

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 General

Todas las reacciones de reducción y de acoplamiento promovidas por nanopartículas de hierro y de cobre fueron llevadas a cabo bajo atmósfera inerte (N₂).

El material de vidrio se secó antes de su empleo, aplicando calor, evacuando el sistema bajo vacío (1 mmHg), y permitiendo luego llegar a temperatura ambiente bajo atmósfera de N₂.

Para las mezclas frigoríficas a -78° C se utilizó acetona/nitrógeno líquido o acetona/hielo seco (CO₂), y para aquellas a 0° C, se empleó hielo/agua.

4.1.1 Solventes y reactivos

Los solventes empleados fueron secados y purificados antes de su empleo de acuerdo con los procedimientos habituales.¹ El tetrahidrofurano (THF) y el éter etílico se trataron previamente con sodio hilado, y a continuación se sometieron a calentamiento a la temperatura de reflujo con sodio/benzofenona e hidruro de litio y aluminio, respectivamente.

Todos los reactivos y sustratos de partida utilizados fueron de la mejor calidad disponible comercialmente (Acros, Aldrich, Fluka, Merck, Sigma). En todas las reacciones de reducción se utilizó cloruro de cobre(II) dihidratado o cloruro de hierro(II) tetrahidratado, disponible comercialmente (Aldrich). Para las reacciones de

¹ Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. y Perrin, D.R. "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Edition, Pergamon Press, 1980.

acoplamiento se empleó cloruro de hierro(II) anhidro (Aldrich). Para las reacciones de cicloadición y acoplamiento se utilizó cloruro de cobre(II) anhidro, comercialmente asequible (Aldrich). Las sales de hierro y de cobre deuteradas fueron preparadas por tratamiento de las correspondientes sales anhidras, con un exceso de agua deuterada y luego por destilación a vacío (0.5 mmHg) a 60°C durante 1 hora, obteniéndose así $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, respectivamente. El DTBB (4,4'-di-*tert*-butilbifenilo) utilizado como areno fue de la mejor calidad disponible (Aldrich, Fluka).

Aquellos sustratos no asequibles en forma comercial, fueron sintetizados empleando reactivos de la mayor pureza posible.

El litio se utilizó en polvo y el sodio en alambres.

Los tamices moleculares (4Å, MS) se activaron inmediatamente antes de su utilización, por calentamiento a 300°C con corriente de nitrógeno, en una columna de vidrio recubierta con cintas calefactoras.

4.1.2 Instrumentos y equipos

Los cromatogramas se registraron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A; equipado con una columna 1,5% OV-17 9ª SUS Chrom 103 80/1000, de 2 m de longitud, un detector FID, gas portador nitrógeno (calidad 5.0), 12 psi de presión en el inyector, 300°C de temperatura en los bloques de inyección y detección, 0.5-1.0 µl de volumen de inyección de muestra y una velocidad de registro de 2 mm/min. El integrador utilizado es un equipo Shimadzu Chromatopac C-RGA. El programa de temperatura seleccionado, en la mayoría de los casos, fue de 50°C de temperatura inicial, 5 min de tiempo inicial, velocidad de calentamiento de 5° C/min y 250° C de temperatura final.

La evaporación de solventes para concentrar mezclas de reacción se realizó en un evaporador rotatorio Büchi a presión reducida (15 mmHg).

Los puntos de fusión fueron determinados en un microscopio de platina calefactora Reichert.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro FT/IR Nicolet-Nexus-470. Las muestras se prepararon en forma de película sobre cristales de cloruro de sodio o empleando el accesorio de reflectancia difusa para muestras sólidas en bromuro de potasio.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron registrados con un espectrómetro Bruker ARX-300 y Bruker Avance 400 (de 300 MHz y 400 MHz para ^1H -NMR, y 75 y 100 MHz para ^{13}C -NMR, respectivamente), empleando como solvente cloroformo deuterado, y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los

desplazamientos químicos se expresaron en unidades delta (δ), en partes por millón (ppm), y las constantes de acoplamiento (J) en hertz (Hz).

Los microanálisis se realizaron en el Servicio de Microanálisis, correspondiente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (España) con un analizador elemental Carlo Erba EA 1108 (CHNS-O).

Los análisis mediante espectrometría de masas se realizaron introduciendo la mezcla, por inyección, en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP-5890 equipado con detector selectivo de masas HP-5972; provisto de una columna capilar HP5-MS (30m x 0.25mm x 0,25 μ m), en la modalidad de impacto electrónico (EI), a 70eV. Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en el Servicio de Espectrometría de Masas de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (España), con un espectrómetro Finnigan MAT95S.

Las micrografías obtenidas por TEM, fueron registradas usando un microscopio JEOLJEM2010, equipado con un filamento de hexaboruro de lantano, operando con un voltaje de 200 kV. Para las muestras de nanopartículas de cobre se usó una rejilla de carbono de 300 mesh y para las nanopartículas de hierro se usó una rejilla de oro del mismo mesh.

Los análisis de EDX fueron llevados a cabo con un accesorio Oxford Inca Energy TEM100. Una gota de una suspensión de nanopartículas de cobre o de hierro, fue montada sobre la rejilla, y antes de introducir la muestra al microscopio se evaporó el solvente de la misma bajo vacío.

Los diagramas de XRD fueron colectados en el modo q - q usando un difractómetro Bruker D8 Advance X-ray: irradiación Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; temperatura ambiente (25 °C); $2\theta = 4$ –80.

Los espectros de XPS fueron medidos con un espectrómetro electrónico VG-Microtech Multilab 3000, usando una fuente de radiación monocromática de Mg- $K\alpha$ (1253.6 eV) de 300 W. La presión dentro de la cámara de análisis durante los escaneos fue cercana a $5 \cdot 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Después de que fueron medidos los espectros, los escaneos de alta resolución fueron llevados a cabo con una energía de 50 eV. Las intensidades de las distintas contribuciones fueron obtenidas principalmente por el cálculo de la integral de cada pico, eliminando la línea de base y ajustando las curvas experimentales hacia una combinación de líneas de Lorentz (30%) y de Gaussian (70%). Todas las energías de enlace fueron referidas a la línea 1s del C a 284.4 eV, obteniendo valores con una precisión de $\pm 0.2 \text{ eV}$. Los análisis de TEM, XPS, XRD, EDX y NMR (400 MHz), fueron realizados utilizando el equipamiento de los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante (España).

4.1.3 Cromatografía

Para las cromatografías en capa fina se utilizaron cromatofolios de 20 x 20 cm de área y 0,2 mm de espesor de gel de sílice 60 GF₂₅₄ sobre soporte de aluminio. El revelado de los cromatogramas se realizó por visualización con luz UV (254 y 366 nm), y/o revelado con solución de ácido fosfomolibdico al 5% en etanol. Como reveladores se utilizaron: una solución de *p*-anisaldehído (0,5 ml) en H₂SO₄ (5 ml), ácido acético glacial (10 ml) y metanol (85 ml), y una solución de ácido fosfomolibdico al 5% en etanol.

La cromatografía en columna se realizó en columnas de vidrio, utilizándose como fase estacionaria gel de sílice Merck 60, con un tamaño de partícula de 0,040-0,063 mm, o con alúmina básica Merck 90, 0,063-0,200 mm. Esta se introdujo en la columna previa preparación de una suspensión con el eluyente inicial, empleando con este fin mezclas de hexano, hexano/trietilamina (1%), acetato de etilo o éter etílico de polaridad creciente, salvo que se especifique lo contrario.

Para las cromatografías en capa fina preparativas, se emplearon placas de vidrio de 20 x 20 cm de área y se prepararon aplicando una suspensión de gel de sílice para placa 60 GF₂₅₄ (13% sulfato de calcio) en agua (15 g/25 ml), se activaron en estufa a 100°C durante 1 hora y se dejaron enfriar antes de usar. El revelado de las placas se realizó por visualización con luz UV (254 y 366 nm).

4.2 Preparación de nanopartículas metálicas. Procedimiento general.

4.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En un matraz de reacción previamente secado y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó Li metálico (14.0 mg, 2.0 mmol), DTBB (27.0 mg, 0.1 mmol), en THF (2.0 mL) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó hasta observar la formación del arenuro de litio, de color verde. Sobre esta suspensión se agregó CuCl₂ o FeCl₂ (1.0 mmol), o las correspondientes sales metálicas hidratadas (1.0 mmol). Para estas últimas, se debe agregar un exceso de Li metálico (56.0 mg, 8.0 mmol). La mezcla de reacción se agitó hasta la aparición de una suspensión de color negro, indicando la formación de las nanopartículas metálicas, a la que se le agregó más THF (8,0 mL).

Para los análisis de TEM de las distintas muestras, se depositó una gota de la suspensión de las nanopartículas, con una jeringa Hamilton de 100 µL, sobre una rejilla de cobre (nanopartículas de hierro) o de oro (nanopartículas de cobre).

Los análisis de TEM se realizaron sobre muestras de nanopartículas de hierro y de cobre en diferentes condiciones de preparación: recién preparadas; muestras con 24 hs de agitación; y a reflujo del solvente (65° C) por seis horas. Sobre estas muestras se realizó el análisis de EDX y Difracción de Electrones de Area Selecta (SAED). No se observaron diferencias apreciables en los resultados de los análisis obtenidos con muestras provenientes de las sales metálicas hidratadas respecto de las anhidras. Los resultados obtenidos de los diferentes experimentos se muestran a continuación:

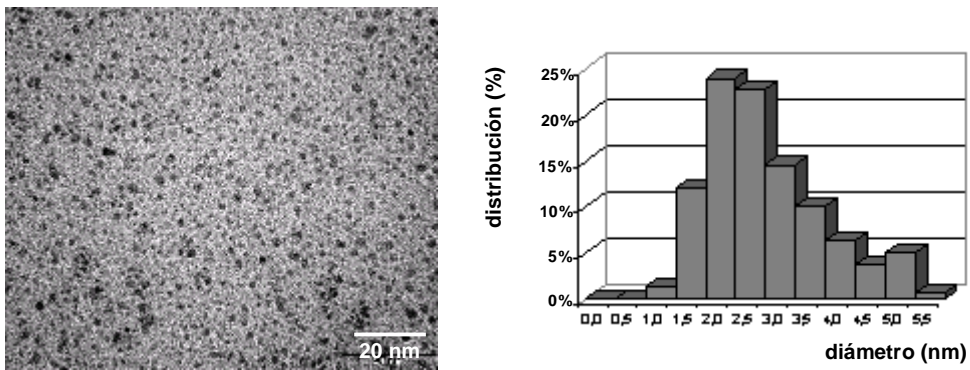


Figura 4.1. Nps de Fe. Micrografía TEM y distribución de tamaños

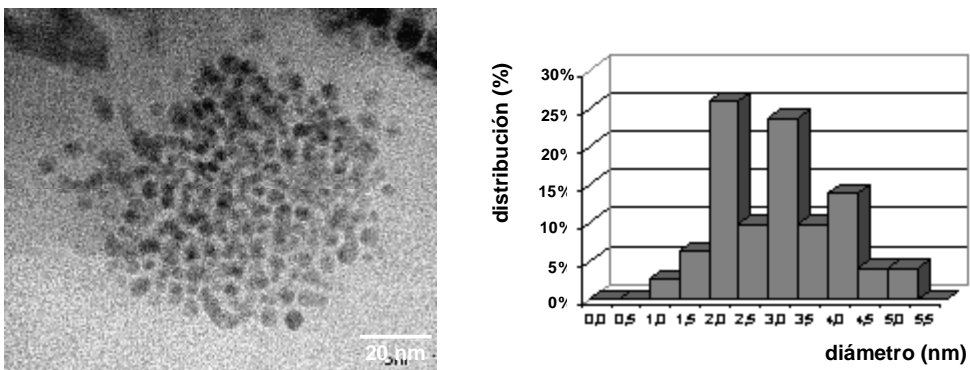


Figura 4.2. Nps de Cu. Micrografía TEM y distribución de tamaños

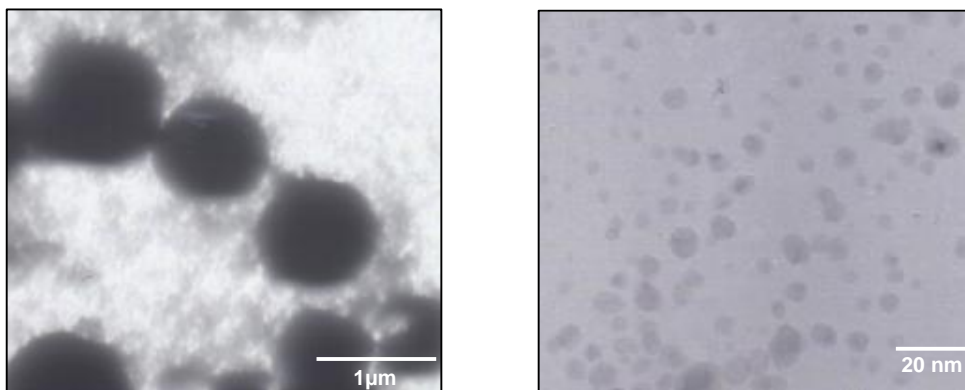


Figura 4.3. a) Nps de Cu (6 hs a reflujo del solvente). b) Nps de Cu (24 hs de agitación)



Figura 4.4. SAED de Nps de Cu

4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Para el análisis por Difracción de Rayos X fue necesario sintetizar 5.0 mmoles de nanopartículas de cobre y de hierro, respectivamente, utilizando la técnica descrita anteriormente. Una vez generadas las nanopartículas metálicas, se evaporó el solvente y se analizaron las muestras sólidas en un difractómetro de rayos X. Los análisis se llevaron a cabo tanto sobre las nanopartículas obtenidas a partir de sales hidratadas, como de las sales anhidras, con resultados similares en ambos casos.

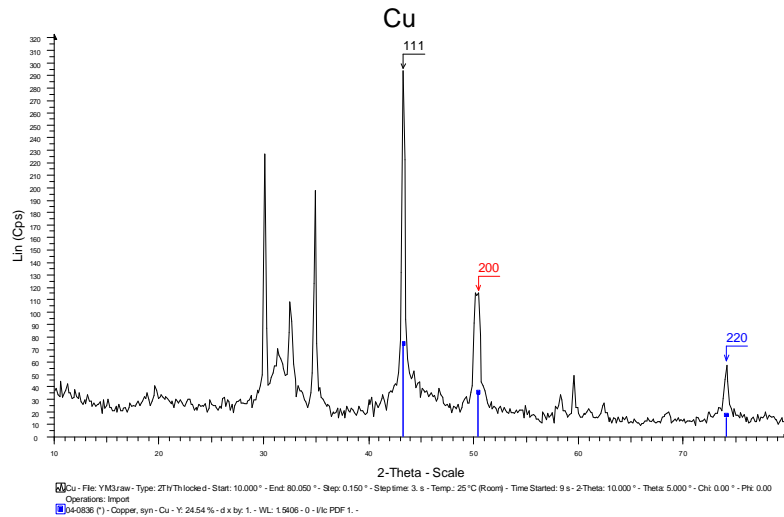


Figura 4.5. Difracción de Rayos X de Nps de Cu

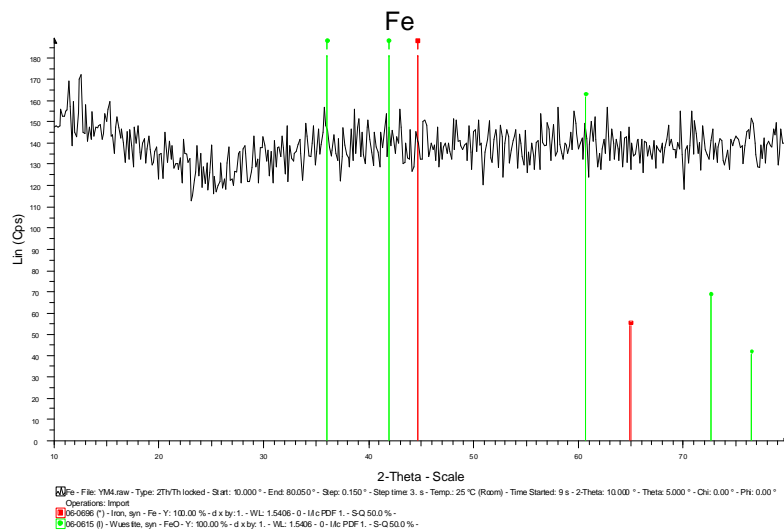


Figura 4.6. Difracción de Rayos X de Nps de Fe

4.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se determinaron sobre muestras líquidas de nanopartículas de cobre y de hierro, preparadas a través de la técnica mencionada anteriormente. Los mismos se llevaron a cabo tomando una gota de la suspensión de las nanopartículas metálicas con una jeringa Hamilton de 100 μ L. Se analizaron suspensiones de nanopartículas de cobre y de hierro recién preparadas, y muestras expuestas al aire durante una hora. Los espectros obtenidos sobre las distintas muestras líquidas se muestran a continuación:

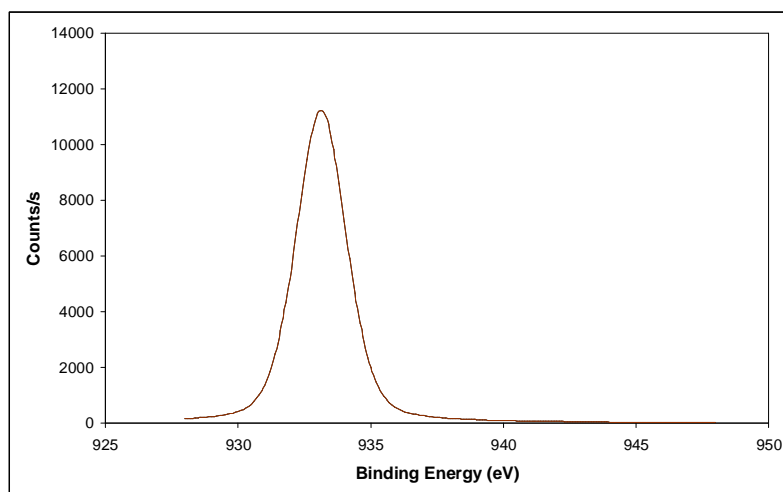


Figura 4.7. Espectro de XPS de Nps de Cu recién preparadas

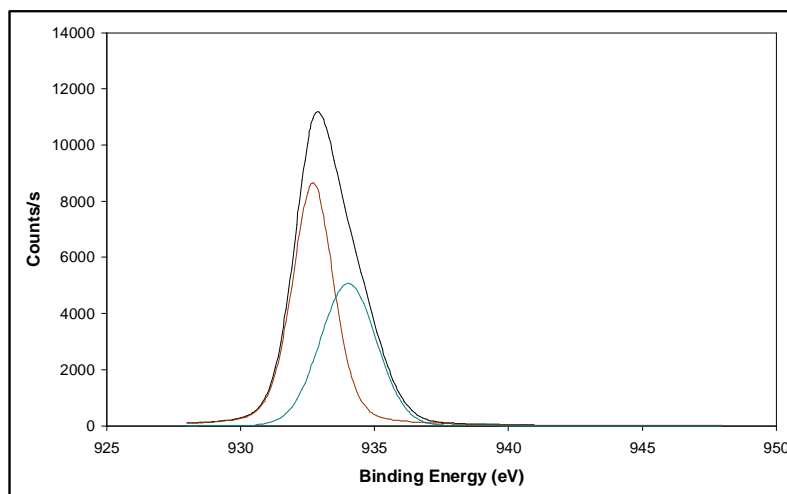


Figura 4.8. Espectro de XPS de Nps de Cu expuestas al aire

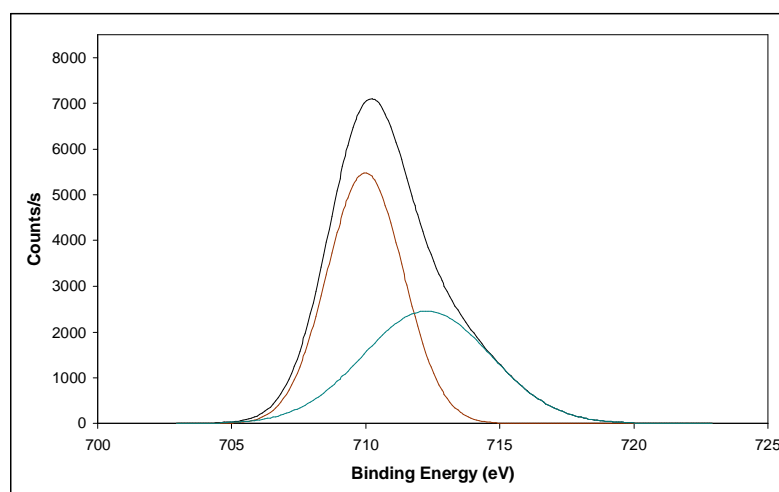


Figura 4.9. Espectro de XPS de Nps de Fe recién preparadas

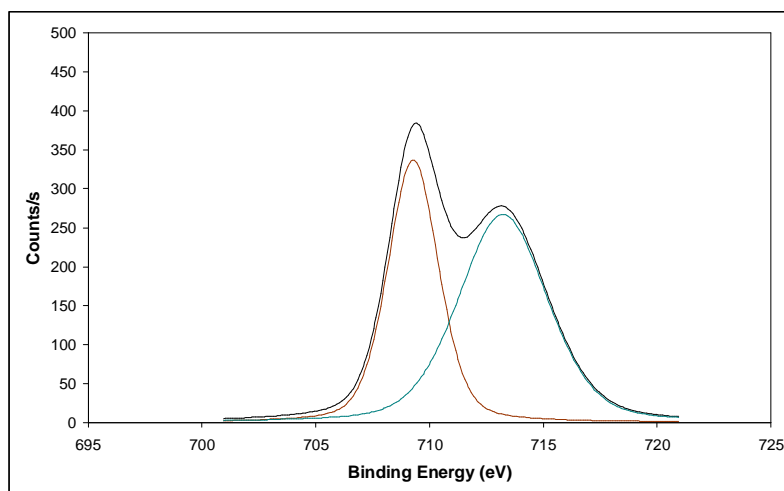
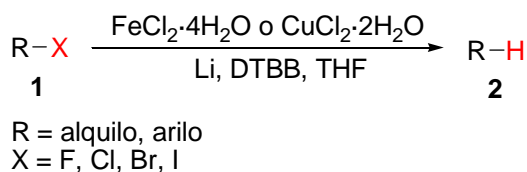


Figura 4.10. Espectro de XPS de Nps de Fe expuestas al aire

4.2.4 Area Superficial por Adsorción de N₂ (método BET)

Para la determinación del área superficial de las nanopartículas metálicas se analizaron diferentes muestras sólidas. La generación de las nanopartículas se realizó a través de la metodología descrita anteriormente, con posterior evaporación del solvente a vacío (1.0 mmHg). Se prepararon 5.0 mmoles de nanopartículas de cobre y de hierro a partir de sus sales hidratadas y anhidras. Para las nanopartículas de hierro el área superficial encontrada fue de 23.8 m²/g, mientras que para las de cobre fue de 26.6 m²/g.

