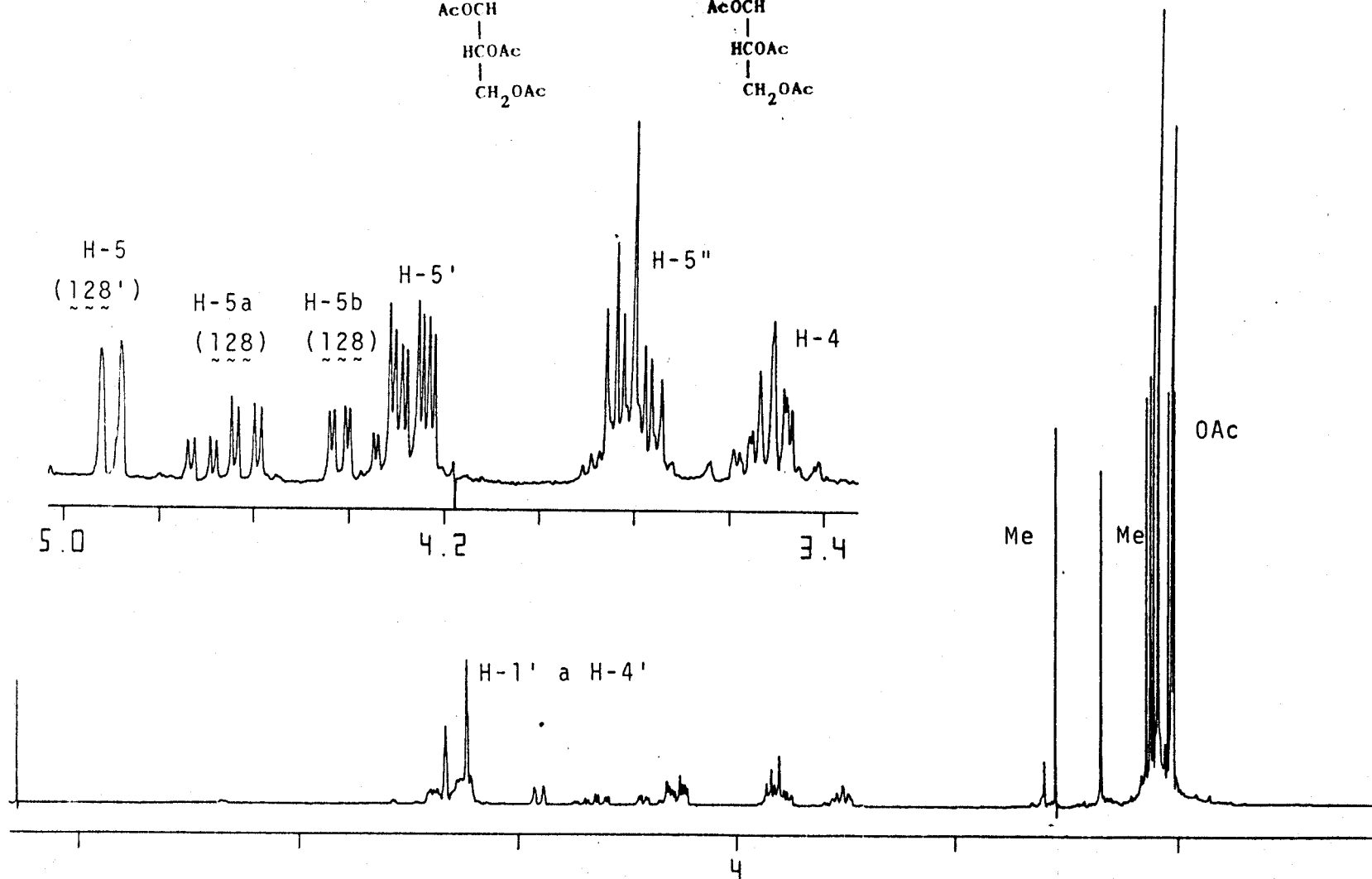
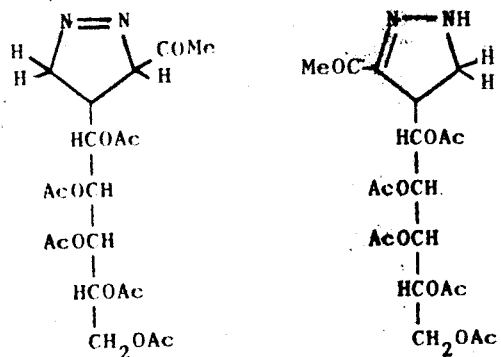


Espectro nº 54: Espectro de ¹H-RMN de la mezcla de pirazolinas tautoméricas 127 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36). Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin. Irradiación sobre H-3 (127"). El multiplete de H-4 se transforma en un doblete.



Espectro nº 55: Espectro de ^1H -RMN de la mezcla de pirazolinas tautoméricas 127 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).

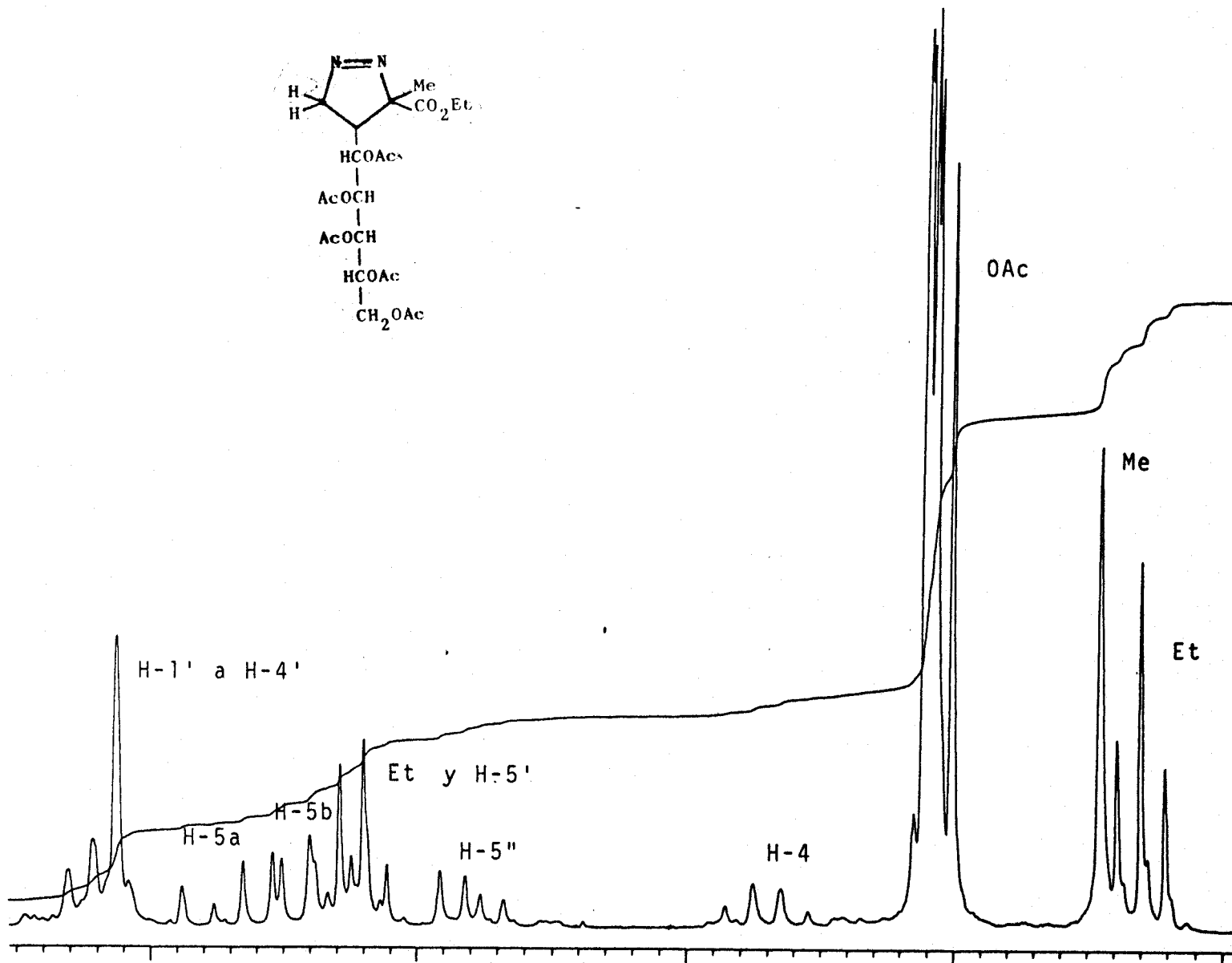
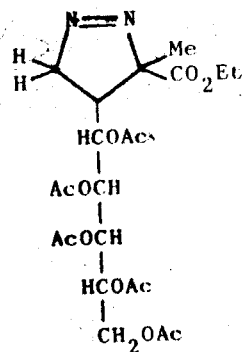
Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin. Irradiación sobre H-4 (127"). El doblete de H-3 queda convertido en un singlete.



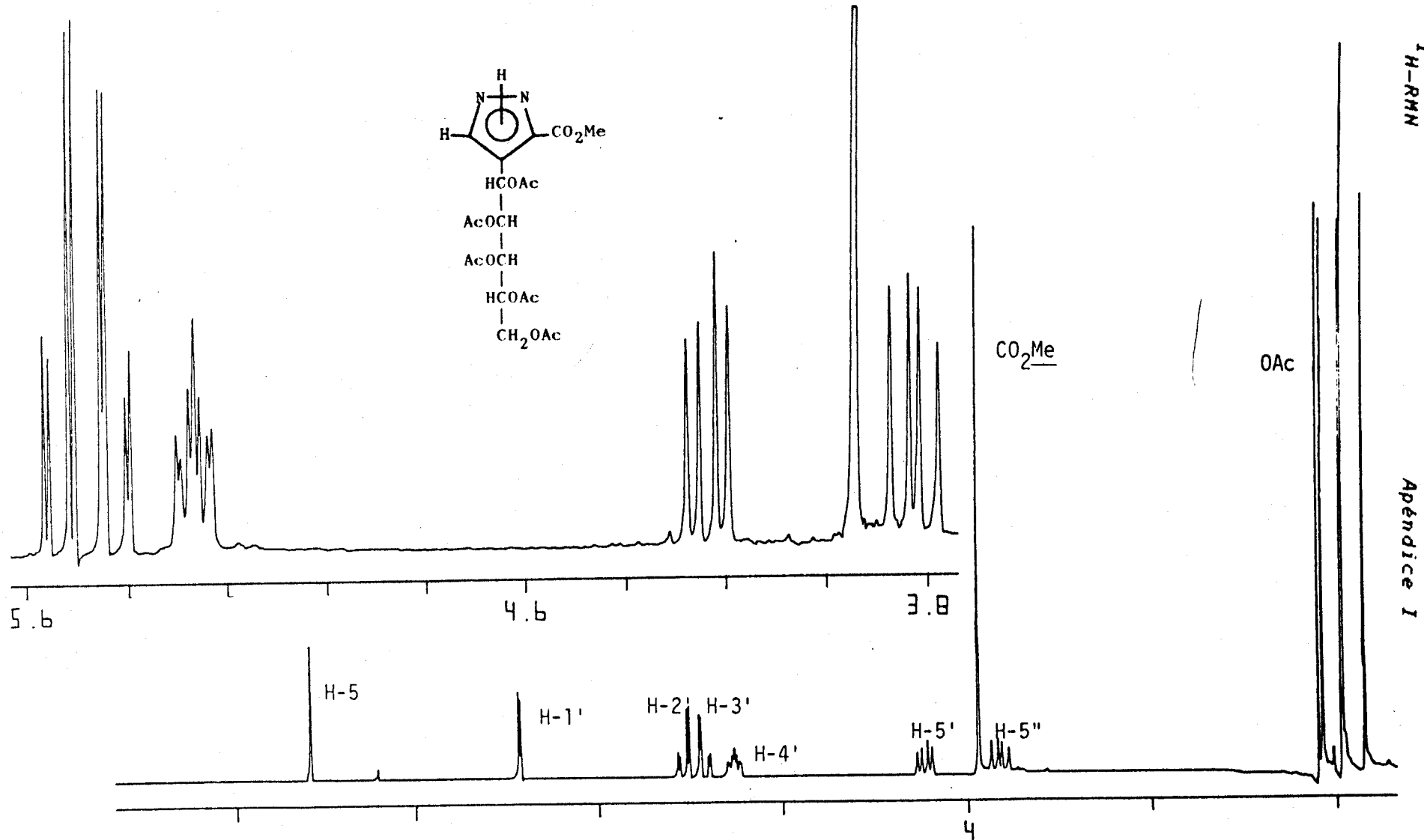
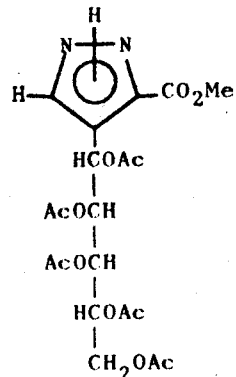
¹H-RMN

Apéndice I

Espectro nº 56: Espectro de ¹H-RMN de la mezcla de pirazolinas tautoméricas 128 registrado en CCl₃ a 200 MHz. (Tablas 35 y 36).



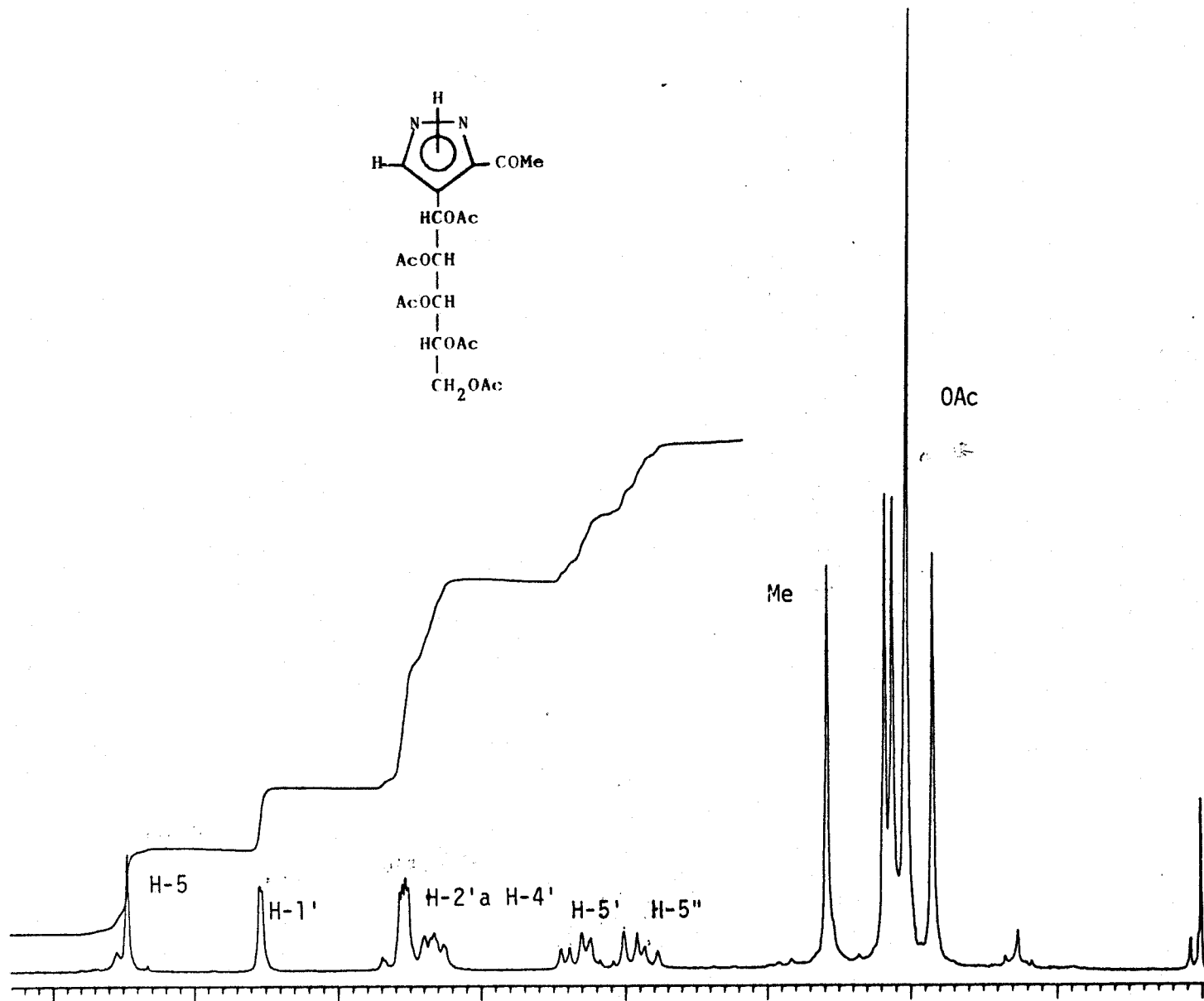
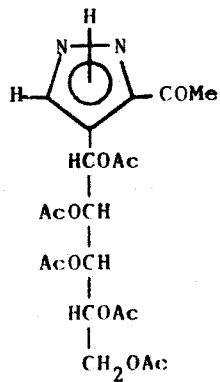
Espectro nº 57: Espectro de ^1H -RMN del compuesto 129 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).



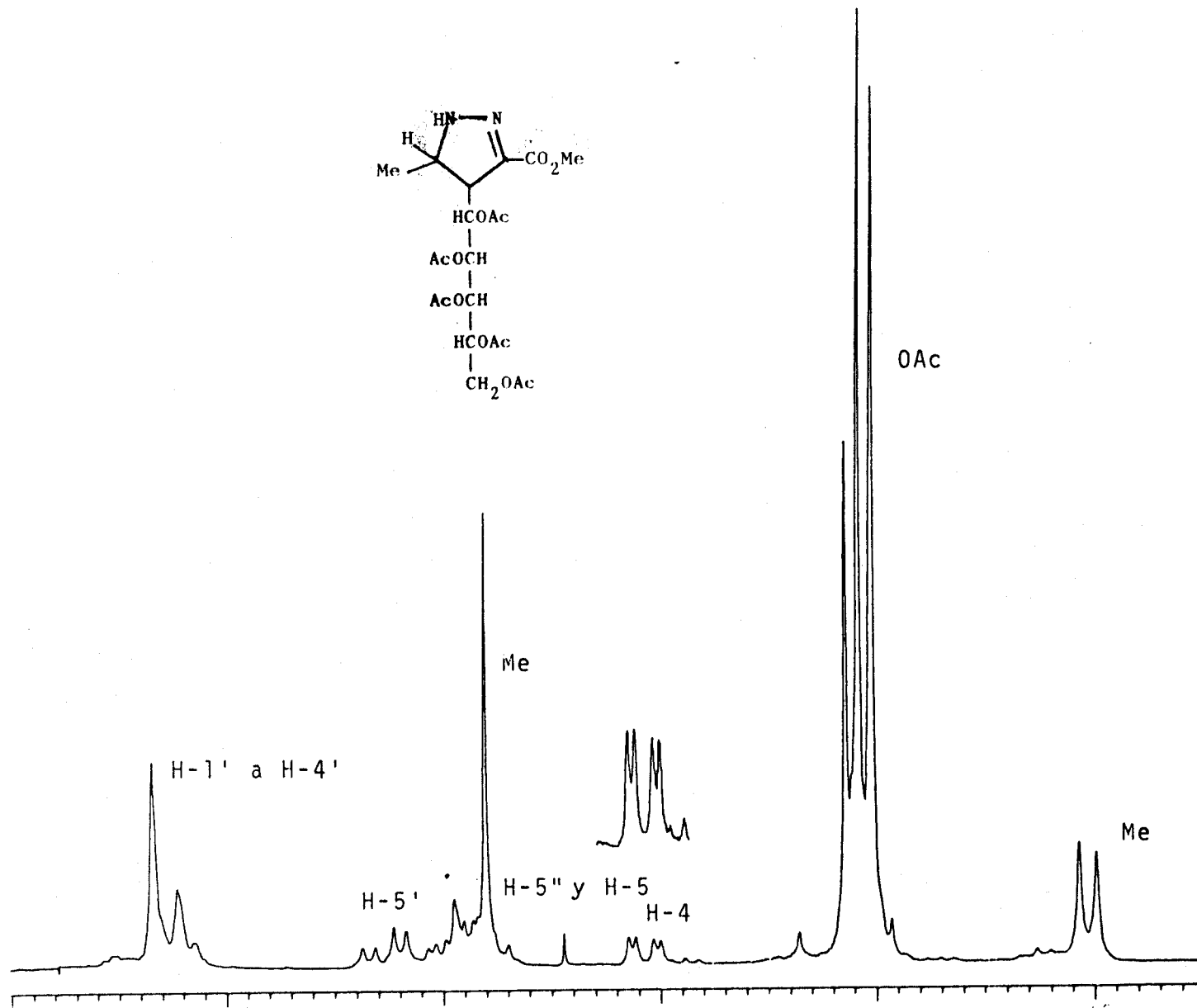
¹H-RMN

Apéndice I

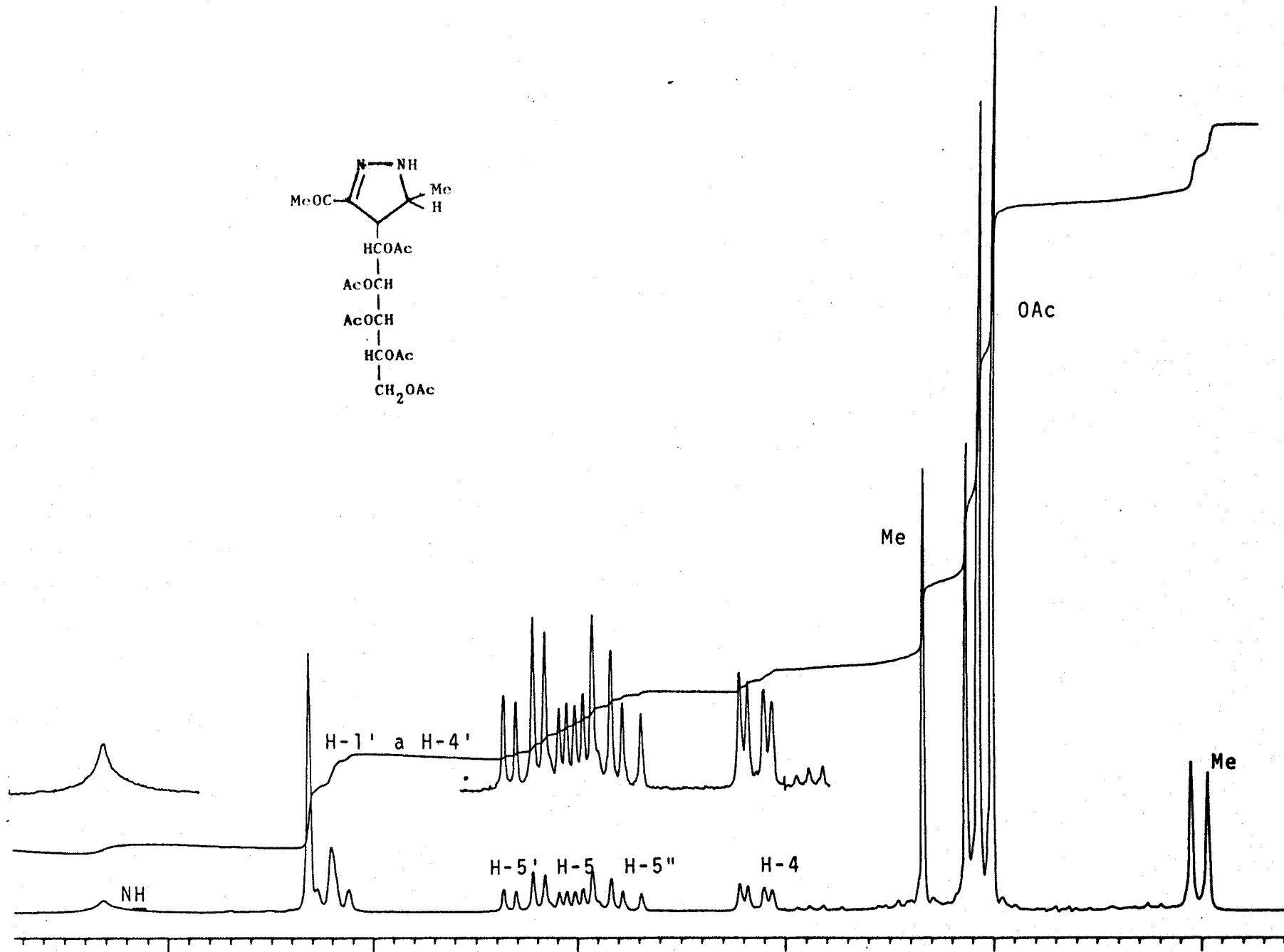
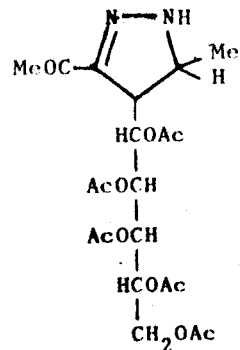
Espectro nº 58: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 130 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 38 y 39).

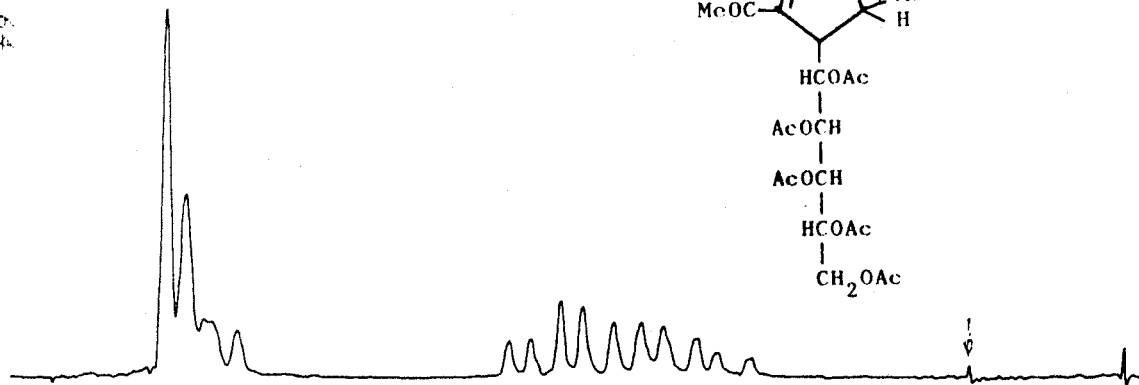
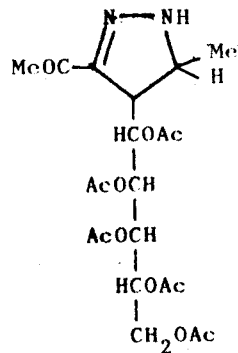


Espectro nº 59: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 131 registrado en CDCl₃ a 80 MHz.
(Tablas 38 y 39).

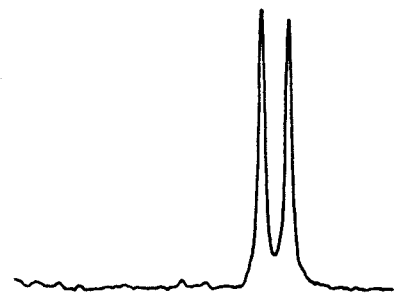


Espectro nº 60: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 132' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).

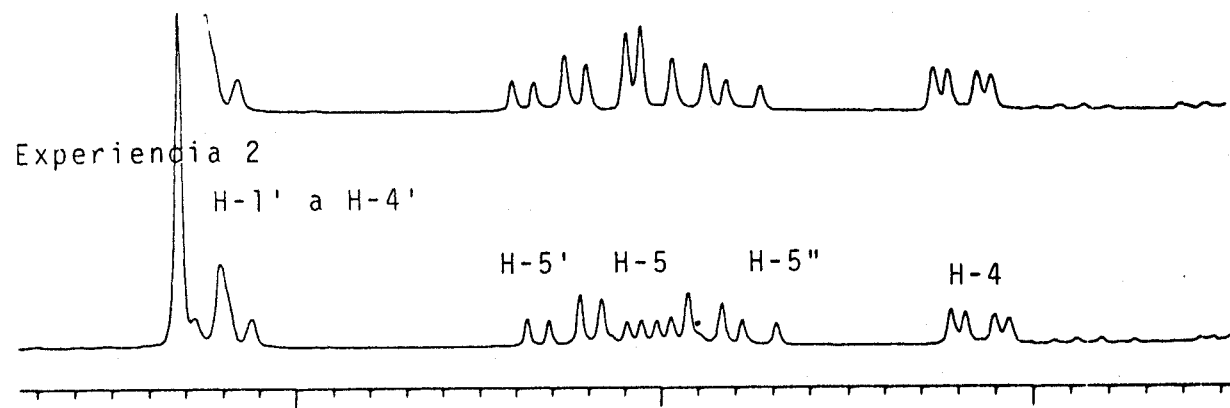




Experiencia 1



OAc



Experiencia 2

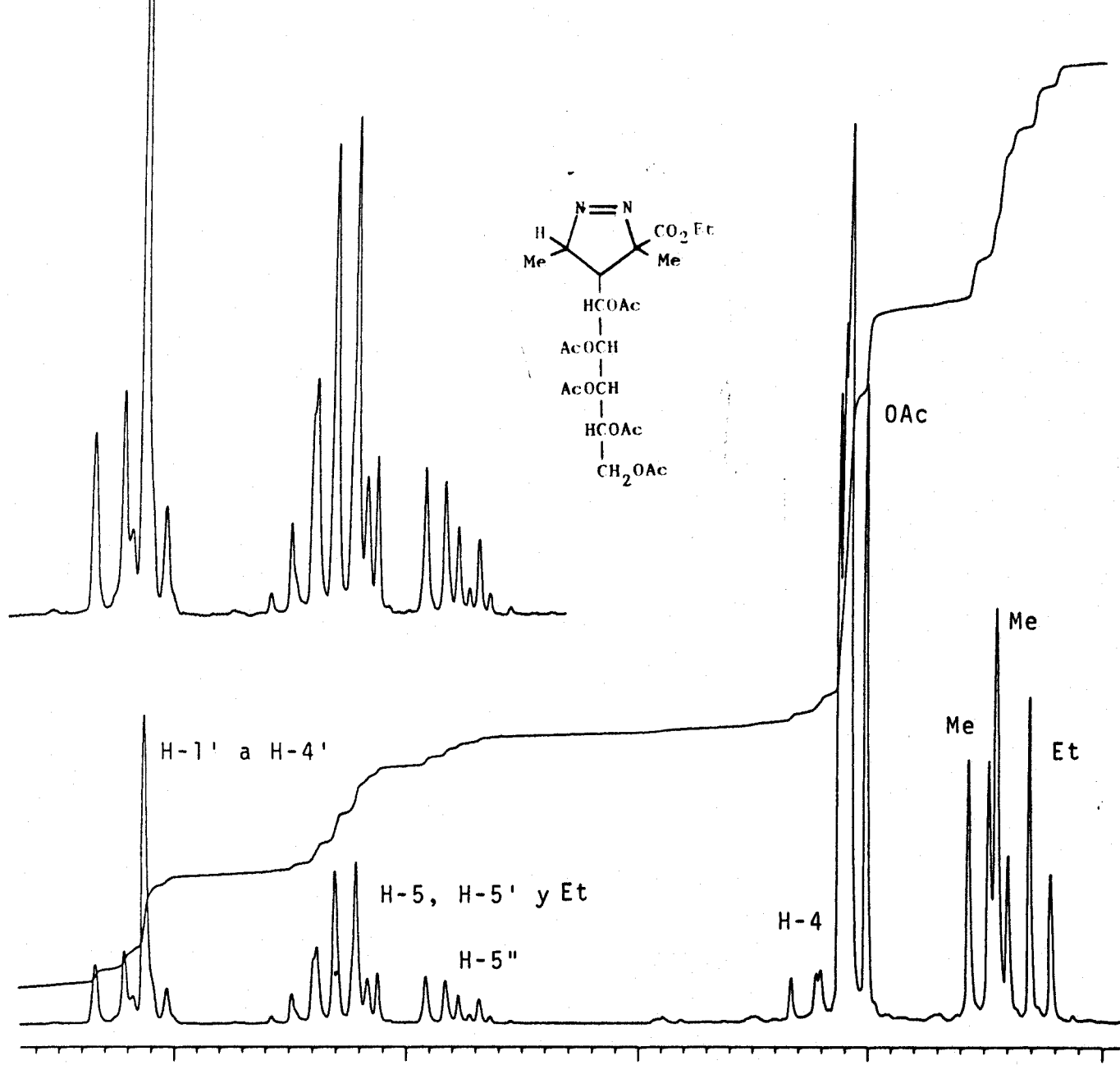
H-1' a H-4'

