

## ***PARTE EXPERIMENTAL***



#### **IV.1. GENERAL.**

Todas las reacciones radicalarias, donde intervienen metales o reactivos organometálicos y aquellas que Calculado paran condiciones anhidras se realizaron en atmósfera de argon, secando y evacuando el material de vidrio antes de su utilización.

##### **IV.1.1. Disolventes y reactivos.**

Los disolventes utilizados se secaron antes de su empleo. El etanol se secó a reflujo con sodio. El tetrahidrofurano (THF) se trató previamente con sodio en hilos y a continuación se sometieron a reflujo con hidruro de litio y aluminio. El diclorometano se secó a reflujo con pentóxido de fósforo. La acetona se secó a reflujo con carbonato de potasio. Finalmente, todos ellos fueron destilados en atmósfera de argon. Los demás disolventes utilizados (hexano, acetato de etilo, cloroformo, metanol), al igual que los reactivos de partida fueron del mejor grado comercialmente asequible y se usaron sin purificación previa. El litio se utilizó en polvo (Stream o Aldrich).

##### **IV.1.2. Instrumentación.**

Los puntos de fusión se determinaron en un microscopio de platina calefactora Reichert Thermovar y no han sido corregidos.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet Impact 400 D-FT. Las muestras se prepararon en película capilar sobre cristales de cloruro de sodio. Para las muestras sólidas se prepararon las correspondientes pastillas de bromuro de potasio, en una proporción de 0'001 g de muestra por cada 0'150 g de KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) se registraron en los espectrofotómetros Varian EM-360L de 60 MHz y Bruker Ac-300 de 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. A no ser que se especifiquen otras condiciones, todos los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se han realizado a 300 MHz. Los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) se realizaron en el ya citado espectrofotómetro Bruker AC-300 de 75 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en unidades delta ( $\delta$ ), en partes por millón (ppm), y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en hertzios (Hz).

Los microanálisis fueron realizados en el servicio de Microanálisis de la Universidad de Alicante con un analizador elemental Perkin Elmer 2400 (CHN) o un analizador elemental Carlo Erba EA1108(CHNS-O).

Los espectros de masas (EI-70 eV) se efectuaron en un espectrofotómetro Shimadzu GC/HS QP-500, introduciendo la muestra por inyección a través del cromatógrafo de gases, equipado con una columna HP-1 de 12 m de longitud, 0,2 mm de diámetro interno y 0,33  $\mu\text{m}$  de espesor de película de metilsilicona de cadena cruzada, realizándose los estudios en la modalidad de impacto electrónico (IE). Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en los servicios de espectrometría de masas de la Universidad de Zaragoza con los espectrómetros VG-Micromass y MS 80 RFA, así como en la Universidad de Alicante con un espectrómetro Finnigan MAT 955.

#### **IV.1.3. Cromatografía.**

Para cromatografía en capa fina (CCF) se utilizaron cromatoplasas prefabricadas Schleicher & Schuell F1500/LS 254, de 20 x 20 cm y 0,2 mm de espesor de gel de sílice 60, sobre soporte poliéster, con indicador fluorescente sensible a  $\lambda=254$  nm.

La cromatografía en columna se realizó en columnas de vidrio, utilizando como fase estacionaria gel de sílice Merck 60, con un tamaño de partícula de 0,040-0,063 mm. Esta se introdujo en la columna previa preparación de una papilla con acetato de etilo, eluyendo con mezclas de hexano y acetato de etilo de polaridad creciente.

Los cromatogramas de gases se realizaron en un cromatógrafo HP-5890, conectado a un registrador-integrador HP-3390A. Las condiciones cromatográficas fueron: detector FID, gas portador nitrógeno (2 mL/min), 12 psi de presión en el inyector, 270°C de temperatura de los bloques de inyección y detección, 0,2  $\mu\text{L}$  de volumen de muestra y una velocidad de registro de 5 mm/min. El programa de temperatura seleccionado fue de 60°C de temperatura inicial, 3 min de tiempo inicial, velocidad de calentamiento de 15°C/min y 270°C de temperatura final. La columna utilizada era del tipo WCOT HP-1, de vidrio de sílice, de 12 m de longitud, 0,22 mm y 0,33 mm de diámetro interno y externo, respectivamente, siendo la fase estacionaria OV-101, con un espesor de 0,2  $\mu\text{m}$ .