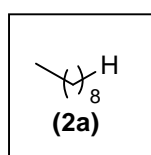
4.3 Reducción de derivados halogenados. Procedimiento general



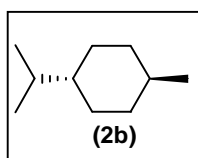
Esquema 4.1

Sobre una mezcla de CuCl₂·2H₂O (170 mg, 1,0 mmol) o FeCl₂·4H₂O (198 mg, 1,0 mmol), Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol), y DTBB (27 mg, 0.1 mmol) en THF (5.0 mL), se agregó el derivado halogenado a reducir (1.0 mmol) en THF (5.0 ml) a temperatura ambiente (para los derivados yodados, **1f**, **1g** y **1j**, la reacción fue llevada a cabo a -78° C) y bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción, inicialmente de color verde oscuro cambió luego a color negro, indicando así la formación de las

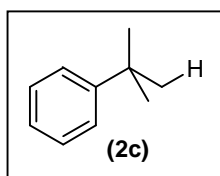
nanopartículas de Cu o de Fe. Los compuestos **2d'**, **2f'**, **2i'** y **2h'** fueron obtenidos utilizando las correspondientes sales de hierro y de cobre hidratadas con agua deuterada. Para los compuestos di- y polihalogenados se utilizó un exceso del sistema reductor. Después de la conversión total del sustrato de partida (CGL o TLC) la mezcla de reacción fue diluída con dietil éter (20.0 mL) y HCl 10 % (20.0 mL). La capa acuosa fue desechada y la capa etérea fue secada con sulfato de sodio anhidro y filtrada. La fase orgánica fue evaporada (15 mmHg) y el residuo resultante fue purificado por cromatografía flash en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos obtenidos se dan a continuación:



n-Nonano (2a): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2968, 2925, 2873, 1468, 1378 cm^{-1} . **^1H -RMN**: $\delta = 0,88$ (t, $J = 7,01$ Hz, 3H); 1,27-1,29 (m, 12H). **^{13}C -RMN**: $\delta = 14,14$ (CH_3); 22,83 (CH_2); 29,55 (CH_2); 29,78 (CH_2); 32,10 (CH_2). **EM**: $m/z = 128$ (M^+ , 4,4%), 85 (26), 71 (22), 70 (12), 57 (76), 56 (17), 55 (10), 43 (100), 42 (12), 41 (30), 29 (21), 27 (12).

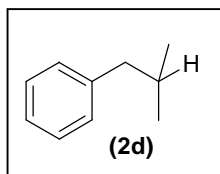


trans-1-Isopropil-4-metilciclohexano (2b): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2964, 2916, 2870, 2731, 1468, 1447, 1367 cm^{-1} . **^1H -RMN**: $\delta = 0,82$ -0,99 (m, 14H); 1,22-1,40 (m, 2H); 1,66-1,71 (m, 4H). **^{13}C -RMN**: $\delta = 21,00$ (CH_3); 28,29 (CH_2); 33,79 (CH_2); 31,58 (CH); 34,45 (CH); 45,02 (CH). **EM**: $m/z = 140$ (M^+ , 9%), 97 (90), 96 (49), 81 (19), 69 (17), 55 (100), 43 (11), 41 (19).

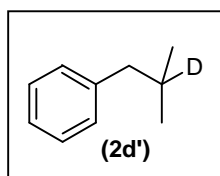


ter-Butilbenceno (2c): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3061, 2904, 2867, 1600, 1583, 1447, 1269, 1394, 926, 698, 763 cm^{-1} . **^1H -RMN**: $\delta = 1,31$ (s, 6H); 7,01-7,46 (m, 5H).

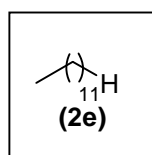
$^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 31,33$ (CH_3); 34,57 (C); 125,16 (CH); 125,37 (CH); 128,02 (CH); 150,99 (C). **EM**: $m/z = 134$ (M^+ , 27%), 120 (10), 119 (100), 91 (48), 41 (16).



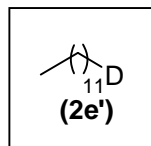
Isobutilbenceno (2d): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3086, 2955, 2849, 1605, 1495, 1463, 1375, 1282, 784, 615 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,91$ (d, $J = 5,98$ Hz, 6H); 1,86-2,05 (m, 1H); 2,47 (d, $J = 8,08$ Hz, 2H); 7,07-7,13 (m, 2H); 7,17-7,21 (m, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 22,39$ (CH_3); 30,27 (CH); 45,56 (CH_2); 125,67 (CH); 128,10 (CH); 129,13 (CH); 141,64 (C). **EM**: $m/z = 134$ (M^+ , 27%), 92 (62), 91 (100), 65 (12), 43 (14).



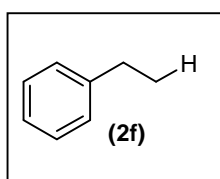
1-(2-Deuterio-2-metilpropil)benceno (2d'): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2980, 2968, 1570, 1430, 720, 690 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,28$ (s, 2H); 2,60 (s, 2H); 6,90-7,25 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 26,85$ (CH_3); 28,75 (t, $J = 20,1$ Hz, C-D); 45,25 (CH_2); 126,89 (CH); 128,39 (CH); 129,79 (CH); 138,12 (C). **EM**: $m/z = 136$ ($\text{M}+1$, 10%), 121 (39), 106 (12), 91 (100), 78 (11), 65 (13), 52 (16), 51 (28).



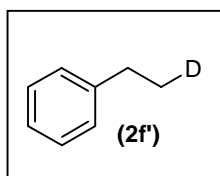
n-Dodecano (2e): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2958, 2925, 2673, 2855, 1468, 1376 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,88$ (t, $J = 7,12$ Hz, 6H); 1,25-1,32 (m, 20H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 14,14$ (CH_3); 22,85 (CH_2); 29,56 (CH_2); 29,87 (CH_2); 32,13 (CH_2). **EM**: $m/z = 170$ (M^+ , 6%), 85 (30), 71 (52), 70 (11), 57 (100), 56 (14), 55 (10), 43 (78), 42 (23), 29 (16).



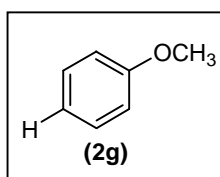
1-Deuteriododecano (2e'): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2978, 2930, 1576, 1460, 1140 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 0,88$ (m, 5H); 1,22-1,36 (m, 20H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 13,78$ (t, $J = 19,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-D}$); 14,11 (CH_3); 22,65 (CH_2); 22,89 (CH_2); 29,43 (CH_2); 29,65 (CH_2); 29,71 (CH_2); 30,22 (CH_2); 31,35 (CH_2); 31,42 (CH_2); 31,65 (CH_2); 31,95 (CH_2). **EM**: $m/z = 171$ (M^+ , 2%), 84 (12), 71 (63), 70 (20), 69 (18), 57 (100), 56 (34), 55 (56), 53 (14).



Etilbenceno (2f): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3468, 3108, 2967, 2896, 1496, 1376, 788, 697 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 1,22$ (t, $J = 7,62$ Hz, 3H); 2,63 (c, $J = 7,63$ Hz, 2H); 7,00-7,45 (m, 5H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 15,63$ (CH_3); 28,96 (CH_2); 125,65 (CH); 127,89 (CH); 128,35 (CH); 144,24 (C). **EM**: $m/z = 170$ (M^+ , 6%), 85 (30), 71 (52), 70 (11), 57 (100), 56 (14), 55 (10), 43 (78), 42 (23), 29 (16).

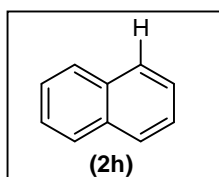


1-(2-Deuterioetil)benceno (2f'): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3085, 2986, 1540, 1465, 890, 706 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 1,20$ -1,28 (m, 2H); 2,63-2,70 (m, 2H); 7,15-7,32 (m, 5H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 15,33$ (t, $J = 19,55$ Hz, $\text{CH}_2\text{-D}$); 28,81 (t, $J = 6,11$ Hz, CH_2); 125,62 (CH); 127,85 (CH); 128,32 (CH); 144,25 (C). **EM**: $m/z = 108$ ($\text{M}+1$, 13 %), 107 (29), 106 (12), 93 (27), 92 (85), 91 (100), 78(15), 65 (14), 52 (16), 51 (28).

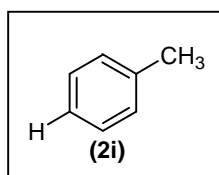


Anisol (2g): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3094, 2836, 1601, 1588, 1498, 1303, 1248, 1153, 755, 692 cm^{-1} . **$^1\text{H RMN}$** : $\delta = 3,75$ (s, 3H); 6,83-6,96 (m, 2H); 7,15-7,22 (m, 3H).

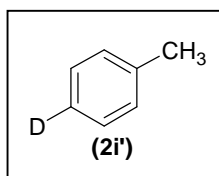
^{13}C RMN: $\delta = 55,06$ (OCH_3); 113,96 (CH); 120,72 (CH); 129,50 (CH); 159,66 (C). **EM:** $m/z = 108$ (M^+ , 100%), 93 (14), 79 (12), 78 (52), 77 (15), 65 (54), 51 (11), 39 (20).



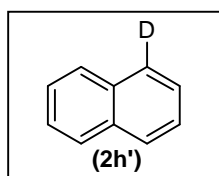
Naftaleno (2h): sólido blanco. **IR** (KBr): 3063, 1594, 1505, 1390, 791, 798, 845 cm^{-1} . ^1H -RMN: $\delta = 7,46$ -7,50(m, 4H); 7,82-7,87 (m, 4H). ^{13}C -RMN: $\delta = 125,75$ (CH); 127,84 (CH); 133,45 (C). **EM:** $m/z = 128$ (M^+ , 100%), 129 (M+1, 11), 127 (11).



Tolueno (2i): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3062, 2948, 1605, 1524, 896, 729 cm^{-1} . ^1H -RMN: $\delta = 2,34$ (s, 3H, CH_3); 7,00-7,38 (m, 5H). ^{13}C RMN: $\delta = 21,41$ (CH_3); 125,38 (CH); 128,28 (CH); 129,09 (CH); 137,83 (C). **EM:** $m/z = 92$ (M^+ , 78%), 91 (100), 65 (12), 39 (11).

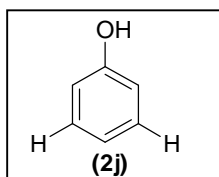


4-Deuteriotolueno (2i'): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3059, 2970, 1603, 1515, 886, 702 cm^{-1} . ^1H -RMN: $\delta = 2,33$ (s, 3H); 6,98-7,24 (m, 4H). ^{13}C -RMN: $\delta = 21,18$ (CH_3); 124,39 (CH); 125,39 (c, $J = 24,2$ Hz, C-D); 128,48 (CH); 137,26 (C). **EM:** $m/z = 93$ (M^+ , 34%), 91 (100), 65 (15), 39 (17).

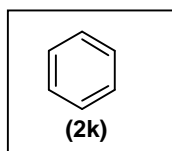


1-Deuterionaftaleno (2h'): sólido blanco. **IR** (KBr): 3028, 2969, 1527, 1462, 879, 720, 698 cm^{-1} . ^1H -RMN: $\delta = 7,18$ -7,98 (m, 7H). ^{13}C -RMN: $\delta = 125,24$ (CH); 125,32 (CH);

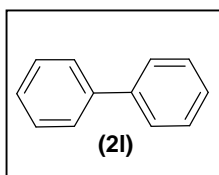
125,48 (CH); 126,34 (CH); 127,54 (c, $J = 24,5$ Hz, C-D); 127,55 (CH); 126,02 (CH); 129,81 (CH); 131,72 (C); 133,45 (C). **EM:** $m/z = 129$ (M^+ , 44%); 128 (100).



Fenol (2j): sólido blanco. **IR** (KBr): 3229, 2962, 2723, 1606, 1598, 1474, 1234, 754, 691 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 5,35$ (s, 1H); 6,82-6,95 (m, 3H); 7,22-7,26 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 115,48$ (CH); 121,09 (CH); 129,79 (CH); 155,02 (C). **EM:** $m/z = 94$ (M^+ , 100%), 66 (23), 65 (17), 39 (14).

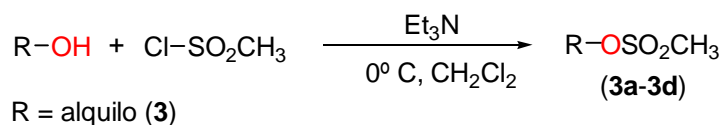


Benceno (2k): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3091, 3036, 1961, 1815, 1528, 1038, 674 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 7,39$ (s, 6H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 128,36$ (CH). **EM:** $m/z = 78$ (M^+ , 100%), 77 (16), 52 (15), 51 (13), 50 (10).



Bifenilo (2l): sólido blanco. **IR** (KBr): 3111, 3088, 1481, 1569, 730, 611 cm^{-1} . **$^1\text{H RMN}$:** $\delta = 7,32$ -7,46 (m, 6H); 7,57-7,60 (m, 4H). **$^{13}\text{C RMN}$:** $\delta = 126,78$ (CH); 126,85 (CH); 128,35 (CH); 140,83 (C). **EM:** $m/z = 154$ (M^+ , 100%), 155 ($M+1$, 13), 153 (30), 152 (18), 76 (10).

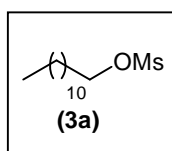
4.4 Síntesis de mesilatos (compuestos 3a-3d). Procedimiento general²



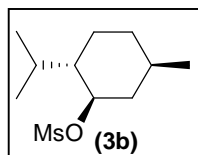
Esquema 4.2

² Crossland, R. K.; Servis, K. L. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3195-3196.

En un balón de fondo cónico previamente secado y bajo atmósfera inerte (N_2) se colocó el correspondiente alcohol (2.5 mmol) en cloruro de metileno (15.0 mL) y trietilamina (1.1 mL, 4.0 mmol), a $0^\circ C$. Sobre la solución se agregó lentamente cloruro de mesilo (0.6 mL, 4.0 mmol). La mezcla se agitó hasta la conversión total del material de partida. El grado de avance de la reacción se controló por cromatografía en placa fina (TLC) o por cromatografía gaseosa (CGL). Una vez finalizada la reacción, se agregó más cloruro de metileno (10.0 mL) y se lavó con agua fría (2 x 10.0 mL), con una solución acuosa de ácido clorhídrico al 10% (2 x 10.0 mL), solución saturada de bicarbonato de sodio (2 x 10.0 mL) y solución saturada de cloruro sodio (10.0 mL). La solución de cloruro de metileno se secó sobre sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), se filtró y se evaporó el solvente en evaporador rotatorio y bomba de vacío, dando como producto el mesilato puro correspondiente. Los datos físicos y espectroscópicos de los productos obtenidos se dan a continuación:

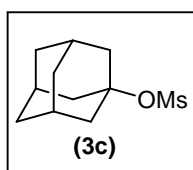


Metanosulfonato de 1-dodecilo (3a): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2955, 2930, 1448, 1150, 871, 960, 920, 858, 762 cm^{-1} . **1H -RMN:** δ = 0,88 (t, J = 6,68 Hz, 3H); 1,17-1,45 (m, 18H); 1,67-1,79 (m, 2H); 2,90 (s, 3H); 4,21 (t, J = 6,58 Hz, 2H). **^{13}C -RMN:** δ = 14,00 (CH_3); 22,60 (CH_2); 25,36 (CH_2); 28,97 (CH_2); 29,09 (CH_2); 29,25 (CH_2); 29,35 (CH_2); 29,44 (CH_2); 29,53 (CH_2); 31,84 (CH_2); 37,30 (CH_3); 70,14 (CH_2). **EM:** m/z = 264 (M^+ , 1%), 111 (2), 109 (11), 98 (19), 97 (55), 96 (10), 71 (19), 70 (64), 69 (82), 68 (20), 67 (15), 55 (100), 54 (12).

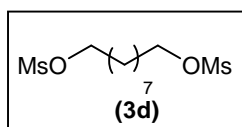


Metanosulfonato de (-)-mentilo (3b): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2960, 2880, 1460, 1140, 990, 940, 915, 855, 760, 700 cm^{-1} . **1H -RMN:** δ = 0,84 (d, J = 0,84 Hz, 3H); 0,94 (dd, J = 2,4 Hz, 6H); 0,99-1,58 (m, 5H); 1,65-1,77 (m, 2H); 2,02-2,13 (m, 1H); 2,22-2,32 (m, 1H); 3,00 (s, 3H); 8,60 (dt, J = 8,60 Hz, J = 4,51 Hz, 1H). **^{13}C -RMN:** δ = 15,64 (CH_3); 20,69 (CH_3); 21,74 (CH); 23,10 (CH_2); 23,10 (CH); 25,76 (CH); 31,57 (CH); 33,72 (CH_2); 39,04 (CH_3); 47,42 (CH); 83,28 (CH). **EM:** m/z = 234 (M^+ , 1%), 139 (11), 138

(33), 109 (12), 96 (27), 95 (100), 94 (12), 83 (27), 81 (13), 69 (30), 68 (15), 67 (50), 57 (32), 55 (51), 54 (12), 53 (14), 43 (30), 41 (65), 39 (28).

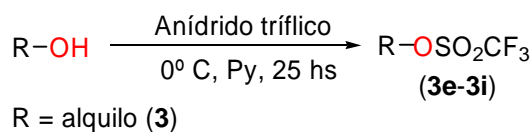


Metanosulfonato de 1-adamantilo (3c): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2989, 2875, 1455, 1138, 975, 922, 910, 855 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,54\text{-}2,14$ (m, 15H); 3,07 (s, 3H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 31,16$ (CH); 36,45 (CH_2); 39,56 (CH_3); 44,20 (CH_2); 78,08 (C). **EM:** $m/z = 230$ (M^+ , 1%), 152 (21), 95 (100), 94 (11).



Metanosulfonato de 9-metilsulfoniloxinonilo (3d): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3087, 2980, 2979, 1454, 1140, 1120, 915 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,10\text{-}1,40$ (m, 14H); 2,91 (s, 6H); 4,15 (t, $J = 6,49$ Hz, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 26,03$ (CH_2); 28,05 (CH_2); 29,19 (CH_2); 29,26 (CH_2); 29,47 (CH_2); 37,76 (CH_3); 70,14 (CH_2). **EM:** $m/z = 316$ (M^+ , 0,5%), 71 (22), 70 (12), 57 (76), 56 (17), 55 (10), 43 (100), 42 (12), 41 (30), 29 (21), 27 (12).