H-5' H-5 H-5'' H-4

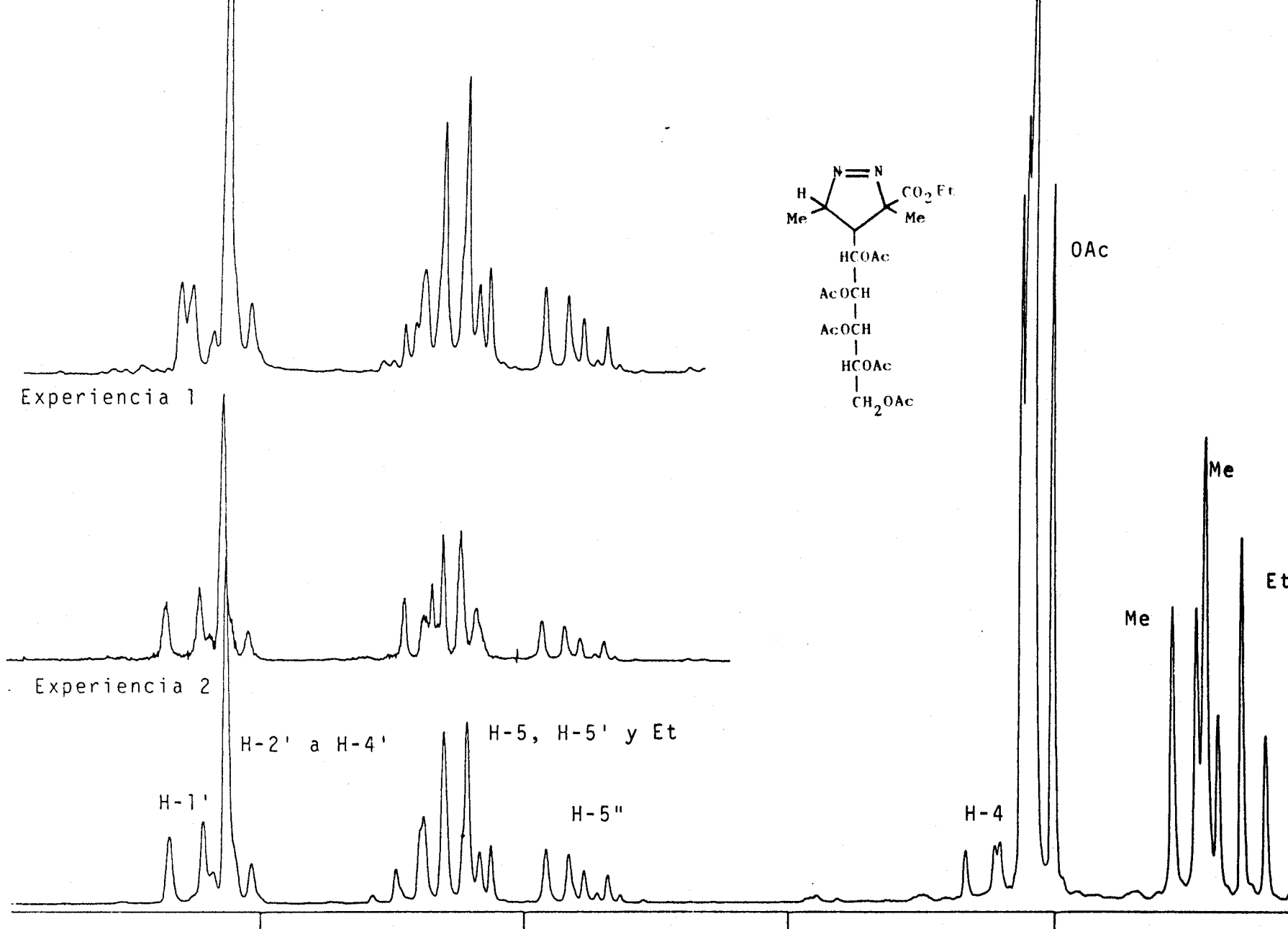
Me

Me

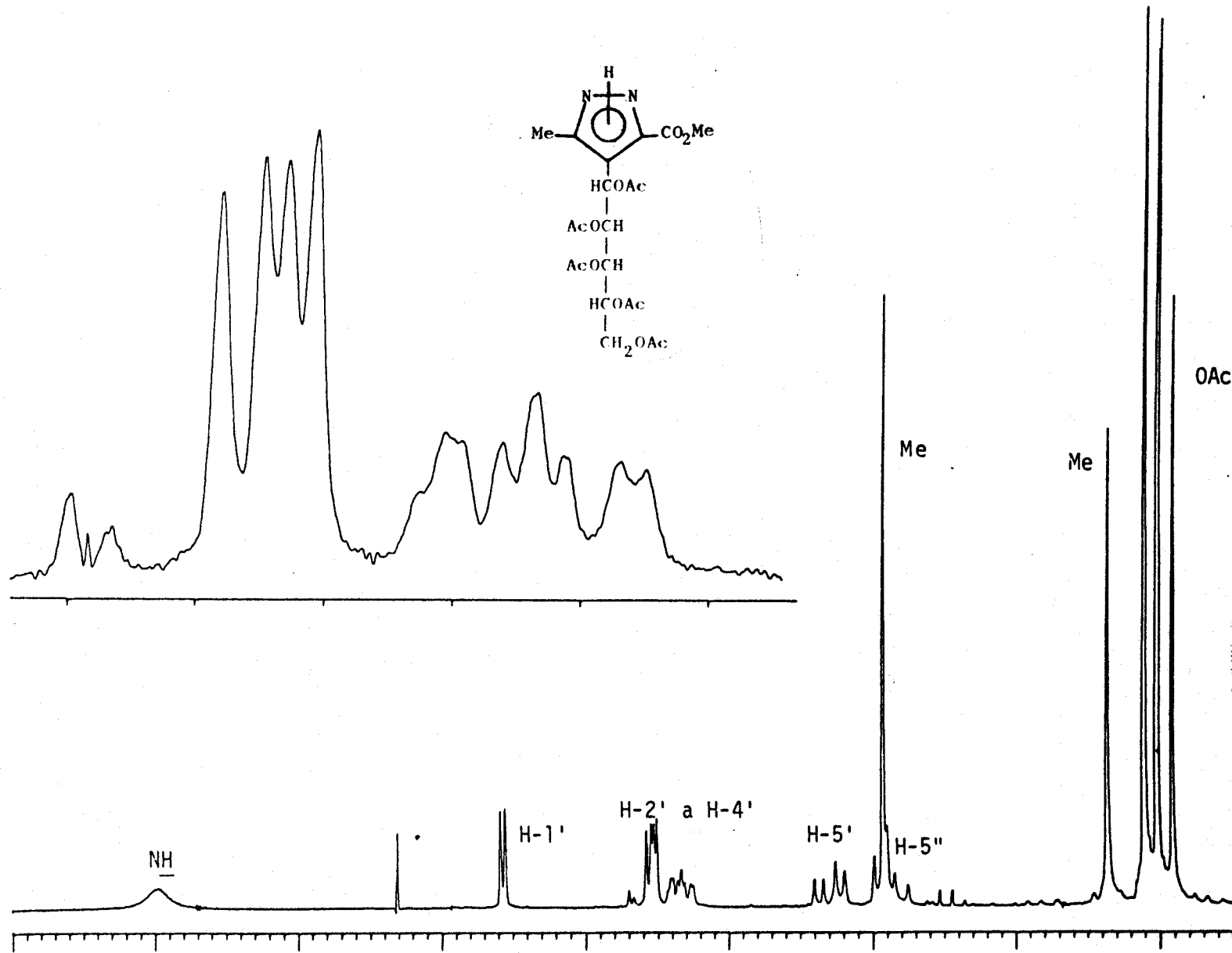
Espectro nº 62: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 133' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-4.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre el metilo unido a H-5.



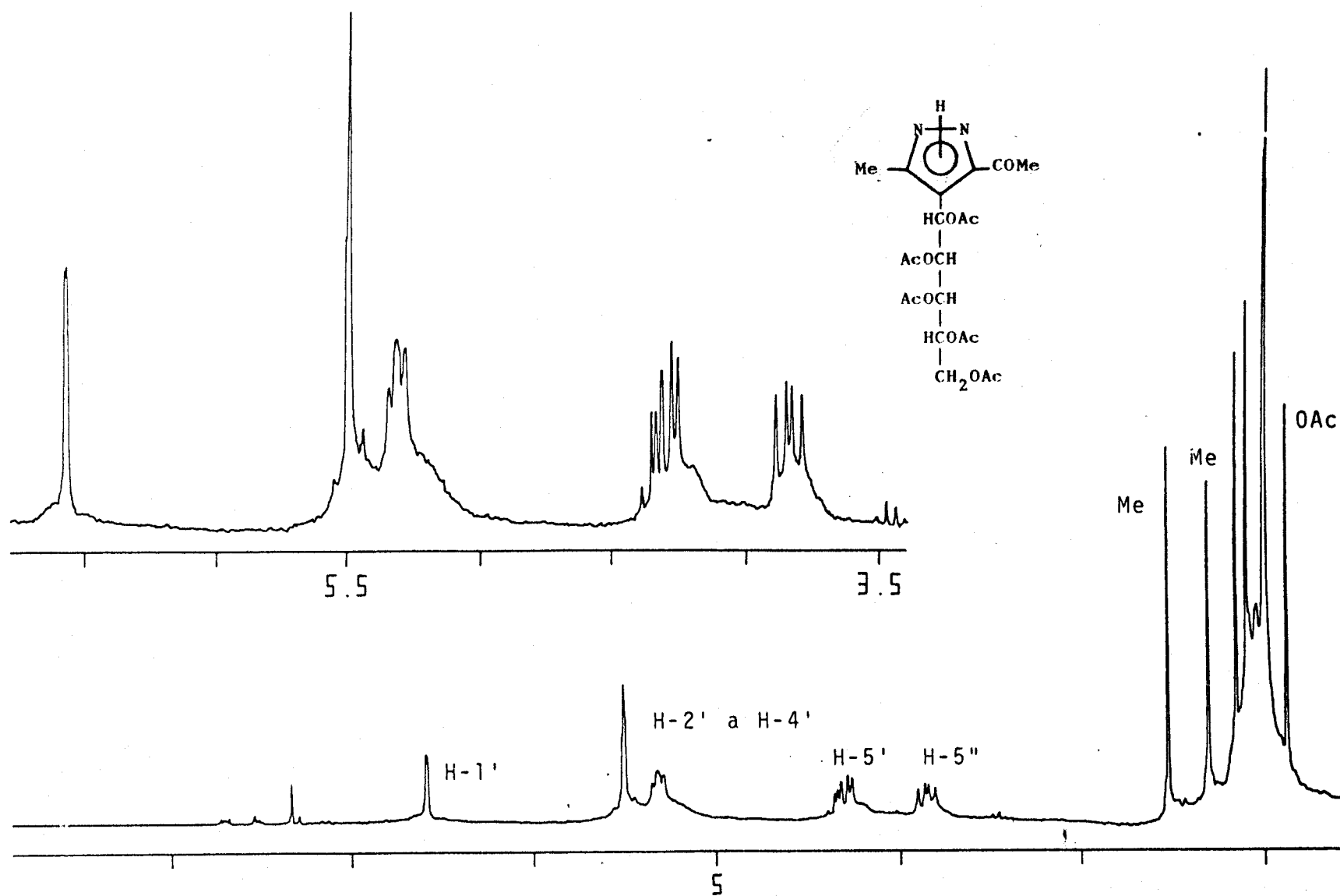
Espectro nº 63: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 134 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).



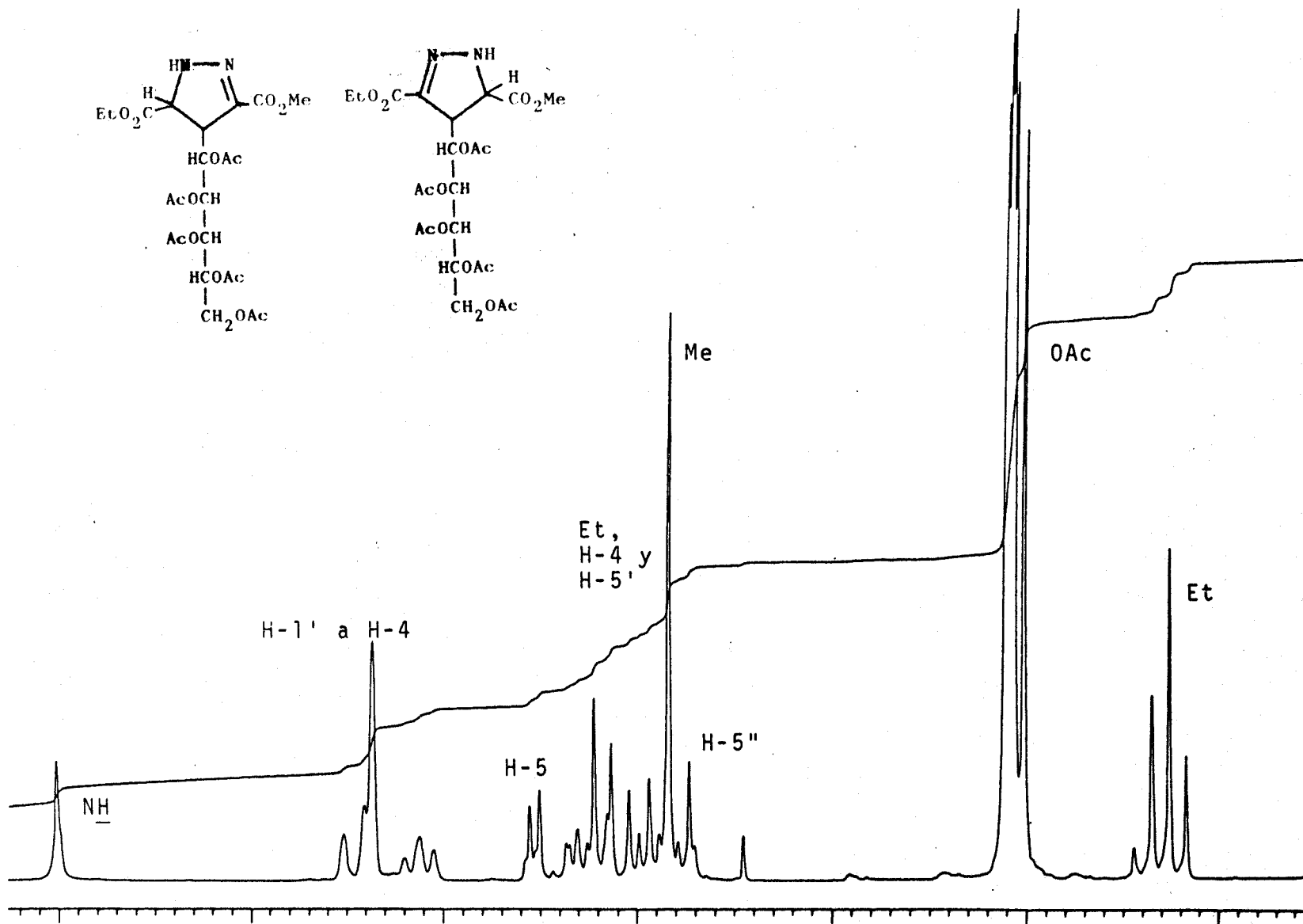
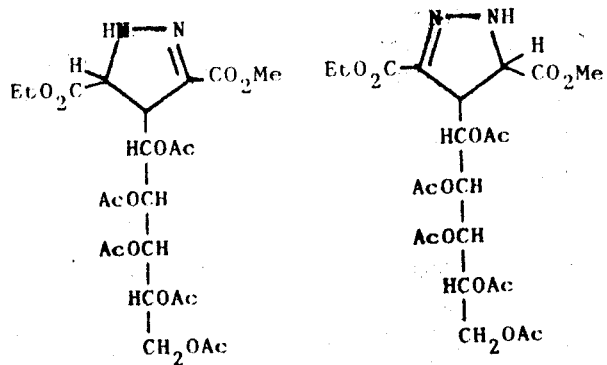
Espectro nº 64: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 134 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).
 Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-4.
 Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre el metilo unido a H-5.



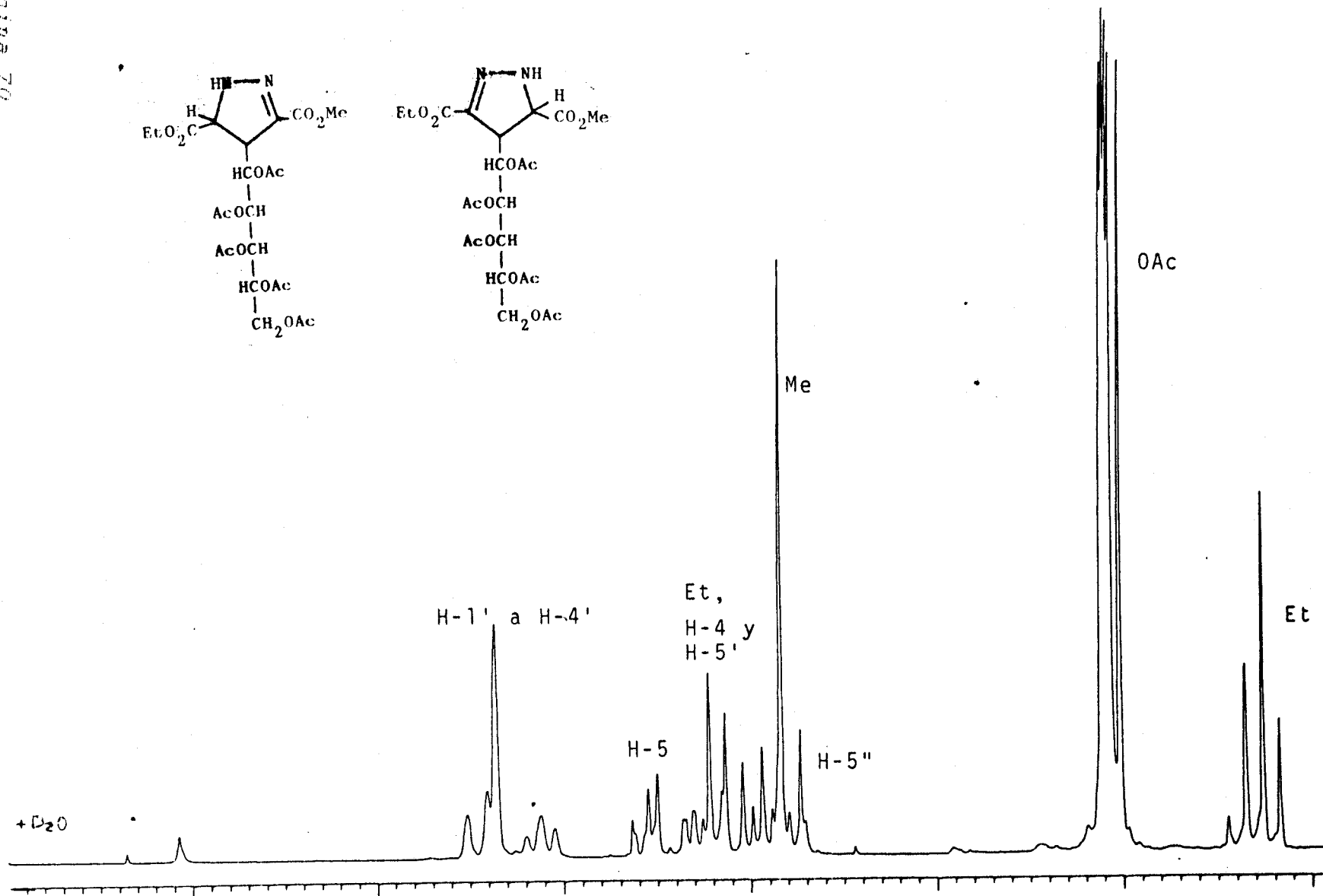
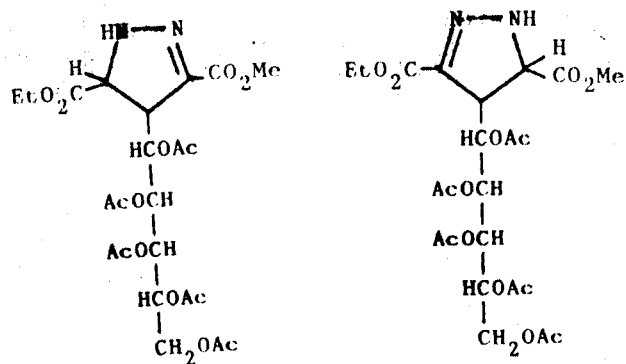
Espectro n° 65: Espectro de ^1H -RMN del compuesto 135 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 38 y 39).



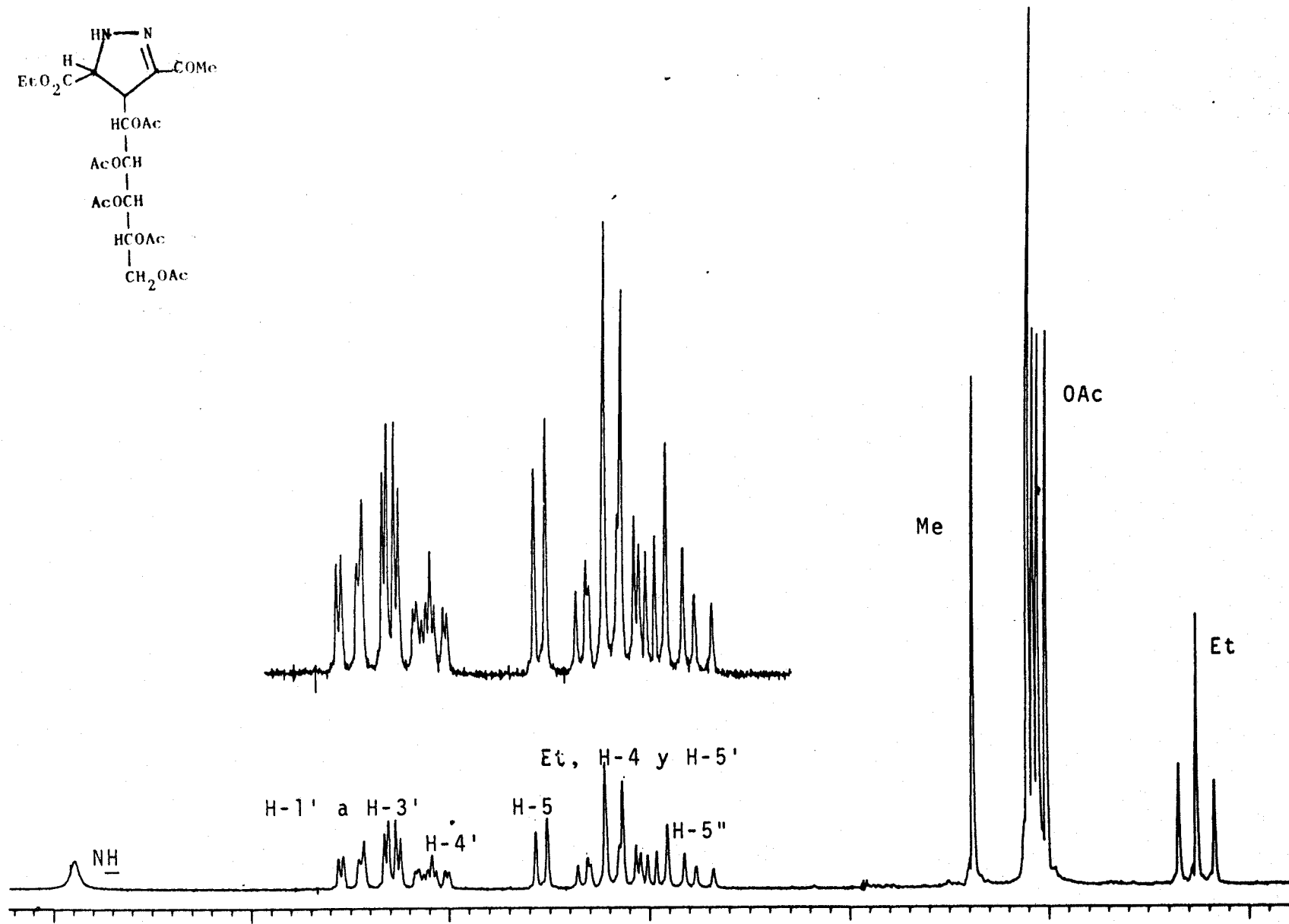
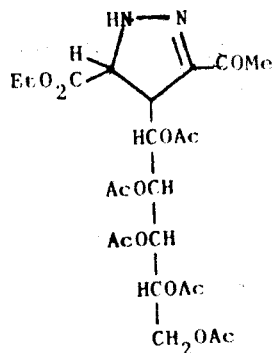
Espectro nº 66: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 136 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 38 y 39).



Espectro n° 67: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 137 registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).



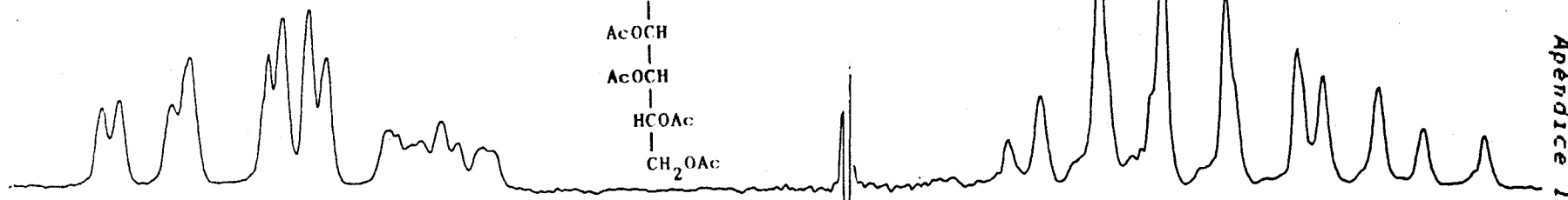
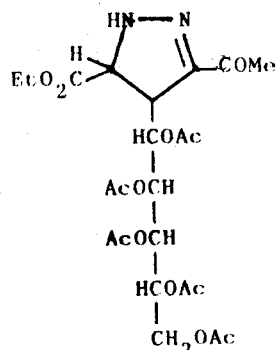
Espectro nº 68: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 137 registrado en CDCl₃ a 80 MHz, después de agitar la muestra con D₂O. (Tablas 35 y 36).



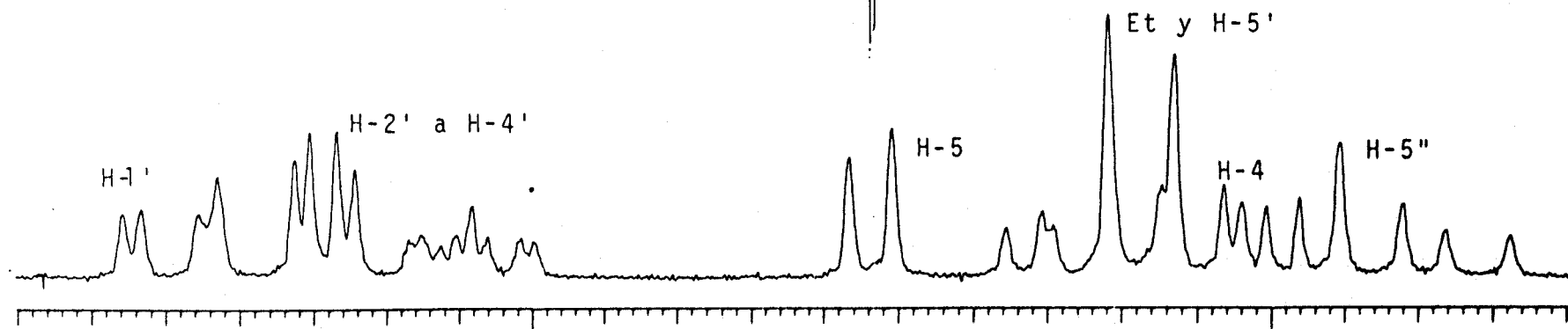
Espectro nº 69: Espectro de ^1H -RMN del compuesto 138 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).



Experiencia 1



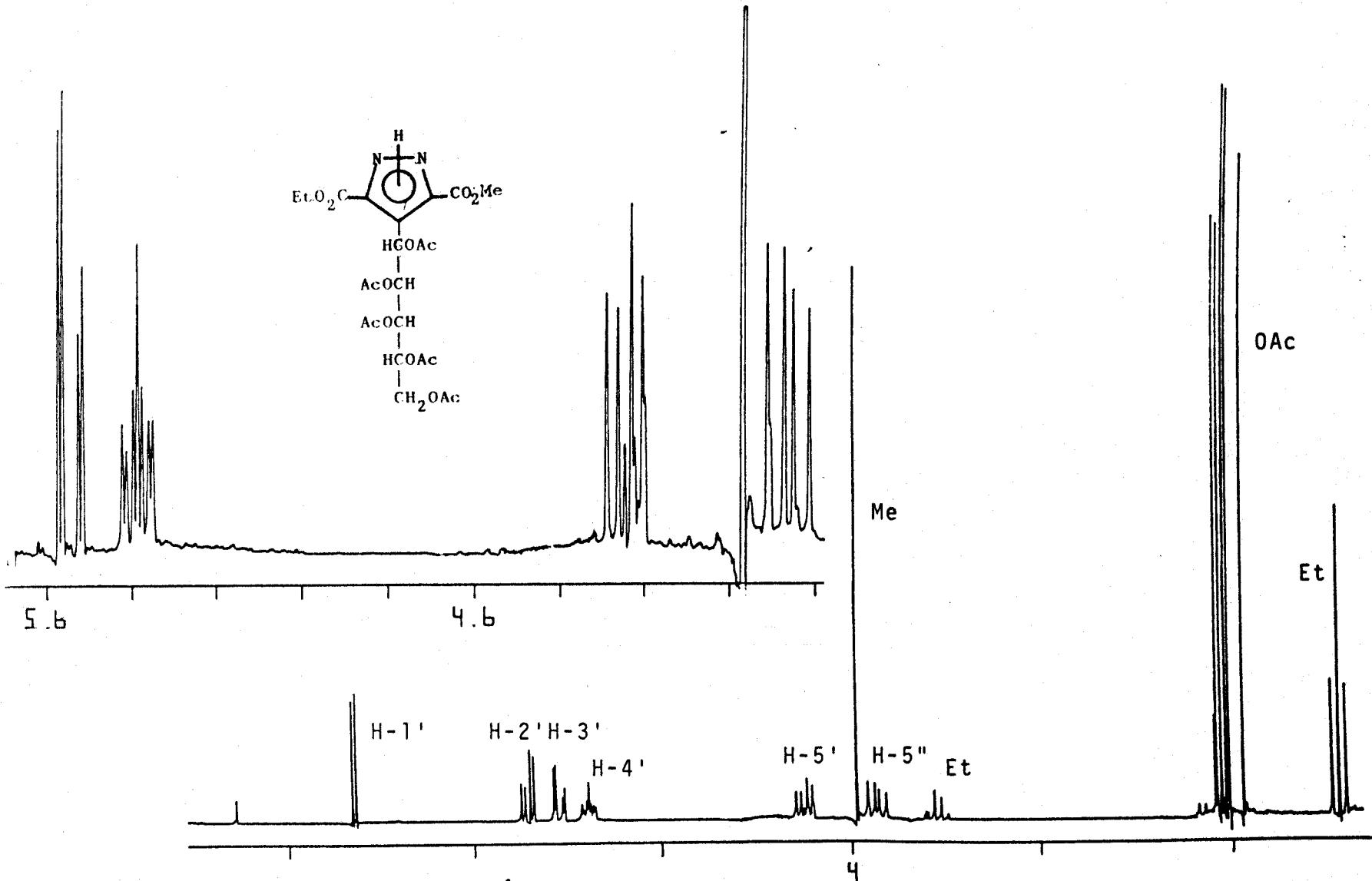
Experiencia 2



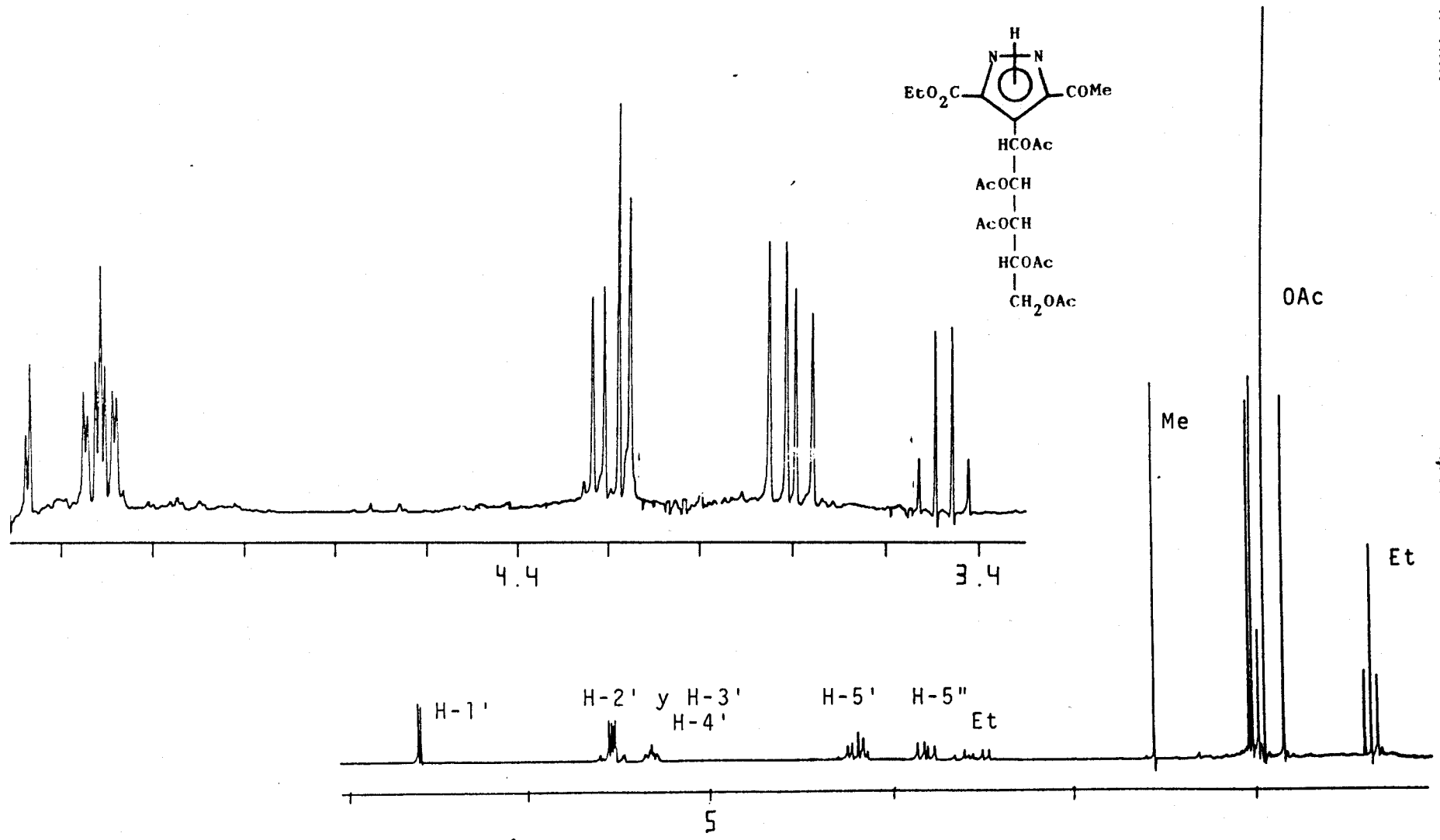
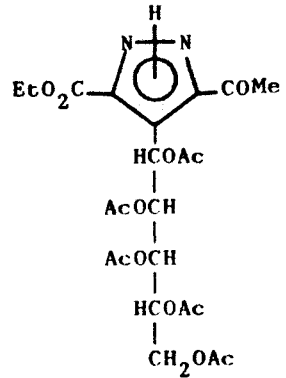
Espectro nº 70: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 138 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tablas 35 y 36).

