

INDICE

<u>PROLOGO</u>	i
<u>RESUMEN/SUMMARY</u>	v
<u>INTRODUCCION GENERAL</u>	1
I. <u>CAPITULO 1: Radicales γ-Sulfanilfuncionalizados</u>	5
I.1. <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	7
I.1.1. <u>INTRODUCCION</u>	7
I.1.2. <u>METODOS DE PREPARACION DE RADICALES</u>	7
I.1.3. <u>REACTIVIDAD DE RADICALES</u>	8
I.1.4. <u>RADICALES FUNCIONALIZADOS</u>	10
I.1.4.1. <u>Radical acilo</u>	11
I.1.4.2. <u>Radical enólico</u>	11
I.1.4.3. <u>Radical homoenólico</u>	12
I.1.4.4. <u>Radical β-acilvinílico</u>	13
I.1.4.5. <u>Radicales α-oxígenofuncionalizados</u>	14
I.1.4.6. <u>Radicales β-oxígeno- y β-nitrógenofuncionalizados</u>	15
I.2. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	17
I.2.1. <u>PREPARACION DE ALQUIL 3-YODOPROPIL</u> <u>TIOETERES DE PARTIDA</u>	17
I.2.2. <u>REACCION DE RADICALES γ-SULFANILFUNCIO-</u> <u>NALIZADOS CON OLEFINAS ELECTROFILAS</u>	19
I.2.3. <u>OBTENCION DE TIOLES FUNCIONALIZADOS</u> 10	22
II. <u>CAPITULO 2: Compuestos Organolíticos β- y</u> <u>γ-Funcionalizados por Intercambio Azufre-Litio</u>	25
II.1. <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	27
II.1.1. <u>INTRODUCCION</u>	27
II.1.2. <u>PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANOLITICOS</u>	28
II.1.3. <u>METODOS DE ACTIVACION DEL LITIO METALICO</u>	29
II.1.4. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS FUNCIONALIZADOS</u>	31

II.1.4.1. <u>Compuestos organolíticos β-funcionalizados</u>	32
II.1.4.2. <u>Compuestos organolíticos γ-funcionalizados</u>	34
II.2. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	37
II.2.1. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS β-OXIGENADOS</u> <u>Y β-NITROGENADOS</u>	37
II.2.1.1. <u>Compuestos organolíticos β-oxigenados</u>	37
II.2.1.1.1. <u>Preparación de fenil tioéteres β-oxigenados 12</u>	37
II.2.1.1.2. <u>Formación de los compuestos organolíticos</u> <u>β-oxigenados 13 y estudio de la reacción</u> <u>con distintos electrófilos</u>	38
II.2.1.2. <u>Compuestos organolíticos β-nitrogenados</u>	39
II.2.1.2.1. <u>Preparación de los fenil tioéteres β-nitrogenados 17</u>	39
II.2.1.2.2. <u>Formación de los compuestos organolíticos</u> <u>β-nitrogenados 20 y estudio de la reacción</u> <u>con distintos electrófilos</u>	41
II.2.2. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS γ-OXIGENADOS</u> <u>Y γ-NITROGENADOS</u>	42
II.2.2.1. <u>Compuestos organolíticos γ-oxigenados</u>	43
II.2.2.1.1. <u>Preparación de fenil tioéteres γ-oxigenados 22</u>	43
II.2.2.1.2. <u>Formación de los compuestos organolíticos</u> <u>γ-oxigenados 23 y estudio de la reacción</u> <u>con distintos electrófilos</u>	44
II.2.2.2. <u>Compuestos organolíticos γ-nitrogenados</u>	45
II.2.2.2.1. <u>Preparación de fenil tioéteres γ-nitrogenados 27</u>	45
II.2.2.2.2. <u>Formación de los compuestos organolíticos</u> <u>γ-nitrogenados 30 y estudio de la reacción</u> <u>con distintos electrófilos</u>	47