4.5 Síntesis de triflatos (compuestos 3e-3i). Procedimiento general³

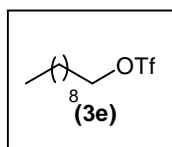


Esquema 4.3

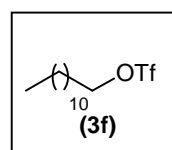
En un balón de fondo cónico previamente secado y bajo atmósfera inerte (N_2), se colocó el sustrato (1.1 mmol), junto con piridina como solvente (3.0 mL), previamente secada y destilada desde CaH_2 . La solución se colocó luego en un matraz de reacción, previamente secado y bajo atmósfera inerte, a 0° C (baño de hielo), y se le agregó lentamente el anhídrido tríflico (2.4 mmol). La mezcla se agitó durante 5 minutos más, a la misma temperatura, se permitió llegar a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 25 hs.

³ Echavarren, A.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5478-5486.

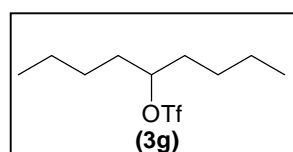
El grado de avance de la reacción se controló por TLC. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se volcó sobre agua (5.0 mL) y se extrajo con éter etílico (2 x 20.0 mL). El extracto etéreo se lavó con agua (10.0 mL), HCl 10% (10.0 mL), agua (10.0 mL) y solución saturada de NaCl (10.0 mL). La capa etérea se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó el solvente en evaporador rotatorio y bomba de vacío, dando como producto un aceite coloreado (amarillo-anaranjado). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos obtenidos se dan a continuación:



Trifluorometanosulfonato de 1-decilo (3e): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2985, 1420, 1220, 1160, 950 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,83$ (m, 3H); 1,27 (m, 14H); 1,82 (m, 2H); 4,42 (t, $J = 6,2$ Hz 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 14,88$ (CH_3); 22,92 (CH_2); 26,29 (CH_2); 29,24 (CH_2); 29,49 (CH_2); 29,58 (CH_2); 29,70 (CH_2); 31,16 (CH_2); 31,96 (CH_2); 60,68 (CH_2); 121,12 (c, $J = 315,0$ Hz, CF_3). **EM:** $m/z = 290$ (M^+ , 0,2%).

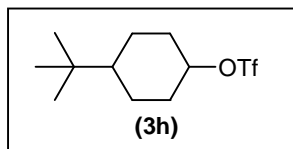


Trifluorometanosulfonato de 1-dodecilo (3f): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2985, 1425, 1234, 1160, 948 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,88$ (t, $J = 6,4$ Hz, 3H); 1,26 (s_{ancho} , 16H); 1,35-1,44 (m, 2H); 1,82 (tt, $J = 7,6$ Hz, $J = 7,4$ Hz, 2H); 4,54 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 14,41$ (CH_3); 22,99 (CH_2); 26,38 (CH_2); 29,32 (CH_2); 29,65 (CH_2); 29,81 (CH_2); 29,91 (CH_2); 31,16 (CH_2); 31,96 (CH_2); 32,11 (CH_2); 32,23 (CH_2); 62,71 (CH_2); 119,02 (c, $J = 313,4$ Hz, CF_3). **EM:** $m/z = 318$ (M^+ , 0,3%).

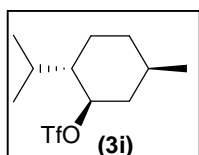


Trifluorometanosulfonato de 1-butilpentilo (3g): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2936, 2877, 1471, 1425, 1302, 1210, 1137, 1118, 968, 718 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,76$ (t, $J = 6,8$ Hz, 6H); 1,19-1,22 (m, 8H); 1,94-1,96 (m, 4H); 4,13-4,15 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 12,60$ (CH_3); 21,08 (CH_2); 26,69 (CH_2); 34,17 (CH_2); 86,07 (CH); 119,69 (q, $J = 320,0$ Hz,

CF₃). **EM:** $m/z = 276$ (M⁺, 1%), 127 (10), 85 (77), 71 (93), 70 (11), 69 (43), 57 (100), 56 (18), 55 (48), 44 (62), 43 (92), 42 (15), 41 (79), 39 (25).

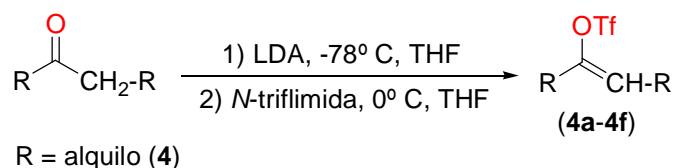


Trifluorometanosulfonato de 4-(ter-butil)ciclohexilo (3h): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2980, 1698, 1440, 1425, 1250, 1225 cm⁻¹. **¹H-RMN:** $\delta = 0,90-1,05$ (m, 1H); 1,54-1,86 (m, 4H); 4,10-4,16 m (1H). **¹³C-RMN:** $\delta = 23,45$ (CH₂); 27,67 (CH₃); 31,55 (C); 37,55 (CH₂); 47,89 (CH); 86,51 (CH); 118,74 (c, $J = 314,9$ Hz, CF₃). **EM:** $m/z = 288$ (M⁺ 1%).



Trifluorometanosulfonato de (-)-mentilo (3i): aceite amarillo. **IR** (líquido): 2980, 1658, 1445, 1430, 1238, 1215 cm⁻¹. **¹H-RMN:** $\delta = 0,80-0,89$ (m, 6H); 1,03-1,93 (m, 13H). **¹³C-RMN:** $\delta = 16,48$ (CH₃); 21,35 (CH₃); 22,55 (CH); 23,69 (CH₂); 27,22 (CH); 32,04 (CH); 35,02 (CH₂); 46,87 (CH₂); 52,55 (CH); 82,05 (CH); 120,45 (c, $J = 313,7$ Hz, CF₃). **EM:** $m/z = 288$ (M⁺ 1%).

4.6 Síntesis de enol triflatos (compuestos 4a-4f). Procedimiento general⁴

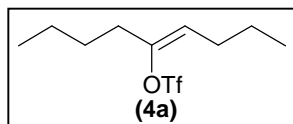


Esquema 4.4

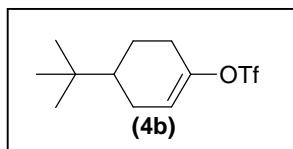
En un matraz de reacción previamente secado y bajo atmósfera de N₂, se agregó la cetona correspondiente (1.6 mmol), en THF (3.0 mL) y a -78° C. Se agregó luego una solución de LDA (1.8 mmol) en THF (3.0 mL). La solución resultante fue agitada por 2 hs más a la misma temperatura. Luego, se agregó una solución de *N*-fenil-bis(trifluorometanosulfonimida) (0.6 g, 1.8 mmol), agitando la mezcla durante

⁴ McMurry, J. E.; Scott, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 24, 979-982.

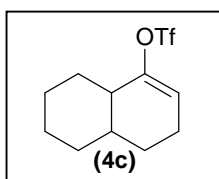
una hora a 0° C, y dejando subir la temperatura lentamente hasta llegar a temperatura ambiente. La agitación se mantuvo por 9 hs. El grado de avance de la reacción se controló a través de cromatografía en capa fina (TLC) y cromatografía gaseosa (CGL). Una vez finalizada la reacción, se evaporó el solvente en evaporador rotatorio, dando como resultado un aceite amarillo el cual fue purificado por cromatografía en columna sobre sílica gel (hexano/acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los enol triflatos obtenidos se dan a continuación:



(E/Z)-Trifluorometanosulfonato de 1-butil-1-pentenilo (4a): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3020, 1653, 1467, 1416, 1208, 1140, 1013, 932, 904 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,89$ (S_{ancho} , 12H): 1,31-1,56 (m, 20H); 2,02-2,40 (m, 8H); 5,22 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H); 5,50 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 13,82$ (CH_3); 13,71 (CH_3); 22,11 (CH_2); 22,23 (CH_2); 25,41 (CH_2); 25,92 (CH_2); 29,35 (CH_2); 122,62(c, $J = 321,7$ Hz, CF_3), 121,92 (CH); 149,11 (C). **EM:** $m/z = 302$ (M, 1%), 109 (11), 99 (36), 97 (11), 96 (15), 82 (19), 81 (50), 71 (45), 69 (36), 68 (23), 67 (45), 57 (15), 56 (58), 55 (67), 54 (17), 43 (100), 42 (22), 41 (86).

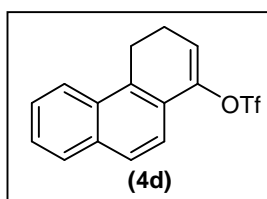


Trifluorometanosulfonato de 4-ter-butilciclohexen-1-ilo (4b): aceite amarillo. **IR** (líquido): 1698, 1440, 1250, 1225 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,89$ (s, 9H); 1,26-1,38 (m, 3H); 1,90-2,18 (m, 2H); 2,23-2,39 (m, 2H); 5,73-5,75 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 23,92$ (CH_2); 25,41 (CH_2); 27,25 (CH_2); 28,64 (CH_3); 32,01 (C); 43,11 (CH), 118,34 (CH); 118,75 (c, $J = 319,2$ Hz, CF_3); 149,32 (C). **EM:** $m/z = 286$ (M, 0,2%).

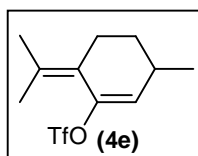


Trifluorometanosulfonato de 3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalen-1-ilo (4c): aceite coloreado. **IR** (líquido): 2980, 2965, 1614, 1432, 1315, 1214, 1020, 980, 715 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:**

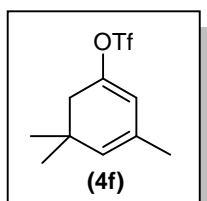
RMN: δ = 1,10-2,82 (m, 14H); 5,67-5,74 (m, 1H). **¹³C-RMN:** δ = 24,75 (CH₂); 25,42 (CH₂); 25,69 (CH₂); 25,81 (CH₂); 28,46 (CH₂); 30,11 (CH₂); 43,45 (CH), 47,78 (CH); 115,68 (CH); 122,15 (c, J = 318,7 Hz, CF₃); 148,37 (C). **EM:** m/z = 284 (M, 1%), 135 (17), 134 (62), 109 (41), 106 (18), 105 (20), 81 (100), 80 (16), 79 (41), 77 (20), 69 (89), 68 (13), 67 (80), 65 (13), 55 (69), 54 (10), 53 (18).



Trifluorometanosulfonato de dihidrofenantrenilo (4d): aceite coloreado. **IR** (líquido): 3067, 2970, 2890, 1650, 1596, 1491, 1394, 1207, 1133, 1067, 910, 815, 761, 695 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 2,51-2,55 (m, 2H); 3,69 (t, J = 7,1 Hz, 2H); 6,01 (t, J = 4,8 Hz, 1H); 7,11-7,51 (m, 3H); 7,68 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 7,74 (d, J = 7,6 Hz, 1H); 7,93 (d, J = 8,2 Hz, 1H). **¹³C-RMN:** δ = 22,59 (CH₂); 30,65 (CH₂); 117,20 (CH); 119,1 (q, J = 320,1 Hz, CF₃); 119,29 (CH); 124,11 (CH); 126,81 (CH); 127,17 (CH); 127,47 (CH); 129,35 (CH); 131,42 (C); 133,02 (C); 134,33 (C); 137,41 (C); 147,18 (C, C=O). **EM:** m/z = 328 (M⁺, 53%), 195 (32), 168 (14), 167 (100), 166 (28), 165 (75), 153 (10), 152 (43), 139 (20), 69 (27).

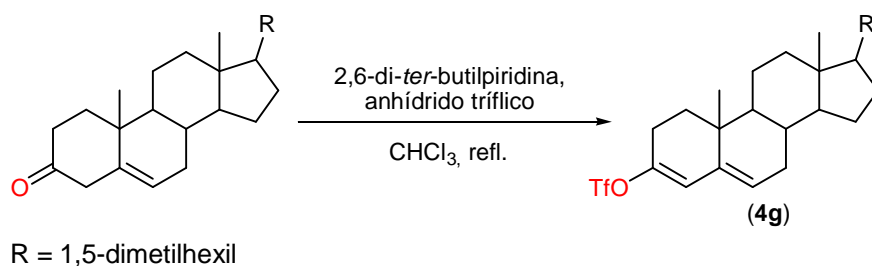


Trifluorometano sulfonatos de 3-metil-6-(1-metiletiliden)ciclohexen-1-ilo (4e): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3083, 2973, 1658, 1421, 1212, 1143, 902, 609 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 1,08 (d, J = 7,1 Hz, 3H); 1,25-1,32 (m, 1H); 1,78 (s, 3H); 1,83-1,89 (m, 1H); 1,93 (s, 3H); 2,20-2,26 (m, 1H); 2,51-2,55 (m, 2H); 5,57 (d, J = 3,5 Hz, 1H). **¹³C-RMN:** δ = 20,82 (CH₂); 22,41 (CH₂); 23,01 (CH₃); 27,59 (CH₃); 30,92 (CH₃); 31,01 (C); 118,45 (c, 445,1 Hz, CF₃); 123,32 (CH); 125,82 (C); 131,64 (CH); 147,01 (C). **EM:** m/z = 284 (M⁺, 47%), 151 (99), 119 (35), 109 (42), 91 (47), 81 (100), 69 (50), 55 (63).



Trifluorometanosulfonato de 3,5,5-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-ilo (4f): aceite amarillo. IR (líquido): 2980, 2975, 1685, 1540, 1320, 1140, 908, 614 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: δ = 1,06 (s, 6H); 2,19-2,27 (m, 5H); 4,45-4,62 (m, 1H); 5,79-5,84 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: δ = 22,64 (CH_3); 29,41 (CH_3); 36,12 (C); 45,70 (CH_2); 97,76 (CH); 120,48 (c, 439,3 Hz, CF_3); 125,82 (C); 142,26 (CH_2); 147,14 (C). **EM:** m/z = 270 (M^+ , 26%), 255 (28), 121 (20), 109 (25), 105 (100), 79 (29), 77 (18), 69 (43), 67 (22); 55 (14); 53 (12); 43 (14); 41 (20); 39 (25).

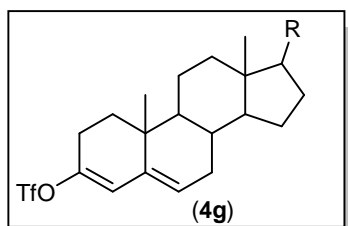
4.6.1 Síntesis del enol triflato de 5-colesten-3-ona (4g)⁵



Esquema 4.5

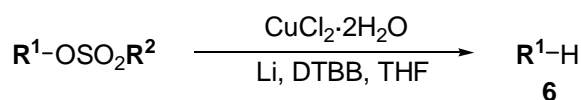
En un matraz de reacción previamente seco, y bajo atmósfera de N_2 , se agregó 5-colesten-3-ona (0.4 g, 1.0 mmol) en cloroformo (10.0 mL). A esta solución se le agregó 2,6-di-*ter*-butilpiridina (0.2 g, 1.1 mmol) y anhídrido triflico (0.2 mL, 1.1 mmol). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 12 hs. Una vez finalizada la reacción, se evaporó el solvente de la reacción y el crudo se diluyó con hexano (20.0 mL). La solución de hexano fue lavada con agua (20.0 mL) y solución saturada de NaCl (20.0 mL). La capa orgánica se filtró sobre alúmina básica, eluyendo el producto con hexano. Los datos físicos y espectroscópicos del vinil triflato de la 5-colesten-3-ona se muestran a continuación:

⁵ Wright, M. E.; Pulley, S. R. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2886-2889.



Trifluorometilsulfonato de colest-3,5-dien-3-ilo (4g)⁶: cristales blancos. IR (KBr): 2985, 2989, 1575, 1462, 1322, 1140 cm⁻¹. pf: 125-126 °C. ¹H-RMN: δ = 0,69 (s, 3H, 13-CH₃); 0,82 (s, 3H, 10-CH₃); 5,62 (m, 1H, C-6 H); 6,02 (m, 1H, C-4 H). EM: m/z = 516 (M⁺).

4.7 Reducción de sulfonatos. Procedimiento general



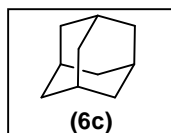
R¹ = alquilo (3), vinilo (4), arilo (5)

R² = CH₃, CF₃

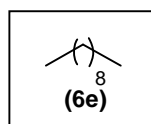
Esquema 4.6

Sobre una mezcla de CuCl₂·2H₂O (170 mg, 1.0 mmol) o la correspondiente sal deuterada, Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol) y DTBB (27 mg, 0.1 mmol) en THF (5.0 mL), se agregó una solución del correspondiente sulfonato (1.0 mmol) en THF (5.0 mL) a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte (N₂). La mezcla de reacción, inicialmente de color verde oscuro cambió luego a color negro, indicando la formación de Cu(0) nanoparticulado. Para los compuestos **3d**, **4a**, **4b** y **4e**, se utilizaron dos equivalentes del sistema reductor. Una vez finalizada la reacción (CGL o TLC), la mezcla de reacción se diluyó con dietil éter (20.0 ml) y se lavó con HCl 10% (20.0 ml). La fase etérea se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se evaporó, y se procedió a purificar el producto de reacción por cromatografía flash en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos de reducción obtenidos se dan a continuación:

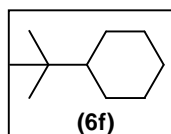
⁶ Cacchi, S.; Morera, E.; Ortar, G. Org. Synth. **1990**, 68, 138-147.



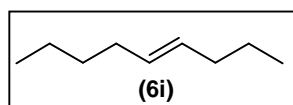
Adamantano (6c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3940, 2926, 2900, 1450, 1353 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 1,75\text{-}1,87$ (m, 16H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 28,46$ (CH); 37,85 (CH_2). **EM:** $m/z = 136$ (M^+ , 100%), 137 ($\text{M}+1$, 11), 135 (26), 107 (10), 95 (19), 94 (26), 93 (50), 81 (16), 80 (35), 79 (42), 77 (10), 67 (20), 41 (18), 39 (13).



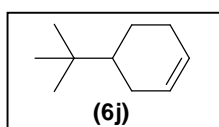
n-Decano (6e): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2969, 2925, 2874, 1468, 1342, 1302 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 0,88$ (t, $J = 5,63$ Hz, 6H); 1,16-1,40 (m, 16H). **^{13}C RMN:** $\delta = 14,16$ (CH_3); 22,88 (CH_2); 29,59 (CH_2); 29,89 (CH_2); 32,16 (CH_2). **EM:** $m/z = 142$ (M^+ , 3%), 85 (19), 71 (31), 70 (10), 57 (86), 56 (16), 55 (12), 43 (100), 42 (13), 41 (34), 29 (22), 27 (12).



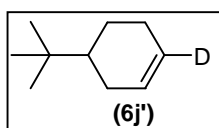
ter-Butilciclohexano (6f): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3187, 2926, 2796, 1479, 1463, 1366 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 0,81\text{-}1,78$ (m, 20H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 26,83$ (CH_2); 27,32 (CH_2); 27,56 (CH_3); 27,71 (CH_2); 32,57 (C); 48,46 (CH). **EM:** $m/z = 140$ (M^+ , 1%), 83 (13), 82 (14), 69 (13), 67 (11), 56 (100), 55 (21), 41 (24).



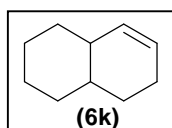
(E)-4-noneno (6i): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2969, 2927, 2874, 1466, 1438, 1340, 967 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 0,72$ (m, 16H); 5,22-5,45 (m, 2H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 13,69$ (CH_3); 14,02 (CH_3); 22,39 (CH_2); 22,94 (CH_2); 32,08 (CH_2); 32,51 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 34,94 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 130,26 ($\text{CH}=\text{CH}$); 130,70 ($\text{CH}=\text{CH}$). **EM:** $m/z = 126$ (M^+ , 29%), 84 (11), 83 (12), 70 (26), 69 (28), 67 (12), 54 (10), 55 (100), 54 (10).



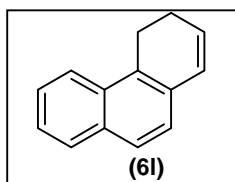
4-ter-Butilciclohexeno (6j): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3180, 2974, 1624, 1579, 1468 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,91$ (s, 9H); 1,39-2,04 (m, 7H); 5,14-5,76 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 25,42$ (CH_2); 25,89 (CH_2); 27,69 (CH_3); 29,17 (CH_2); 31,56 (C); 43,65 (CH); 125,79 (CH); 126,58 (CH). **EM:** $m/z = 138$ (M^+).