Experiencia 1: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-4.

Experiencia 2: Desacoplamiento spin-spin, irradiación sobre H-5.

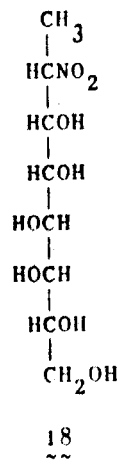


Espectro nº 71: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 139 registrado en CDCl₃ a 200 MHz.
(Tablas 38 y 39).

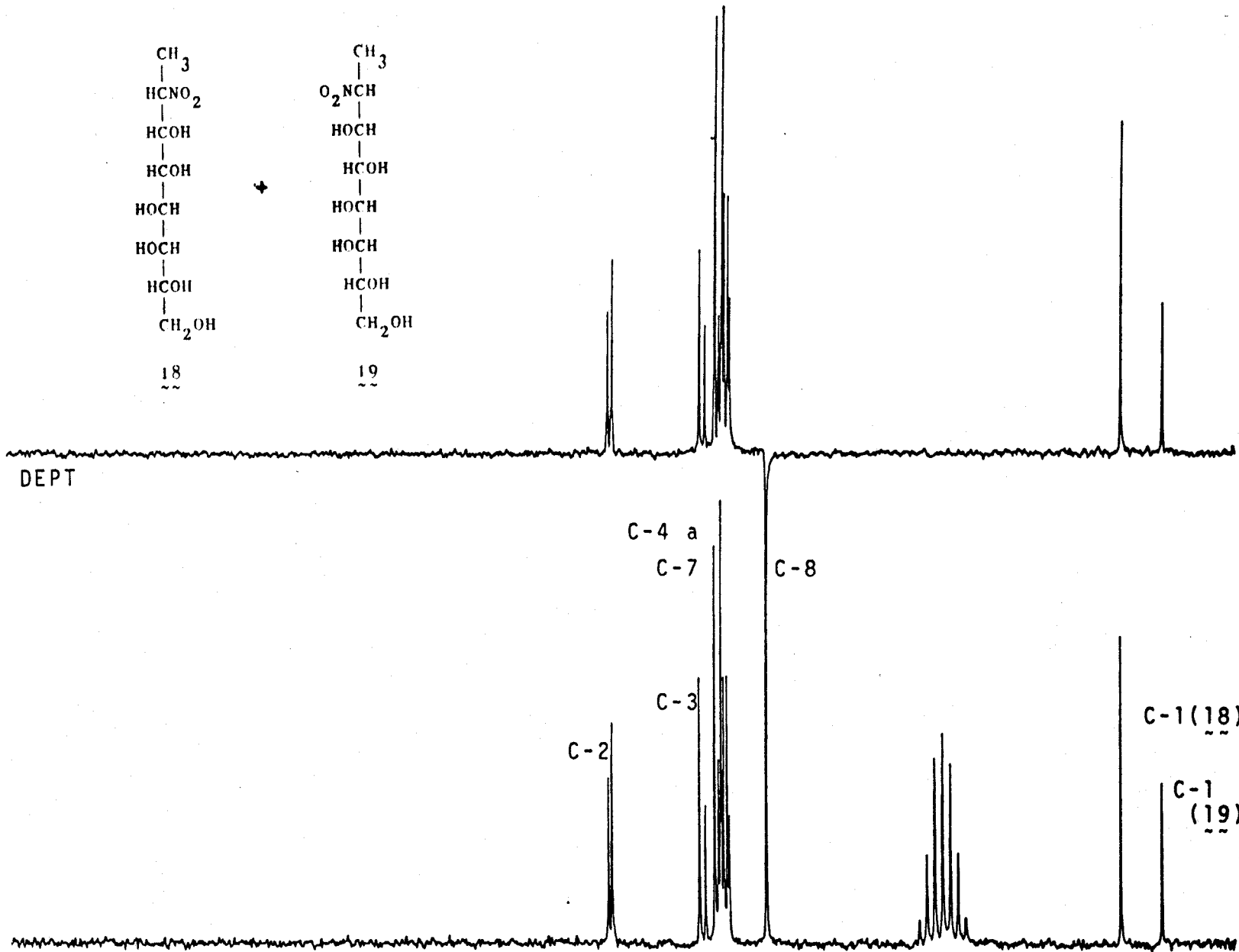
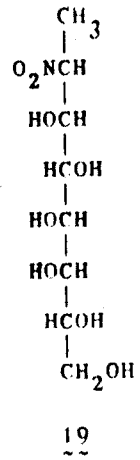


Espectro nº 72: Espectro de ¹H-RMN del compuesto 140 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tablas 38 y 39).

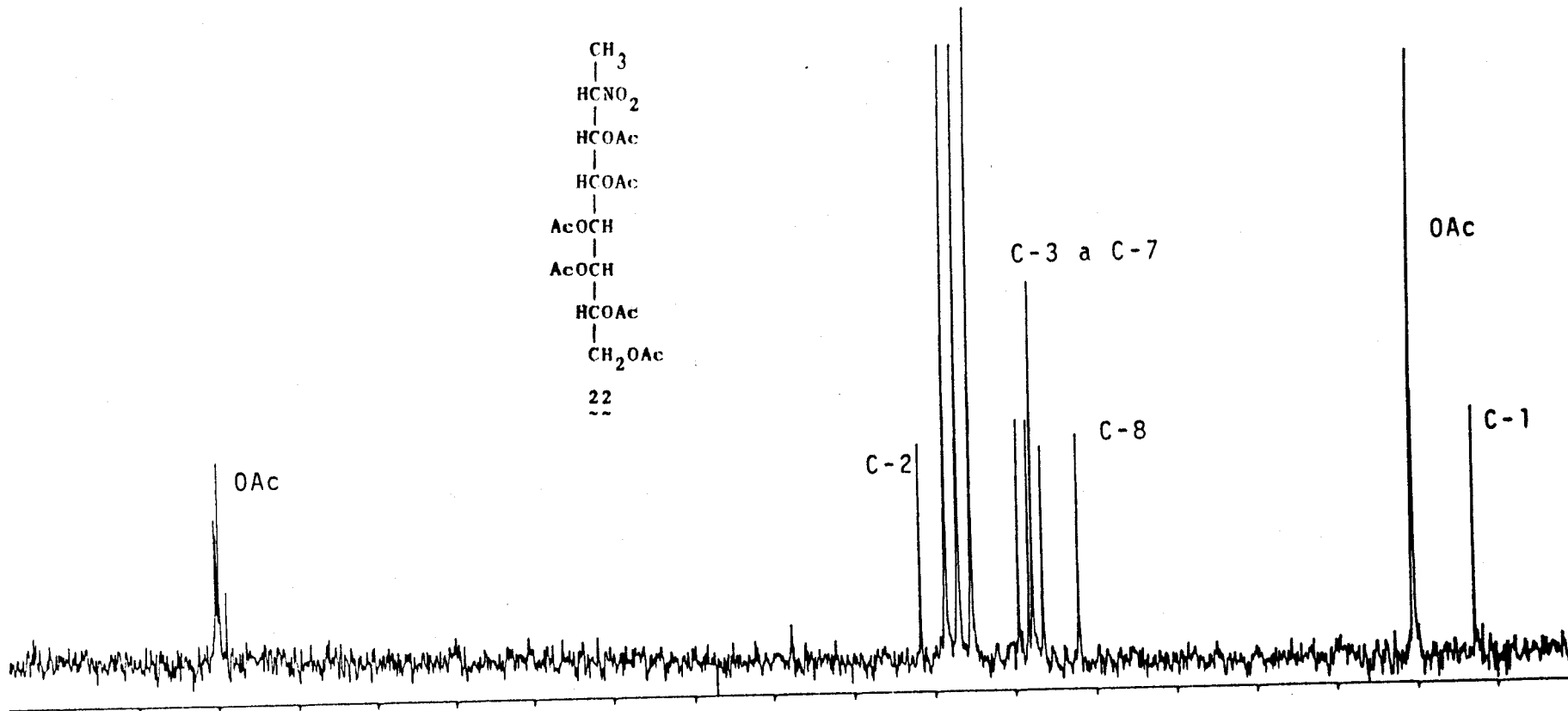
**APENDICE II. Espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos
nuevos descritos en esta Tesis.**



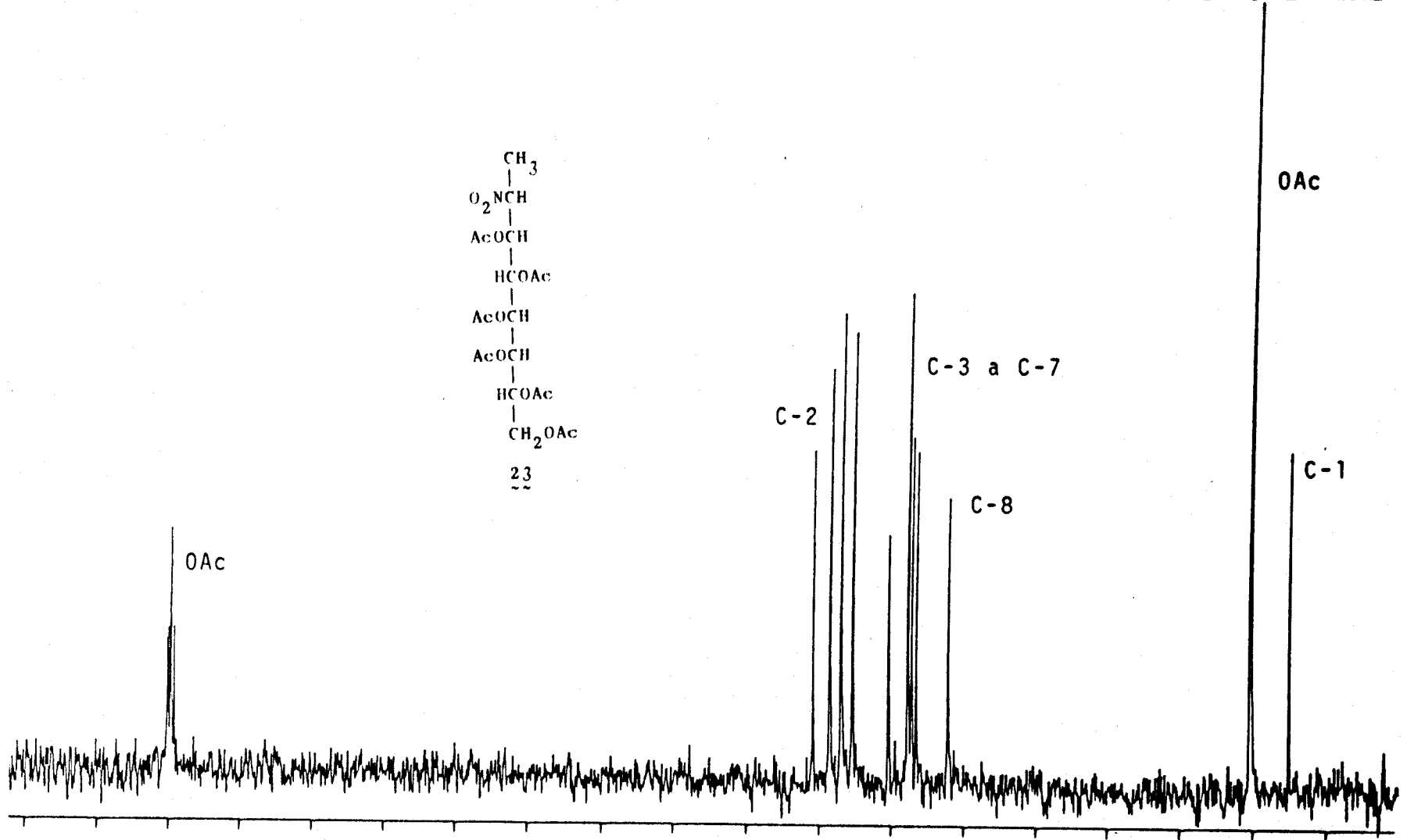
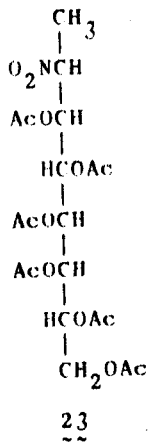
+



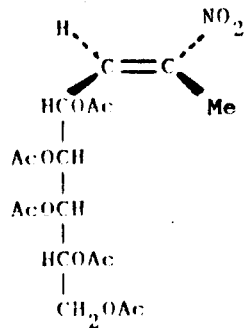
Espectro nº 73: Espectro de ^{13}C -RMN de los compuestos 18 y 19 registrado en DMSO-d_6 a 80 MHz. (Tabla 10).



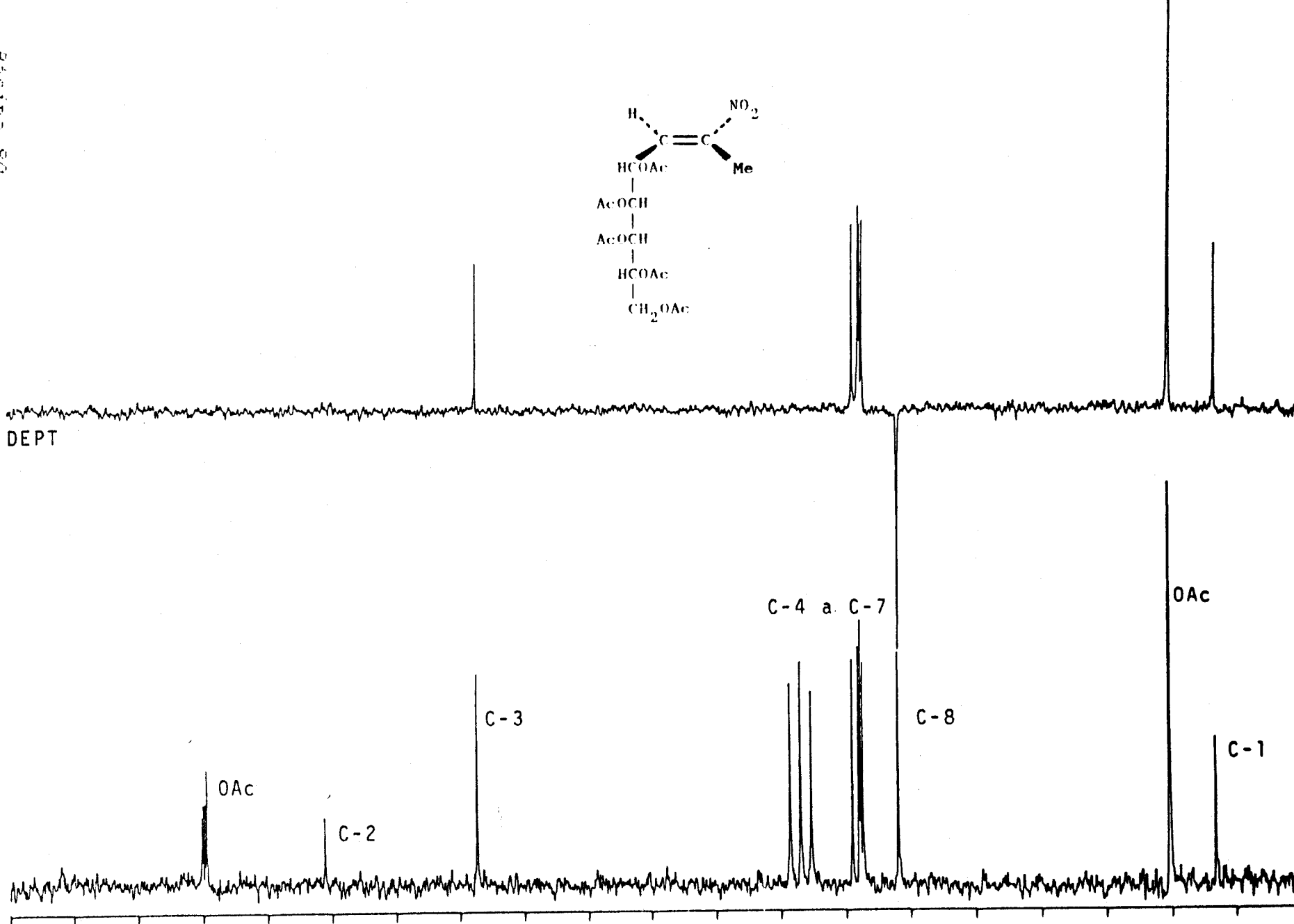
Espectro nº 74: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 22 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 10).



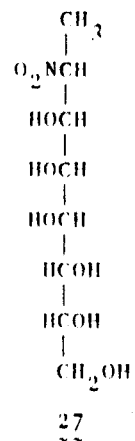
Espectro nº 75: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 23 registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tabla 10).



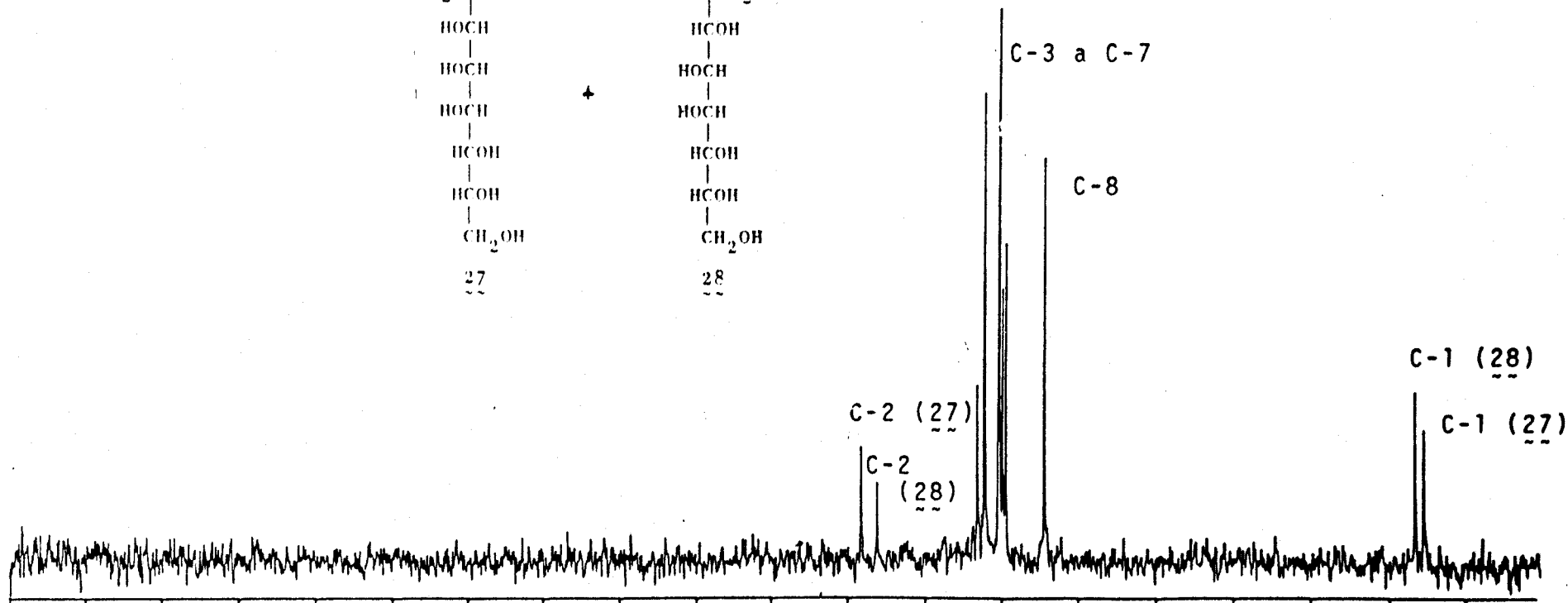
DEPT



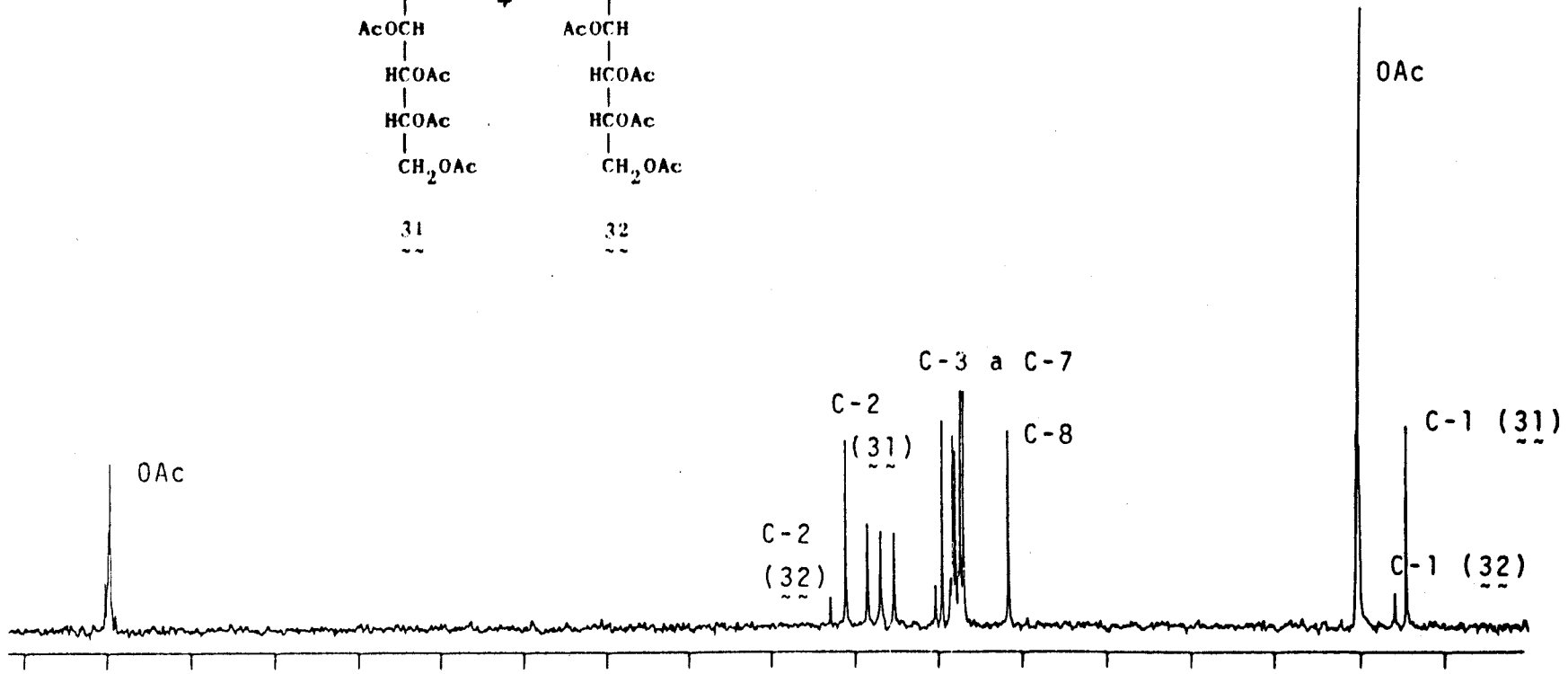
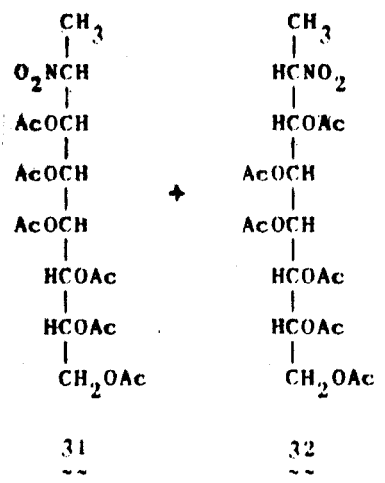
Espectro nº 76: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 26 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 13).



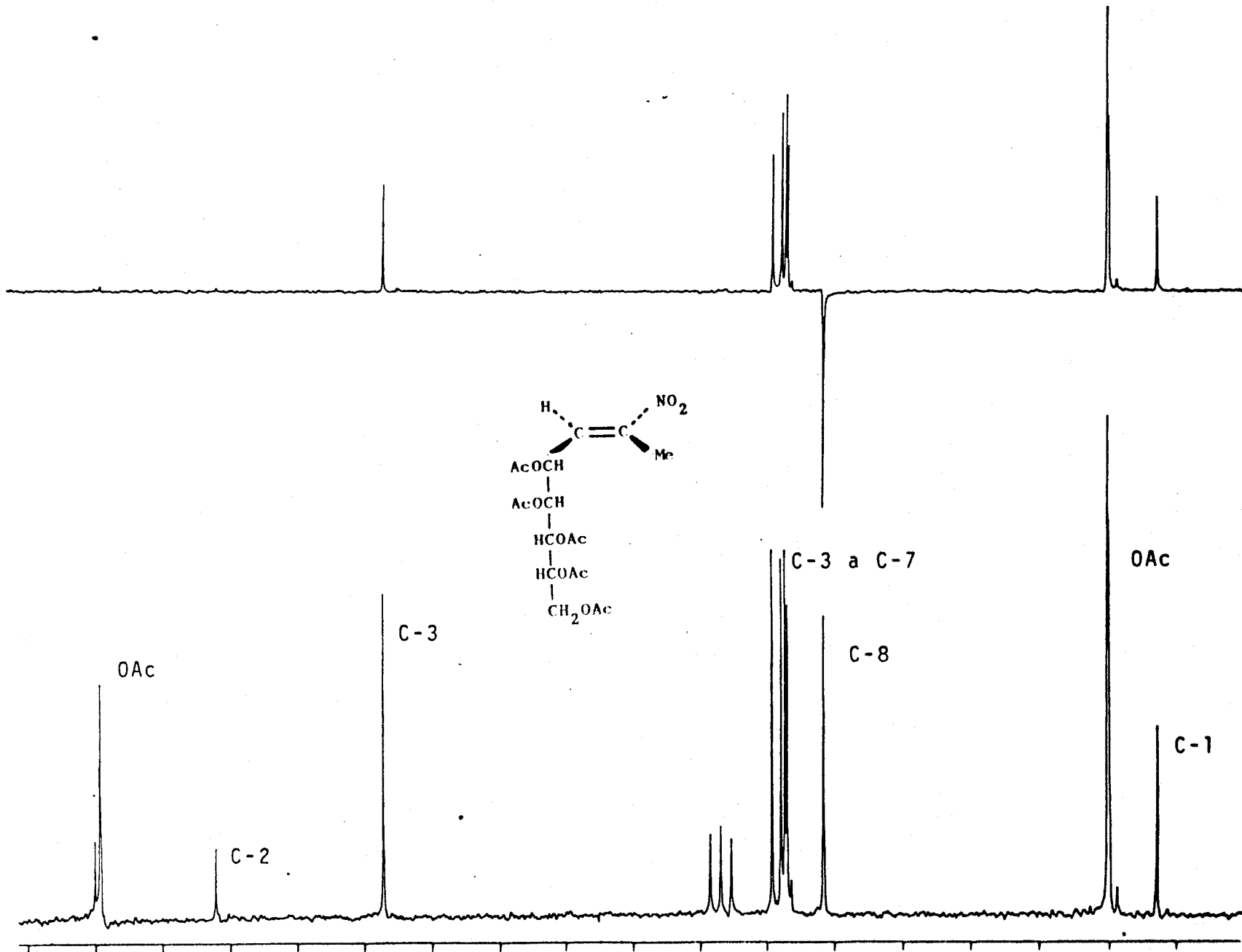
+

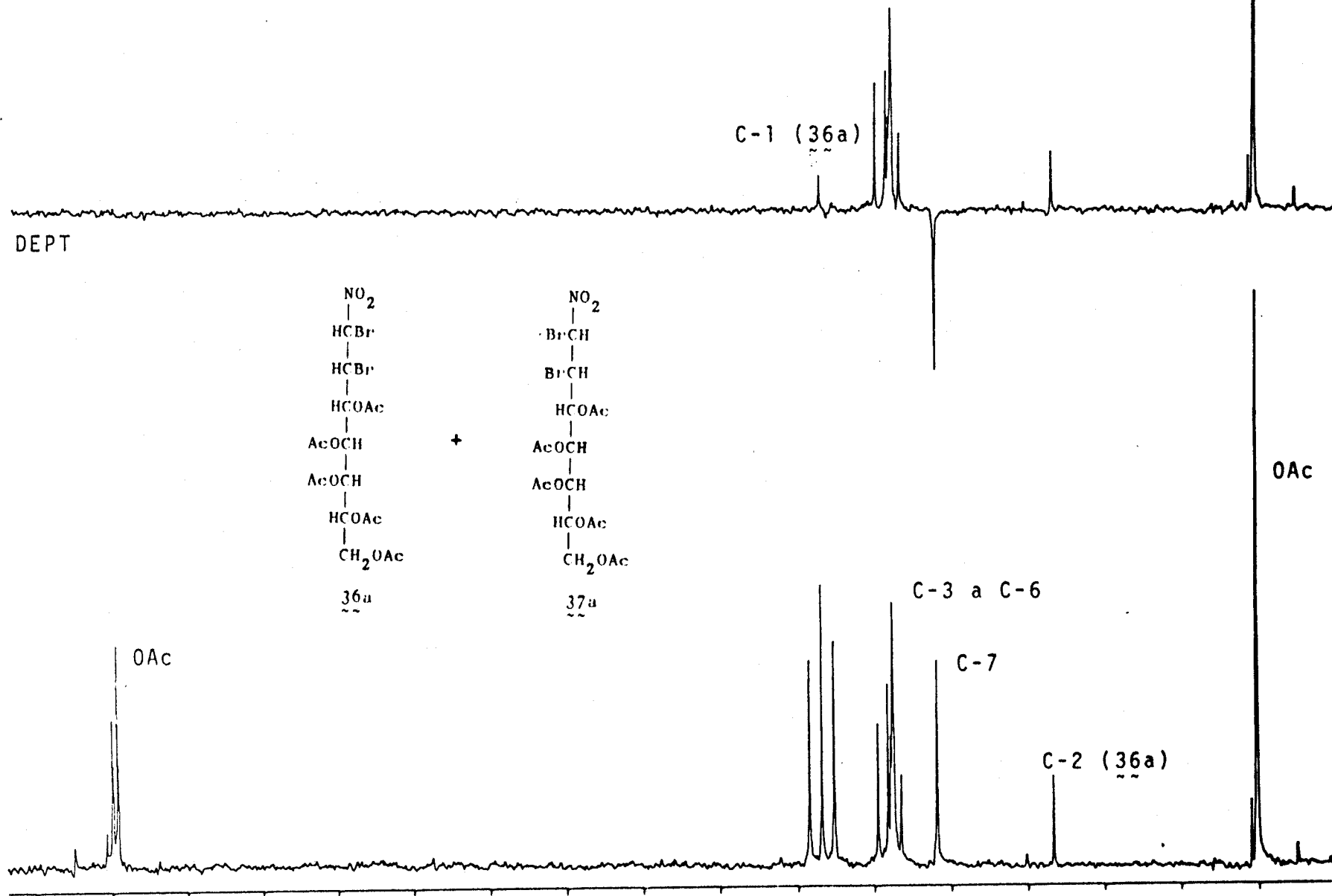


Espectro nº 77: Espectro de ¹³C-RMN de los compuestos 27 y 28 registrado en DMSO-d₆ a 80 MHz. (Tabla 10).