III. <u>CAPITULO 3: Sintones <i>gem</i>-Polilitados con</u>	
<u>Hibridación sp^3 y sp^2</u>	51
III.1. <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	53
III.1.1. <u>INTRODUCCION</u>	53
III.1.2. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS POLILITIADOS</u>	
<u>POR REACCIONES DE DESPROTONACION</u>	53
III.1.2.1. <u>Desprotonación de carbonos sp^2</u>	54
III.1.2.1.1. <u>Desprotonación de anillos aromáticos</u>	54
III.1.2.1.2. <u>Desprotonación de sistemas alénicos</u>	56
III.1.2.2. <u>Desprotonación de carbonos sp</u>	56
III.1.2.3. <u>Desprotonación de posiciones alílicas y bencílicas</u>	57
III.1.3. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS POLILITIADOS</u>	
<u>POR INTERCAMBIO HETEROATOMO-LITIO</u>	58
III.1.3.1. <u>Intercambio halógeno-litio</u>	58
III.1.3.1.1. <u>Litiación de compuestos halogenados con</u>	
<u>litio metal</u>	58
III.1.3.1.2. <u>Litiación de compuestos halogenados con</u>	
<u>reactivos alquillitio</u>	60
III.1.3.2. <u>Intercambio azufre-litio</u>	62
III.1.4. <u>COMPUESTOS ORGANOLITICOS POLILITIADOS</u>	
<u>POR PROCESOS DE TRANSMETALACION</u>	64
III.1.4.1. <u>Intercambio estaño-litio</u>	64
III.1.4.2. <u>Intercambio mercurio-litio</u>	65
III.1.4.3. <u>Intercambio selenio-litio</u>	65
III.2. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	67
III.2.1. <u>FENIL VINIL TIOETER: PRECURSOR DE UN</u>	
<u>EQUIVALENTE SINTETICO DEL <i>GEM</i>-DILITIOETILENO</u>	67

III.2.2. <u>BIS(FENILSULFANIL)METANO: PRECURSOR</u> <u>DE UN EQUIVALENTE SINTETICO DEL</u> <u>GEM-DILITIOANISOL. INTENTO DE PREPARACION</u> <u>DE UN EQUIVALENTE SINTETICO DEL</u> <u>TRILITIOMETANO</u>	70
III.2.2.1. <u>Bis(fenilsulfanil)metano: precursor de un equivalente</u> <u>sintético del gem-dilitioanisol</u>	70
III.2.2.2. <u>Intento de preparación de un equivalente sintético del</u> <u>trilitiometano</u>	71
III.2.2.3. <u>Preparación de alcoholes alílicos 46 y dienos 47</u> <u>a partir de bis(fenilsulfanil)metano</u>	72
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	77
IV.1. <u>GENERAL</u>	79
IV.1.1. <u>Disolventes y reactivos</u>	79
IV.1.2. <u>Instrumentación</u>	79
IV.1.3. <u>Cromatografía</u>	80
IV.2. <u>PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 1</u>	81
IV.2.1. <u>Preparación de tioéteres de partida 3</u>	81
IV.2.1.1. <u>Preparación de 3a y 3b (método A)</u>	81
IV.2.1.2. <u>Preparación de 3c (método B)</u>	82
IV.2.2. <u>Preparación de radicales γ-sulfanilfuncionalizados.</u> <u>Reacción con olefinas electrófilas. Obtención de</u> <u>los productos 9</u>	82
IV.2.3. <u>Obtención de tioles 10</u>	86
IV.2.3.1. <u>Intento de desprotección de 9ad</u>	86
IV.2.3.2. <u>Aislamiento de tioles 10b y 10d</u> <u>a partir de 9cb y 9cd</u>	86
IV.3. <u>PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 2</u>	87

IV.3.1. Compuestos organolíticos β-oxigenados	87
IV.3.1.1. Preparación de los fenil tioéteres β-oxigenados 12	87
IV.3.1.2. Preparación de los alcoholes funcionalizados 14	88
IV.3.2. Compuestos organolíticos β-nitrogenados	92
IV.3.2.1. Preparación de los fenil tioéteres β-nitrogenados 17	92
IV.3.2.2. Preparación de las aminas funcionalizadas 21	94
IV.3.3. Compuestos organolíticos γ-oxigenados	98
IV.3.3.1. Preparación de los tioéteres γ-oxigenados 22	98
IV.3.3.2. Preparación de los alcoholes funcionalizados 24	99
IV.3.4. Compuestos organolíticos γ-nitrogenados	101
IV.3.4.1. Preparación de los tioéteres γ-nitrogenados 27	101
IV.3.4.2. Preparación de las aminas funcionalizadas 31	103
IV.4. PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 3	105
IV.4.1. Preparación de los compuestos 36 a partir del fenil vinil tioéter 32	105
IV.4.2. Preparación de los fenil vinil tioéteres 37	108
IV.4.3. Preparación de los compuestos 36 a partir de los fenil vinil tioéteres 37	109
IV.4.4. Preparación del bis(fenilsulfanil)metano	110
IV.4.5. Preparación de los dioles 43 a partir del bis(fenilsulfanil)metano (38)	110
IV.4.6. Preparación de los alcoholes alílicos 46	115
IV.4.7. Obtención de los dienos 47 a partir de los alcoholes alílicos 46	117
CONCLUSIONES	121
BIBLIOGRAFIA	125
BIOGRAFIA	139
INDICE	14

*A mis padres,
a mi hermana
y a Antonio*