4-ter-Butil-1-deuteriociclohexeno (6j'): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3068, 2985, 1645, 1524, 1475 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,92$ (s, 9H); 1,38-2,08 (m, 7H); 5,44-5,59 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 26,42$ (CH_2); 27,69 (CH_3); 27,79 (CH_2); 28,92 (CH_2); 30,56 (C); 43,71 (CH); 112,16 (t, $J = 25,2$ Hz, CH-D); 127,72 (CH). **EM:** $m/z = 139$ (M^+ , 3%), 100 (10), 85 (16), 84 (28), 83 (40), 82 (35), 81 (17), 68 (23), 67 (10), 58 (15), 57 (100), 56 (50), 55 (20), 43 (11), 42 (11), 41 (50), 39 (17).

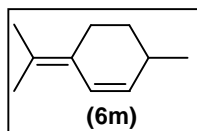


1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahidronaftaleno (6k): líquido incoloro. **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,12$ -2,15 (m, 14H); 5,11-5,55 (m 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 23,61$ (CH_2); 24,24 (CH_2); 24,79 (CH_2); 25,78 (CH_2); 25,90 (CH_2); 30,13 (CH_2); 33,14 (CH); 44,26 (CH); 126,69 (CH); 130,41 (CH). **EM:** $m/z = 136$ (M^+ , 10%), 110 (18), 95 (100), 93 (20), 69 (10), 67 (17), 55 (14), 43 (15), 41 (23), 39 (16).

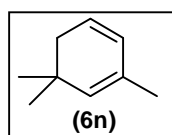


3,4-Dihidrofenantreno (6l): aceite coloreado. **IR** (líquido): 3050, 2985, 1637, 1577, 1430, 820, 711, 696 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,04$ -2,31 (m, 2H); 3,39 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H); 6,01 (dt, $J = 10,0$ Hz, $J = 4,0$ Hz, 1H); 6,62 (d, $J = 10$ Hz, 1H); 7,23-7,31 (m, 3H); 7,42-7,46 (m, 1H); 7,59-7,62 (m, 1H); 7,76-7,78 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 25,22$ (CH_2); 29,78 (CH_2);

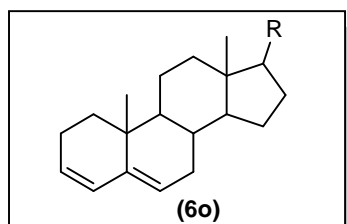
121,62 (CH); 122,58 (CH); 124,41 (CH); 124,79 (CH); 124,81 (CH); 127,57 (CH); 127,69 (CH); 130,22 (C); 132,82 (C); 132,92 (C); 134,01 (CH); 134,16 (C). **EM:** $m/z = 180 (M^+)$.



3-Metil-6-(1-metiletiliden)ciclohex-1-eno (6m): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3049, 2980, 1645, 1574, 1416 1320 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,00$ (d, $J = 8,0$ Hz, 3H); 1,72 (s_{ancho} , 6H); 2,81-3,62 (m, 7H); 5,45 (dm, $J = 10,0$ Hz, $J = 3,1$ Hz, 1H); 6,32 (dd, $J = 10,0$ Hz, $J = 3,1$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 20,11$ (CH_3); 20,64 (CH_3); 23,05 (CH_3); 25,92 (CH_2); 31,78 (CH_2); 34,65 (CH); 125,32 (CH); 125,81 (C); 128,19 (C); 133,14 (CH). **EM:** $m/z = 136 (M^+, 45\%)$, 121 (100), 105 (20), 107 (17), 91 (42), 79 (38), 77 (30), 39 (12).

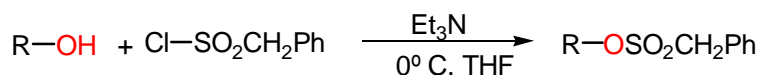


3,5,5-Trimetilciclohexa-1,3-dieno (6n): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3089, 2987, 1645, 1514, 1476 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,01$ (s, 6H); 1,65 (s, 3H); 2,16 (m, 2H); 5,19-5,22 (m, 2H); 5,68-5,78 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 21,29$ (CH_3); 28,14 (CH_3); 30,99 (CH_2); 37,84 (C); 125,35 (CH); 126,79 (CH); 128,95 (C); 132,11 (CH). **EM:** $m/z = 122 (M^+, 3,3\%)$, 107 (100), 105 (19), 91 (55), 65 (10), 39 (10).



Colesta-3,5-dieno (6o)⁶: sólido blanco. **IR** (KBr): 3090, 2972, 1646, 1574, 1420 cm^{-1} . **pf:** 81,5-82,5° C. **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,69$ (s, 3H, 13- CH_3); 0,82 (s, 3H, 10- CH_3); 5,41 (m, 1H, C-6 H); 5,59 (m, 1H, C-3 H); 5,71 (d, $J = 10,0$ Hz, 1H, C-4 H).

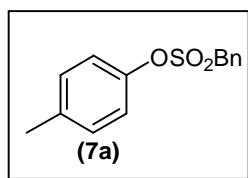
4.8 Síntesis de bencilsulfonatos. Procedimiento general⁷



R = alquilo, arilo

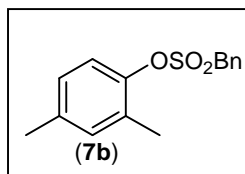
Esquema 4.7

En un matraz de reacción provisto de agitador magnético, previamente secado y bajo atmósfera de N₂, se colocó Et₃N (1,0 mmol) y el correspondiente alcohol o fenol (1,0 mmol) en THF (10,0 mL). La mezcla de reacción se agitó a 0° C (baño de hielo) y se le agregó lentamente una solución de cloruro de α-toluensulfonilo (1,0 mmol) en THF (3,0 mL). La mezcla de reacción se agitó por una hora más a la misma temperatura. El precipitado de hidrocloreuro de trietilamina fue filtrado y desechado. El crudo de reacción se lavó varias veces con una solución de HCl diluído (2x10,0 mL) y se extrajo con dietil éter (2x10,0 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el solvente a presión reducida. El sólido resultante fue recrystalizado desde etanol al 95%, dando los correspondientes bencilsulfonatos sólidos o semi-sólidos. Los datos físicos y espectroscópicos de los bencilsulfonatos obtenidos se dan a continuación:

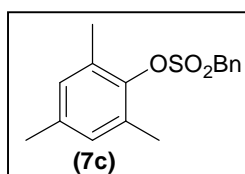


Bencilsulfonato de 4-metilfenilo (7a): sólido amarillo. **IR** (KBr): 3044, 2975, 2948, 1510, 1358 y 1169 (SO₂), 815, 702, 690 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 2,30 (s, 3H); 4,60 (s, 2H); 6,93-7,58 (m, 9H). **¹³C-RMN:** δ = 15,42 (CH₃); 56,34 (CH₂); 120,86 (CH); 127,89 (CH); 128,19 (CH); 129,65 (CH); 129,78 (C); 130,01 (C); 131,27 (CH); 145,48 (C). **EM:** m/z = 262 (M⁺, 1,0 %), 198 (12), 91 (100), 65 (11).

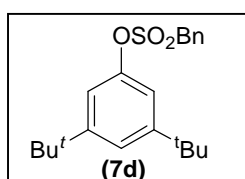
⁷ Truce, W. E.; Christensen, L. W. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3968



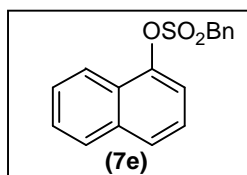
Bencilsulfonato de 2,4-dimetilfenilo (7b): sólido blanco. **IR** (KBr): 3064, 2986, 2932, 1500, 1363 y 1170 (SO₂), 858, 702 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 2,31 (s, 6H); 4,56 (s, 2H); 6,93-7,09 (m, 3H); 7,39-7,59 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ = 15,29 (CH₃); 19,68 (CH₃); 56,18 (CH₂); 120,65 (CH); 126,55 (CH); 127,89 (CH); 128,19 (CH); 129,78 (C); 130,01 (C); 131,27 (CH); 135,78 (C); 144,55 (C). **EM:** *m/z* = 276 (M⁺, 2,3 %), 212 (15), 91 (100), 65 (10).



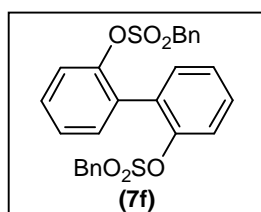
Bencilsulfonato de 2,4,6-trimetilfenilo (7c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3037, 2990, 2943, 1495, 1347 y 1114 (SO₂), 855, 699 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 2,24 (s, 6H); 2,27 (s, 3H); 4,63 (s, 2H); 7,05 (s, 2H), 7,41-7,47 (m, 3H); 7,51-7,58 (m, 2H). **¹³C-RMN:** δ = 17,55 (CH₃); 21,01 (CH₃); 58,19 (CH₂); 128,19 (CH); 129,24 (CH); 129,55 (CH); 130,26 (CH); 131,35 (CH); 132,22 (CH); 136,89 (C); 144,74 (C). **EM:** *m/z* = 290 (M⁺, 1,3 %), 135 (10), 91 (100), 65(10).



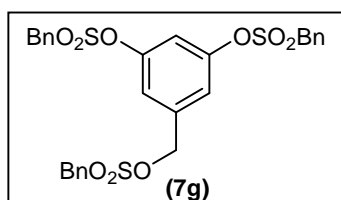
Bencilsulfonato de 3,5-di-ter-butilfenilo (7d): sólido blanco. **IR** (KBr): 3037, 2966, 2916, 1611, 1584, 1479, 1421, 1374 y 1157 (SO₂), 877, 699 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 1,31 (s, 18H); 4,53 (s, 2H); 6,92-6,98 (m, 3H); 7,33-7,59 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ = 31,68 (CH₃); 35,35 (C); 57,11 (CH₂); 116,45 (CH); 121,34 (CH); 128,11 (CH); 129,27 (CH); 129,56 (CH); 131,25 (C); 149,72 (C); 153,25 (C). **EM:** *m/z* = 360 (M⁺, 2,1 %), 296 (12), 91 (100).



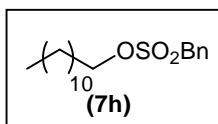
Bencilsulfonato de 1-naftilo (7e): sólido blanco. **IR** (KBr): 3048, 2985, 2923, 1490, 1358 y 1162 (SO₂), 845, 712, 694, 688 cm⁻¹. **¹H RMN:** δ = 4,82 (s, 2H), 7,32-8,19 (m, 12H). **¹³C RMN:** δ = 57,25 (CH₂); 108,49 (CH); 118,40 (CH); 124,95 (C); 125,18 (CH); 126,73 (CH); 126,93 (CH); 127,06 (CH); 127,20 (C); 127,73 (CH); 128,91 (CH); 129,20 (CH); 130,91 (CH); 134,73 (C); 145,10 (C). **EM:** *m/z* = 298 (M⁺, 4,0 %), 234 (11), 115 (24), 91 (100), 65 (12).



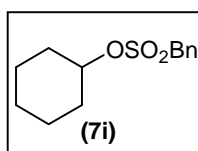
Bencilsulfonato de 2-(2-bencilsulfoniloxifenil)fenilo (7f): sólido blanco. **IR** (KBr): 3033, 2978, 2935, 1600, 1576, 1479, 1370 y 1165 (SO₂), 878, 866, 792, 780 cm⁻¹. **¹H-RMN** (acetone-*d*₆): δ = 4,38 (s, 4H); 7,27-7,61 (m, 18H). **¹³C-RMN** (acetone-*d*₆): δ = 56,59 (CH₂); 121,77 (CH); 126,28 (CH); 127,35 (CH); 128,11 (CH); 128,29 (CH); 129,25 (CH); 129,78 (CH); 130,34 (C); 131,88 (C); 146,56 (C). **EM:** *m/z* = 494 (M⁺, 0.3 %), 430 (10), 281 (10), 253 (10), 207 (51), 91 (100), 65 (10).



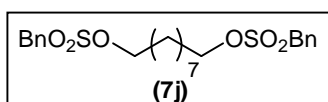
Bencilsulfonato de 3-bencilsulfoniloxi-5-bencilsulfoniloximetilfenilo (7g): sólido blanco. **IR** (KBr): 3064, 2947, 1592, 1452, 1360 y 1172 (SO₂), 951, 834, 807, 699 cm⁻¹. **¹H-NMR** (acetone-*d*₆): δ = 4,69 (s, 2H); 4,91 (s, 4H); 5,26 (s, 2H); 7,10-7,67 (m, 18H). **¹³C-NMR** (acetone-*d*₆): δ = 57,44 (CH₂); 57,89 (CH₂); 71,35 (CH₂); 117,78 (CH); 121,65 (CH); 128,41 (C); 129,22 (CH); 129,78 (CH); 129,75 (CH); 130,11 (CH); 130,43 (CH); 131,45 (CH); 138,81 (C); 139,45 (C); 151,33 (C). **EM:** *m/z* = 602 (M⁺, 0,2 %).



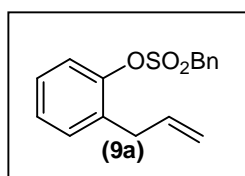
Bencilsulfonato de 1-dodecilo (7h): sólido blanco. **IR** (KBr): 3025, 2920, 2850, 1560, 1471, 1456, 1355 y 1172 (SO_2), 963, 854, 722, 699 cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** : $\delta = 0,91$ (t, $J = 7,2$ Hz, 3H); 1,20-1,80 (m, 20H); 4,06 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H); 4,34 (s, 2H); 7,34-7,55 (m, 5H). **$^{13}\text{C-NMR}$** : $\delta = 14,54$ (CH_3); 23,12 (CH_2); 25,65 (CH_2); 26,05 (CH_2); 29,35 (CH_2); 29,62 (CH_2); 29,65 (CH_2); 29,68 (CH_2); 29,78 (CH_2); 30,01 (CH_2); 32,22 (CH_2); 57,24 (CH_2); 71,77 (CH_2); 128,45 (CH); 129,07 (CH); 129,45 (CH); 131,01 (C). **EM**: m/z (%) = 340 (M^+ , 0,1 %), 172 (10), 91 (100), 65 (10), 55 (11), 41 (13).



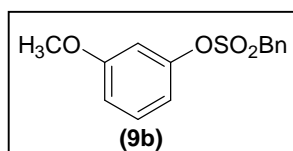
Bencilsulfonato de ciclohexilo (7i): sólido blanco. **IR** (KBr): 3032, 2935, 2862, 1585, 1464, 1347 y 1168 (SO_2), 939, 904, 695 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 1,10$ -1,87 (m, 10H); 3,95 (m, 1H); 4,24 (s, 2H); 7,23-7,39 (m, 5 H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 23,82$ (CH_2); 25,31 (CH_2); 33,02 (CH_2); 58,10 (CH_2); 82,44 (CH); 126,89; 128,71 (CH); 129,31 (CH); 130,65 (C); 131,12 (CH). **EM**: m/z (%) = 254 (M^+ , 1,7 %), 92 (14), 91 (100), 82 (23), 67 (49), 65 (13), 55 (12), 54 (24), 41 (18), 39 (19).



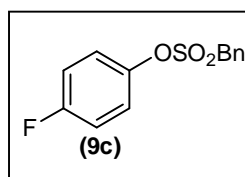
Bencilsulfonato de 9-bencilsulfoniloxinonilo (7j): sólido blanco. **IR** (KBr): 3033, 2920, 2846, 1452, 1359 y 1168 (SO_2), 967, 847, 776, 702 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 1,18$ -1,29 (m, 10H); 1,56-1,67 (m, 4H); 4,03 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 4,33 (s, 2H); 7,35-7,45 (m, 10H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 25,62$ (CH_2); 29,16 (CH_2); 29,47 (CH_2); 29,59 (CH_2); 57,19 (CH_2); 71,60 (CH_2); 128,45 (C); 129,25 (CH); 129,40 (CH); 131,02 (CH). **EM**: $m/z = 486$ (M^+ , 1,8 %).



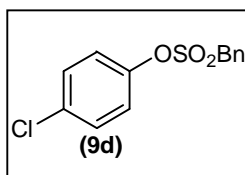
Bencilsulfonato de 2-alilfenilo (9a): sólido blanco. **IR** (KBr): 3079, 2978, 2939, 1638, 1487, 1366 y 1157 (SO₂), 873, 790, 706 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ= 3,22 (m, 2H); 4,48 (s, 2H); 4,87-5,02 (m, 2H); 5,70-5,86 (m, 1H); 6,97-7,18 (m, 4H); 7,30-7,43 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ= 33,01 (CH₂); 56,45 (CH₂); 115,46 (CH₂); 121,11 (CH); 126,12 (CH); 126,43 (CH); 126,62 (CH); 127,91 (CH); 128,26 (CH); 129,78 (CH); 129,79 (CH); 132,21 (CH); 134,72 (C); 146,22 (C). **EM:** *m/z* = 288 (M⁺, 1,0 %), 133 (17), 91 (100), 65 (10).



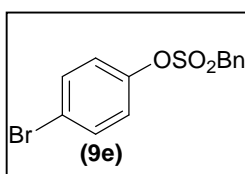
Bencilsulfonato de 3-metoxifenilo (9b): sólido blanco. **IR** (KBr): 3079, 2982, 2943, 1607, 1580, 1491, 1363 y 1172 (SO₂), 943, 858, 699 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 3,66 (s, 3H); 4,41 (s, 2H); 6,55-6,82 (m, 3H); 7,12-7,19 (m, 1H); 7,29-7,40 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ = 54,45 (CH₃); 55,78 (CH₂); 106,89 (CH); 112,11 (CH); 112,92 (CH); 126,27 (C); 127,94 (CH); 128,21 (CH); 129,12 (CH); 129,79 (CH); 149,14 (C); 159,77 (C). **EM:** *m/z* = 278 (M⁺, 3,0 %), 214 (13), 91 (100), 65 (10).



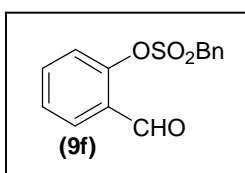
Bencilsulfonato de 4-fluorfenilo (9c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3079, 2986, 2939, 1601, 1499, 1382 y 1157 (SO₂), 877, 815, 706 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ= 4,53 (s, 2H); 7,00-7,13 (m, 4H); 7,40-7,52 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ= 57,33 (CH₂); 116,92 (d, ²J_{C-F} = 23,5 Hz, CH); 124,11 (d, ³J_{C-F} = 8,8 Hz, CH); 127,64 (CH); 129,42 (CH); 129,81 (CH); 131,32 (CH); 145,32 (d, ⁴J_{C-F} = 2,9 Hz, C), 161,42 (d, ¹J_{C-F} = 246,5 Hz, C). **EM:** *m/z* = 266 (M⁺, 0,3 %), 202 (10), 91 (100), 83 (10), 65 (12).



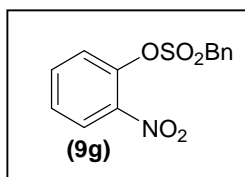
Bencilsulfonato de 4-clorofenilo (9d): sólido blanco. **IR** (KBr): 3106, 3067, 1487, 1370 y 1176 (SO₂), 1149, 1013, 869, 854, 765, 695 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 4,55 (s, 2H); 6,90-7,10 (m, 2H); 7,33-7,51 (m, 7H). **¹³C-RMN:** δ = 57,05 (CH₂); 123,38 (CH); 127,10 (C); 129,06 (CH); 129,92 (CH); 130,86 (CH); 131,25 (CH); 132,79 (C); 147,59 (C). **EM:** *m/z* = 282 (M⁺, 0,5 %), 91 (100), 65 (10).



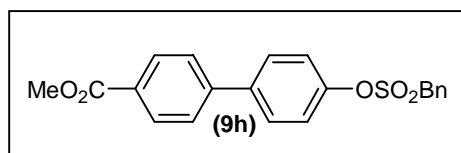
Bencilsulfonato de 4-bromofenilo (9e): sólido blanco. **IR** (KBr): 3099, 3071, 1895, 1438, 1370, 1355 y 1157 (SO₂), 1067, 1017, 873, 838, 757, 706 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 4,42 (s, 2H); 6,90-7,00 (m, 2H); 7,31-7,49 (m, 7H). **¹³C-RMN:** δ = 57,45 (CH₂); 120,90 (C); 124,14 (CH); 127,47 (CH); 129,46 (CH); 129,80 (CH); 131,25 (CH); 132,32 (C); 148,57 (C). **EM:** *m/z* = 327 (M⁺, 0,3 %), 91 (100), 65 (10).