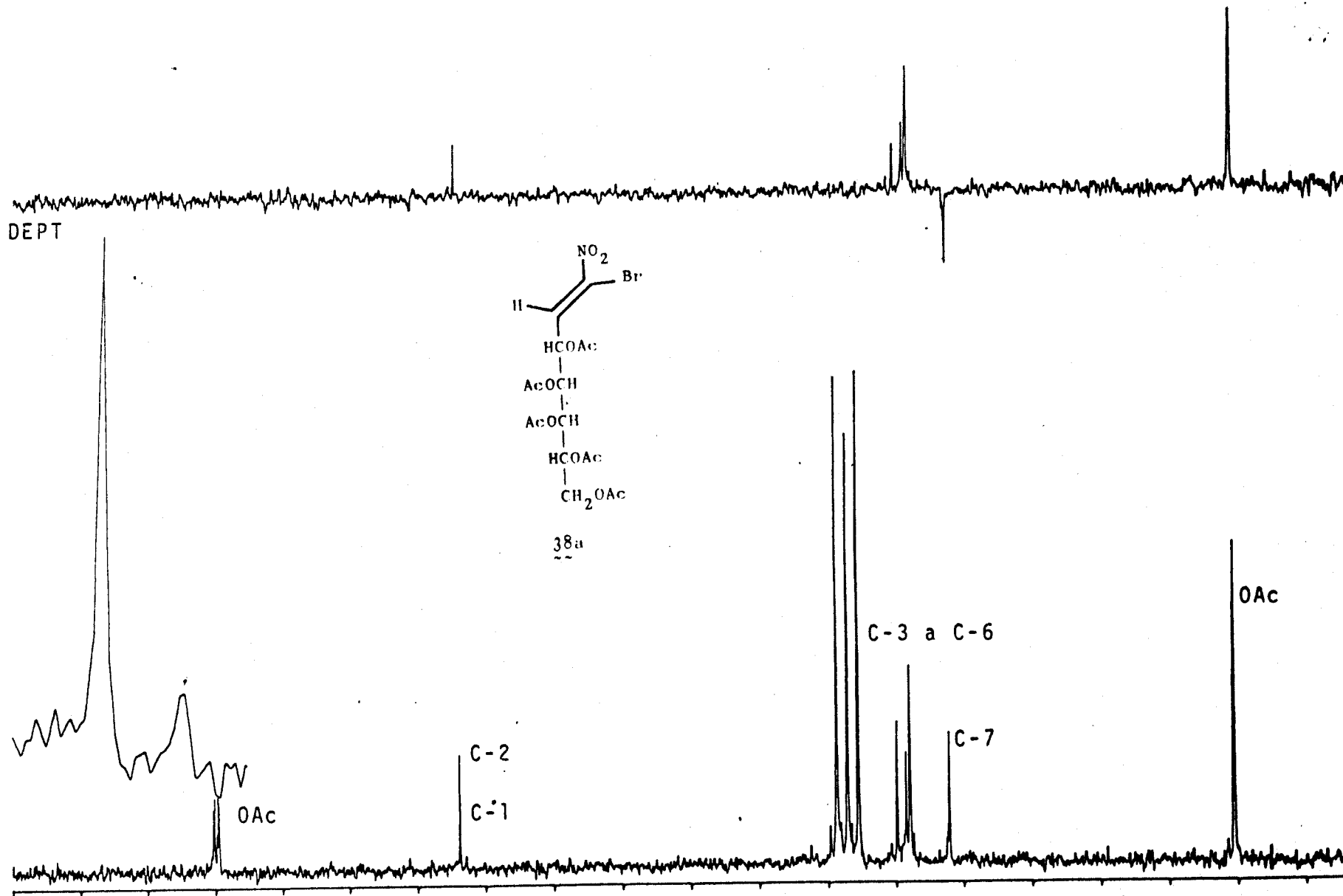
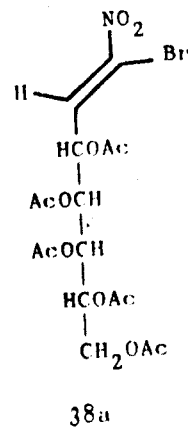
Espectro nº 78: Espectro de ¹³C-RMN de los compuestos 31 y 32 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 10).

Espectro nº 79: Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto 35 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tabla 13).

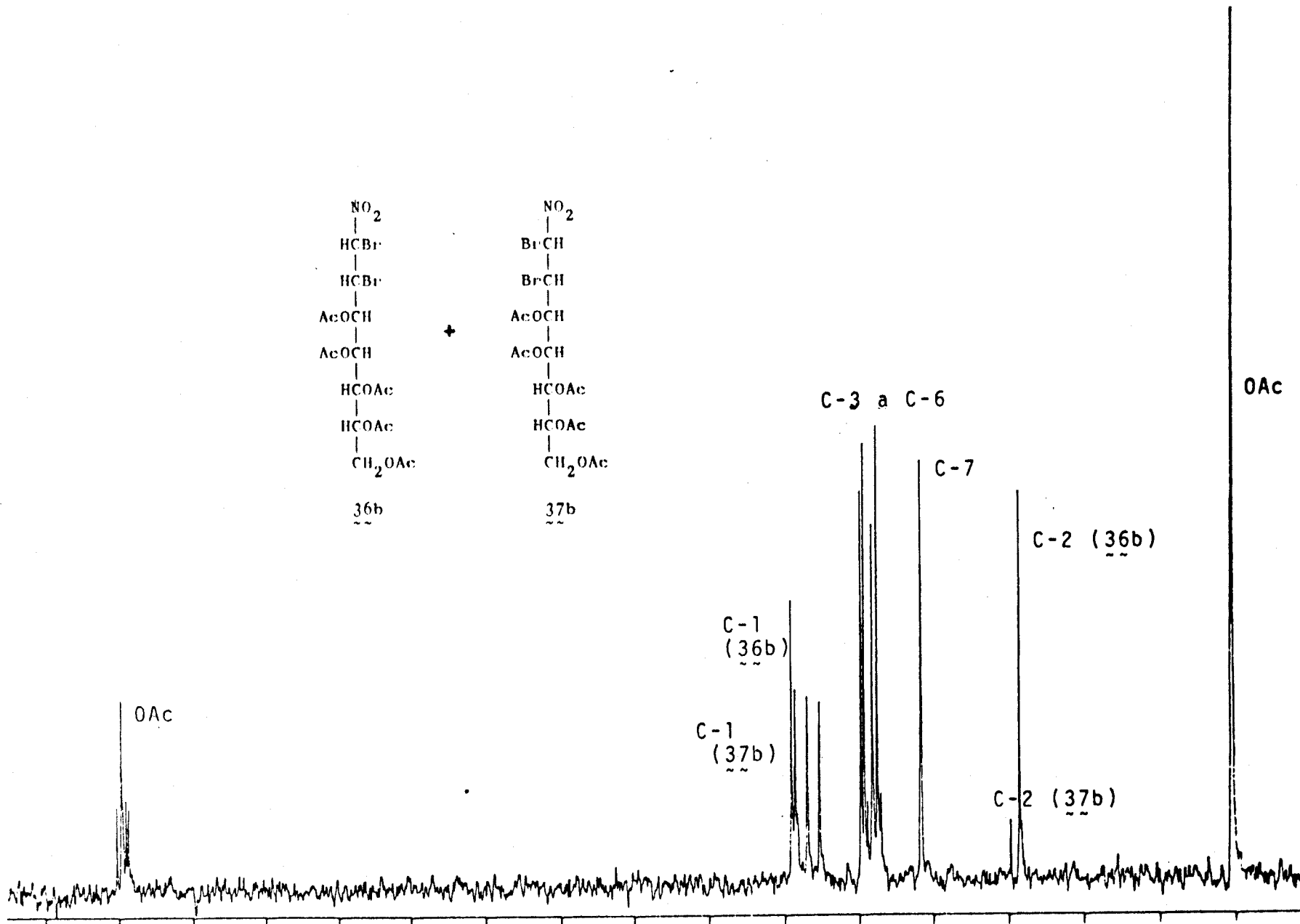
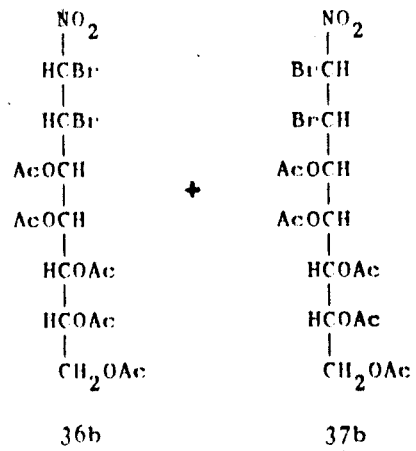


Espectro nº 80: Espectro de ¹³C-RMN de los compuestos 36a y 37a registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 16).

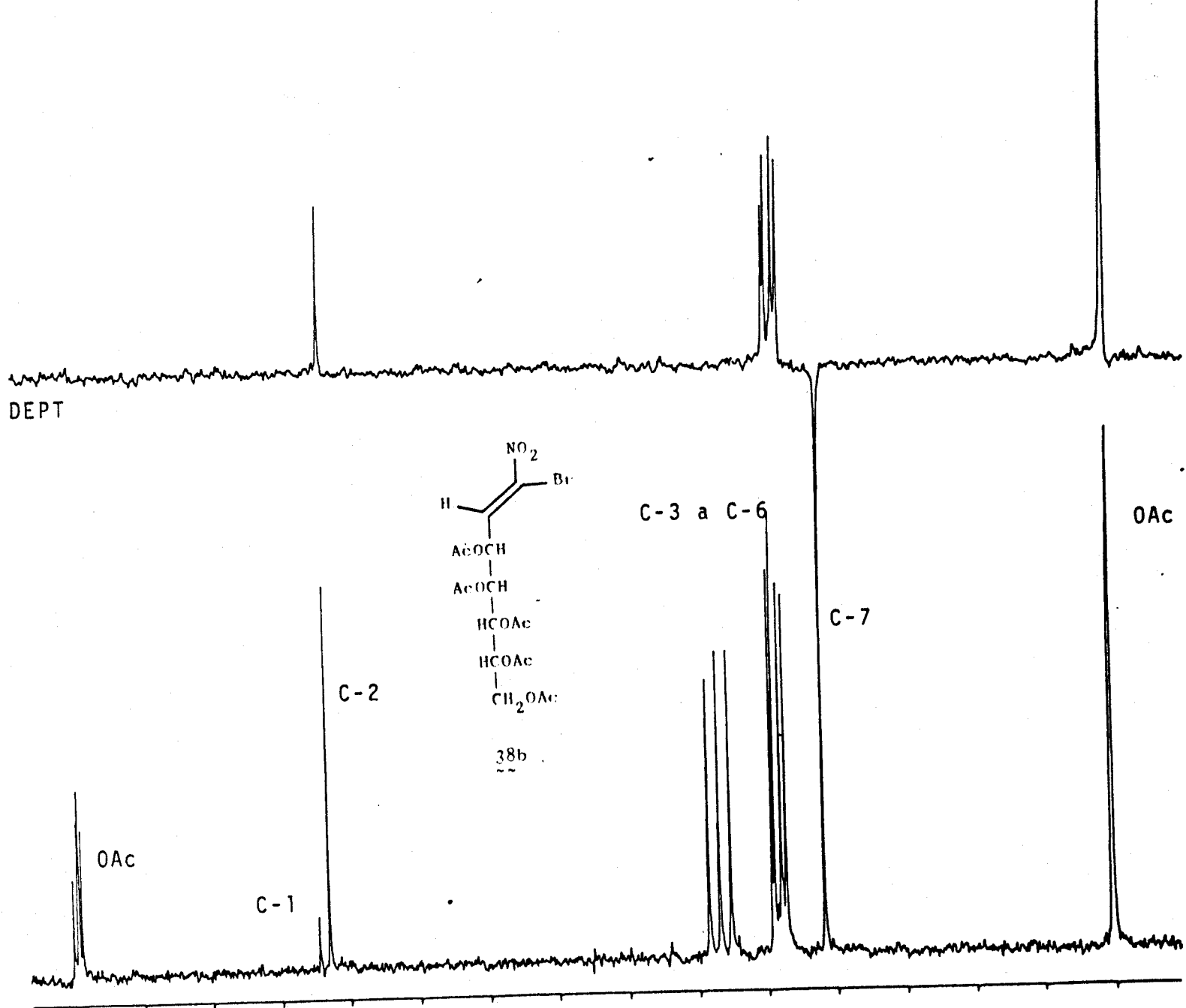
DEPT



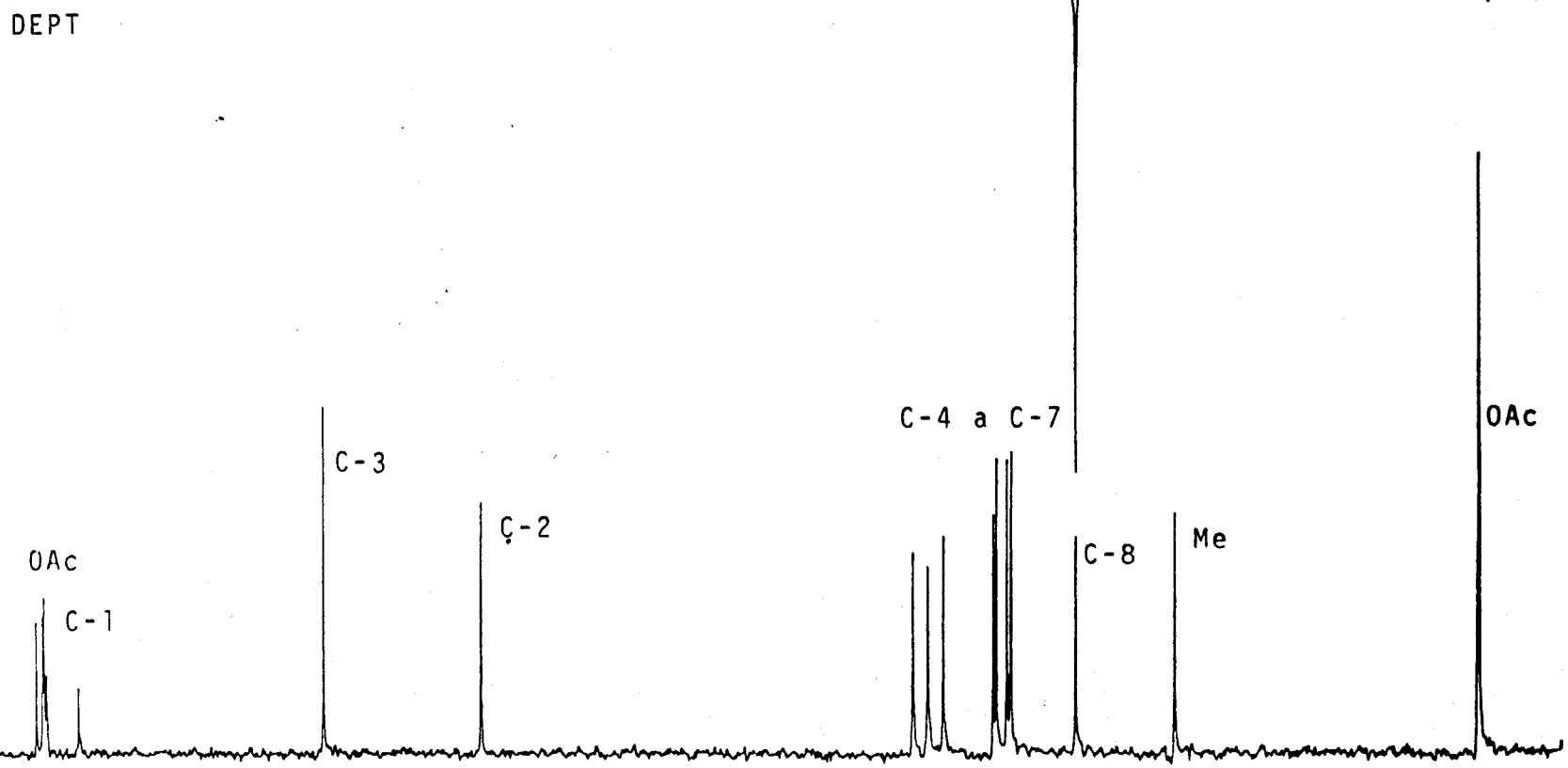
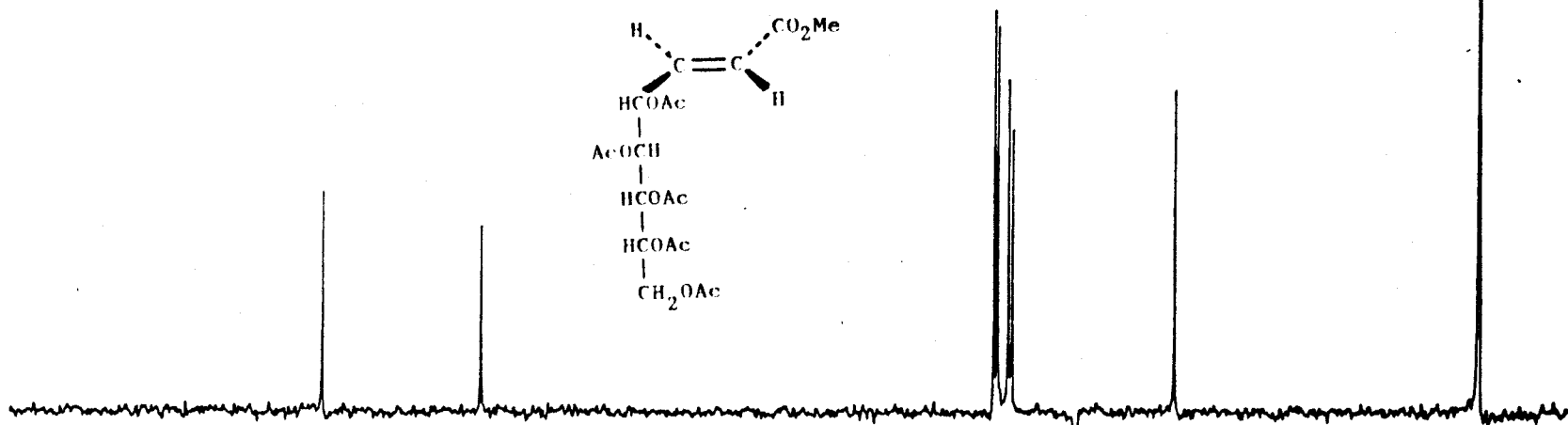
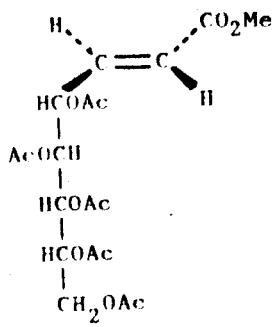
Espectro nº 81: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 38a registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 13).



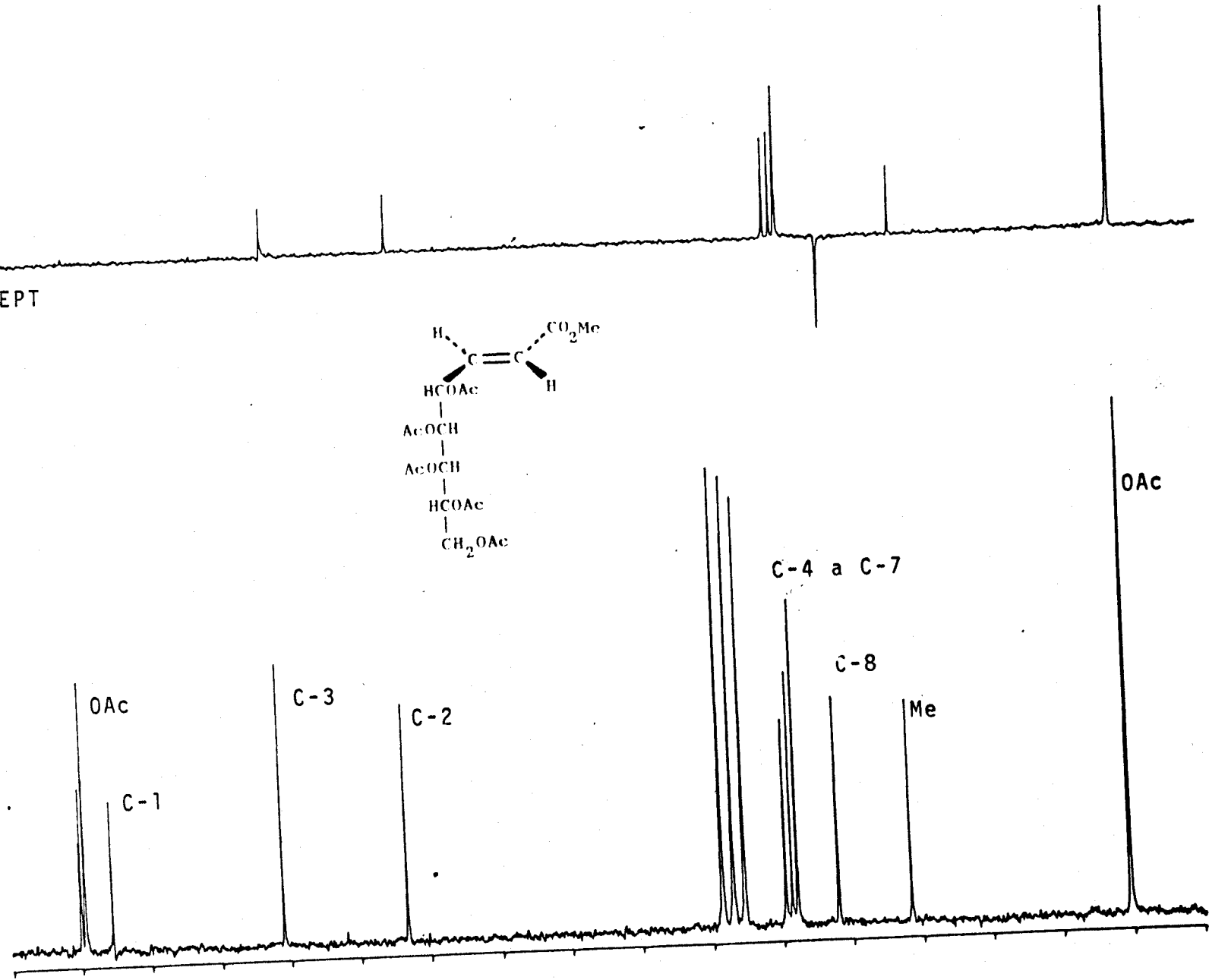
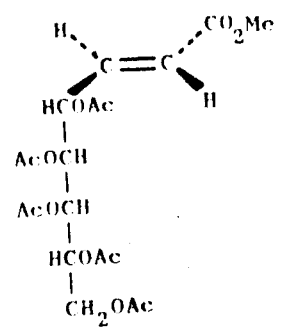
Espectro nº 82: Espectro de ¹³C-RMN de los compuestos 36b y 37b registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 16).



Espectro nº 83: Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto 38b registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tabla 13).



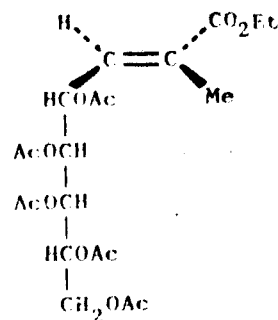
DEPT



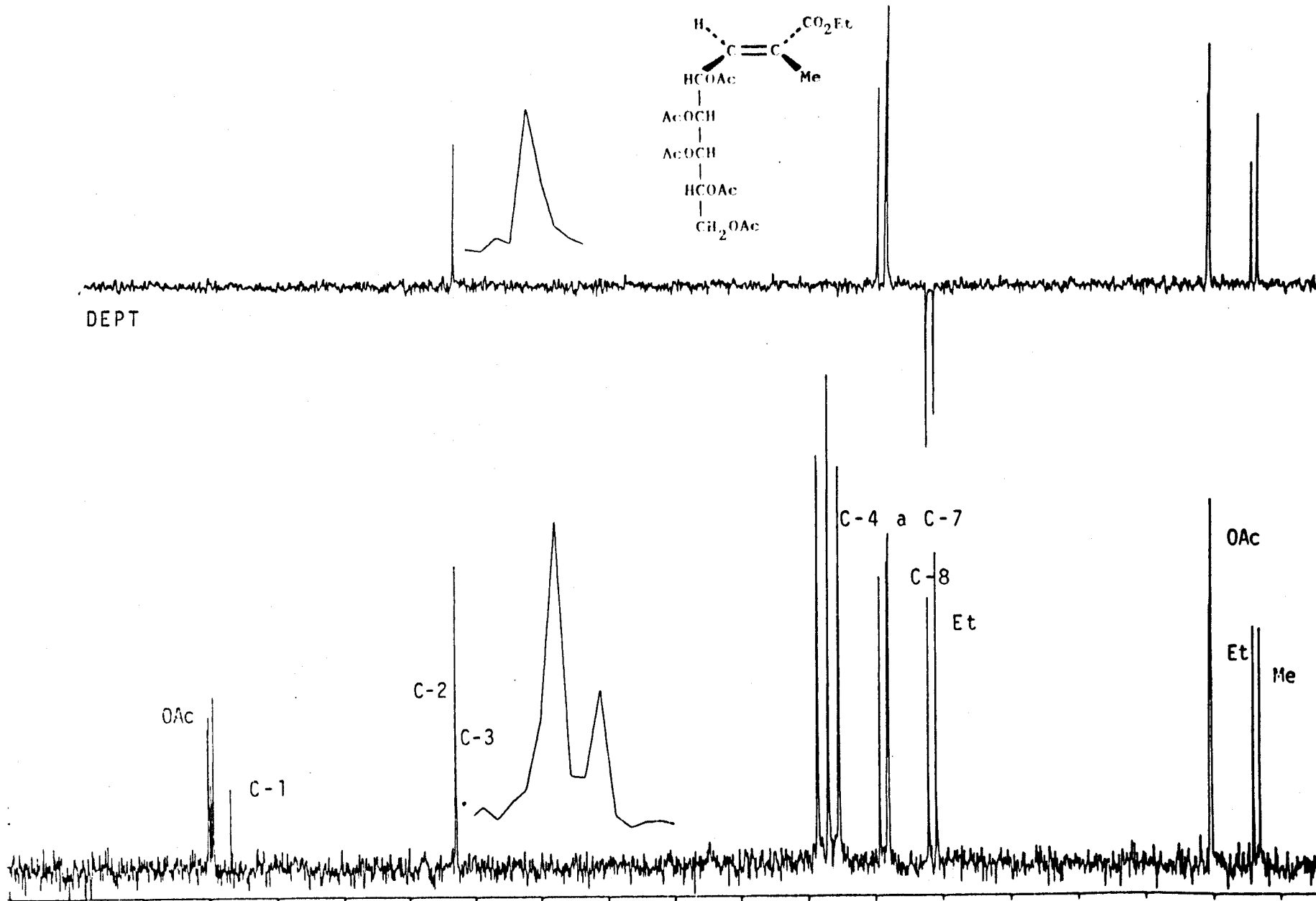
Apéndice II

¹³C-RMN

Espectro nº 85: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 66 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 19).

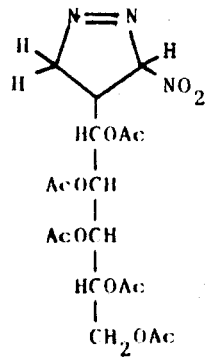


DEPT

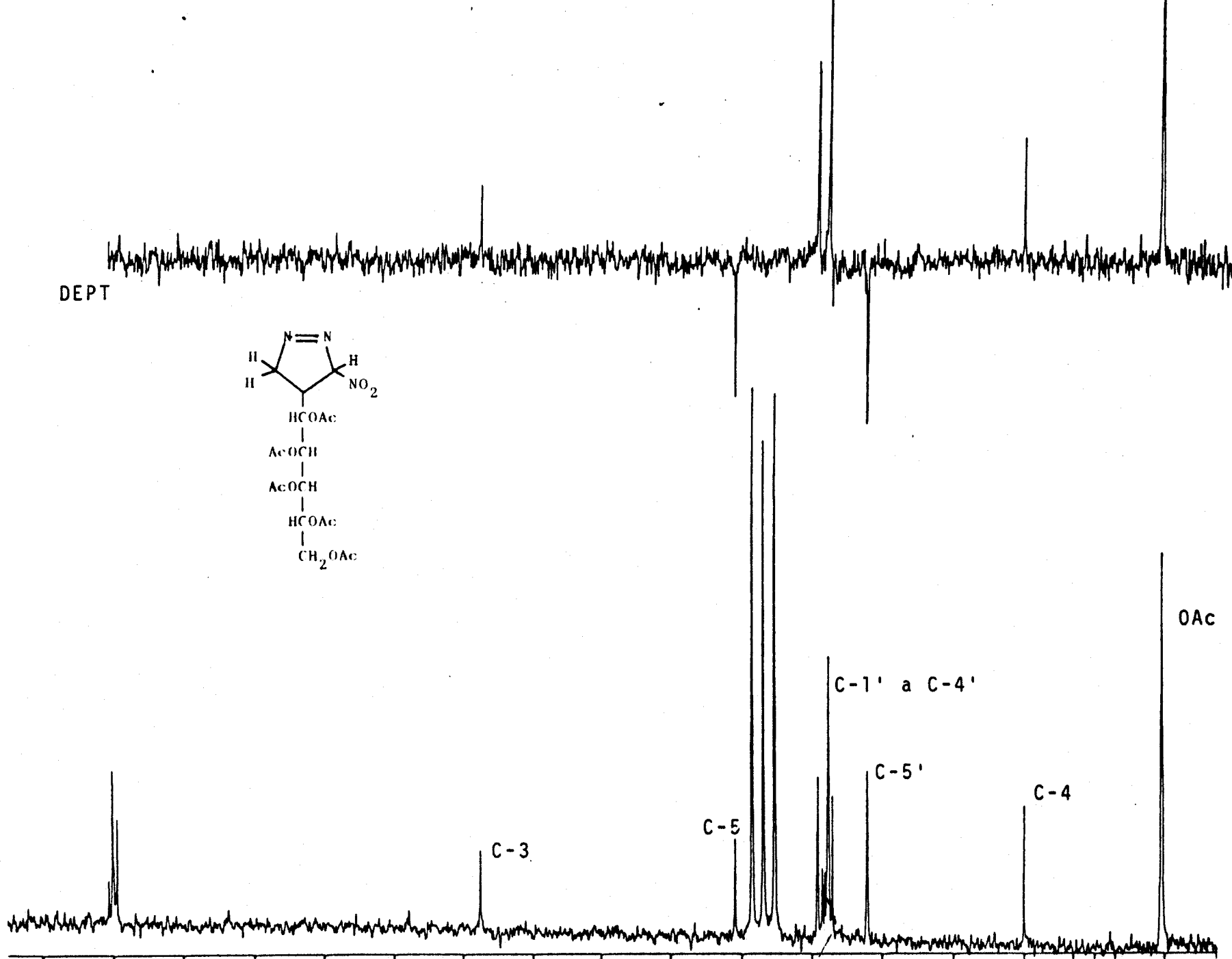


Espectro nº 86: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 68 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 19).

DEPT



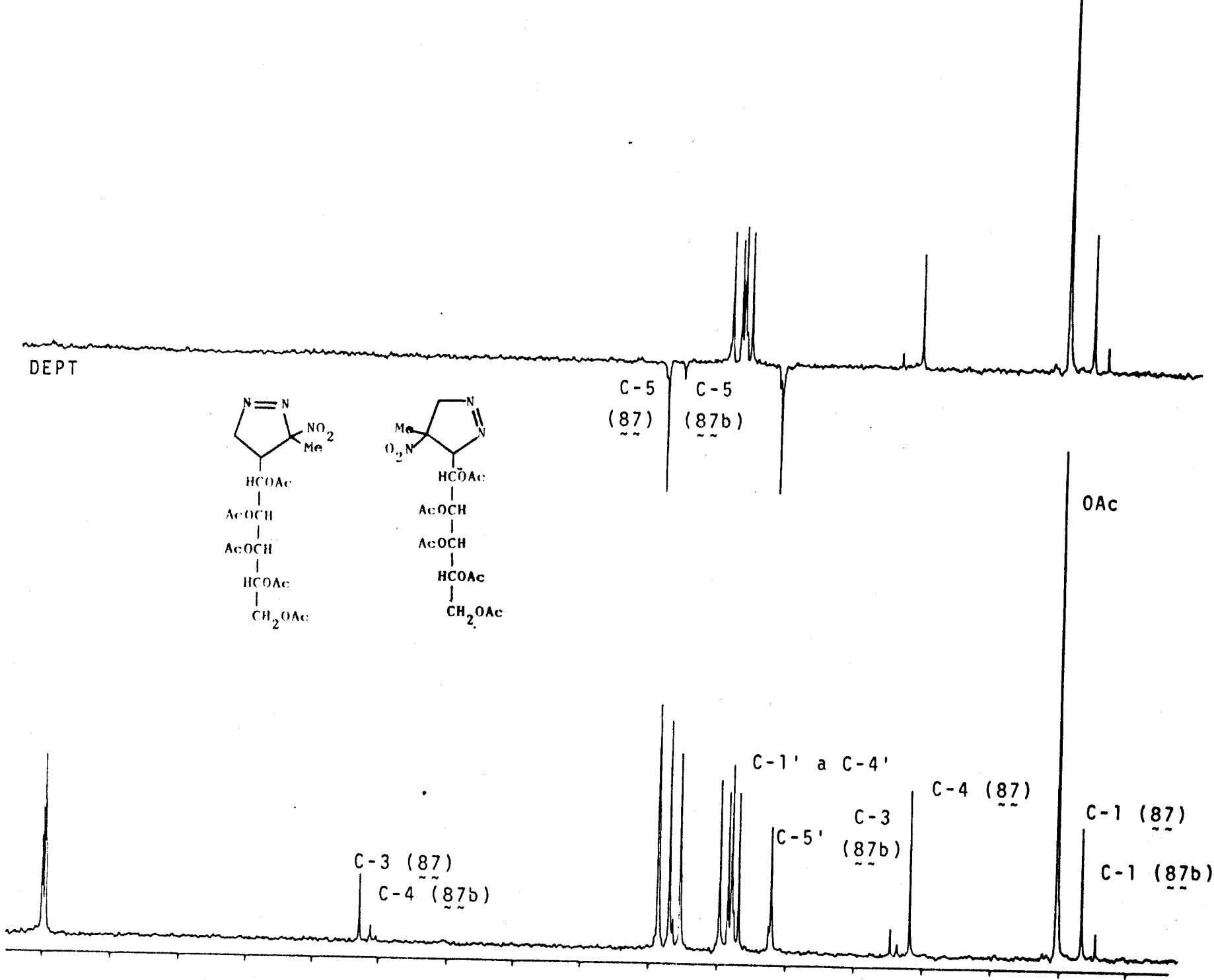
Página 91

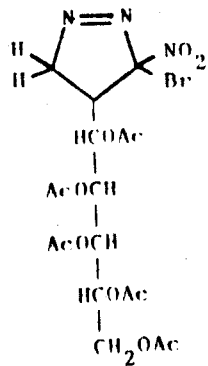


Apéndice II

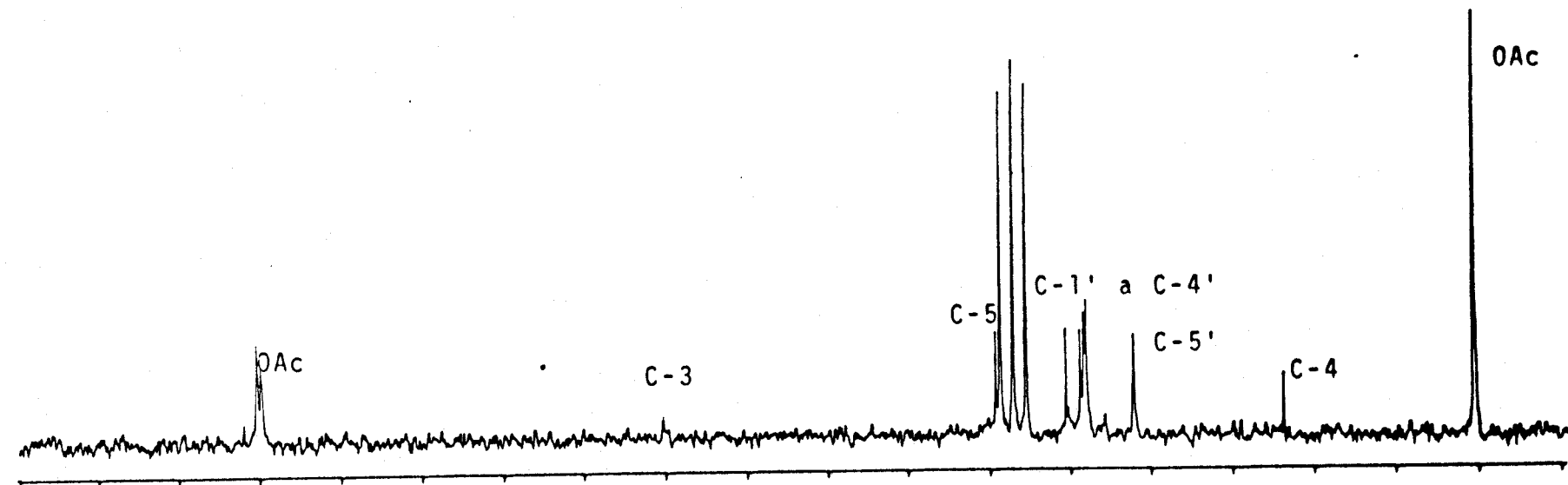
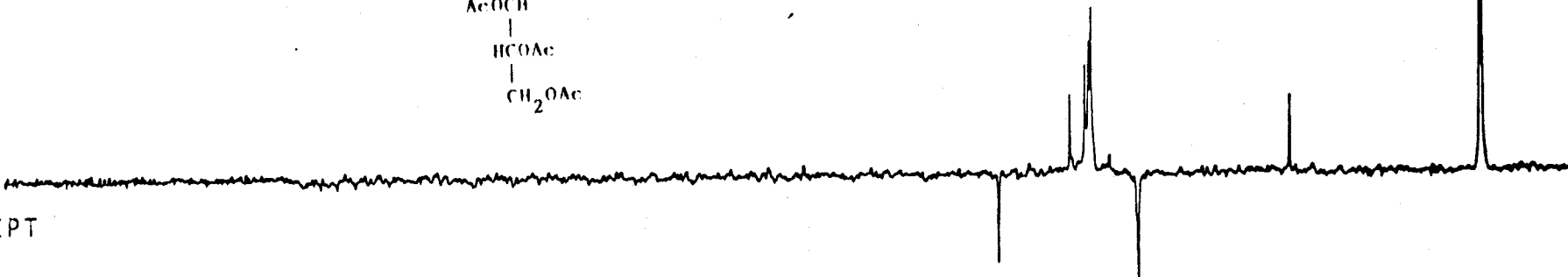
¹³C-RMN

Espectro nº 87: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 86 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 22).



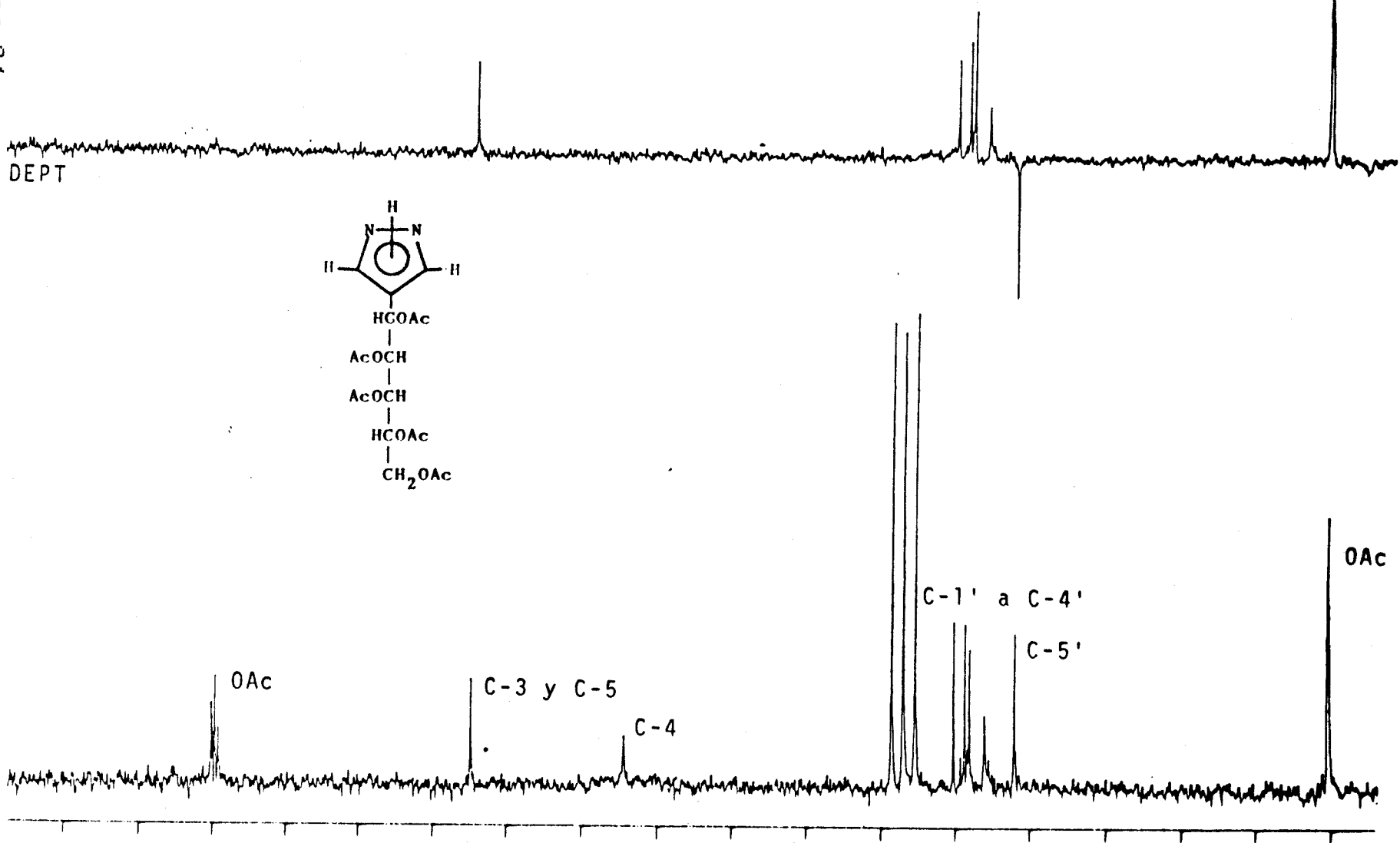
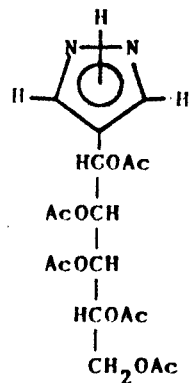


DEPT



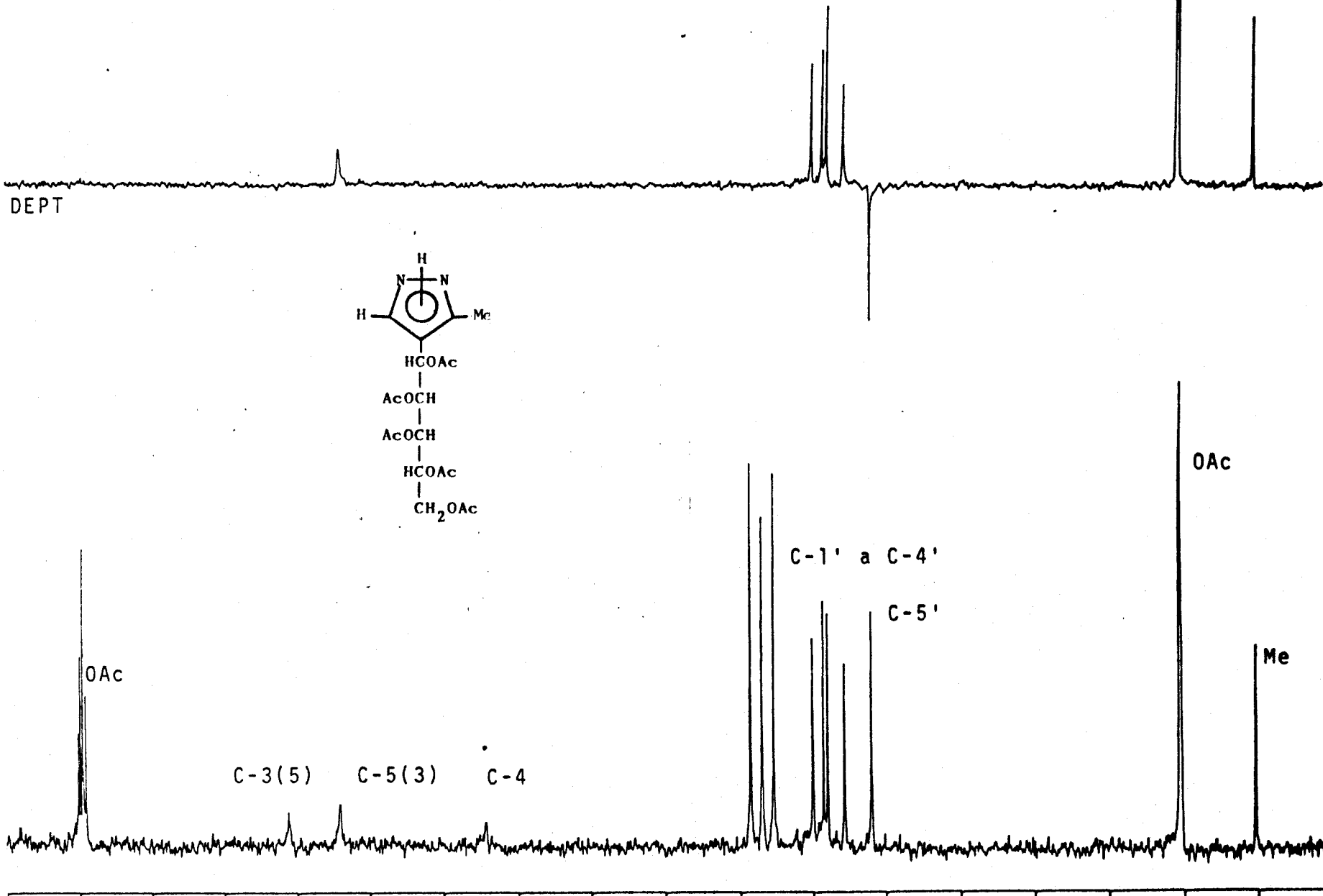
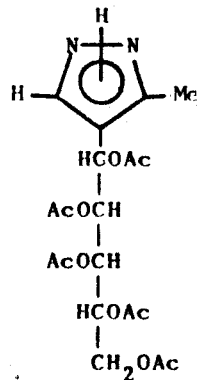
Espectro n° 89: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 88 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 22).

DEPT



Espectro nº 90: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 89 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25).

DEPT

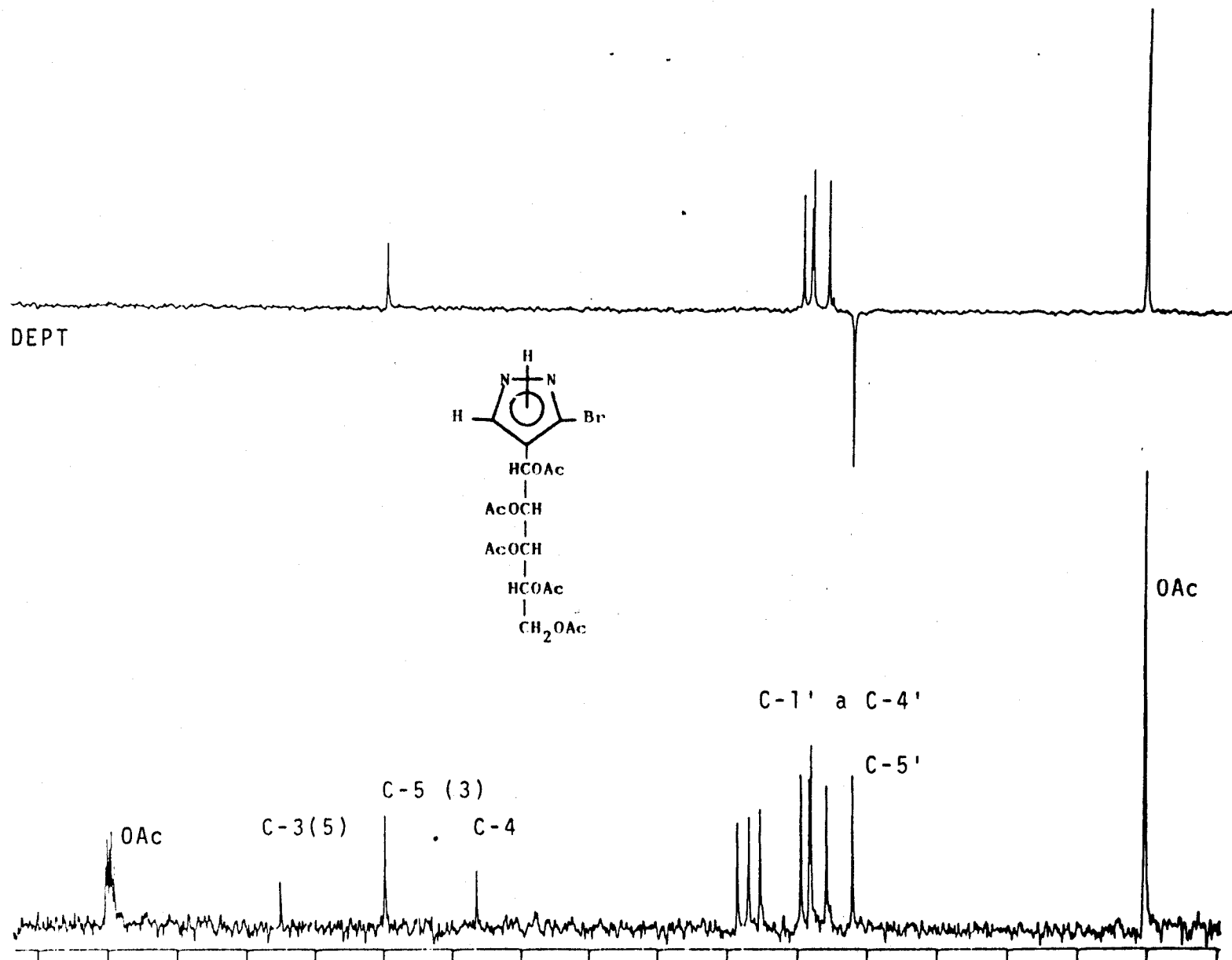


Apéndice II

Página 95

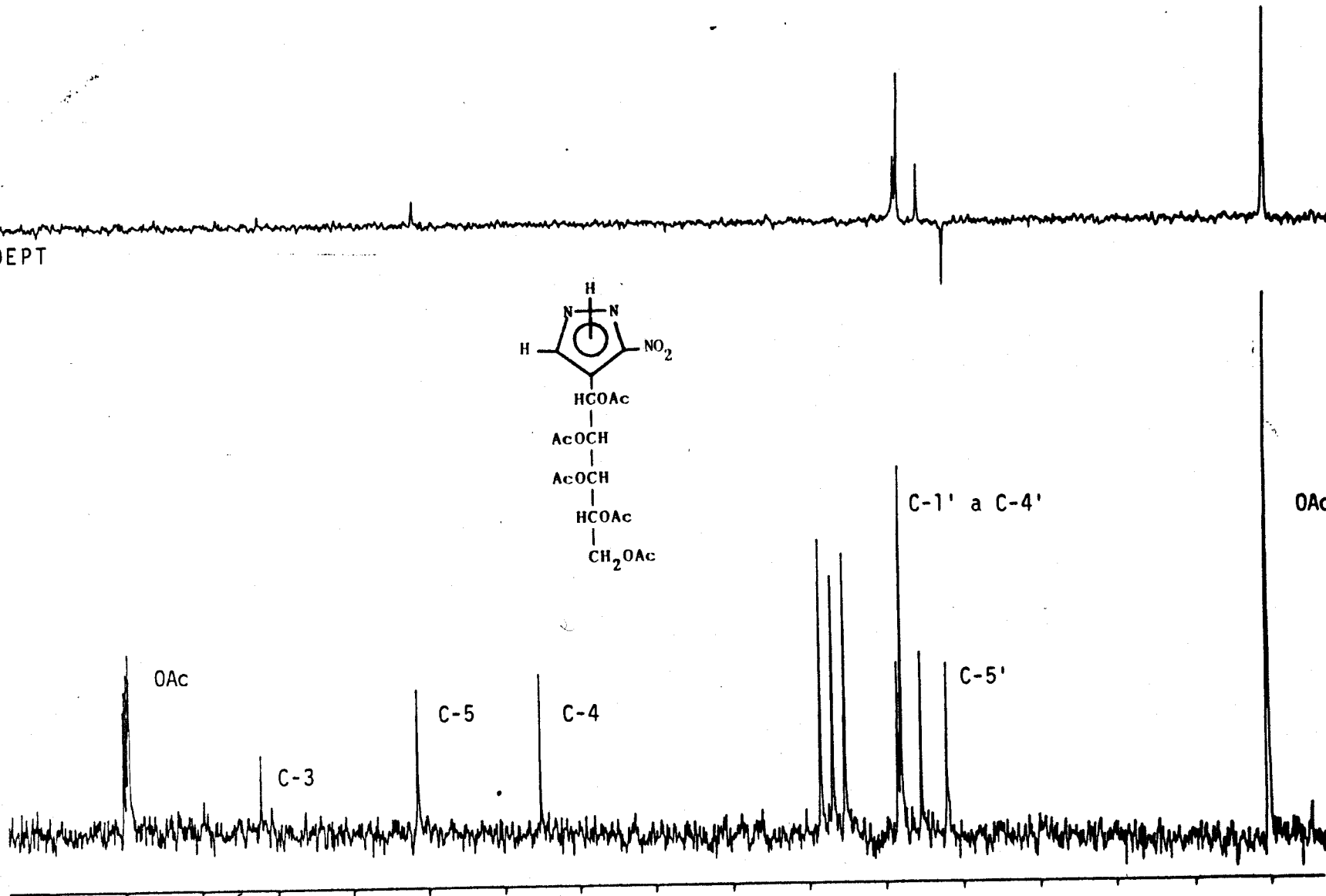
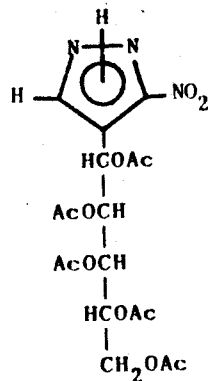
¹³C-RMN

Figura 2.34. Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 8A registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25)



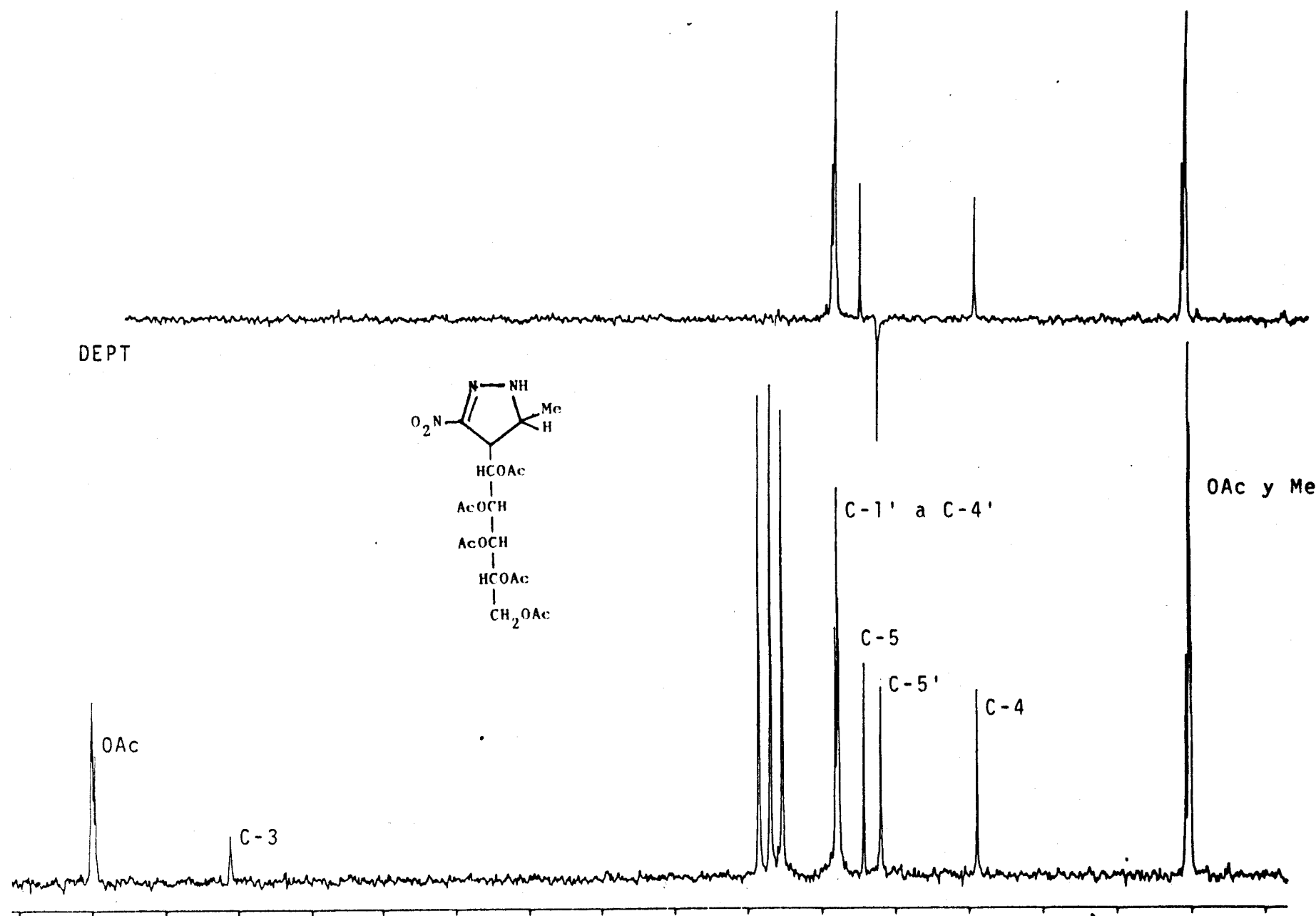
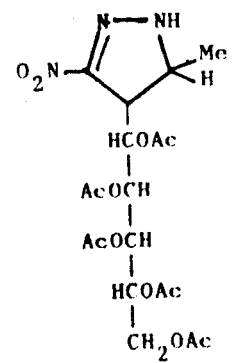
Espectro nº 92: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 91 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25).

DEPT

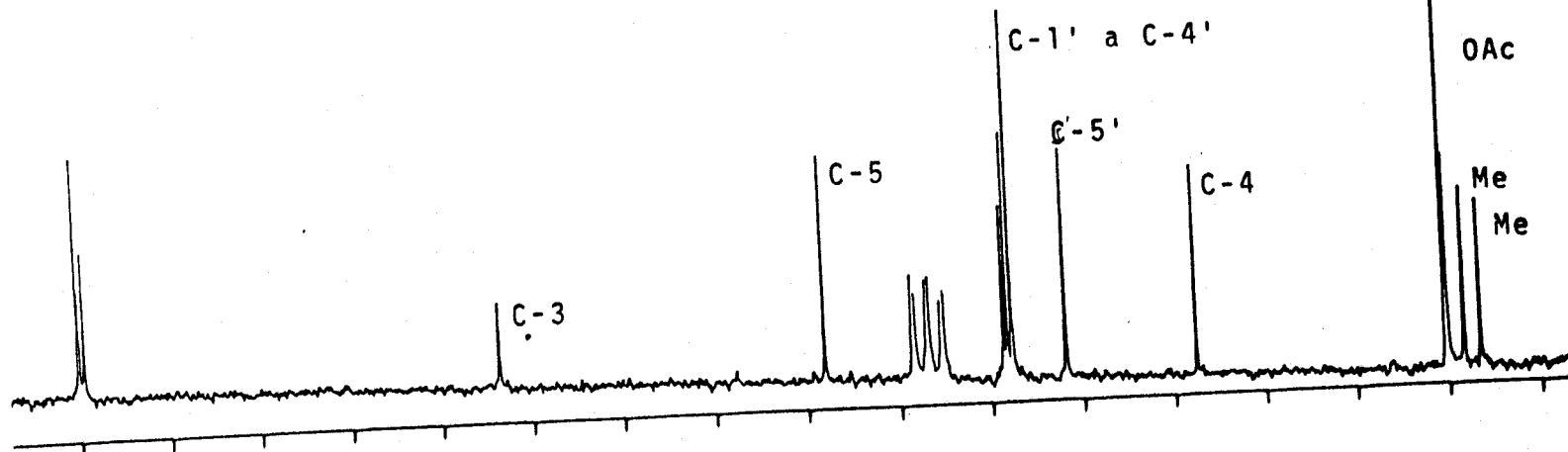
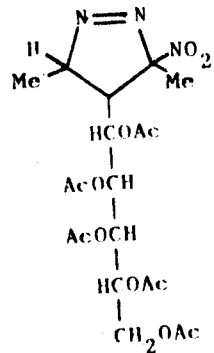


Espectro nº 93: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 92 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25).

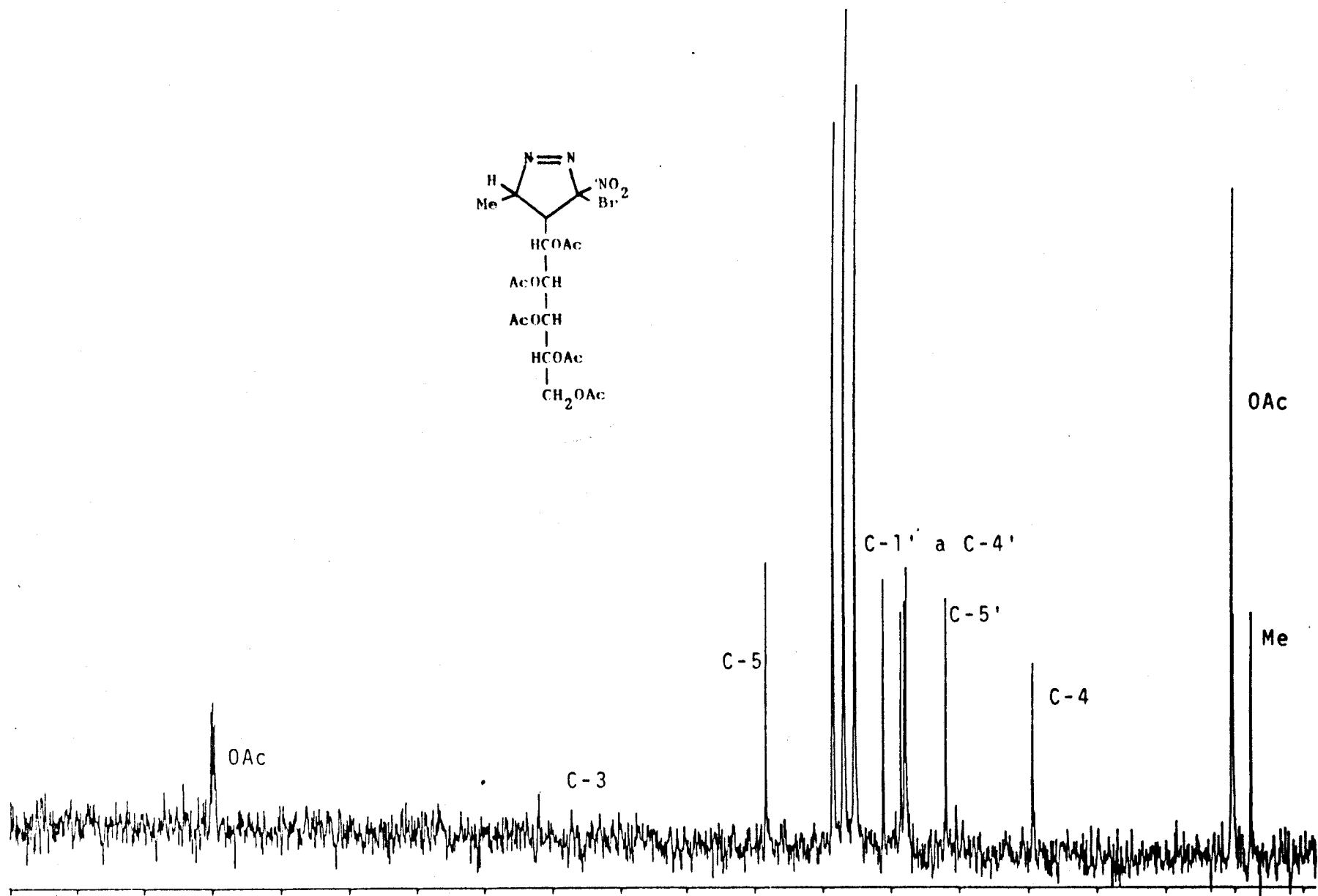
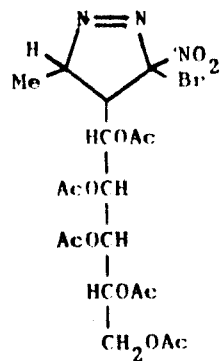
DEPT



DEPT

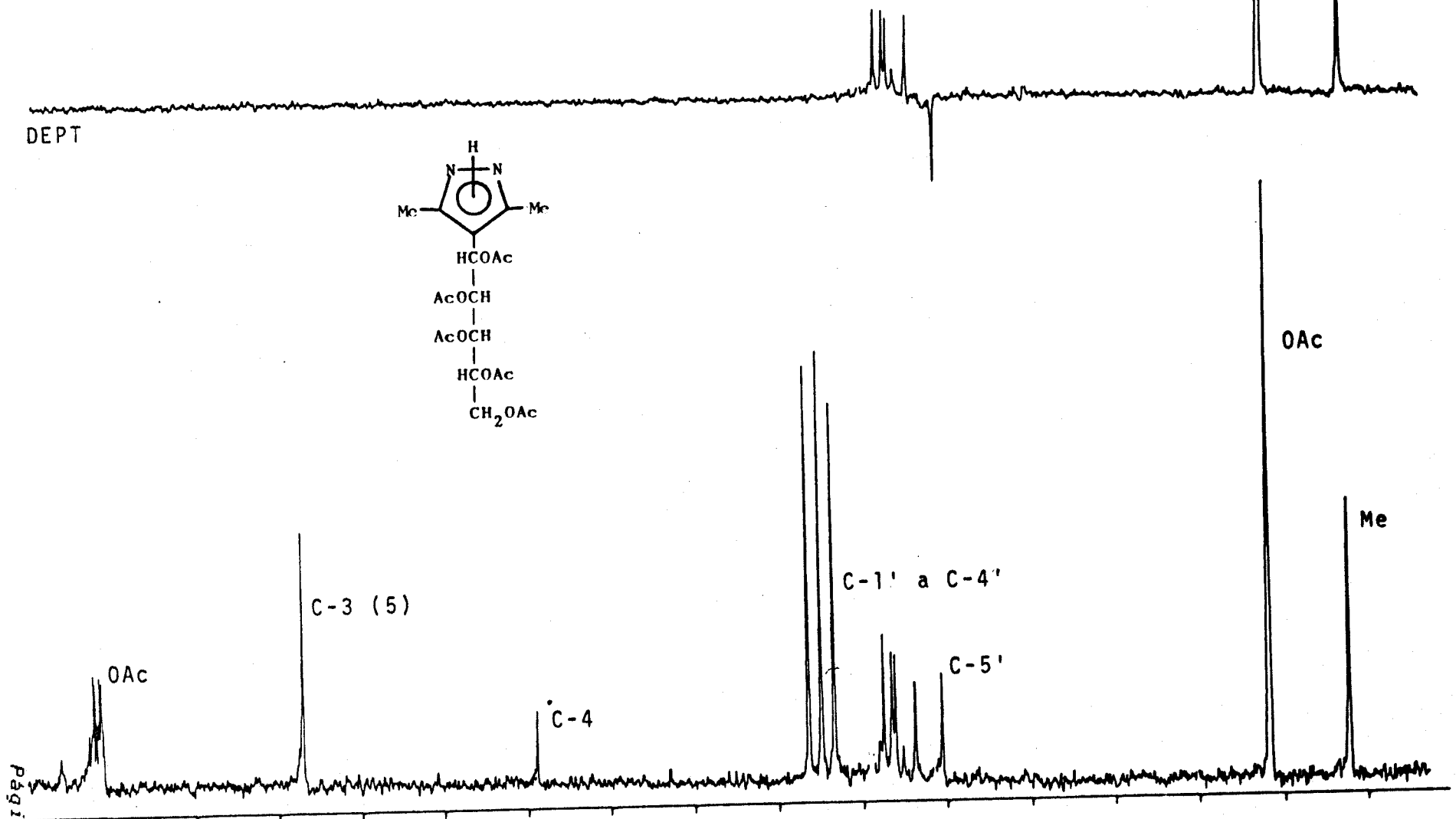
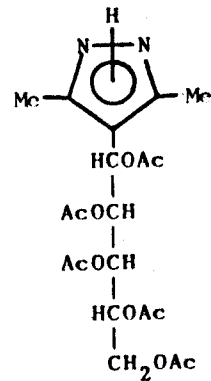


Espectro nº 95: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 94 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 22).