Bencilsulfonato de 2-formilfenilo (9f): sólido blanco. **IR** (KBr): 3067, 3033, 2978, 2932, 1700, 1603, 1456, 1366 y 1157 (SO₂), 1064, 877, 773, 699 cm⁻¹. **¹H RMN:** δ = 4,66 (s, 2H); 7,37-7,70 (m, 9H); 9,95 (s, 1H). **¹³C RMN:** δ = 57,81 (CH₂); 122,51 (CH); 123,82 (CH); 127,24 (C); 127,93 (CH); 128,78 (CH) 129,42 (CH); 129,64 (CH); 130,04 (CH); 131,26 (C); 147,33 (C); 188,26 (C). **EM:** *m/z* = 276 (M⁺, 0,4 %), 121 (10), 91 (100), 65 (21), 39 (11).

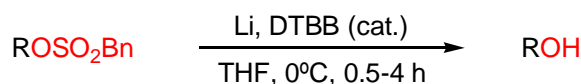


Bencilsulfonato de 2-nitrofenilo (9g): sólido blanco. **IR** (KBr): 3099, 3071, 1600, 1537, 1471, 1370 (NO_2), 1343 y 1168 (SO_2), 1083, 889, 838, 788, 702, 609 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 4,85$ (s, 2H); 7,31-7,85 (m, 8H); 8,00-8,23 (m, 1H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 58,81$ (CH_2); 125,59 (CH); 126,44 (CH); 126,88 (C); 127,82 (CH); 129,47 (CH); 129,91 (CH); 131,46 (CH); 134,86 (CH); 141,69 (C); 145,55 (C). **EM:** $m/z = 293$ (M^+ , 0,3 %), 91 (100), 65 (10).



4-(4-Bencilsulfoniloxifenil)benzoato de metilo (9h): sólido blanco. **IR** (KBr): 3064, 3033, 3005, 2955, 1720, 1603, 1495, 1429, 1348 y 1145 (SO_2), 1118, 842, 768, 703 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 3,95$ (s, 3H); 4,57 (s, 2H); 7,22 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 7,60 (d, $J = 8,8$, 4H); 7,41-7,53 (m, 5H); 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H); 8,11 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 52,52$ (CH_3); 57,44 (CH_2); 122,81 (CH); 127,41 (C); 127,62 (CH); 129,12 (CH); 129,42 (CH); 129,74 (C); 129,81 (CH); 130,61 (CH); 131,32 (CH); 139,54 (C); 144,52 (C); 149,61 (C); 167,21 (C). **EM:** $m/z = 382$ (M^+ , 1,3 %), 318 (11), 139 (12), 91 (100), 65 (10).

4.9 Desprotección de bencilsulfonatos. Procedimiento general

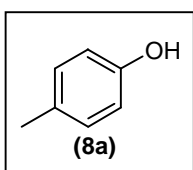


R = arilo, alquilo

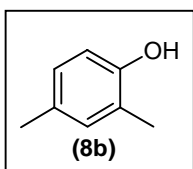
Esquema 4.8

En un matraz de reacción previamente secado y bajo atmósfera inerte (N_2), se agregó DTBB (27 mg, 0.1 mmol) y Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol) en THF (5.0 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente, tomando una coloración verde oscuro al cabo de 5 a 20 minutos, indicando así la formación del arenuro de litio correspondiente. El

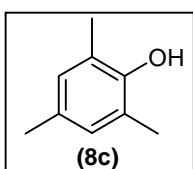
matraz de reacción se sumergió en un baño de hielo a 0° C, y se agregó lentamente el correspondiente bencilsulfonato (1.0 mmol) en THF (5.0 mL). Después de la conversión total del material de partida (CGL o TLC), la mezcla de reacción se diluyó con dietil éter (20.0 ml) y se lavó con HCl 10 % (2 x 20.0 ml), agua (2 x 20.0 mL) y solución saturada de NaCl (2 x 20.0 mL). La fase etérea se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se evaporó, y se procedió a purificar el producto de reacción por cromatografía en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos de reducción obtenidos se dan a continuación:



4-Metilfenol (8a): sólido blanco. **IR** (KBr): 3296, 2951, 2940, 1613, 1225, 1173, 740 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 2,25 (s, 3H); 5,30 (s, 1H); 6,63-6,79 (m, 2H); 6,97-7,10 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 20,39 (CH_3); 115,35 (CH); 130,16 (C); 130,17 (CH); 152,92 (C). **EM:** m/z = 108 (M^+ , 100%), 107 (93), 79 (16), 77 (19).

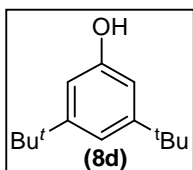


2,4-Dimetilfenol (8b): líquido rojo. **IR** (líquido): 3403, 3016, 2923, 2863, 1615, 1596, 1265, 1120, 1037, 876, 768 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 2,23 (s, 3H); 2,26 (s, 3H); 5,36 (s, 1H); 6,59-6,92 (m, 3H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 15,70 (CH_3); 20,39 (CH_3); 115,03 (CH); 123,90 (CH); 127,43 (CH); 130,02 (C); 131,75 (CH); 151,40 (C). **EM:** m/z = 122 (M^+ , 100%), 121 (51), 107 (86), 91 (14), 79 (12), 77 (21), 39 (10).

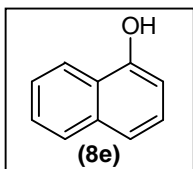


2,4,6-Trimetilfenol (8c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3396, 3013, 2944, 1612, 1466, 1338, 1202, 1012, 853 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 2,19 (s, 9H); 4,42 (s, 1H); 6,77 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:**

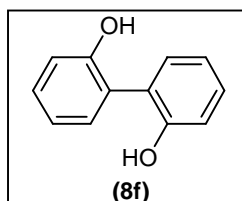
$\delta = 15,76$ (CH₃); 20,37 (CH₃); 122,95 (C); 129,14 (CH); 129,33 (C); 149,90 (C). **EM:** $m/z = 136$ (M⁺, 100%), 137 (M+1, 10), 135 (31), 121 (86), 91 (16), 77 (10).



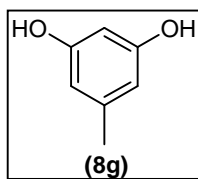
3,5-Di-*ter*-butilfenol (8d): sólido blanco. **IR** (KBr): 3308, 3074, 2903, 2868, 1614, 1494, 1393, 1307, 1214, 1127, 1026, 954, 854, 660 cm⁻¹. **¹H-RMN:** $\delta = 1,29$ (s, 18H); 4,80 (s, 1H); 6,68 (s, 1H); 6,99 (s, 1H). **¹³C-RMN:** $\delta = 31,37$ (CH₃); 34,79 (C); 109,84 (CH); 115,02 (CH); 152,61 (C); 154,75 (C). **EM:** $m/z = 206$ (M⁺, 30%), 192 (15), 191 (100), 57 (68), 41 (13).



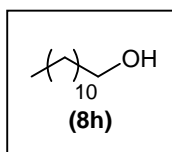
1-Naftol (8e): sólido blanco. **IR** (KBr): 3310, 3076, 1634, 1599, 1460, 1387, 1149, 877, 790 cm⁻¹. **¹H-RMN:** $\delta = 5,43$ (s, 1H); 6,72-6,75 (m, 1H); 7,24-7,28 (m, 1H); 7,41-7,49 (m, 2H); 7,77-7,81 (m, 1H); 8,15-8,18 (m, 1H). **¹³C-RMN:** $\delta = 108,88$ (CH); 120,82 (CH); 121,44 (CH); 124,41 (C); 125,33 (CH); 125,84 (CH); 126,43 (CH); 127,71 (CH); 134,77 (C); 151,16 (C). **EM:** $m/z = 144$ (M⁺, 100%), 145 (M+1,11), 116 (31), 115 (56).



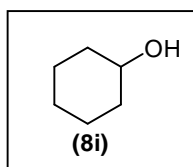
2-(2-Hidroxifenil)fenol (8f): sólido blanco. **IR** (KBr): 3168, 1485, 1441, 1341, 1298, 1060, 767 cm⁻¹. **¹H-RMN:** $\delta = 6,00$ (s_{ancho}, 2H); 6,90-7,35 (m, 8H). **¹³C-RMN:** $\delta = 116,76$ (CH); 121,75 (CH); 124,82 (C); 129,60 (CH); 131,57 (CH); 152,38 (C). **EM:** $m/z = 186$ (M⁺, 100%), 187 (M+1,14), 158 (25), 157 (29), 139 (14), 131 (24), 129 (12), 128 (13).



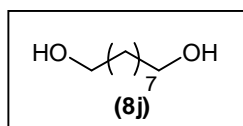
5-Metil-1,3-bencenodiol (8g): sólido blanco. **IR** (KBr): 3300, 3098, 2985, 1620, 1470, 890, 724, 699 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,35$ (s, 3H); 6,11-6,25 (m, 3H); 9,02 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 22,43$ (CH_3); 102,61 (CH); 107,29 (CH); 141,12 (C); 157,82 (C). **EM:** $m/z = 186$ (M^+ , 100%).



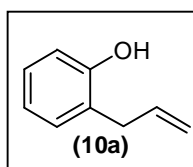
1-Dodecanol (8h): sólido blanco. **IR** (KBr): 3362, 2956, 2924, 1468, 1379, 1058, 721 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,81$ (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,15-1,34 (m, 20H); 2,09 (s, 1H); 3,56 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 14,11$ (CH_3); 22,77 (CH_2); 25,91 (CH_2); 29,46 (CH_2); 29,59 (CH_2); 29,76 (CH_2); 32,03 (CH_2); 62,87 (CH_2). **EM:** $m/z = 186$ (M^+ , 1%), 140 (15), 112 (15), 111 (23), 98 (28), 97 (46), 85 (12), 84 (75), 82 (30), 71 (23), 70 (76), 69 (86), 68 (33), 67 (11), 57 (69), 56 (84), 55 (100), 43 (96), 42 (27), 41 (73), 39 (11), 31 (18), 29 (34), 27 (16).



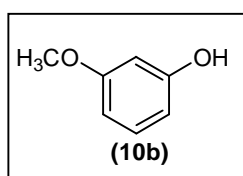
Ciclohexanol (8i): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3331, 2932, 2855, 1452, 1346, 1174, 1034, 970 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,97$ -2,42 (m, 10H); 3,14 (s, 1H); 3,47-3,69 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 24,38$ (CH_2); 25,64 (CH_2); 35,52 (CH_2); 70,11 (CH). **EM:** $m/z = 100$ (M^+ , 3,3%), 82 (46), 71 (13), 67 (27), 57 (100), 56 (13), 54 (15), 44 (24), 41 (23), 39 (11), 29 (10), 27 (11).



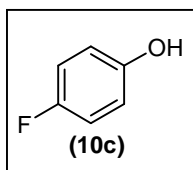
1-9-Nonanodiol (8j): sólido blanco. **IR** (KBr): 3276, 2930, 2917, 2886, 1486, 1229, 1123, 1072, 1001, 981 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 1,19-1,69$ (m, 16H); 2,04 (s, 2H); 3,62 (t, $J = 6,3$ Hz, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 25,76$ (CH_2); 29,40 (CH_2); 29,58 (CH_2); 32,70 (CH_2); 62,82 (CH_2). **EM:** $m/z = 160$ (M^+ , 1%), 96 (28), 95 (23), 83 (17), 82 (53), 81 (40), 70 (12), 69 (33), 68 (60), 67 (61), 57 (21), 56 (25), 55 (85), 54 (41), 44 (10), 43 (34), 42 (32), 41 (100), 39 (26), 31 (78), 29 (36), 27 (30).



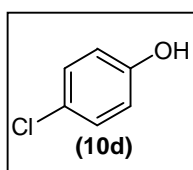
2-Alilfenol (10a): líquido rojo. **IR** (líquido): 3078, 3036, 2906, 2833, 2723, 1638, 1592, 1489, 1466, 1217, 1154, 1040, 997, 753 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 3,39$ (d, $J = 6,3$ Hz, 2H); 4,50 (s, 1H); 5,01-5,32 (m, 2H); 5,87-6,09 (m, 1H); 6,68-7,16 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 34,86$ (CH_2); 115,84 (CH); 116,31 (CH_2); 121,05 (CH); 125,70 (C), 127,83 (CH), 130,46 (CH); 136,48 (CH); 153,92 (C). **EM:** $m/z = 134$ (M^+ , 1%), 135 ($\text{M}+1$, 10), 133 (39), 119 (36), 117 (14), 116 (11), 115 (46), 107 (32), 105 (34), 103 (13), 91 (74), 89 (12), 79 (28), 78 (38), 77 (63), 65 (15), 63 (21), 53 (14), 52 (15), 51 (38), 50 (19), 27 (25).



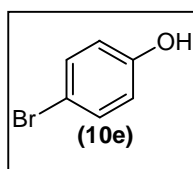
3-Metoxifenol (10b): sólido blanco. **IR** (KBr): 3393, 3005, 2907, 1599, 1494, 1464, 1268, 1149, 1076, 765, 686 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 3,75$ (s, 1H); 5,64 (s, 1H); 6,40-6,65 (m, 3H); 7,02-7,21 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 55,33$ (CH_3); 101,71 (CH); 106,62 (CH); 108,16 (CH); 130,31 (CH); 156,65 (C); 160,70 (C). **EM:** $m/z = 124$ (M^+ , 100%), 95 (29), 94 (54), 81 (33), 66 (20), 65 (11), 39 (15).



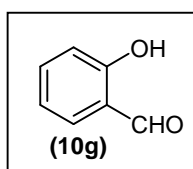
4-Fluorfenol (10c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3377, 1634, 1535, 1222, 1131, 1094, 861, 711 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 4,87$ (s, 1H); 6,69-7,02 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 116,38$ (d, $J = 23,5$ Hz, CH); 116,66 (d, $J = 7,6$ Hz, CH); 151,84 (d, $J = 2,35$ Hz, C-OH); 157,75 (d, $J = 238,3$ Hz, C-F). **EM:** $m/z = 122$ (M^+ , 1%), 112 (100), 84 (26), 83 (33), 64 (17), 57 (16).



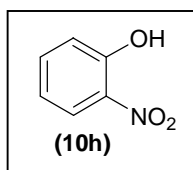
4-Clorofenol (10d): sólido blanco. **IR** (KBr): 3323, 1623, 1496, 1364, 1223, 866, 644 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 5,23$ (s, 1H); 6,66-6,83 (m, 2H); 7,10-7,27 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 116,76$ (CH); 125,96 (C); 129,64 (CH); 153,80 (C). **EM:** $m/z = 128$ (M^+ , 100%), 130 ($\text{M}+2$, 30), 100 (14), 65 (49), 64 (17), 63 (17), 39 (19).



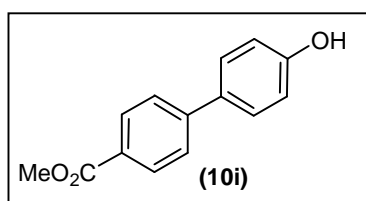
4-Bromofenol (10e): sólido blanco. **IR** (KBr): 3366, 1638, 1490, 1436, 1336, 1244, 827, 610 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 5,13$ (s, 1H); 6,62-6,79 (m, 2H); 7,24-7,41 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 113,15$ (C); 117,27 (CH); 132,56 (CH); 154,33 (C). **EM:** $m/z = 172$ (M^+ , 94%), 174 ($\text{M}+2$, 91), 93 (34), 65 (100), 64 (14), 63 (28), 62 (14), 39 (46), 38 (18), 37 (10).



2-Hidroxibenzaldehído (10g): líquido rojo. **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 6,80$ -7,15 (m, 2H); 7,45-7,70 (m, 2H); 9,82 (s, 1H); 11,31 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 117,93$ (CH); 120,20 (CH); 134,09 (CH), 137,29 (CH); 161,98 (C); 196,14 (C). **EM:** $m/z = 122$ (M^+ , 100%), 121 (95), 93 (19), 65 (28), 39 (21).

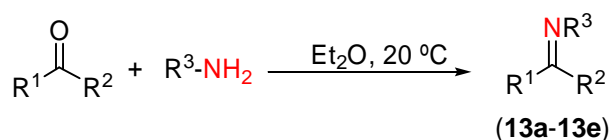


2-Nitrofenol (10h): sólido amarillo. **IR** (KBr): 3249, 1615, 1590, 1479, 1376, 1267, 765, 667 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 6,89-7,21$ (m, 3H); 7,49-7,69 (m, 1H); 8,05-8,17 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 119,99$ (CH); 120,24 (CH); 125,06 (CH); 133,77 (C); 137,55 (CH); 155,16 (C). **EM:** $m/z = 139$ (M^+ , 100%), 109 (M, 19), 93 (12), 81 (20), 65 (42), 64 (23), 63 (26), 53 (13), 39 (33).



4-(4-Hidroxifenil)-benzoato de metilo (10i): sólido blanco. **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 4,01$ (s, 3H); 5,26 (s, 1H); 6,77-7,00 (m, 1H); 7,37-7,71 (m, 2H); 7,94-8,15 (m, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 51,70$ (CH_3); 115,22 (CH); 126,02 (CH); 127,49 (C); 128,08 (CH); 129,74 (CH); 130,98 (C); 145,50 (C); 157,16 (C); 167,37 (C). **EM:** $m/z = 228$ (M^+ , 5%).

4.10 Síntesis de iminas (compuestos 13a-13e). Procedimiento general⁸



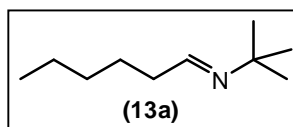
$\text{R}^1, \text{R}^3 =$ alquilo o arilo
 $\text{R}^2 =$ H o alquilo

Esquema 4.9

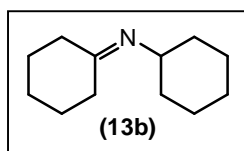
En un balón previamente secado y bajo atmósfera inerte (N_2), se colocaron tamices moleculares secos (2.5 g) y una amina primaria (1.1 mmol), junto con el correspondiente compuesto carbonílico (1.0 mmol), en dietil éter (5.0 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta la desaparición total de los sustratos de partida. Una vez finalizada la reacción (CGL o TLC), la mezcla de reacción se diluyó con dietil éter (20.0 mL) y se lavó con una solución de sulfato de cobre(II) (3 x 10.0 mL). La fase

⁸ Taguchi, K.; Westheimer, F. H. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570-1572.

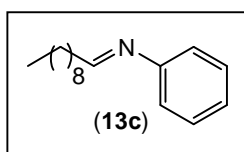
etérea se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró. Los datos físicos y espectroscópicos de las iminas obtenidas se dan a continuación:



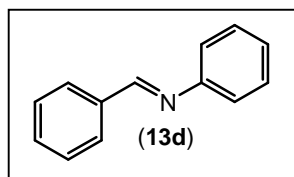
N1-(ter-butyl)-1-hexanimina (13a): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3085, 2975, cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 0,82-1,44$ (m, 9H); 1,45 (s, 9H); 2,06-2,67 (m, 2H); 8,14 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 14,05$ (CH_3); 22,65 (CH_2); 27,91 (CH_2); 28,09 (CH_2); 29,88 (CH_2); 30,33 (CH_3); 56,21 (C); 159,78 (C=N). **EM:** $m/z = 155$ (M^+ , 10%).



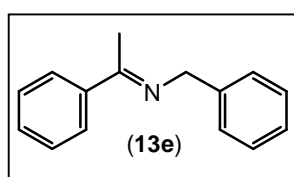
N1-ciclohexil-1-ciclohexanimina (13b): aceite amarillo. **^1H -RMN:** $\delta = 1,31-1,80$ (m, 12H); 2,08-2,55 (m, 8H); 3,22-3,55 (m, 1H). **^{13}C RMN:** $\delta = 25,27$ (CH_2); 25,49 (CH_2); 26,54 (CH_2); 27,41 (CH_2); 33,87 (CH_2); 35,12 (CH_2); 37,39 (CH_2); 62,00 (CH); 173,48 (C). **EM:** $m/z = 179$ (M^+ , 5%).



N1-Fenil-1-decanimina (13c): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3075, 2968, 1569, 1466, 1216 cm^{-1} . **^1H -RMN:** $\delta = 0,89$ (t, $J = 6,2$ Hz, 3H); 1,06-1,51 (m, 14H); 2,01-2,41 (m, 2H); 7,01-7,05 (m, 5H); 7,52 (t, $J = 7,1$ Hz). **^{13}C -RMN:** $\delta = 14,06$ (CH_3); 21,22 (CH_2); 22,55 (CH_2); 26,59 (CH_2); 28,71 (CH_2); 29,29 (CH_2); 29,41 (CH_2); 29,65 (CH_2); 31,85 (CH_2); 122,11 (CH); 124,67 (CH); 128,01 (CH); 143,18 (CH); 150,20 (C). **EM:** $m/z = 231$ (M^+ , 3%).