Espectro nº 96: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 95 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 22).

DEPT

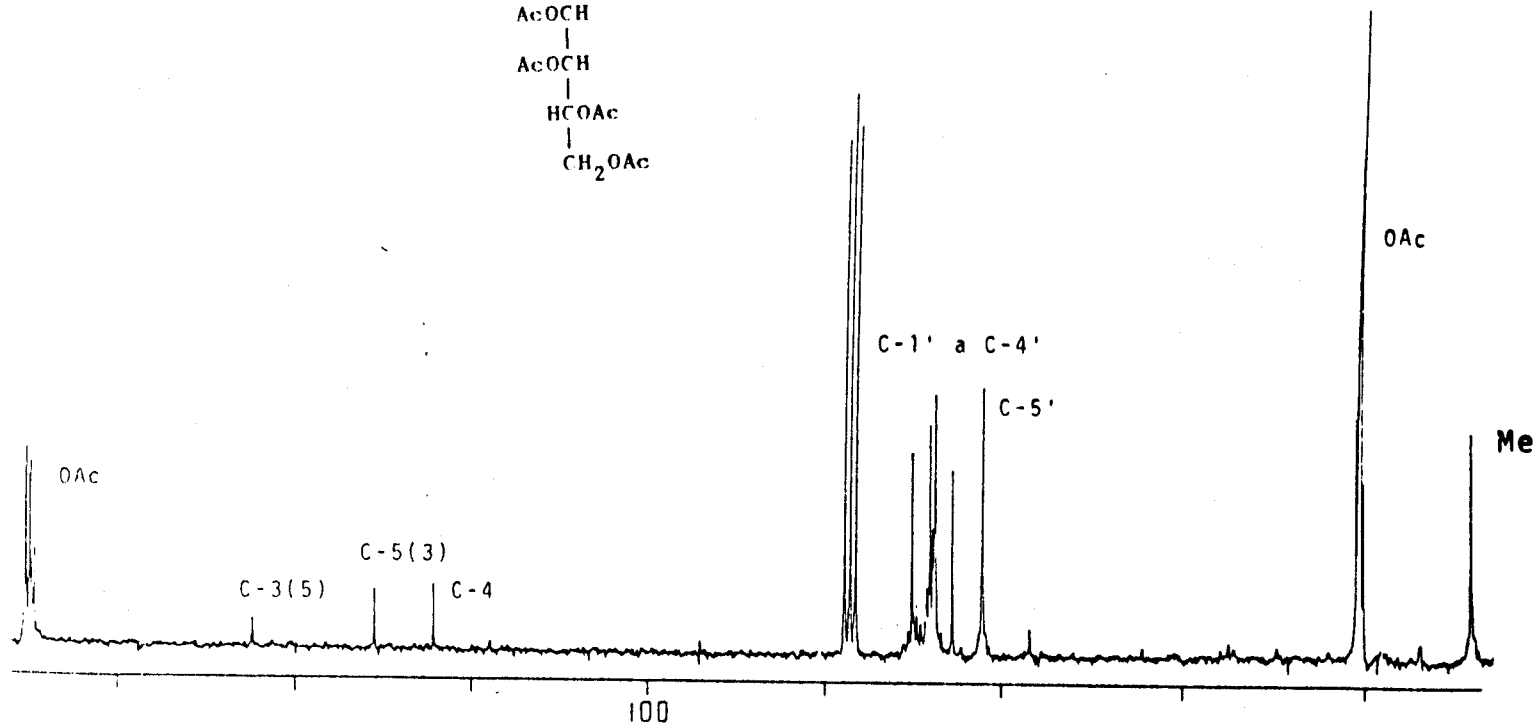
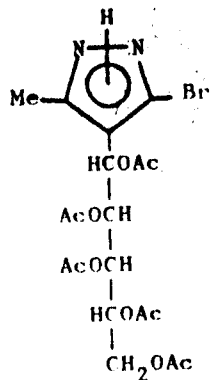


Página 101

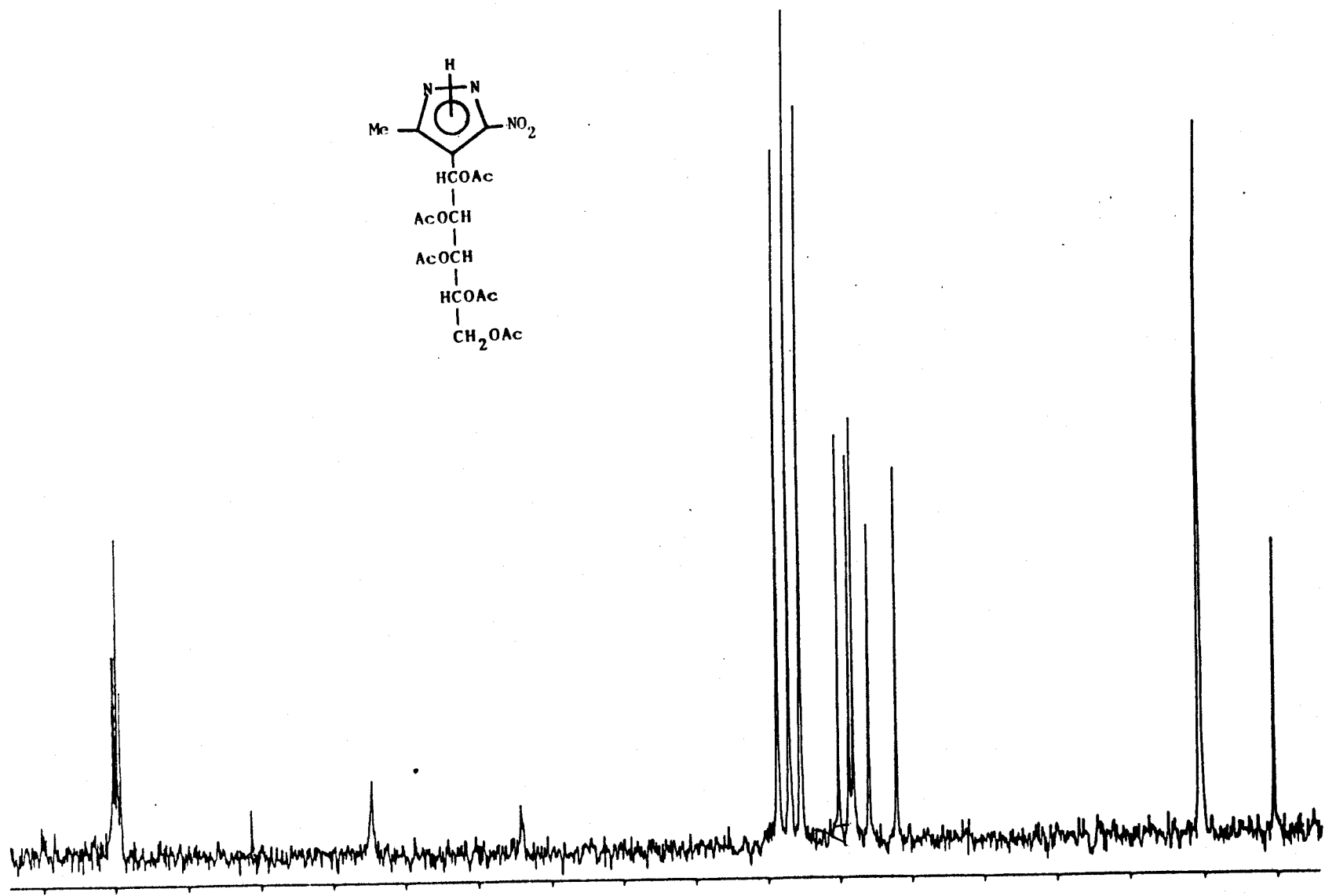
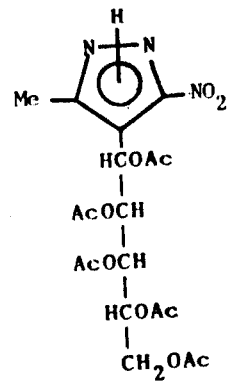
Espectro nº 97: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 96 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25).

Apéndice II

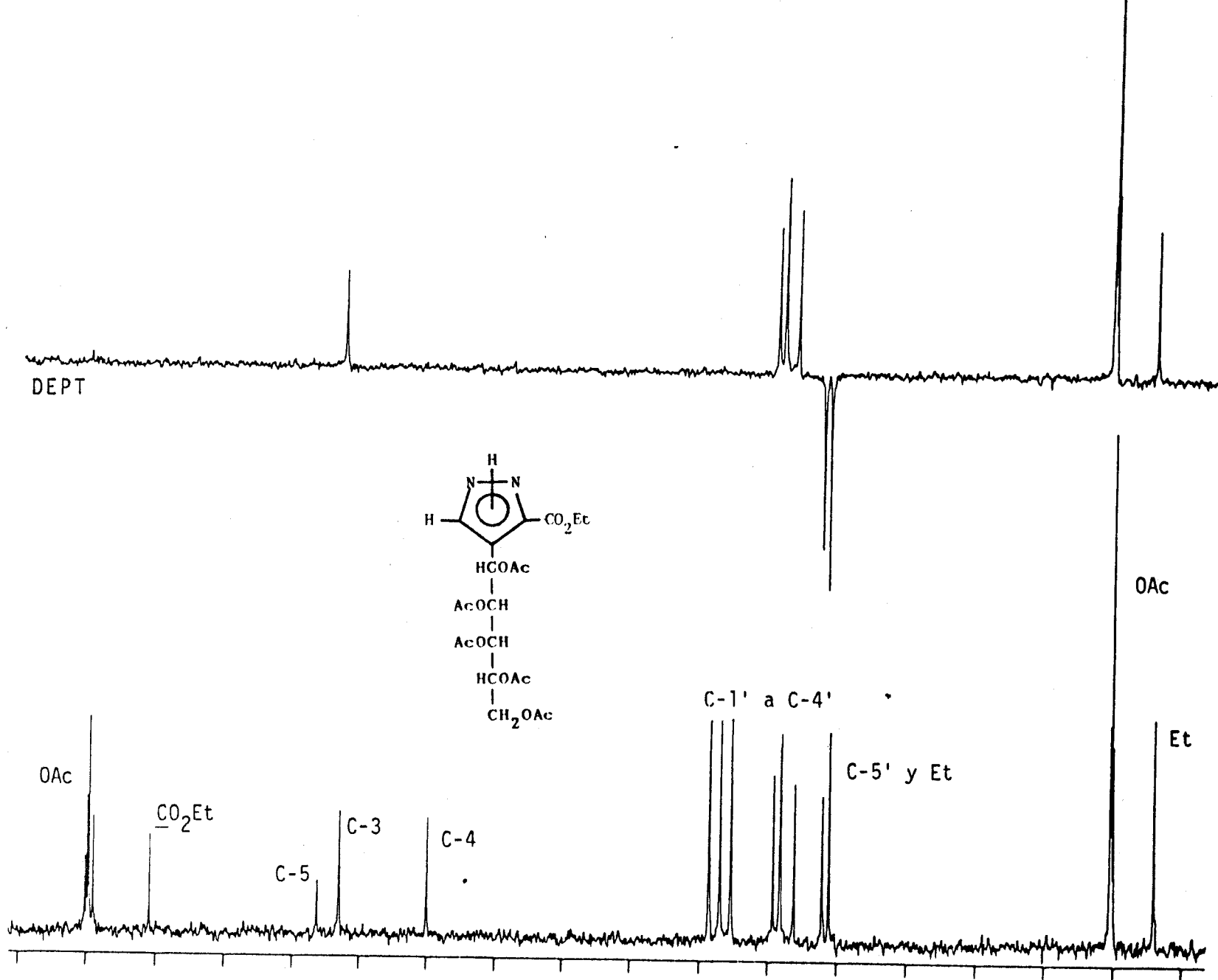
¹³C-RMN



Espectro nº 98: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 97 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tabla 25).

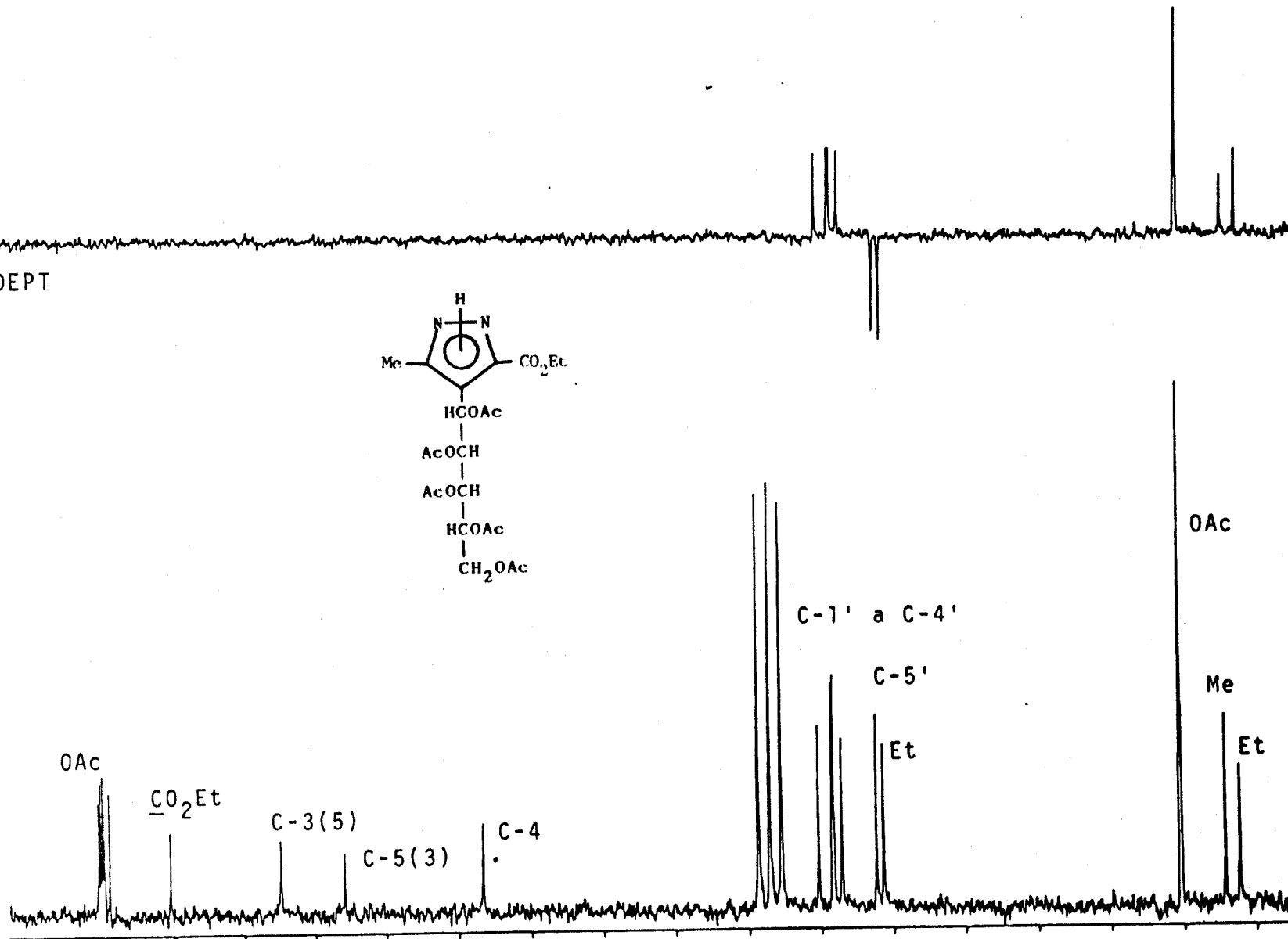
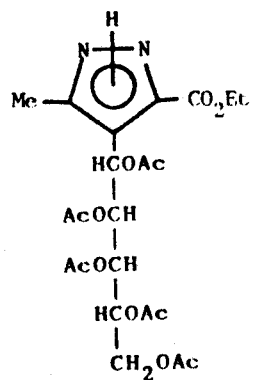


Espectro nº 99: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 98 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 25).

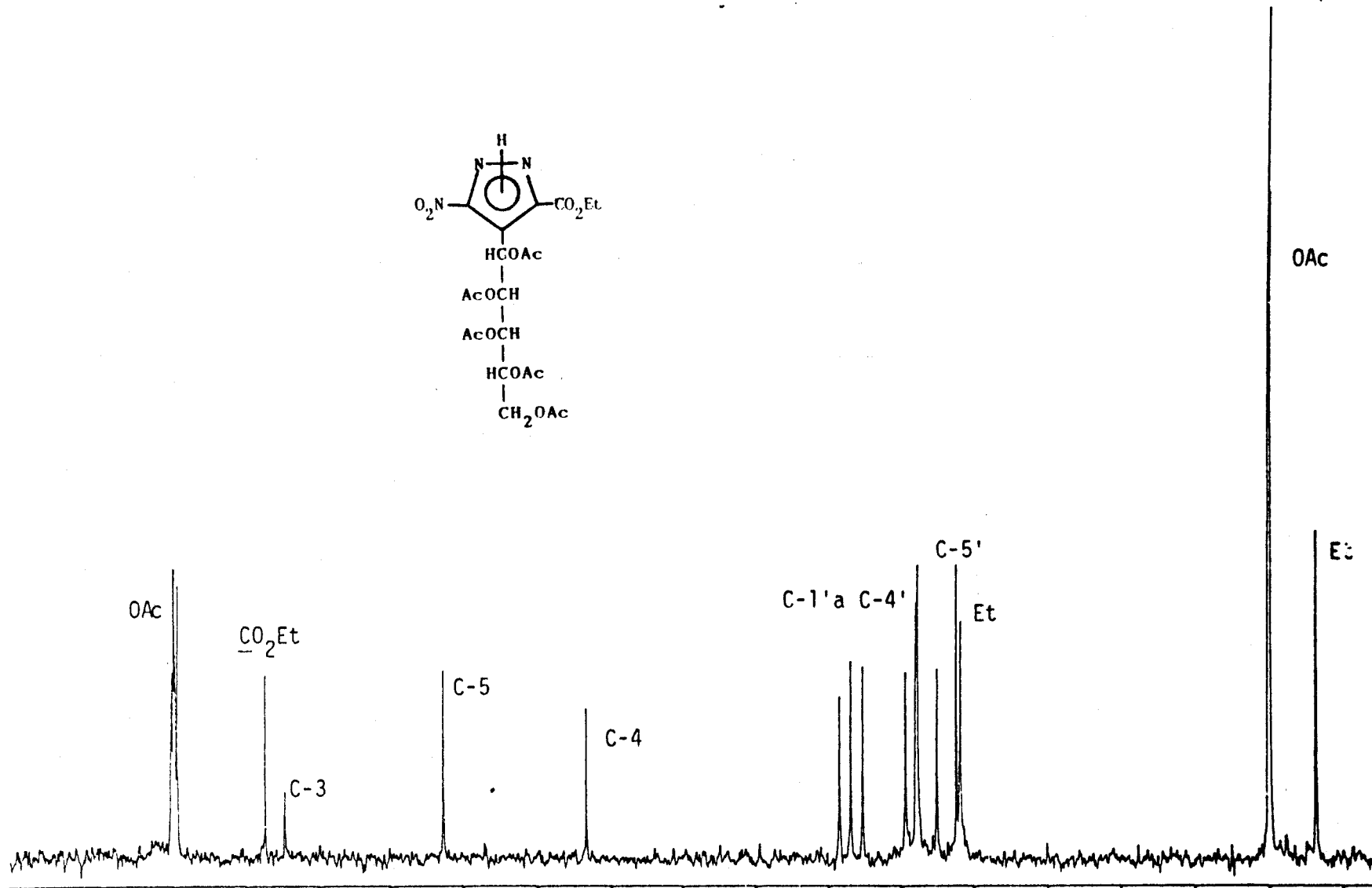
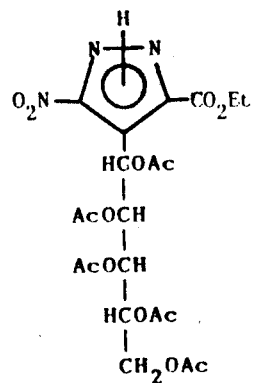


Espectro nº 100: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 99 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 28).

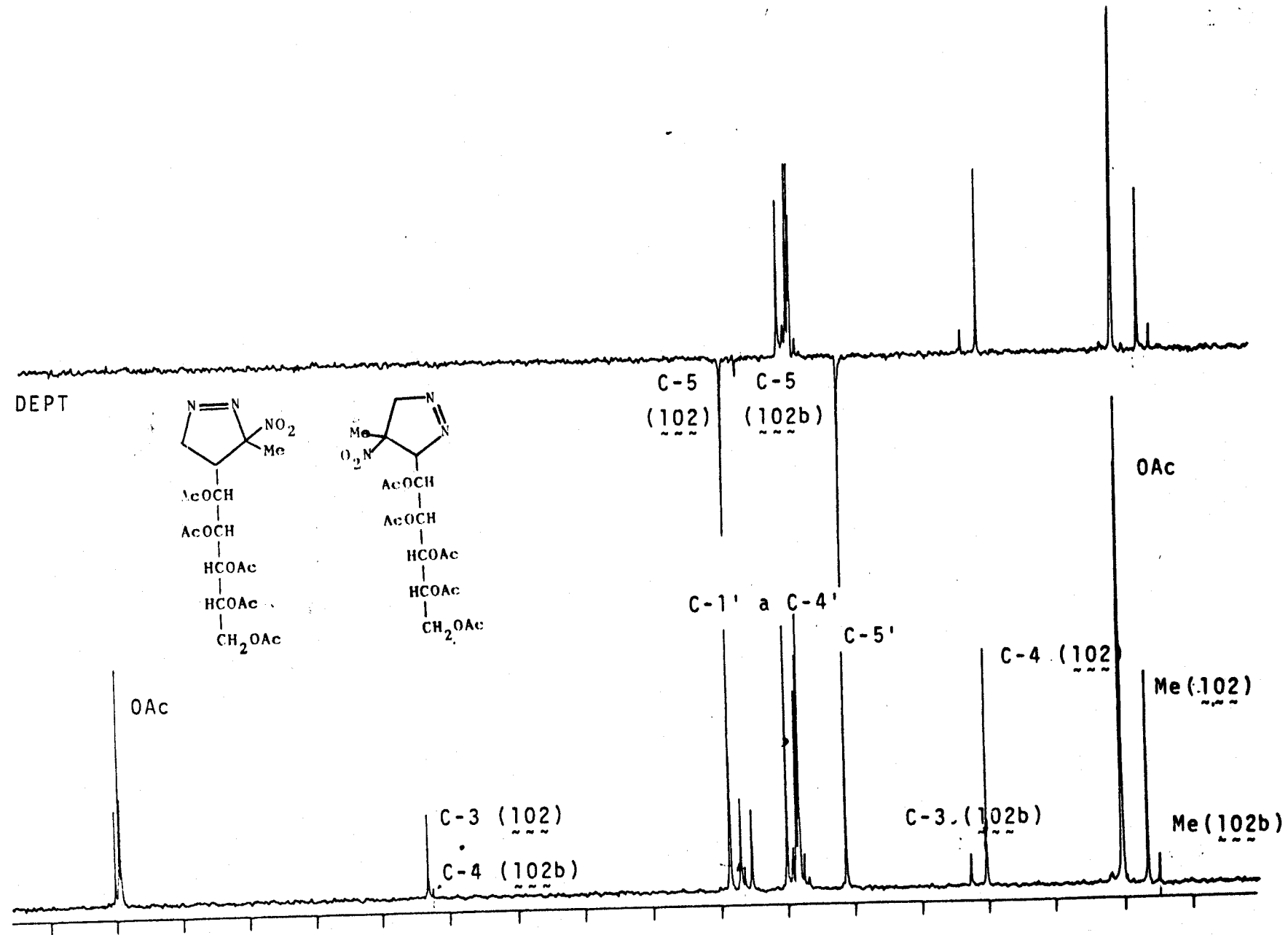
DEPT



Espectro nº 101: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 100 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 28).

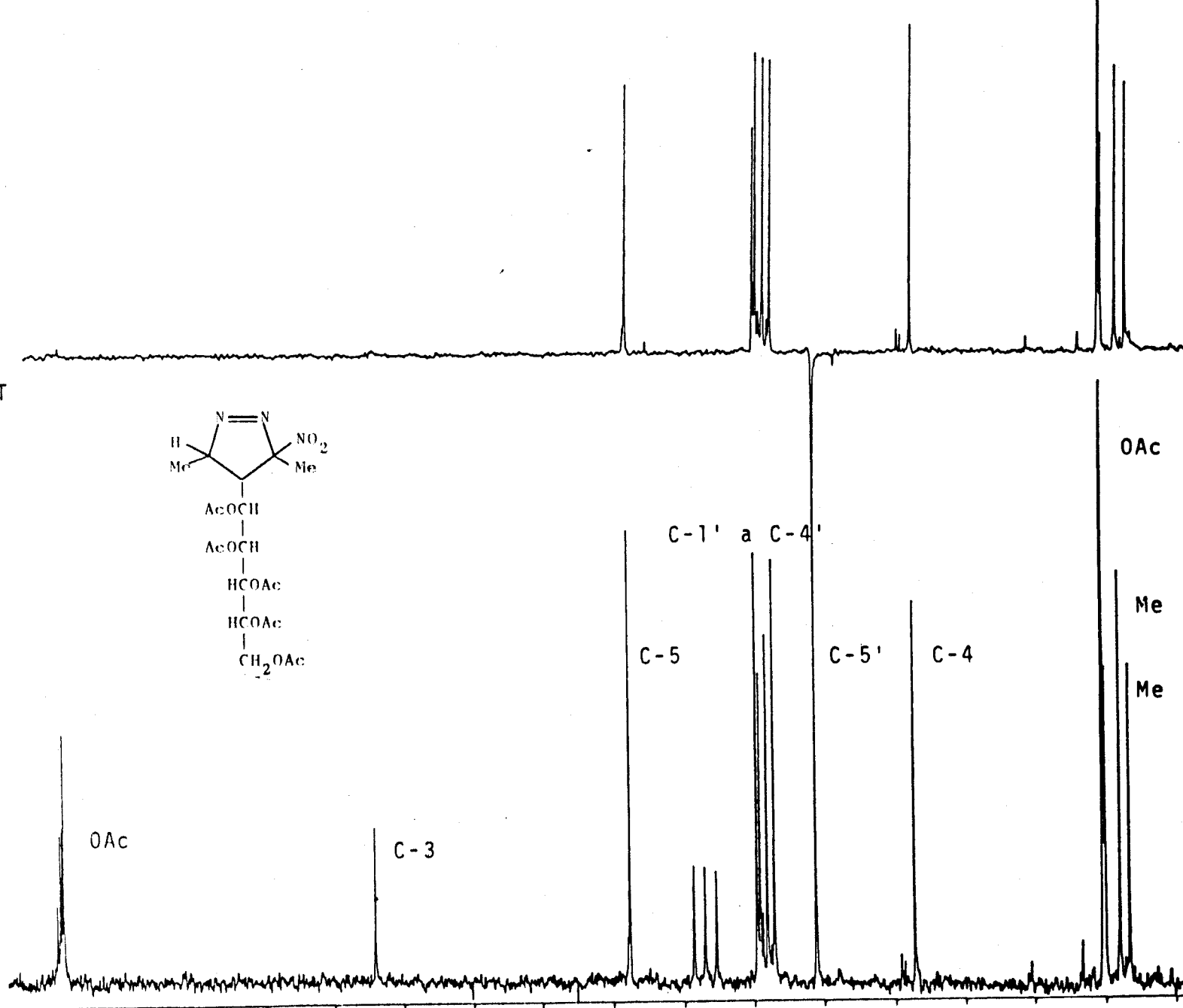
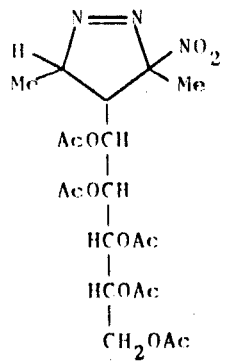


Espectro nº 102: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 101 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 28).

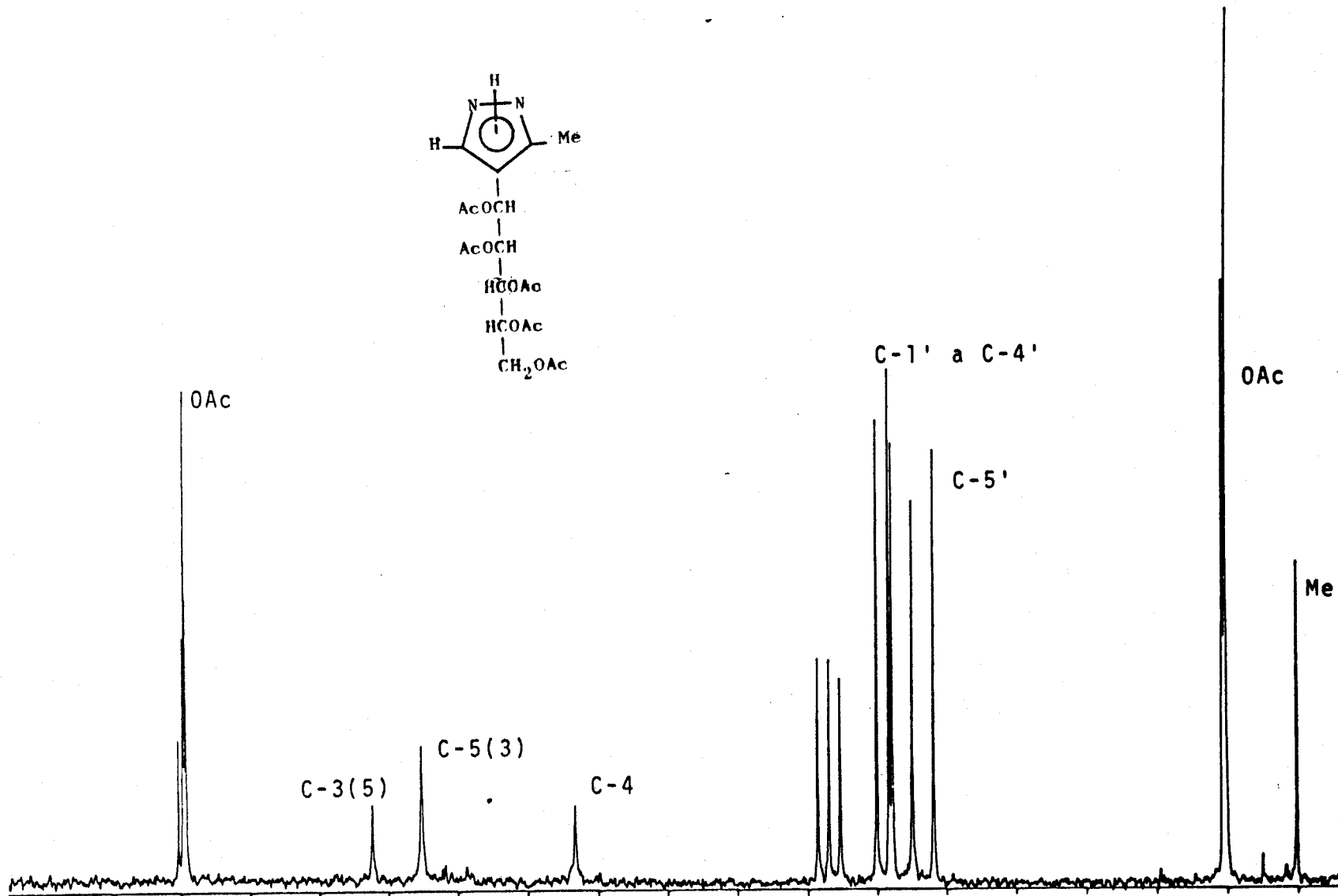
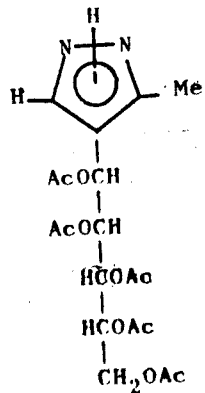


Espectro nº 103: Espectro de ¹³C-RMN de los compuestos 102 y 102b registrado en CCl₃ a 80 MHz. (Tabla 31).