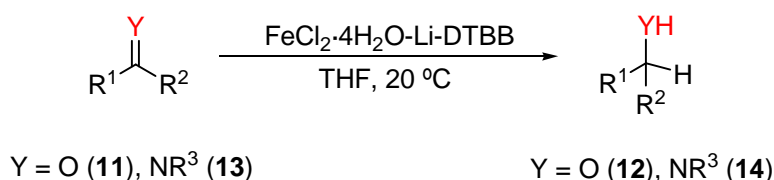


Bencilidenanilina (13d): aceite amarillo. **IR** (nujol) 2955, 2855, 1627, 1578, 1463, 1169, 762, 694 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 7,10\text{-}7,54$ (m, 8H); 7,80-7,94 (m, 2H); 8,42 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 120,83$ (CH); 125,86 (CH); 128,67 (CH); 128,76 (CH); 129,08 (CH); 131,24 (CH); 136,25 (C); 152,07 (C); 160,14 (CH). **EM:** $m/z = 181$ (M^+ , 100%), 182 ($\text{M}+2$, 14), 180 (95), 104 (14), 78 (14), 77 (59), 51 (20).



N1-etil-1-fenil-1-etanimina (13e): aceite amarillo. **IR** (líquido) 3140, 2879, 1574, 1468, 1210 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,17$ (s, 3H); 4,59 (s, 2H); 7,21-7,55 (m, 10H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 17,88$ (CH_3); 55,64 (CH_2); 127,19 (CH); 127,59 (CH); 127,65 (CH); 128,01 (CH); 129,98 (CH); 139,25 (C); 141,18 (C); 166,10 (C). **EM:** $m/z = 209$ (M^+ , 3%).

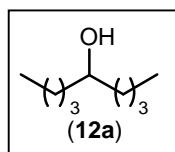
4.11 Reducción de compuestos carbonílicos e iminas. Procedimiento general



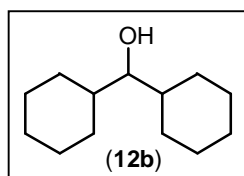
Esquema 4.10

A una mezcla de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (198.0 mg, 1.0 mmol), Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol) y DTBB (27 mg, 0.1 mmol) en THF (5.0 mL), se agregó una solución del correspondiente compuesto carbonílico o imina (1.0 mmol) en THF (5.0 mL) a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte (N_2). La mezcla de reacción, inicialmente de color verde oscuro cambió luego a color negro, indicando así la formación del $\text{Fe}(0)$ nanoparticulado. Una vez finalizada la reacción (CGL o TLC), la mezcla fue diluída con dietil éter (20.0 ml) y se lavó con agua (20.0 ml). La fase etérea se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se evaporó y se procedió a purificar el producto de reacción por

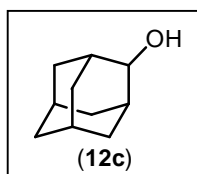
cromatografía flash en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos de reducción obtenidos se dan a continuación:



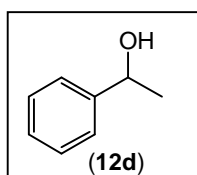
5-Nonanol (12a): líquido incoloro. $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,79-3,64$ (m, 19 H); 3,57 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 14,12$ (CH_3); 22,88 (CH_2); 27,98 (CH_2); 37,29 (CH_2); 71,99 (CH). **EM:** $m/z = 144$ (M^+ , 1%), 87 (50), 69 (100), 43 (11).



Diciclohexilmetanol (12b): aceite coloreado. **IR** (líquido): 3341, 3100, 2980, 1640, 1478 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,27-1,72$ (m, 22H); 2,96-3,19 (m, 1H); 3,81 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 26,11$ (CH_2); 27,67 (CH_2); 28,29 (CH_2); 38,59 (CH); 74,01 (CH). **EM:** $m/z = 196$ (M^+ , 0,2%), 113 (31), 112 (17), 95 (100), 67 (16), 55 (30), 41 (28).

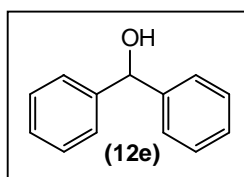


2-Adamantanol (12c): sólido blanco. **IR** (KBr): 3300, 29874, 1645, 1476 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,54-1,99$ (m, 10H); 3,82-4,18 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 28,92$ (CH); 31,55 (CH_2); 34,66 (CH); 37,82 (CH_2); 74,79 (CH). **EM:** $m/z = 152$ (M^+ , 1%).

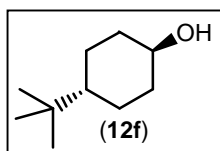


1-Feniletanol (12d): líquido incoloro. **IR** (líquido) 3364, 2973, 1493, 1451, 1285, 1178, 1010, 997, 761, 699 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,49$ (d, $J = 6,5$ Hz, 3H); 4,68-4,90 (m, 1H); 5,95 (s, 1H); 7,19 (s, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 24,89$ (CH_3); 69,98 (CH); 125,39 (CH); 127,01

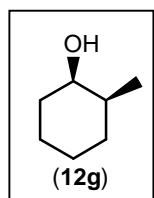
(CH); 128,75 (CH); 145,72 (C). **EM:** $m/z = 122$ (M^+ , 32%), 107 (100), 105 (10), 79 (80), 78 (19), 77 (41), 51 (17), 43 (24).



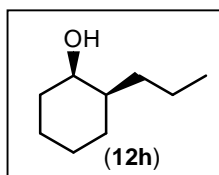
Difenilmetanol (12e): sólido blanco. **IR** (KBr): 3330, 2985, 1210, 1140, 768, 694 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,98$ (s, 1H); 5,78 (s, 1H); 7,19 (s, 10H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 79,66$ (CH); 126,32 (CH); 128,32 (CH), 129,35 (CH); 140,31 (C). **EM:** $m/z = 184$ (M^+).



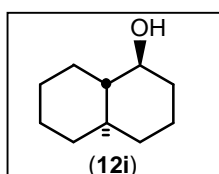
trans-4-ter-Butilciclohexanol (12f): sólido blanco. **IR** (KBr) 3299, 2966, 2860, 1477, 1133 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,72-0,89$ (s, 9H); 1,32-1,55 (m, 4H); 1,92-2,52 (m, 7H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 26,61$ (CH_3); 27,96 (CH); 27,98 (CH_2); 31,48 (C); 41,68 (CH_2); 47,15 (CH). **EM:** $m/z = 156$ (M^+ , 1%), 123 (14), 99 (13), 83 (21), 82 (26), 81 (39), 80 (16), 67 (31), 57 (100), 56 (37), 55 (15), 41 (28), 29 (14).



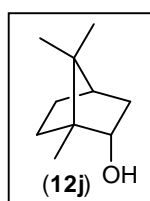
cis-2-Metilciclohexanol (12g): líquido incoloro. **IR** (líquido) 3361, 2928, 2858, 1450, 1098, 1038 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 0,81-0,89$ (m, 3H); 1,22-1,94 (m, 9H); 3,20-3,45 (m, 1H); 3,75 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 14,55$ (CH_3); 22,11 (CH_2); 28,81 (CH_2); 29,62 (CH_2); 34,07 (CH_2); 29,71 (CH); 80,01 (CH). **EM:** $m/z = 114$ (M^+ , 18%), 96 (60), 81 (74), 72 (10), 71 (51), 70 (16), 68 (78), 67 (30), 57 (100), 56 (12), 55 (45), 54 (20), 45 (11), 44 (25), 43 (20), 42 (21), 41 (38), 39 (21), 29 (18), 27 (18).



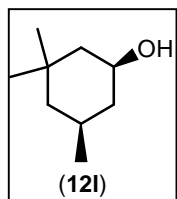
cis-2-Propilciclohexanol (12h): líquido incoloro: IR (líquido) 3373, 2930, 2869, 1449, 1195, 975 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,96$ (t, $J = 7,2$ Hz, 3H); 1,05-1,61 (m, 13H); 3,32 (s, 1H); 3,71-3,94 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 14,42$ (CH_3); 20,89 (CH_2); 22,11 (CH_2); 2614 (CH_2); 27,35 (CH_2); 30,89 (CH_2); 34,3 (CH_2); 44,45 (CH); 78,68 (CH). **EM:** $m/z = 142$ (M^+ , 1,2%), 124 (35), 107 (17), 99 (14), 96 (34), 95 (46), 83 (13), 82 (100), 81 (64), 71 (20), 69 (22), 68 (44), 67 (47), 57 (70), 56 (16), 55 (40), 54 (22), 44 (16), 43 (23), 42 (11), 41 (45), 39 (17), 29 (19), 27 (19).



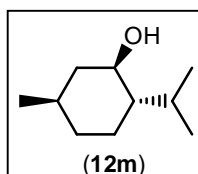
(1R*,4aR*,8aS*)-Decahidronaftalen-1-ol (12i): aceite coloreado. IR (líquido film) cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,12$ -1,60 (m, 16H); 3,04 (s, 1H); 3,10-3,25 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 19,89$ (CH_2); 24,78 (CH_2); 26,11 (CH_2); 26,45 (CH_2); 31,57 (CH_2); 34,57 (CH_2); 36,02 (CH); 47,64 (CH); 76,28 (CH). **EM:** $m/z = 154$ (M^+ , 10%), 137 (11), 136 (100), 111 (36), 108 (30), 107 (37), 95 (41), 94 (55), 93 (36), 91 (10), 69 (18), 68 (20), 67 (69), 57 (26), 55 (41), 53 (21), 44 (10), 43 (13), 42 (10), 41 (49), 39 (37).



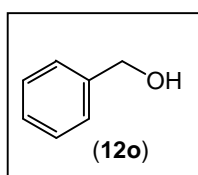
endo-Borneol (12j): sólido blanco. IR (KBr) 3331, 2879, 1454, 1308, 1136 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,71$ -1,92 (m, 16H); 2,11-2,32 (m, 1H); 3,92-4,15 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 13,66$ (CH_3); 19,04 (CH_3); 20,55 (CH); 26,31 (CH_2); 28,66 (CH_2); 39,45 (CH_2); 45,54 (CH); 48,40 (C); 49,87 (C); 77,77 (C). **EM:** $m/z = 154$ (M^+ , 0,4%), 110 (16), 95 (100), 67 (14), 55 (14), 43 (14), 41 (28), 39 (16).



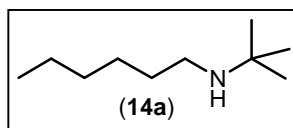
cis-3,3,5-Trimetilciclohexanol (12l): sólido blanco. IR (KBr): 3340, 2980, 2920, 1460, 1178, 1025 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,79-0,91$ (m, 9H); 1,01-1,72 (m, 7H); 3,85 (tt, $J = 2,1$ Hz, $J = 0,4$ Hz, 1H); 4,95 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 21,60$ (CH_3); 23,00 (CH); 27,92 (CH_3); 23,82 (C); 45,44 (CH_2); 49,41 (CH_2); 55,13 (CH_2); 65,23 (CH). **EM:** $m/z = 142$ (M^+ , 1,2%), 124 (11), 109 (100), 85 (24), 83 (48), 82 (11), 81 (11), 71 (23), 69 (16), 68 (17), 67 (17), 57 (19), 56 (22), 55 (24), 44 (10), 43 (14), 41 (29), 39 (11), 29 (11).



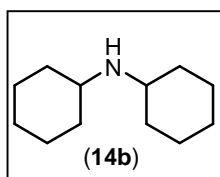
(-)-Mentol (12m): sólido blanco. IR (KBr) 3344, 2956, 2922, 1456, 1180, 1026 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,77-2,41$ (m, 19H); 3,41-3,65 (m, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 16,49$ (CH_3); 21,35 (CH_3); 22,55 (CH); 23,60 (CH_2); 26,22 (CH); 34,96 (CH_2); 45,96 (CH_2); 50,54 (CH); 71,88 (CH). **EM:** $m/z = 156$ (M^+ , 1%), 138 (19), 123 (28), 109 (11), 96 (26), 95 (69), 83 (13), 82 (36), 81 (71), 71 (100), 69 (30), 68 (14), 67 (26), 57 (17), 56 (20), 55 (41), 43 (24), 41 (38), 39 (12), 29 (14), 27 (16).



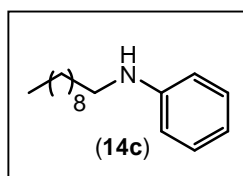
Alcohol bencílico (12o): líquido incoloro: IR (líquido): 3200, 2980, 1570, 1476, 1120, 890, 750 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 3,05$ (s, 1H); 4,78 (s, 2H); 7,18 (s, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 68,11$ (CH_2); 127,22 (CH); 127,74 (CH); 129,03 (CH); 141,22 (C). **EM:** $m/z = 108$ (M^+ , 25%), 79 (100).



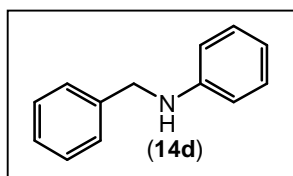
N-ter-butylhexilamina (14a): líquido incoloro. **IR** (líquido) cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,96$ (t, $J = \text{Hz}$, 3H); 1,12 (s, 9H); 1,29-1,41 (m, 8H); 2,54 (t, $J = \text{Hz}$, 2H); (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 14,10$ (CH \cdot); 22,82 (CH $_2$); 26,85 (CH $_2$); 31,03 (CH $_3$); 31,21 (CH $_2$); 31,65 (CH $_2$); 44,65 (CH $_2$); 53,62 (C).



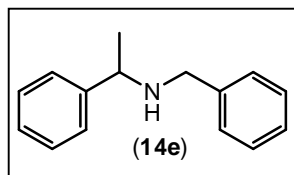
N-Diciclohexilamina (14b): líquido incoloro. **IR** (líquido): 2926, 2853, 1464, 1449, 1368, 1126, 1073, 959 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,80$ -1,55 (m, 20H); 2,46-2,83 (m, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 25,39$ (CH $_2$); 26,32 (CH $_2$); 34,51 (CH $_2$); 53,17 (CH). **EM**: $m/z = 181$ (M^+ , 14%), 139 (11), 138 (100), 56 (39), 55 (13), 41 (13).



N-Decilanilina (14c): líquido incoloro. **IR** (líquido): 3212, 2987, 2856, 1460, 1214 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 0,96$ (t, $J = 7,0$ Hz, 3H); 1,12-1,71 (m, 16H); 2,91-3,89 (m, 2H); 4,23 (s, 1H); 6,51-7,15 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 14,11$ (CH $_3$); 22,81 (CH $_2$); 27,14 (CH $_2$); 29,41 (CH $_2$); 29,41 (CH $_2$); 29,74 (CH $_2$); 30,25 (CH $_2$); 31,98 (CH $_2$); 45,14 (CH $_2$); 113,52 (CH); 117,25 (CH); 129,64 (CH); 147,67 (C). **EM**: $m/z = 233$ (M^+ , 11%).

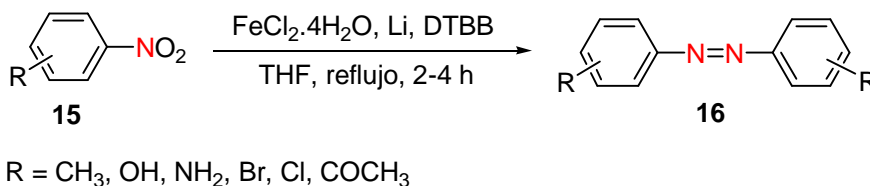


Fenilbencilamina (14d): aceite coloreado. **IR** (líquido): 3210, 2980, 2785, 1574, 1465, 1210 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 4,18$ (s, 2H); 4,35 (s, 1H); 6,70-7,33 (m, 10H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 48,18$ (CH $_2$); 112,81 (CH); 117,47 (CH), 127,13 (CH), 127,43 (CH); 128,56 (CH), 129,20 (CH); 139,48 (C); 148,13 (C). **EM**: $m/z = 183$ (M^+ , 53%), 182 (18), 106 (17), 91 (100), 77 (14), 65 (12).



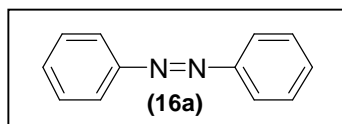
Etil(1-feniletil)amina (14e): aceite coloreado. **IR** (líquido): 3215, 2985, 1589, 1468, 1211, 980, 785, 699 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 1,38 (d, J = 7,5 Hz, 3H); 1,79 (s, 1H); 3,51-3,78 (m, 3H); 7,08-7,39 (m, 10H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 23,59 (CH_3); 52,25 (CH_2); 56,41 (CH); 125,71 (CH); 126,35 (CH); 127,72 (CH); 127,88 (CH); 128,05 (CH); 141,83 (C); 147,49 (C). **EM:** m/z = 211 (M^+ , 1,2%), 197 (15), 196 (98), 105 (15), 91 (100), 65 (11).

4.12 Acoplamiento reductor de derivados nitro aromáticos. Síntesis de azocompuestos (compuestos 16a-16m). Procedimiento general

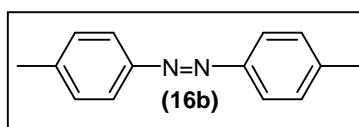


Esquema 4.11

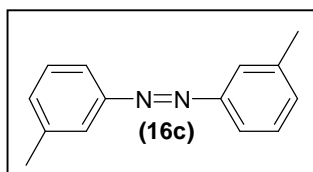
A una mezcla de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (198,0 mg, 1.0 mmol), Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol) y DTBB (27 mg, 0.1 mmol) en THF (5.0 mL), se agregó una solución del correspondiente derivado nitroaromático (1.0 mmol) en THF (5.0 mL) a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte (N_2). La mezcla se calentó a reflujo de THF (68°C) y se agitó hasta la desaparición del sustrato de partida. La mezcla de reacción, inicialmente de color verde oscuro cambió luego a color negro, indicando así la formación de las nanopartículas de $\text{Fe}(0)$. Una vez finalizada la reacción (CGL o TLC), la mezcla de reacción fue diluída con dietil éter (20.0 ml) y se lavó con agua (20.0 ml). La fase etérea se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se evaporó y se procedió a purificar el producto de reacción por cromatografía preparativa en placa fina (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los azocompuestos obtenidos se dan a continuación:



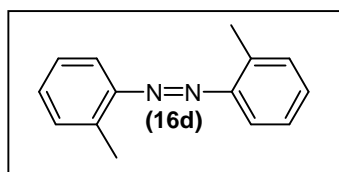
Azobenceno (16a): sólido naranja. **IR** (KBr): 3128, 1582, 1484, 1463, 1397, 984, 851, 777 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 7,43\text{-}7,52$ (m, 6H); 7,90-7,93 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 122,84$ (CH); 129,04 (CH); 130,94 (CH); 152,66 (C). **EM**: $m/z = 182$ (M^+ , 57%), 105 (20), 77 (100), 51 (18).



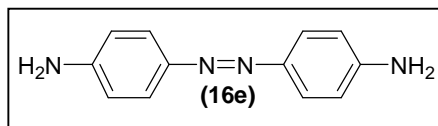
4,4'-Dimetilazobenceno (16b): sólido naranja. **IR** (KBr): 3021, 2921, 1598, 1501, 1411, 1294, 1208, 1152, 1108, 1035, 1010 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 2,41$ (s, 6H); 7,28-7,31 (m, 4H); 7,80-7,83 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 21,52$ (CH_3); 122,63 (CH); 129,65 (CH); 141,11 (C); 150,74 (C). **EM**: $m/z = 210$ (M^+ , 15%), 91 (100).



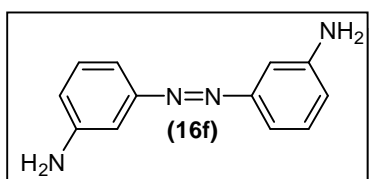
3,3'-Dimetilazobenceno (16c): sólido naranja. **IR** (KBr): 3021, 2945, 1605, 1513, 1377, 1164, 1147, 978, 921, 884, 796 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 2,44$ (s, 6H); 7,26-7,40 (m, 4H); 7,72-7,74 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 21,31$ (CH_3); 120,44 (CH); 122,94 (CH); 128,85 (CH); 131,64 (CH); 138,87 (C); 152,82 (C). **EM**: $m/z = 210$ (M^+ , 28%), 119 (10), 107 (11), 91 (100), 65 (21), 18 (28).