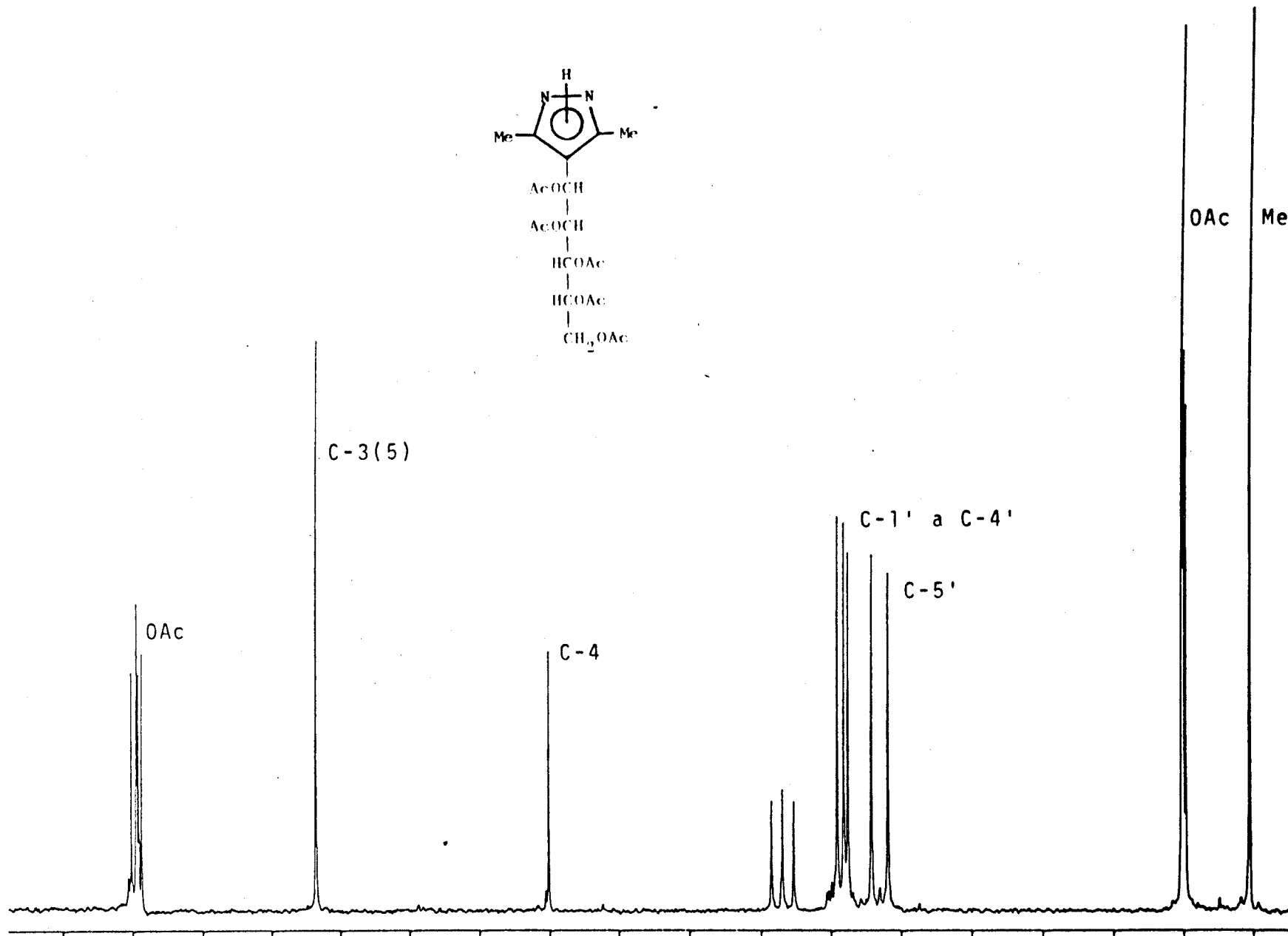
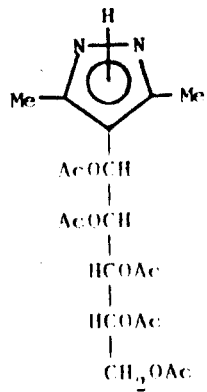
DEPT



Espectro nº 104: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 103 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 31).

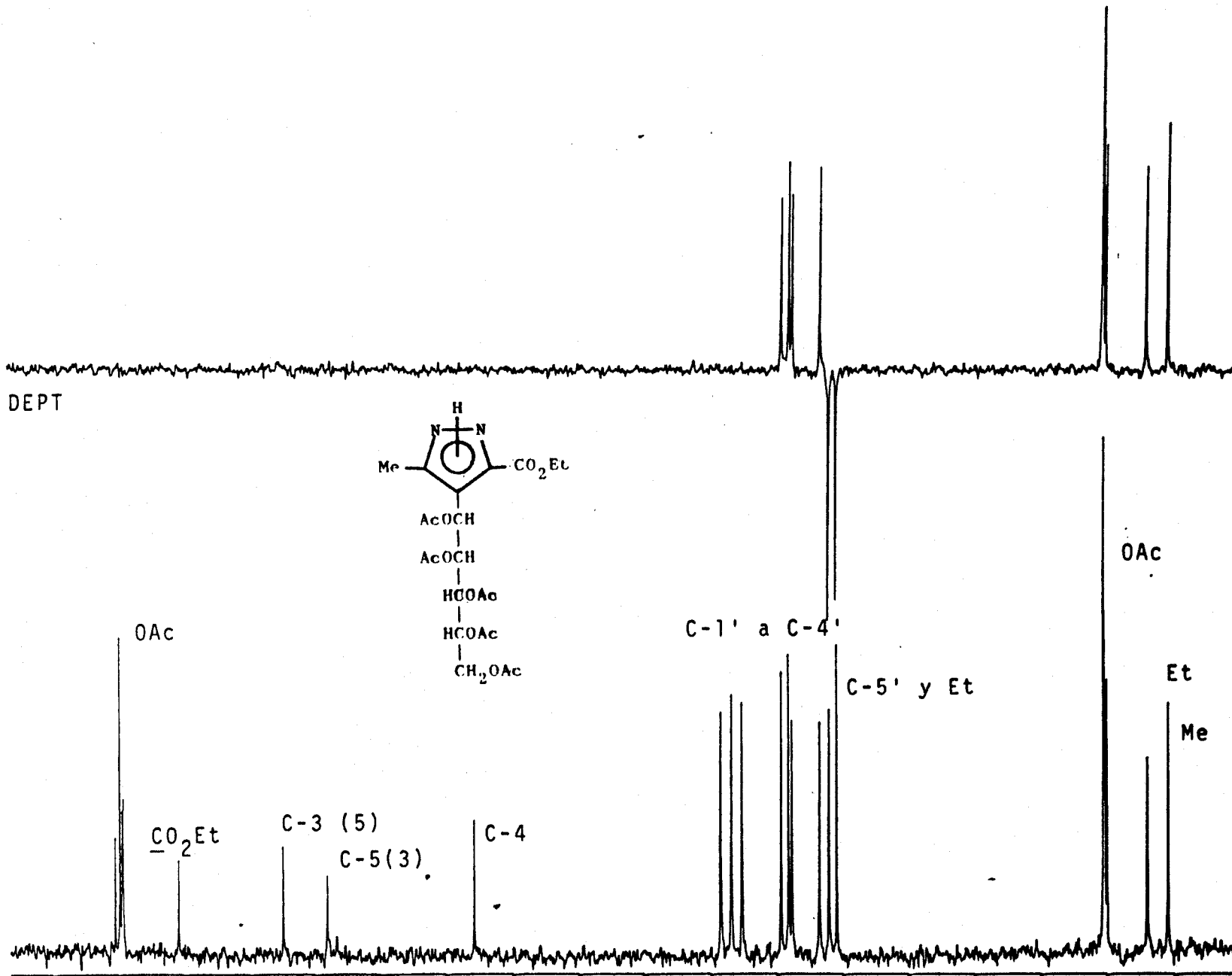
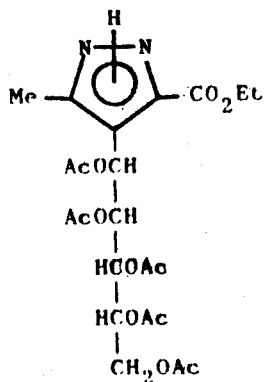


Espectro nº 105: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 104 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 34).

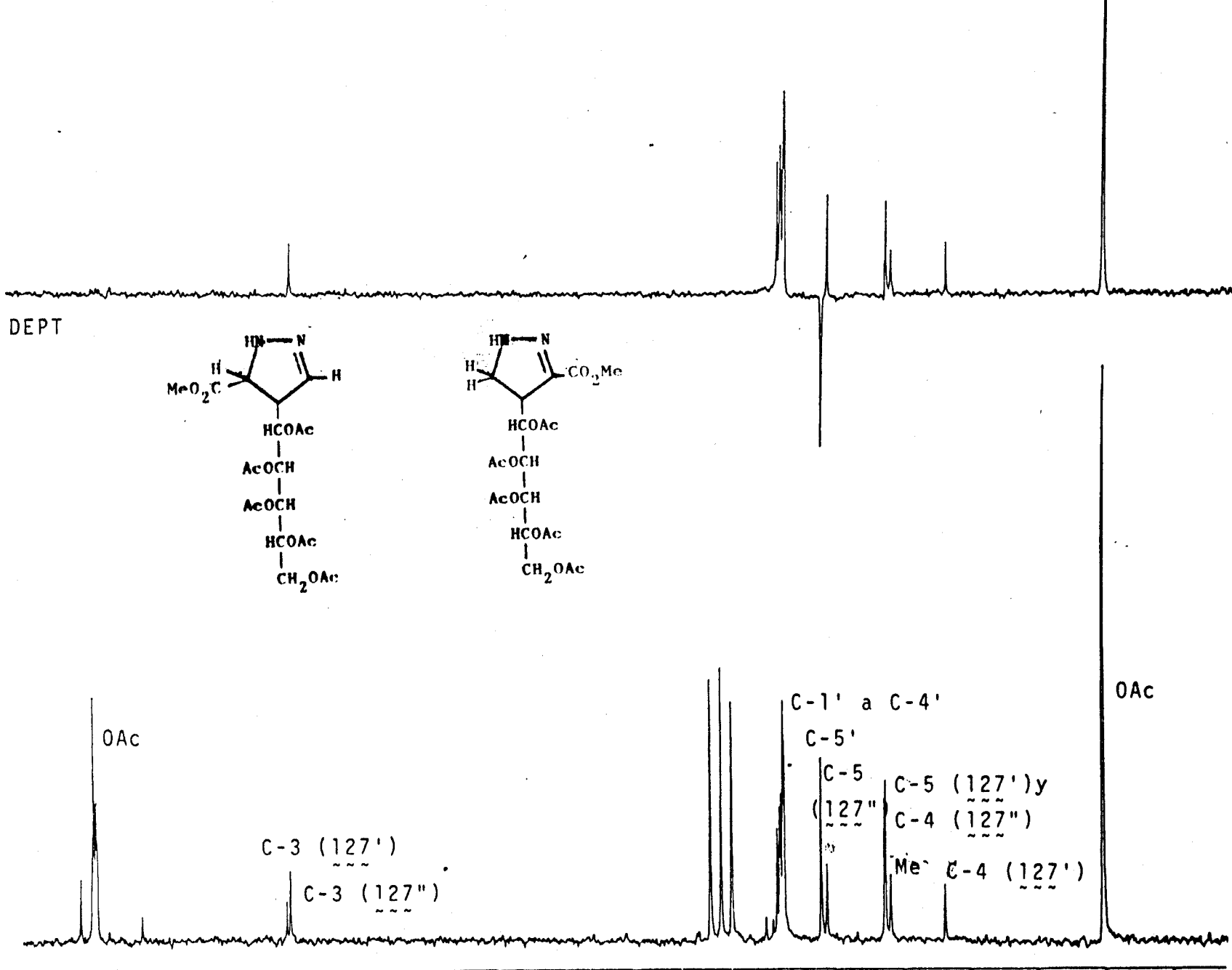


Espectro nº 106: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 105 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 34).

DEPT

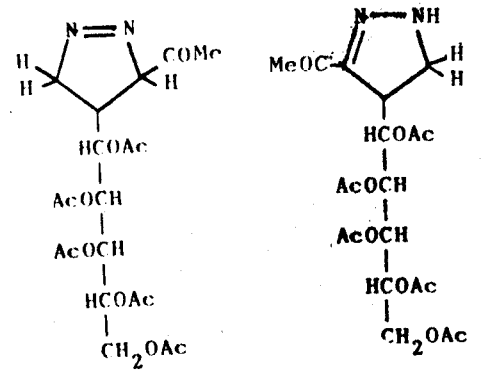


Espectro nº 107; Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 106 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 34).

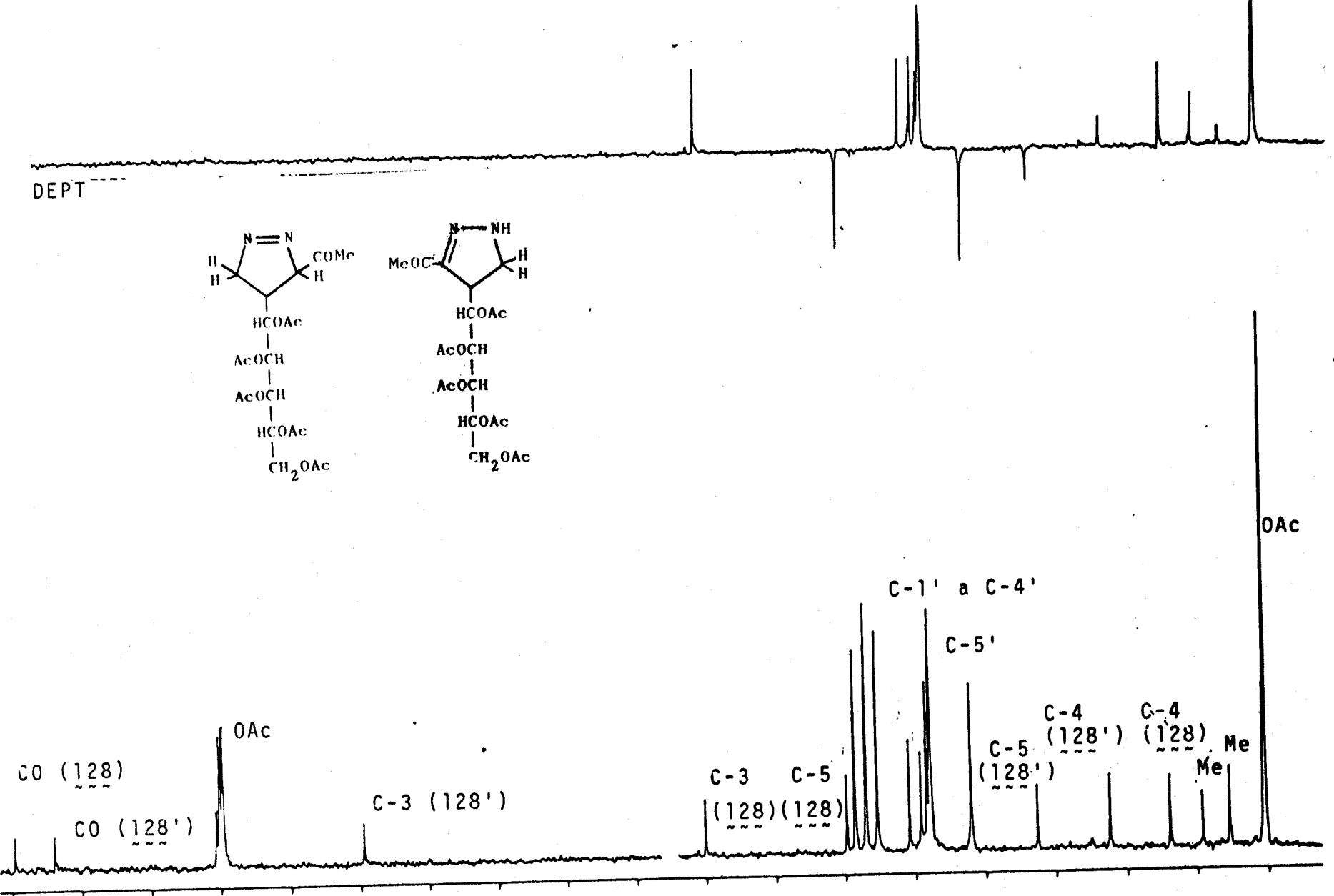


Espectro nº 108: Espectro de ¹³C-RMN de la mezcla de pirazolinas 127' y 127'' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).

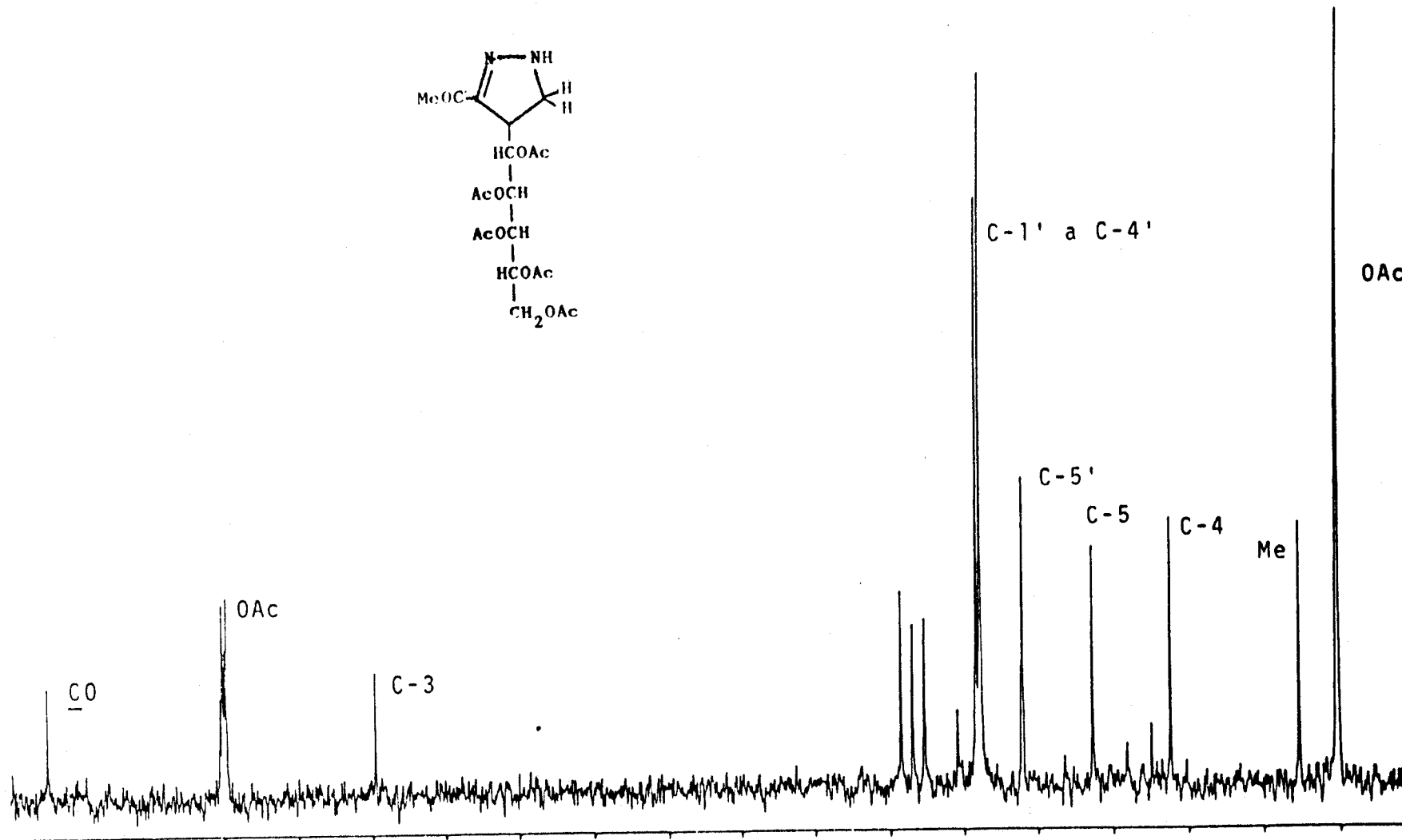
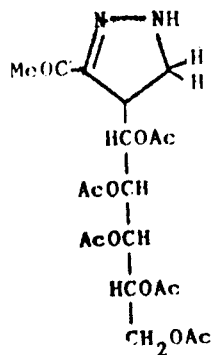
DEPT



Página 113

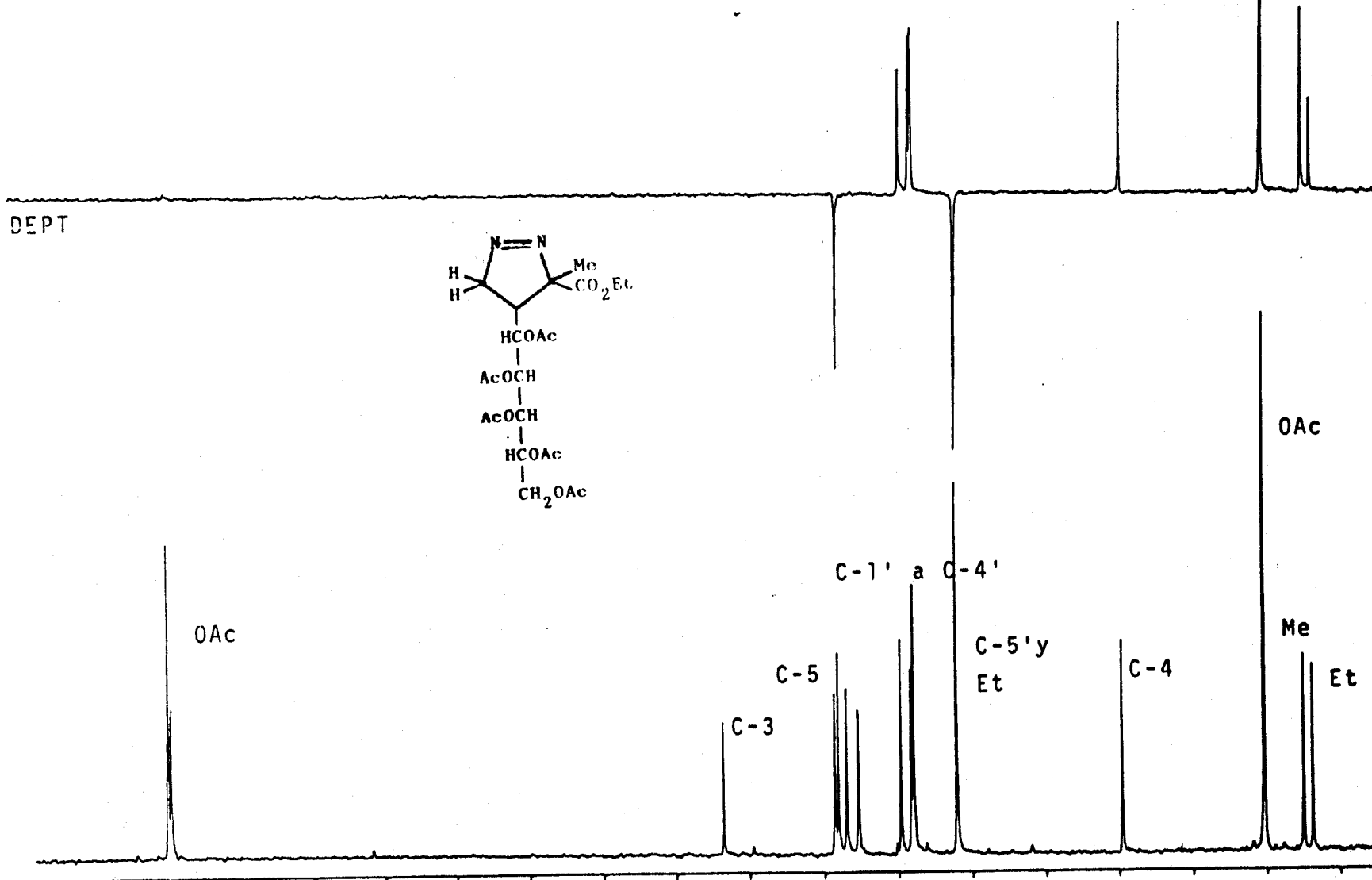
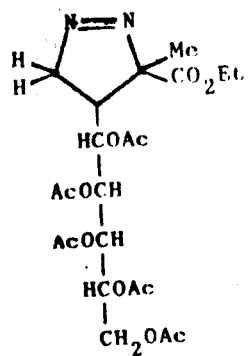


Espectro nº 109: Espectro de ¹³C-RMN de la mezcla de pirazolinas 128 y 128' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).

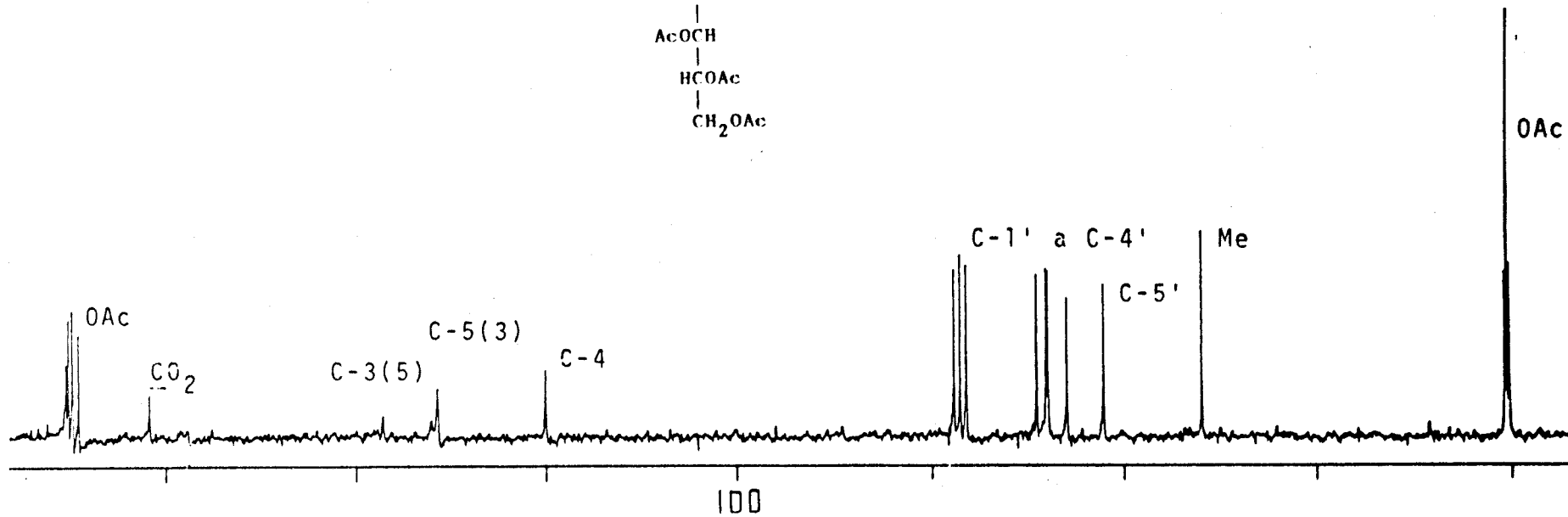
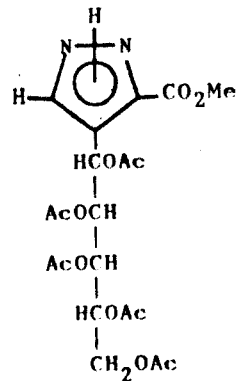


Espectro nº 110: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 128' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).

DEPT

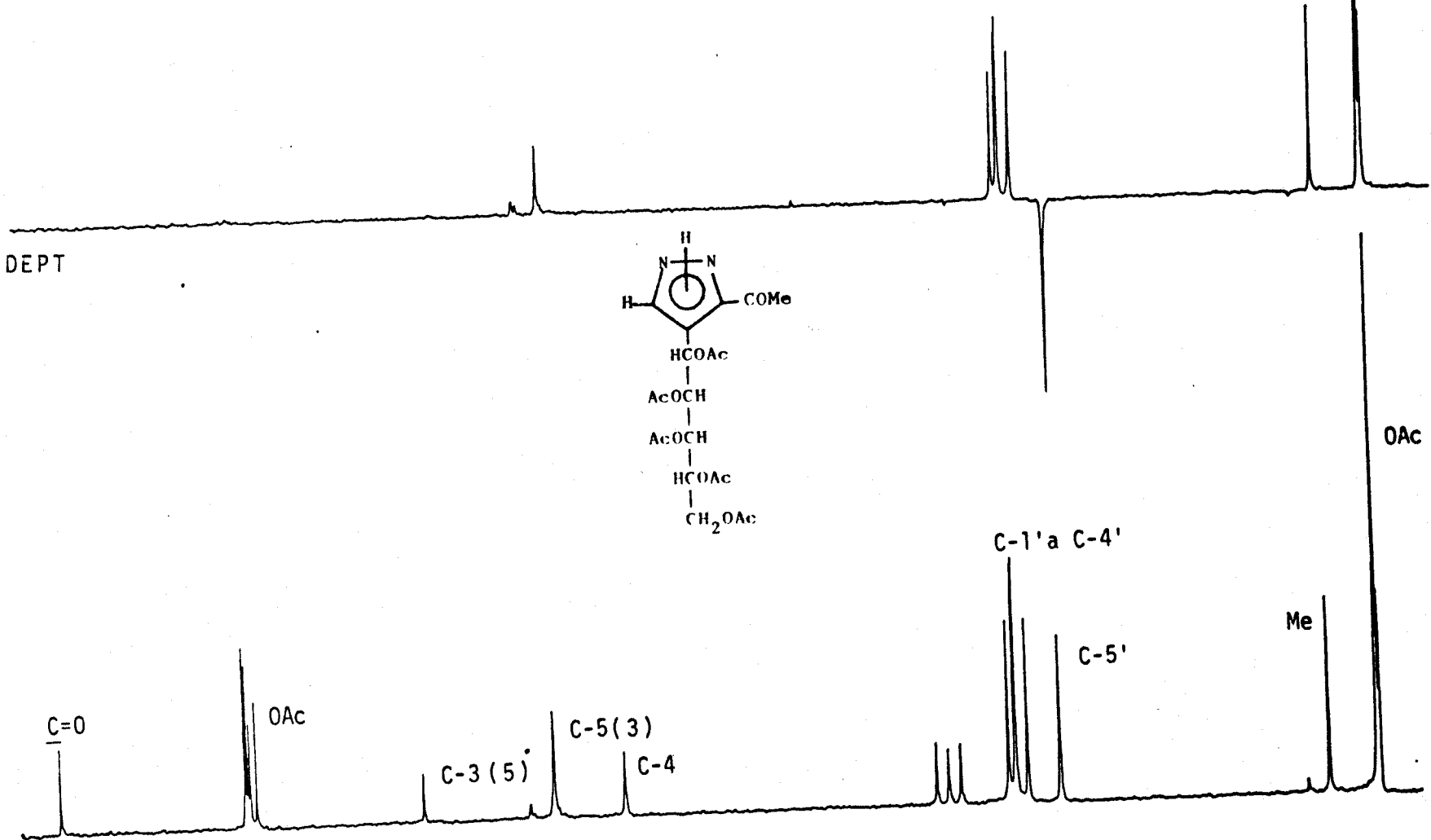
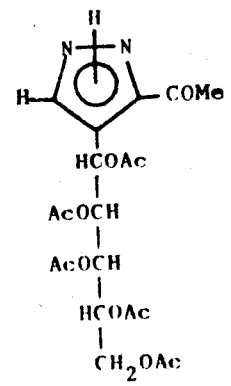


Espectro nº 111: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 129 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).