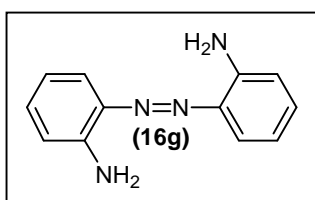
2,2'-Dimetilazobenceno (16d): sólido naranja. **IR** (KBr): 3025, 2978, 1600, 1481, 1450, 770 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$** : $\delta = 2,71$ (s, 6H); 7,01-7,82 (m, 6H). **$^{13}\text{C-RMN}$** : $\delta = 19,31$ (CH_3); 126,18 (CH); 130,05 (CH); 131,07 (CH); 134,64 (C); 154,38 (C). **EM**: $m/z = 210$ (M^+ , 14%), 91 (100).



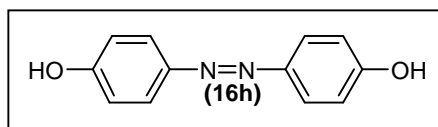
4,4'-Diaminoazobenceno (16e): sólido naranja. IR (KBr): 3215, 1475, 1210, 756, 689 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (acetona d_6): $\delta = 5,01$ (s, 4H); 6,65 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H); 7,55 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$ (acetone d_6): $\delta = 115,20$ (CH); 125,26 (CH); 151,95 (C); 157,89 (C). **EM:** $m/z = 212$ (M^+ , 10%).



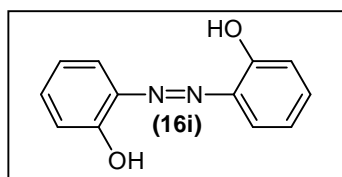
3,3'-Diaminoazobenceno (16f): sólido naranja. IR (KBr): 3214, 1489, 1221, 744, 678 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 5,02$ (s, 4H); 6,69-6,82 (m, 2H); 7,20-7,59 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 110,04$ (CH); 115,20 (CH); 117,02 (CH); 129,29 (CH); 149,83 (C); 156,95 (C). **EM:** $m/z = 212$ (M^+ , 10%).



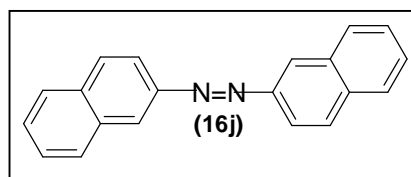
2,2'-Diaminoazobenceno (16g): sólido naranja. IR (KBr): 3210, 1475, 1210, 765, 692 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 5,37$ (s ancho, 4H); 6,66-7,71 (m, 8H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 115,65$ (CH); 116,09 (CH); 129,33 (CH); 131,35 (CH); 141,22 (C); 146,97 (C). **EM:** $m/z = 212$ (M^+ , 6%), 183 (17), 92 (100), 93 (10), 67 (10), 65 (60), 52 (18), 51 (10), 39 (18).



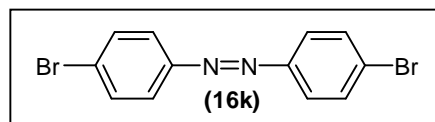
4,4'-Dihidroxiiazobenceno (16g): sólido naranja. IR (KBr): 3300, 1675, 1574, 1489, 1315, 1112, 741, 688 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 6,90$ (d, $J = 8,9$ Hz, 4H); 7,71 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H); 10,10 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 115,92$ (CH); 124,33 (CH); 145,61 (C); 160,01 (C). **EM:** $m/z = 215$ (M^+ , %).



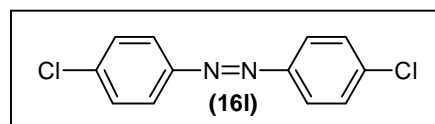
2,2'-Dihidroxi azobenceno (16i): sólido naranja. IR (KBr): 316, 3057, 1614, 1589, 1474, 1362, 1293, 1204, 1163, 1036, 945, 770 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 6,97-7,74$ (m, 8H); 12,23 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 117,68$ (CH); 119,27 (CH), 130,21 (CH), 132,21 (CH); 134,15 (C); 152,06 (C). EM: $m/z = 214$ (M^+ , 58%), 121 (57), 93 (100), 65 (41), 39 (19).



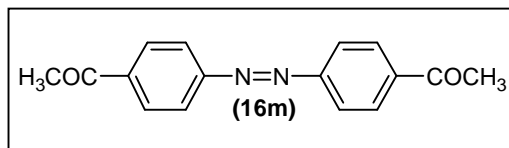
1,1'-Azonaftaleno (16j): sólido naranja. IR (KBr): 3047, 2922, 1588, 1507, 1388, 1341, 1261, 1153, 1016 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,57-7,70$ (m, 6H); 7,93-8,02 (m, 6H); 9,03-9,07 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 112,22$ (CH); 123,54 (CH); 125,51 (CH); 126,35 (CH); 126,79 (CH); 127,78 (CH); 131,26 (C); 131,39 (C); 134,28 (CH); 147,09 (C). EM: $m/z = 282$ (M^+ , 6%), 281 (42), 253 (35), 252 (88), 225 (10), 207 (100), 191 (12), 132 (14), 113 (11), 112 (10).



4,4'-Dibromoazobenceno (16k): sólido naranja. IR (KBr): 3012, 2985, 1615, 1570, 1460, 830 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,29-8,01$ (m, 8H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 123,42$ (CH); 129,94 (CH); 131,77 (C); 150,23 (C). EM: $m/z = 342$ (M^+ , 12%), 340 (27), 338 (14), 185 (39), 183 (39), 155 (99), 157 (100), 152 (11), 63 (12).

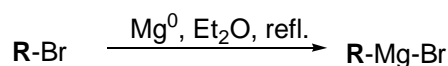


4,4'-Dicloroazobenceno (16l): sólido naranja. IR (KBr): 2920, 2343, 1907, 1632, 1577, 1478, 1402, 1282, 1221, 1150, 1082, 1008 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,49$ (d, $J = 6,8$ Hz, 4H); 7,87 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 124,92$ (CH); 130,01 (CH); 137,62 (C); 150,79 (C). EM: $m/z = 251$ (M^+).



4,4'-Diacetilazobenceno (16m): sólido naranja. **IR** (KBr): 2974, 1704, 1578, 1476, 1320, 1210, 1112, 785, 692 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,47$ (s, 6H); 7,79-7,94 (m, 4H); 8,14-8,29 (m, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 26,13$ (CH_3); 124,14 (CH); 130,19 (CH); 144,89 (C); 155,07 (C); 198,25 (C). **EM:** $m/z = 266$ (M^+ , 14%), 251 (100).

4.13 Síntesis de reactivos de Grignard (compuestos 17a-17g, 17i). Procedimiento general



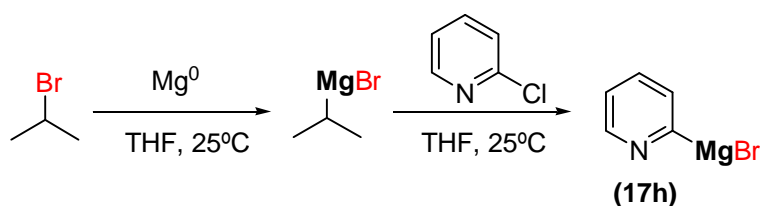
R = fenilo, *p*-tolilo, *o*-tolilo, *p*-trifluorometilfenilo, *p*-metoxifenilo, vinilfenilo, *m*-piridilo, *o*-tiofenilo, naftil, bencilo, *p*-metilbencilo, dodecilo.

Esquema 4.12

En un balón de dos bocas provisto de refrigerante a reflujo, ampolla igualadora de presiones, agitador magnético y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó magnesio de virutas (145.8 mg, 6.0 mmol) y un cristal de yodo. El magnesio se activa por sublimación del yodo a través de calentamiento. Luego se agrega dietil éter seco (2.0 mL) y cinco gotas del derivado bromado puro. Una vez iniciada la reacción, se agrega desde la ampolla igualadora, gota a gota, con agitación, el resto del derivado bromado (5.0 mmol) en dietil éter seco (5.0 mL). La mezcla de reacción se calienta en un baño de agua (45 °C) durante una hora, obteniéndose una solución 1.04 M (99%) de bromuro de arilmagnesio, y luego fue titulada empleando el método de Gilman⁹.

⁹ Gilman, H.; Zoellner, E.A.; Dickey, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1576.

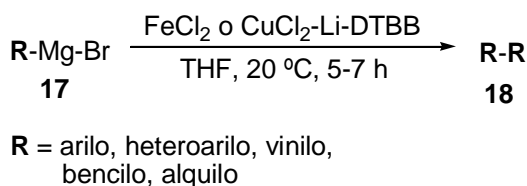
4.13.1 Síntesis de bromuro de 2-piridil magnesio por intercambio de halógeno (compuesto 17h) ¹⁰



Esquema 4.13

En un balón de dos bocas provisto de una ampolla igualadora de presiones, agitador magnético y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó magnesio en virutas (243.0 mg, 10.0 mmol) y un cristal de yodo. El magnesio se activó por sublimación del yodo a través de calentamiento. Luego se agregó THF seco (2.0 mL) y cinco gotas de 2-bromopropano. Una vez iniciada la reacción, se agregó desde la ampolla igualadora, gota a gota, con agitación, el resto del derivado bromado (5.5 mmol) en THF seco (5.0 mL). La mezcla de reacción se agita durante una hora formándose de esta manera el correspondiente reactivo de Grignard. A la mezcla de reacción se le agregó 2-cloropiridina (5.0 mmol). La mezcla de reacción cambió de coloración, obteniéndose una solución 0.72 M (99%) de bromuro de 2-piridilmagnesio, titulada empleando el método de Gilman⁷.

4.14 Homoacoplamiento de reactivos de Grignard (compuestos 18a-18m). Procedimiento general

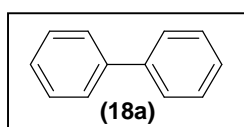


Esquema 4.14

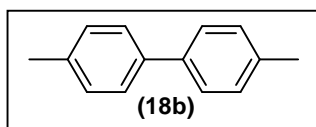
Sobre una mezcla de CuCl_2 (134 mg, 1.0 mmol) o FeCl_2 (128 mg, 1.0 mmol), Li en polvo (56 mg, 8.0 mmol) y DTBB (27 mg, 0.1 mmol) en THF (5.0 mL), se agregó el reactivo de Grignard correspondiente (2.0 mmol) en Et_2O (5.0 ml) a temperatura

¹⁰ Técourt, F.; Breton, G.; Bonnet, V.; Mongin, F.; Marsais, F.; Quéguiner, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4339.

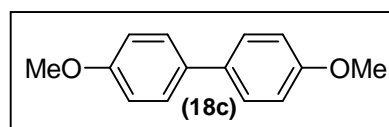
ambiente y bajo atmósfera inerte (N_2). La mezcla de reacción, inicialmente de color verde oscuro cambió luego a color negro, indicando así la formación de las nanopartículas de $Cu(0)$ o de $Fe(0)$. Después de la conversión total del material de partida (monitoreado por CGL o TLC) la mezcla de reacción fue diluída con dietil éter (20,0 mL) y HCl 10 % (20,0 mL). La capa acuosa fue desechada y la capa etérea fue secada con sulfato de sodio anhidro y filtrada posteriormente. La fase orgánica fue evaporada, y el residuo resultante fue purificado por cromatografía flash en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los productos obtenidos se dan a continuación:



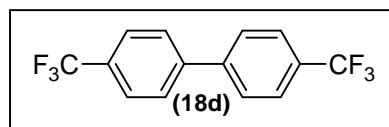
Bifenilo (18a): sólido blanco. **IR** (KBr): 3031, 1941, 1880, 1573, 1481,1342, 1173, 1081, 902, 743, 702 cm^{-1} . **1H -RMN:** $\delta = 7,34-7,46$ (m, 6H), 7,59 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 127,11$ (CH); 127,24 (CH); 128,72 (CH); 141,24 (C). **EM:** $m/z = 154$ (M^+ ,100%), 76 (15).



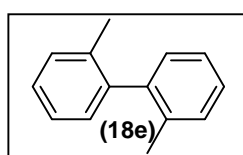
4,4'-Dimetilbifenilo (18b): sólido blanco: **IR** (KBr): 3015, 2923, 1600, 1481, 803, 723 cm^{-1} . **1H -RMN:** $\delta = 2,39$ (s, 6H); 7,24 (d, $J = 8, 4$ Hz, 1H); 7,48 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 21,33$ (CH_3); 127,12 (CH); 129,75 (CH); 136,94 (C); 138,52 (C). **EM:** $m/z = 182$ (M^+ , 100%), 181 (27), 167 (35), 166 (11), 165 (22).



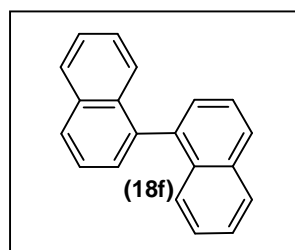
4,4'-Dimetoxibifenilo (18c): sólido blanco. **IR** (KBr) 1614, 1506, 1276, 1250, 1178, 1040, 1015, 825, 805 cm^{-1} . **1H -RMN:** $\delta = 3,83$ (s, 6H); 6.95 (d, $J = 9,1$ Hz, 4H); 7,47 (d, $J = 9,2$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN:** $\delta = 55,41$ (CH_3); 114,31 (CH); 127,54 (CH); 133,18 (C); 158,86 (C). **EM:** $m/z = 214$ (M^+ , 100%), 199 (85), 171 (26), 156 (10), 139 (10), 128 (15).



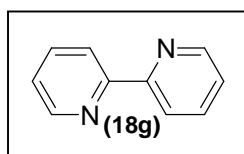
4,4'-Bis(trifluorometil)bifenilo (18d): sólido blanco. **IR** (KBr): 1324, 1166, 1133, 1114, 1070, 829 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 7,71$ (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 7,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 124,01$ (c, $J = 272,0$ Hz, CF_3); 125,78 (c, $J = 3,4$ Hz, CCCF_3); 127,64 (CH); 130,2 (c, $J = 34,4$ Hz, CCF_3); 143,21 (C). **EM:** $m/z = 290$ (M^+ , 100%), 271 (35), 240 (10), 152 (28).



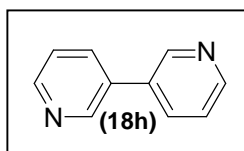
2,2'-Dimetilbifenilo (18e): sólido blanco: **IR** (KBr) 3030, 2945, 1607, 1509, 1169, 1006, 725 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 2,10$ (s, 6H); 7,24 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); 7,27 (t, $J = 7,4$, 2H); 7,32 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H); 7,41 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 19,85$ (CH3); 125,84 (CH); 127,12 (CH); 129,47 (CH); 129,89 (CH); 135,58 (C); 141,62 (C). **EM:** $m/z = 182$ (M^+ , 68%), 167 (100), 166 (23), 165 (48), 152 (22).



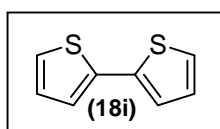
Binaftilo (18f): sólido blanco. **IR** (nujol): 3050, 1585, 1506, 1215, 1117, 965, 805, 748, 683 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 7,24$ -7,30 (m, 1H); 7,42 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 7,45-7,54 (m, 2H); 7,60 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,91-7,99 (m, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 125,42$ (CH); 125,92 (CH); 126,28 (CH); 126,78 (CH); 127,89 (CH); 128,33 (CH); 128,45 (CH); 133,12 (C); 133,78 (C); 138,67 (C). **EM:** $m/z = 254$ (M^+ , 100%), 253 (74), 252 (52), 250 (13), 126 (27).



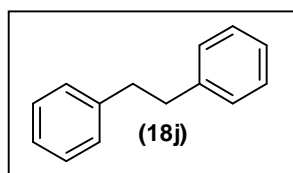
2,2'-Bipiridina (18g): sólido amarillo. IR (KBr): 3086, 1580, 1557, 1463, 1416, 1261, 1041, 894, 760, 656 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,12-7,15$ (m, 2H); 7.64-7.69 (m, 2H); 8.47-8.50 (m, 2H); 8.56-8.63 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 121,18$ (CH); 123,78 (CH); 136,56 (CH); 149,15 (CH); 156,34 (C). EM: $m/z = 156$ (M^+ , 100%), 155 (34), 129 (18), 128 (19), 78 (18), 51 (15).



3,3'-Bipiridina (18h): aceite naranja. IR (film) 3029, 1592, 1592, 1468, 1427, 1401, 1333, 1200, 1025, 997, 796, 714 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,38-7,45$ (m, 2H); 7.89 (ddd, $J = 7,8$ Hz, $J = 2,3$, $J = 1,8$ Hz, 2H); 8.65 (dd, $J = 4,8$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 2H); 8.85 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 123,73$ (CH); 133,01 (CH); 134,25 (CH); 147,54 (CH); 149,22 (C). EM: $m/z = 156$ (M^+ , 100%), 129 (11), 128 (10), 103 (09), 76 (10), 50 (08).

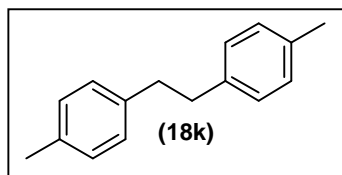


2,2'-Bitiofeno (18i): sólido blanco. IR (KBr): 3053, 1593, 1497, 1391, 1131, 965, 853, 815, 740 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,00-7,03$ (m, 2H); 7.17-7.22 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 123,78$ (CH); 124,29 (CH); 127,68 (CH); 137,35 (C). EM: $m/z = 166$ (M^+ , 100%), 124 (11), 121 (28).

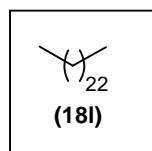


1,2-Bibencilo (18j): sólido blanco. IR (KBr): 3060, 3020, 2910, 2846, 1602, 1505, 1496, 694 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 2,94$ (s, 4H); 7.20-7.25 (m, 6H); 7.30-7.35 (m, 4H). $^{13}\text{C-}$

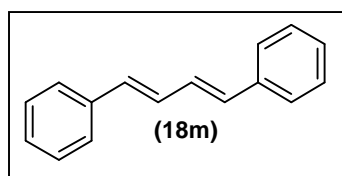
RMN: δ = 37,87 (CH₂); 125,89 (CH); 128,28 (CH); 128,45 (CH); 141,89 (C). **EM:** m/z = 182 (M⁺, 26%), 91 (100), 65 (18).



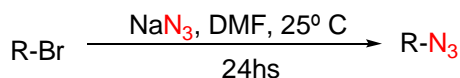
4,4'-Dimetilbifenilo (18k): sólido blanco. **IR** (KBr): 3010, 2959, 2941, 1520, 1465, 816, 712 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 2,26 (s, 6H); 2,81 (s, 4H); 6,93 (s, 4H). **¹³C-RMN:** δ = 19,89 (CH₃); 36,56 (CH₂); 127,25 (CH); 128,01 (CH); 137,17 (C); 137,78 (C). **EM:** m/z = 210 (M⁺, 21%), 195 (18), 105 (100).



Tetracosano (18l): sólido blanco. **IR** (KBr): 2954, 2917, 2872, 1471 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 0,89-0,86 (m, 6H); 1,26 (s_{ancho}, 44H). **¹³C-RMN:** δ = 14,13 (2xCH₃); 22,76 (2xCH₂); 29,46 (2xCH₂); 29,79 (16xCH₂); 33,02 (2xCH₂). **EM:** m/z = 338 (M⁺, 2,5%), 17 (11), 113 (14), 99 (20), 85 (48), 71 (68), 57 (100), 56 (10), 55 (16), 43 (56), 41 (20), 29 (11).



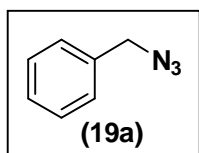
(E,E)-1,4-Difenilbutadieno (18m): sólido blanco. **IR** (KBr): 3030, 3016, 1492, 1443, 1074, 998, 983, 985, 740, 691 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 6,66 (dd, J = 12,0 Hz, J = 2,9 Hz, 2H); 7,00 (dd, J = 12,0 Hz, J = 2,9 Hz, 2H); 7,29-7,32 (m, 2H); 7,38-7,41 (m, 4H); 7,48-7,52 (m, 4H). **¹³C-RMN:** δ = 126,56 (CH=CH); 127,78 (CH); 128,78 (CH); 129,35 (CH); 132,76 (CH=CH); 137,45 (C). **EM:** m/z = 206 (M⁺, 100%), 191 (35), 178 (14), 165 (10), 128 (33), 115 (11), 91 (45).

4.15 Síntesis de azidas (compuestos 19a, 19c-19e)¹¹

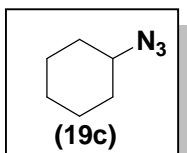
R = bencilo, cicloalquilo, alilo, acilo

Esquema 4.15

En un balón de dos bocas, previamente secado y bajo atmósfera inerte (N₂), se agrega NaN₃ (715.0 mg, 11.0 mmol) en DMF (22.0 mL). La solución se agita por 24 hs y se le agrega el correspondiente derivado halogenado (10.0 mmol). La mezcla de reacción se agita hasta la desaparición de los reactivos (TLC). Al crudo de reacción se le agrega agua (50.0 mL), se extrae con Et₂O (3 x 20.0 mL) y se lava con agua (2 x 20.0 mL) y una vez con solución saturada de NaCl (20.0 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra a vacío, obteniéndose la azida pura (99%). Los datos físicos y espectroscópicos de las azidas obtenidas se dan a continuación:

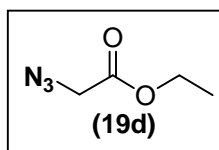


Bencilazida (19a): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3055, 2178, 2094, 1583, 1461, 1294 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 4,35 (s, 2H); 7,26-7,45 (m, 5H). **¹³C-RMN:** δ = 54,84 (N-CH₂); 128,29 (CH); 128,37 (CH); 128,90 (CH); 135,42 (C). **EM:** m/z =133 (M⁺, 20%), 91 (100), 78 (38), 77 (83), 76 (11), 74 (10), 65 817), 51 (51), 50 (32), 39 (17), 28 (13).

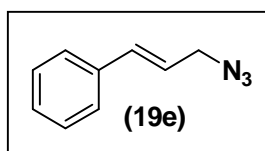


Ciclohexilazida (19c): líquido amarillo. **IR** (líquido): 3052, 2915, 2087, 1540, 1462, 1051 cm⁻¹. **¹H-RMN:** δ = 1,22-1,33 (m, 10H); 3,27-3,36 (m, 1H). **¹³C-RMN:** δ = 24,26 (CH₂); 25,30 (CH₂); 31,64 (CH₂); 59,93 (CH). **EM:** m/z =125 (M⁺, %).

¹¹ Alvarez, A.; Alvarez, M. *Synthesis*, **1997**, 413-414.



Azidoacetato de etilo (19d): líquido amarillo. **IR** (líquido): 2985, 2876, 1734, 1576, 1422, 1215, 1020 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 1,30 (t, J = 6,2 Hz, 3H); 3,86 (s, 2H); 4,26 (c, J = 7,2 Hz, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 13,90 (CH_3); 50,33 (N-CH_2); 61,70 (O-CH_2); 168,21 (C, C=O). **EM:** m/z = 129 (M^+ , 85%), 73 (23), 59 (10), 56 (89), 45 (100), 44 (21), 43 (45), 42 (81).



(3-Azidoprop-1-enil)benzene (19e): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3059, 2925, 2844, 2095, 1448, 1141, 748, 695 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 3,94-3,97 (dd, J = 6,6 Hz, J = 0,77 Hz, 2H); 6,20-6,32 (dt, J = 15,7 Hz, J = 6,6 Hz, 1H); 6,64 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,26-7,45 (m, 5H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 53,08 (CH_2); 122,45 (CH=CH); 128,26 (CH); 128,74 (CH); 134,60 (CH=CH); 136,05 (C). **EM:** m/z = 159 (M^+ , 20 %), 131 (12), 130 (65), 117 (100), 116 (30), 115 (52), 104 (66), 103 (42), 102 (25), 91 (25), 76 (25), 77 (39), 63 (13), 51 (29).

4.15.1 Síntesis de Fenilazida (compuesto 19b)¹²

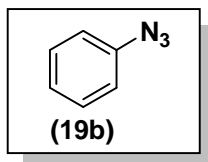


Esquema 4.16

En un balón de dos bocas previamente secado y bajo atmósfera inerte (argón), se coloca anilina (2.14 mmol) en acetonitrilo (4.0 mL). La solución se agita a 0° C y se le agrega t-BuONO (3.21 mmol), seguidamente de TMSiN₃ (2.56 mmol). La mezcla de reacción se agita y se deja llegar a temperatura ambiente. Luego de la desaparición

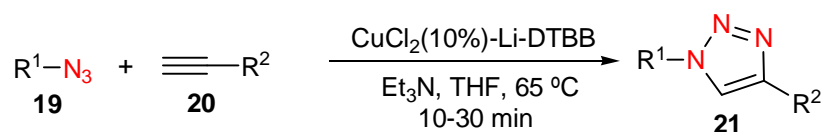
¹² Barral, K.; Moorhouse A.; Moses, J. *Org. Let.* **2007**, 9, 1809.

total de los sustratos de partida (TLC), la mezcla de reacción se concentra a vacío. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de las azidas obtenidas se dan a continuación:



Fenilazida (19b): aceite amarillo. **IR** (líquido): 3062, 2184, 2093, 1593, 1491, 1294 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** $\delta = 6,96$ (dd, $J = 7,6$ Hz, $J = 0,7$ Hz, 2H); 7,06 (td, $J = 7,6$ Hz, $J = 0,7$ Hz, 1H); 7,27 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** $\delta = 119,01$ (CH); 124,90 (CH); 129,84 (CH); 140,02 (C). **EM:** $m/z = 119$ (M^+ , 49%), 91 (100), 65 (19), 64 (82), 63 (37), 52 (11), 51 (14), 50 (10), 41 (81), 39 (22), 38 (22), 37 (10).

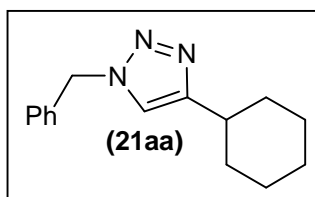
4.16 Síntesis de triazoles. Procedimiento general



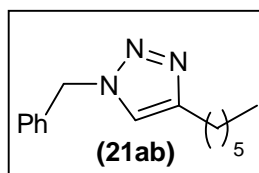
$\text{R}^1 =$ bencilo, cicloalquilo, acilo, alilo, arilo.
 $\text{R}^2 =$ alquilo, cicloalquilo, arilo.

Esquema 4.17

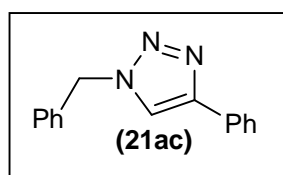
Sobre una mezcla de CuCl_2 (13.0 mg, 0.1 mmol), Li en polvo (6.0 mg, 0.8 mmol) y DTBB (3.0 mg, 0.01 mmol) en THF (1.0 mL), se agregó Et_3N (1.0 mmol), la correspondiente azida (1.0 mmol) y un alquino terminal (1.0 mmol), a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte (argón). Luego, la mezcla se agitó a la temperatura de reflujo del solvente. Después de la conversión total del material de partida (CGL o TLC), se agregó agua y se extrajo con AcOEt (3 x 10.0 mL). La capa orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro, filtrada y concentrada a vacío. El sólido resultante fue purificado por recristalización en Et_2O , o por cromatografía en columna (sílica gel, hexano-acetato de etilo). Los datos físicos y espectroscópicos de los triazoles obtenidos se dan a continuación:



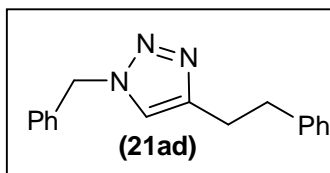
1-Bencil-4-ciclohexil-1H-1,2,3-triazol (21aa): cristales amarillos. **IR** (KBr): 3118, 2918, 2844, 1539, 1495, 1452, 1050, 755, 703 cm^{-1} . **p.f.:** 110,2-112,0 $^{\circ}\text{C}$. **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 1,15-2,10 (m, 10H); 2,67-2,80 (m, 1H); 5,48 (s, 2H); 7,16 (s, 1H); 7,22-7,41 (m, 5H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 25,94 (CH_2 , Cy); 26,05 (CH_2 , Cy); 32,90 (CH_2 , Cy); 35,25 (CH, Cy); 53,89 (N- CH_2); 119,13 (N-CH); 127,82 (CH); 128,49 (CH); 128,96 (CH); 134,94 (C); 154,13 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 241 (M^+ , 12%), 122 (13), 91 (100).



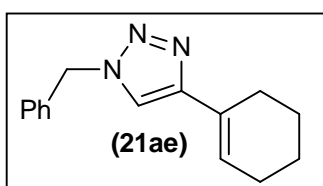
1-Bencil-4-hexil-1H-1,2,3-triazol (21ab): sólido amarillo. **IR** (KBr): 3110, 2989, 1468, 1220, 1070, 710, 692 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 0,86 (t, J = 6.6 Hz, 3H); 1,28-1,32 (m, 6H); 1,58-1,68 (m, 2H); 2,68 (t, J = 7,7 Hz, 2H); 5,46 (s, 2H); 7,18-7,37 (m, 6H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 14,02 (CH_3); 22,52; 25,70; 28,93; 29,42; 31,53 (5x CH_2); 53,90 (N- CH_2); 120,44 (N-CH); 127,83 (CH); 128,91 (CH); 129,01 (CH); 134,91 (C); 148,94 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 243 (M^+ , 8%), 173 (12), 91 (100).



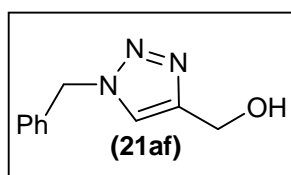
1-Bencil-4-fenil-1H-1,2,3-triazole (21ac): cristales blancos. **IR** (KBr): 3103, 2927, 1454, 1431, 1251, 1070 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 5,50 (s, 2H); 7,24-7,38 (m, 2H); 7,68-7,97 (m, 3H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 54,68 (N- CH_2); 120,19 (N-CH); 126,22 (CH); 128,69 (CH); 129,27 (CH); 129,35 (CH); 131,11 (CH); 135,29 (C); 148,69 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 235 (M^+ , 28%), 207 (18), 206 (78), 180 (14), 179 (11), 116 (100), 104 (20), 91 (70), 80 (27), 65 (15).



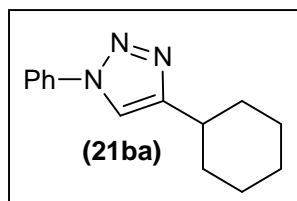
1-Bencil-4-fenetil-1H-1,2,3-triazol (21ad): cristales blancos: IR (KBr) 3024, 2947, 1601, 1553, 1495, 1450, 1206, 1119, 1051, 738, 699 cm^{-1} . **p.f.:** 71,3-74,9° C. **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 2,83-2,98 (m, 4H); 5,37 (s, 2H); 6,94 (s, 1H); 7,01-7,32 (m, 10H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 27,51 (CH_2); 35,47 (CH); 53,83 (N- CH_2); 120,88 (N-CH); 125,96 (CH); 127,77 (CH); 128,26 (CH); 128,39 (CH); 128,93 (CH); 129,71 (CH); 141,05 (C); 147,61 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 263 (M^+ , 38%), 144 (10), 117 (12), 91 (100), 65 (12).



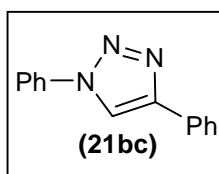
1-Bencil-4-(1-ciclohexenil)-1H-1,2,3-triazole (21ae): sólido blanco. IR (KBr): 3103, 2927, 1454, 1431, 1215, 1070 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 1,62-1,75 (m, 4H); 2,16-2,18 (m, 2H); 2,34-2,36 (m, 2H); 5,41 (s, 1H); 6,39-6,52 (m, 1H); 7,17-7,30 (m, 5H); 7,32 (s, 1H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 22,81 (CH_2 , Cy); 23,06 (CH_2 , Cy.); 25,87 (CH_2 , Cy.); 26,96 (CH_2 , Cy.); 54,90 (N- CH_2); 118,84 (N-CH); 125,69 (CH, Cy); 127,89 (C, Cy); 128,55 (CH); 129,23 (CH); 129,67 (CH); 135,69 (C); 150,59 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 239 (M^+ , 13%), 210 (22), 182 (12), 120 (38), 91 (100), 77 (19), 65 (18).



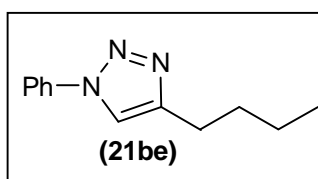
1-Bencil-1H-1,2,3-triazol-4-ilmetanol (21af): sólido amarillo. IR (KBr): 3235, 2987, 2856, 1495, 1165, 1210, 1020, 788, 768 cm^{-1} . **$^1\text{H-RMN}$:** δ = 4,47 (s, 1H); 4,70 (s, 2H); 5,46 (s, 2H); 7,17-7,45 (m, 5H). **$^{13}\text{C-RMN}$:** δ = 54,12 (N- CH_2); 56,02 (O- CH_2); 122,04 (N-CH); 128,11 (CH); 128,75 (CH); 129,11 (CH); 134,52 (C); 148,01 (C_{triazol}). **EM:** m/z = 189 (M^+ , 3%), 91 (100).



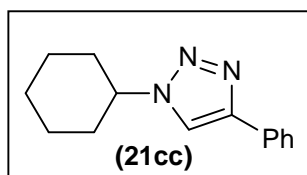
4-Ciclohexil-1-fenil-1H-1,2,3-triazol (21ab): sólido blanco. **IR** (KBr): 3142, 2924, 2844, 1598, 1502, 1447, 1221, 1044, 995, 805, 756, 692 cm^{-1} . **p.f.:** 82,5-96,1 $^{\circ}\text{C}$. **^1H -RMN:** δ = 1,35-1,56 (m, 4H); 1,64-1,95 (m, 4H); 2,09-2,19 (m, 2H); 2,78-2,92 (m, 1H); 7,35-7,56 (m, 3H); 7,66-7,76 (m, 3H). **^{13}C -RMN:** δ = 25,96 (CH_2 , Cy); 26,07 (CH_2 , Cy); 32,94 (CH_2 , Cy); 35,24 (CH, Cy); 117,50 (N-CH); 120,34 (CH); 128,29 (CH); 129,59 (CH); 137,29 (C); 154,36 (C triazol). **EM:** m/z = 227 (M^+ , 1%), 197 (15), 198 (20), 171 (14), 170 (32), 157 (17), 156 (100), 143 (20), 130 (13), 119 (15), 117 (21), 104 (18), 93 (15), 79 (12), 77 (62), 51 (14).



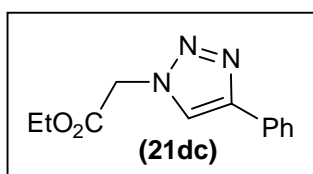
1,4-Difenil-1H-1,2,3-triazol (21bc): sólido blanco. **IR** (KBr): 3123, 3059, 2374, 1596, 1504, 1481 cm^{-1} . **^1H -RMN:** δ = 7,26-7,32 (m, 1H); 7,38-7,40 (m, 3H); 7,47 (t, J = 5,8 Hz, 2H); 7,74 (d, J = 6,2 Hz, 2H); 7,91 (d, J = 6,0 Hz, 2H); 8,12 (s, 1H). **^{13}C -RMN:** δ = 117,81 (N-CH); 120,12 (CH); 125,24 (CH); 127,90 (CH); 128,41 (CH); 128,92 (CH); 129,74 (CH) 130,91 (C); 137,54 (C); 148,73 (C triazol). **EM:** m/z = 221 (M^+ , 4%), 192 (13), 193 (100), 191 (22), 165 (35), 116 (21), 90 (17), 89 (19), 77 (23), 51 (14).



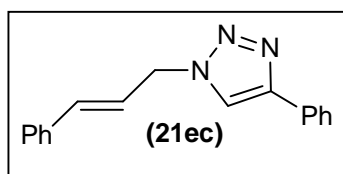
4-Butil-1-fenil-1H-1,2,3-triazol (21be): sólido blanco. **IR** (KBr): 3109, 2988, 2845, 1576, 1475, 1135, 789, 684 cm^{-1} . **^1H -RMN:** δ = 0,88 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,35-1,53 (m, 4H); 2,55 (t, J = 7,4, 2H); 7,33-7,86 (m, 6H). **^{13}C -RMN:** δ = 13,88 (CH_3); 22,35 (CH_2); 25,42 (CH_2); 31,40 (CH_2); 117,25 (N- CH_2); 120,36 (CH); 128,68 (CH); 129,58 (CH); 135,98 (C); 154,31 (C triazol). **EM:** m/z = 201 (M^+ , 1%), 172 (11), 144 (10), 131 (11), 130 (100), 73 (43), 51 (10).



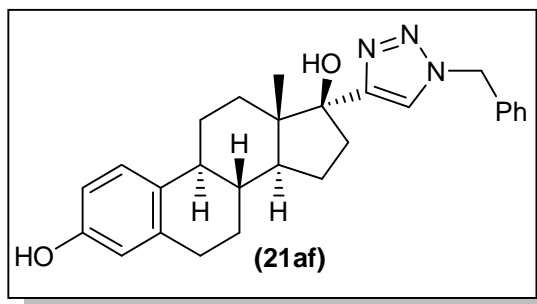
1-Ciclohexil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol (21cc): cristales amarillos. IR (KBr): 3123, 2937, 2852, 1480, 1452, 1374, 1224, 1080, 1054, 1001, 974, 872, 762, 693 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,17-1,75$ (m, 6H); 1,80-2,23 (m, 4H); 4,41 (tt, $J = 11,73$ Hz, $J = 3,84$ Hz, 1H); 7,20-7,40 (m, 3H); 7,65-7,82 (m, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 25,06$ (CH_2 , Cy); 25,13 (CH_2 , Cy); 33,53 (CH_2 , Cy); 60,06 (CH, Cy); 117,24 (N-CH); 126,57 (CH); 127,89 (CH); 128,74 (CH); 130,84 (C); 147,23 (C triazol). **EM:** $m/z = 227$ (M^+ , 24%), 198 (18), 156 (26), 143 (11), 118 (12), 117 (100), 116 (43), 104 (21), 102 (12), 90 (20), 89 (22), 81 (19), 55 (42).



2-(4-Fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)acetato de etilo (21dc): cristales coloreados. IR (KBr): 3115, 2985, 1735, 1589, 1520, 1476, 1210, 1020, 715, 698 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 1,32$ (t, $J = 6,2$ Hz, 3H); 4,30 (s, 2H); 5,21 (s, 2H); 7,26-7,90 (m, 6H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 13,78$ (CH_3); 50,66 (N- CH_2); 62,09 (O- CH_2); 121,08 (N-CH); 125,52 (CH); 127,97 (CH); 128,59 (CH); 130,25 (C); 147,81 (C triazol). **EM:** $m/z = 231$ (M^+ , 51%), 203 (17), 175 (11), 174 (12), 160 (18), 147 (10), 146 (20), 131 (39), 130 (53), 118 (42), 116 (100), 105 (32), 103 (52), 102 (41), 91 (31), 89 (24), 77 (36), 63 (15).



4-Fenil-1-[(E)-2-fenil-1-etenil]-1H-1,2,3-triazol (21ec): sólido blanco. IR (KBr): 3080, 2985, 1645, 1540, 1476, 1325, 710, 690 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: $\delta = 7,20$ (d, $J = 15,25$ Hz, 1H); 7,38-7,51 (m, 8H); 7,83 (d, $J = 15,25$ Hz, 1H); 7,90 (s, 2H); 8,16 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$: $\delta = 52,16$ (N- CH_2); 122,01 (N-CH); 123,91 (CH); 125,82 (CH); 126,82 (CH=CH); 128,61 (CH); 128,92 (CH); 129,11 (CH); 129,25 (CH); 130,7 (C); 133,91 (CH=CH); 134,92 (C); 148,72 (C triazol). **EM:** $m/z = 261$ (M^+ , 23%), 232 (16), 130 (20), 117 (36), 116 (100), 115 (36), 91 (22), 89 (19).



14-(1-Bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)estradiol (21af): cristales amarillos. IR (KBr): 3229, 2982, 2856, 1476, 1148, 1208, 1020, 798, 767, 695, 610 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$: δ = 0,64 (t, J = 6,98 Hz, 1H); 1,23 (s, 3H); 1,30-1,55 (m, 6H); 1,83-1,87 (m, 2H); 2,00-2,18 (m, 2H); 2,33-2,41 (m, 1H); 2,65-2,82 (m, 2H); 2,94 (s, 1H); 5,32 (s, 1H); 5,53 (s, 2H); 6,56-6,52 (m, 2H); 6,99-7,02 (m, 1H); 7,26-7,37 (m, 6H). $^{13}\text{C-RMN}$: δ = 14,27 (CH_3); 23,39 (CH_2); 26,24 (CH_2); 27,26 (CH_2); 29,66 (CH_2); 32,97 (CH_2); 37,91 (CH_2); 39,41 (CH); 43,34 (CH); 47,35 (C); 48,48 (CH); 54,18 (N- CH_2); 82,51 (C); 112,84 (N-CH); 115,43 (CH); 121,38 (CH); 125,82 (CH); 126,31 (CH); 127,94 (C); 128,75 (CH); 129,14 (CH); 132,08 (C); 134,68 (C); 138,08 (C); 153,83 (C_{triazol}).