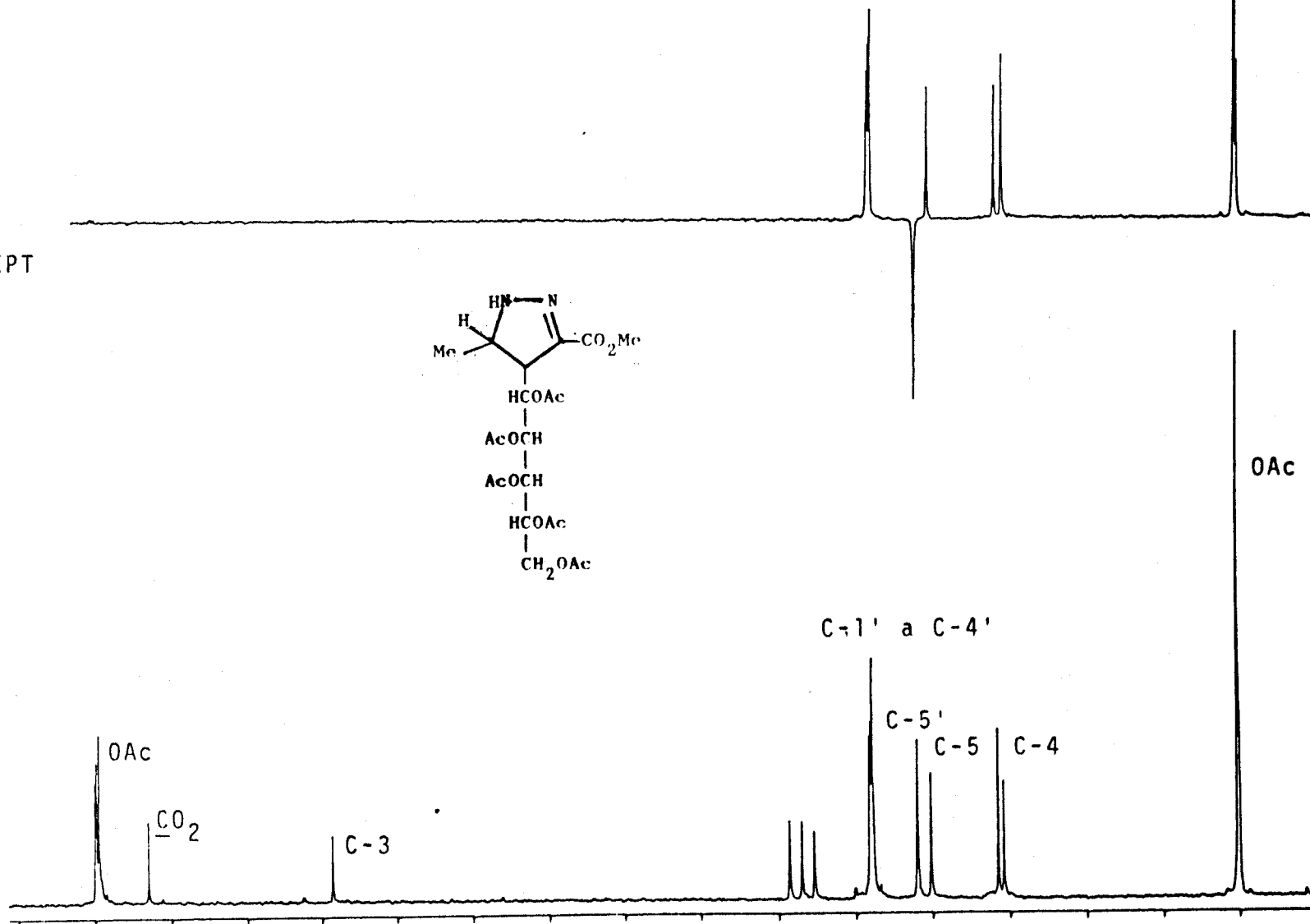
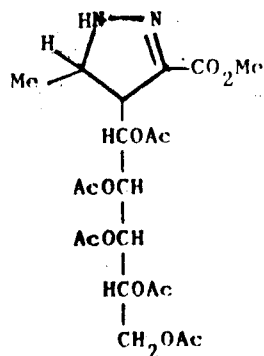
Espectro nº 112: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 130 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tabla 40).

DEPT



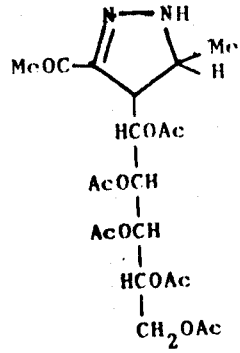
Espectro nº 113: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 131 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 40).

DEPT



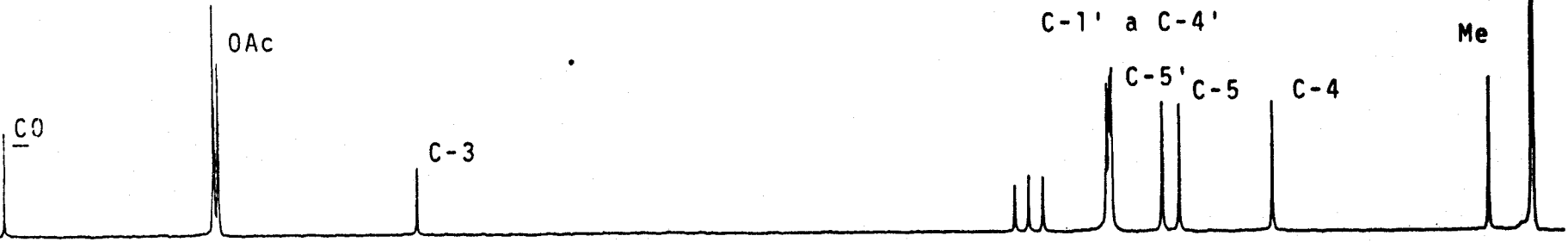
Espectro nº 114: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 132' registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).

DEPT

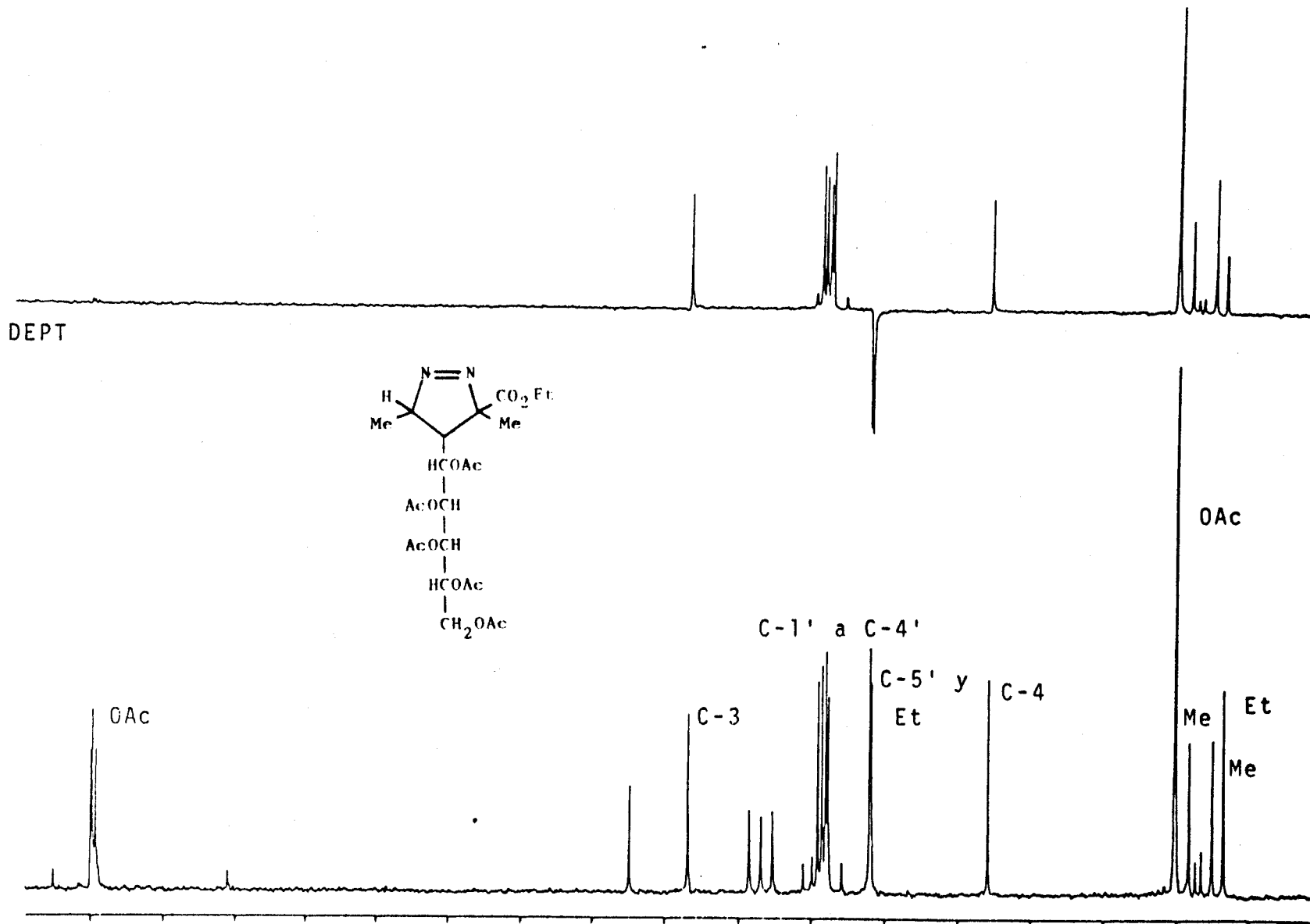


Apêndice II
OAc

Página 119

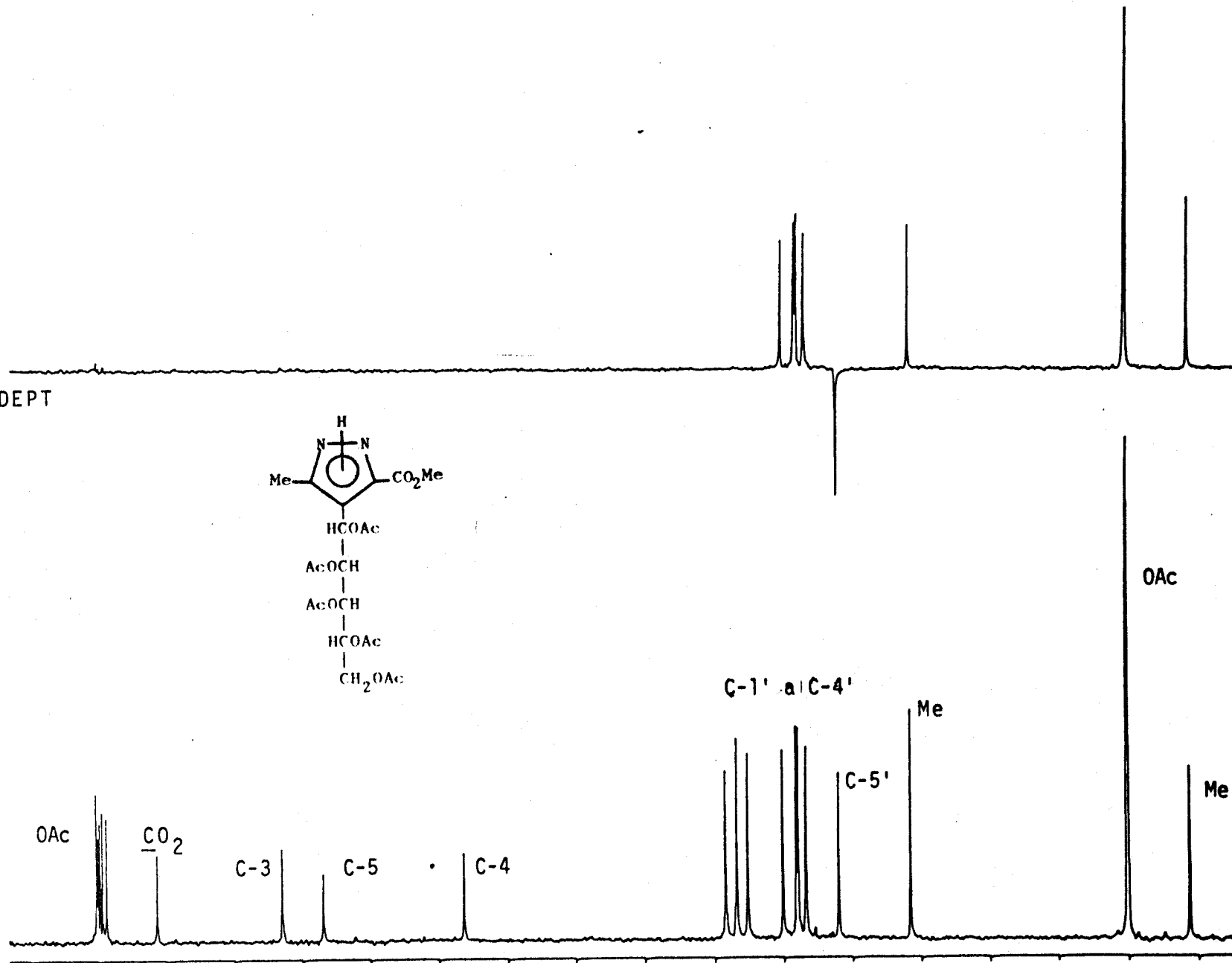
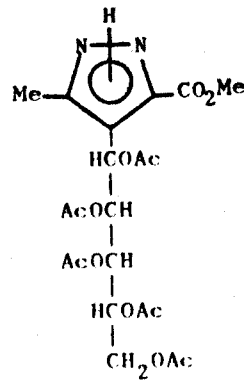


¹³C-RMN



Espectro nº 116; Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 134 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).

DEPT

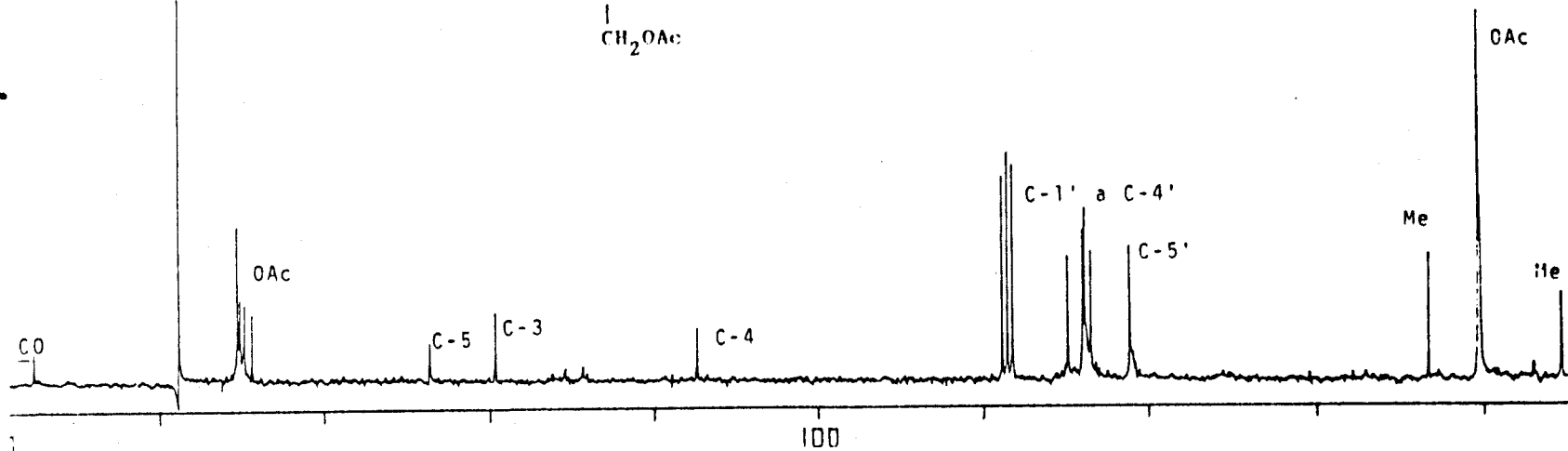
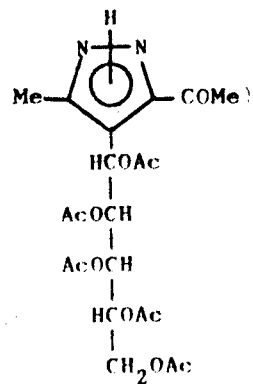


Apéndice II

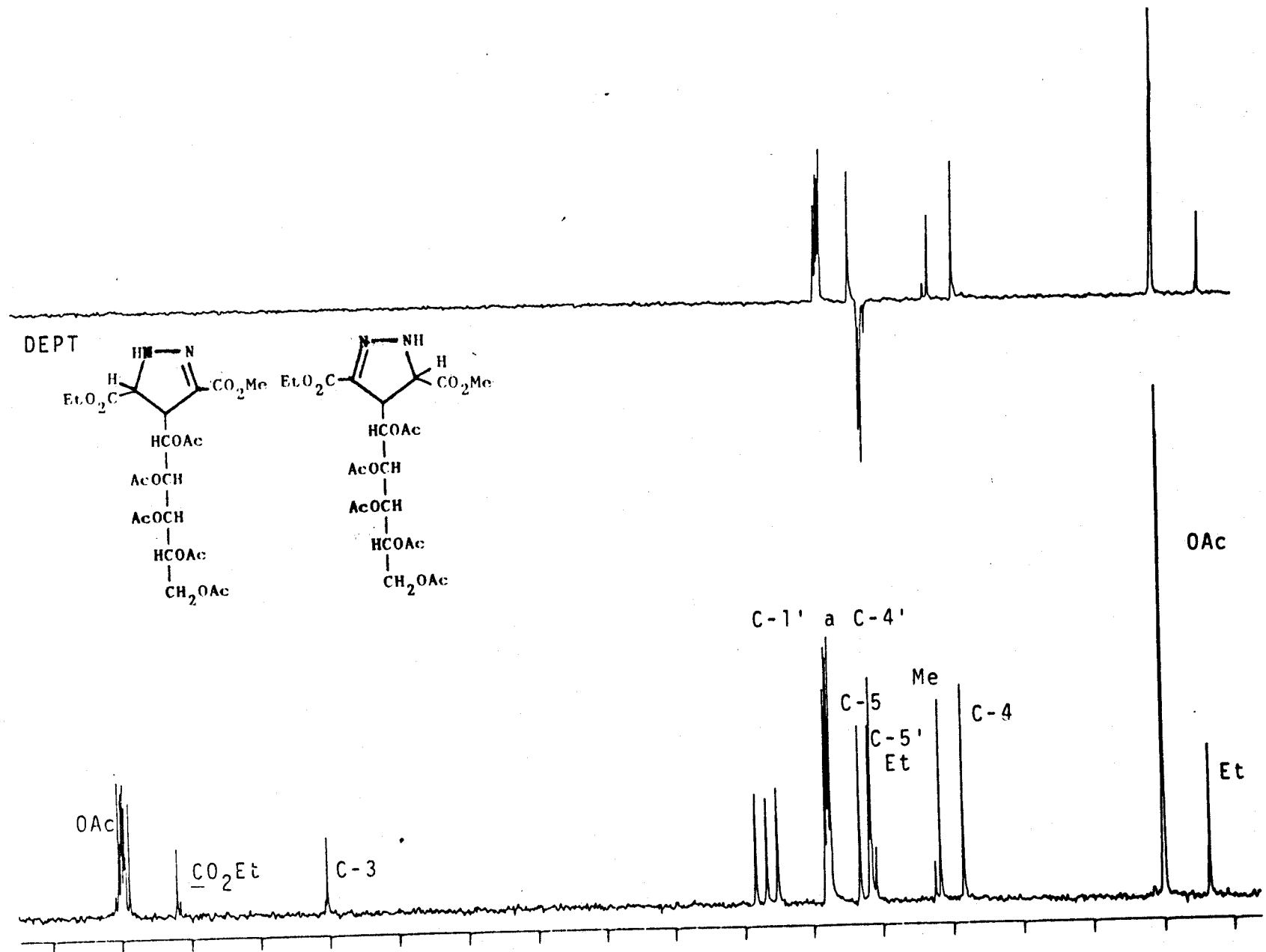
¹³C-RMN

Página 121

Espectro nº 117: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 135 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 40).



Espectro nº 118: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 136 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tabla 40).

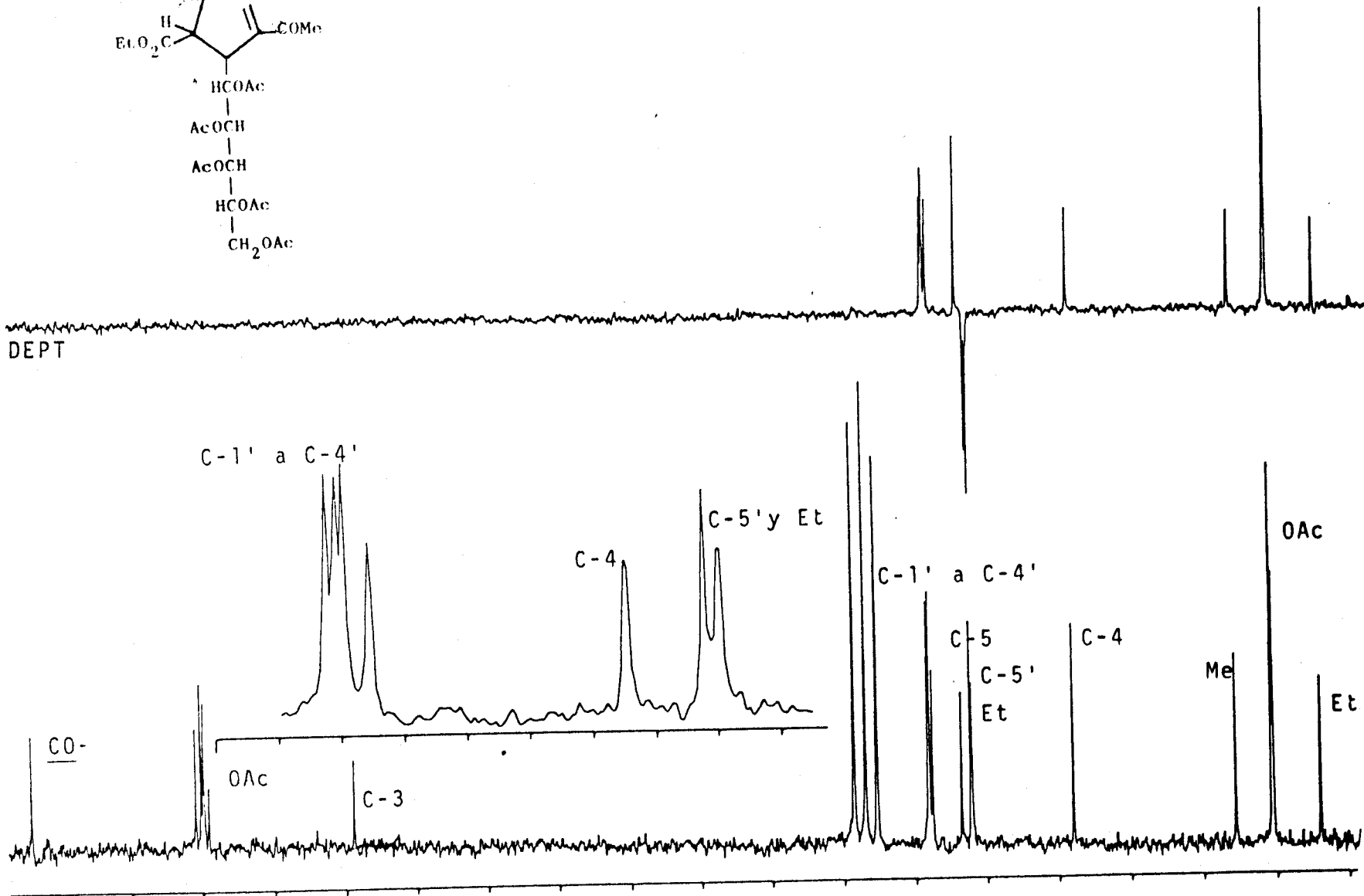
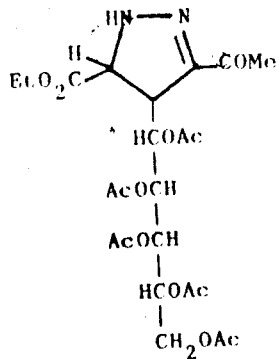


Espectro nº 119: Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto 137 registrado en CDCl_3 a 80 MHz. (Tabla 37).

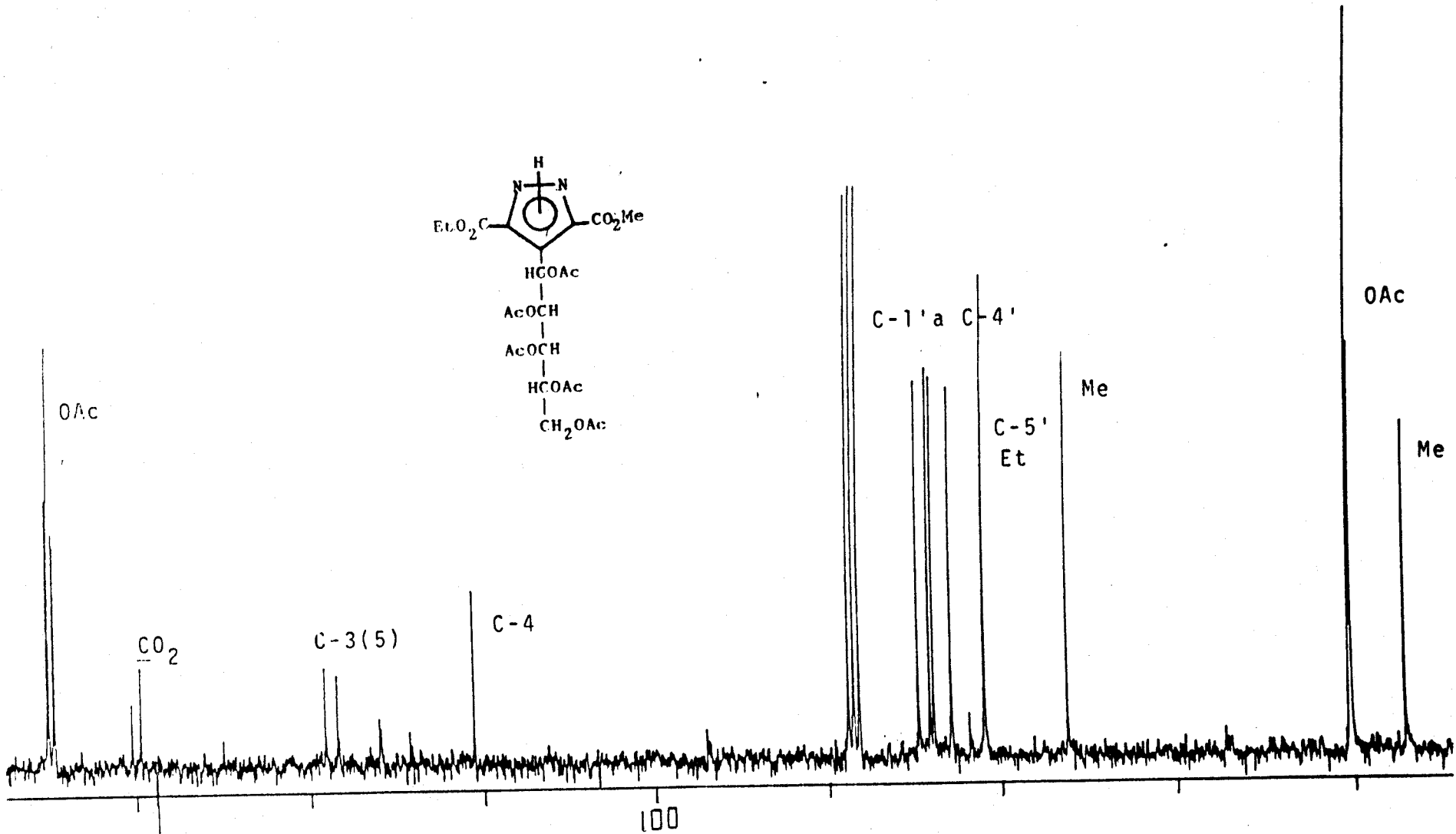
Apéndice II

^{13}C -RMN

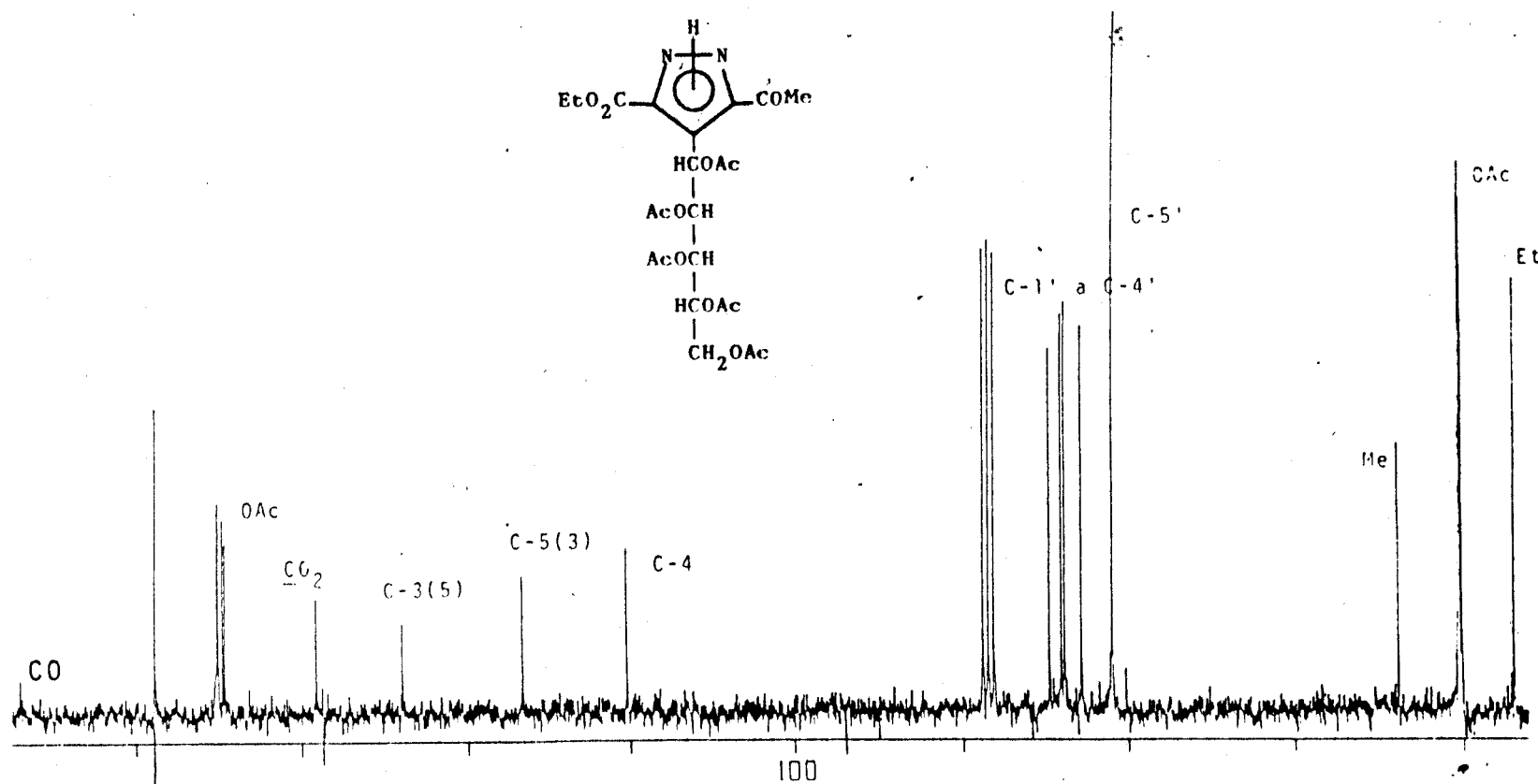
PÁGINA 123



Espectro nº 120: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 138 registrado en CDCl₃ a 80 MHz. (Tabla 37).



Espectro nº 121: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 139 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tabla 40).



Espectro nº 122: Espectro de ¹³C-RMN del compuesto 140 registrado en CDCl₃ a 200 MHz. (Tabla 40).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Enrique Rodríguez García
Titulada "Síntesis Estereoselectiva de Pirazoles por Cicloadición
1,3-Dipolar de Diazoalcanos a Olefinas Derivadas de Azucas"

se acordó otorgarle la calificación de Apto con laude
a los efectos de

Sevilla, 9 de Junio 1989

El Vocal,

El V.

P. G. G. O.

El Presidente

M. J. G. G.

El Vocal,

M. J. G. G. B. G.

El Secretario,

M. J.

El Vocal,

E. R. G.

El Doctorado,

Enrique Rodríguez