#### **IV.2. PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 1.**

## IV.2.1. Preparación de tioéteres de partida 3.

### IV.2.1.1. Preparación de 3a y 3b (método A).

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de hidróxido de potasio (1'78 g, 30 mmol) en metanol (25 mL) se añadió gota a gota el tiol **1a** ó **1b** (10 mmol). A continuación se adicionó lentamente el 3-cloro-1-propanol (2'5 mL, 30 mmol) y se dejó reaccionar durante 4 h a una temperatura de 40°C. Se eliminó el metanol a presión reducida (15 Torr) y el residuo se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro. El disolvente fue evaporado a presión reducida (15 Torr). El exceso de 3-cloro-1-propanol presente se eliminó por destilación a presión reducida (1 Torr) obteniéndose entonces los tioéteres **2a** ó **2b** en cada caso, con una pureza superior al 90% por cromatografía de gases. Estos compuestos no fueron purificados ni caracterizados, y se utilizaron en el siguiente paso de la reacción.

Sobre una disolución de trifenilfosfina (2'62 g, 10 mmol), imidazol (0'67g, 10 mmol) y yodo (2'54 g, 10 mmol) en diclorometano seco (35 mL) se adicionó gota a gota el compuesto **2a** o **2b** (10 mmol) disuelto en diclorometano seco (7 mL). Se mantuvo la agitación 30 min a 20°C. Se formó un precipitado que fue eliminado por filtración, siendo el sólido lavado con éter. Las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y se llevaron disolventes a presión reducida (15 Torr). El residuo resultante fue purificado por cromatografía (gel de sílice, hexano/acetato de etilo) obteniéndose los productos **3a** y **3b** respectivamente. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1-Bencilsulfanil-3-yodopropano (3a):*  $R_f$  0'57 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3010, 3040  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  2'00-2'04 (2H, m,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2'51 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'23 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3'71 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7'25-7'32 (5H, m, ArH),  $\delta_C$  5'0 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31'7, 32'5 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 36'2 ( $\text{ArCH}_2$ ), 127'0, 128'5, 128'8, 138'1 (ArC),  $m/z$  292 ( $M^+$ , 20%), 165 (43), 92 (16), 91 (100), 65(32), 45 (32), 41 (24) (Encontrado:  $M^+$ , 291'9749. Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IS}$ :  $M$ , 291'9782).

*1-Fenilsulfanil-3-yodopropano (3b):*  $R_f$  0'60 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3080, 3056  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  2'10 (2H, quintete,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'02 (2H, t,  $J = 6'9$ ,  $\text{SCH}_2$ ), 3'30 (2H, t,  $J = 6'6$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 7'17-7'37 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  4'8 ( $\text{CH}_2\text{I}$ ), 32'3, 34'3

(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 126'3, 129'0, 129'7, 135'6 (ArC);  $m/z$  278 (M<sup>+</sup>, 43%), 151 (70), 123 (74), 110 (14), 109 (42), 77 (20), 69 (13), 65 (33), 51 (31), 50 (12), 45 (100), 41 (77) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 277'9639. Calculado para C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>IS: M, 277'9626).

#### IV.2.1.2. Preparación de 3c (método B).

Sobre una disolución de hidróxido de potasio (1'78 g, 30 mmol) en metanol (25 mL) se añadió gota a gota el *terc*-butilmercaptano **1c** (0'9 g, 10 mmol). Se dejó reaccionar durante 4 h a 30°C. Se eliminó el metanol a presión reducida (15 Torr) y el residuo se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida (15 Torr). El exceso de 1-bromo-3-cloropropano se eliminó por destilación a presión reducida (1 Torr) y controlando que la temperatura no fuese superior a 30°C. De esta forma se obtuvo el compuesto **2c**, con una pureza superior al 90% por cromatografía de gases.

A continuación se disolvió yoduro de sodio (7'49 g, 50 mmol) en acetona seca (40 mL) y se añadió el compuesto **2c** (10 mmol). Se mantuvo la agitación 24 h a 50°C y después se eliminó el disolvente a presión reducida (15 Torr). El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/acetato de etilo) obteniéndose el producto **3c**. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1-terc-Butilsulfanil-3-yodopropano (3c)*:  $R_f$  0'63 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $v$  (líquido) 1364, 1378 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];  $\delta_H$  1'39 [9H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CS], 2'13 (2H, quintete,  $J = 6'7$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2'69 (2H, t,  $J = 7'0$ , SCH<sub>2</sub>), 3'36 (2H, t,  $J = 6'7$ , CH<sub>2</sub>I);  $\delta_C$  5'7 (CH<sub>2</sub>I), 28'8 (SCH<sub>2</sub>), 31'0 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CS], 33'2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42'2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CS];  $m/z$  258 (M<sup>+</sup>, 49%), 202 (100), 75 (58), 74 (13), 59 (11), 58 (17), 57 (95), 55 (14), 47 (40), 46 (24), 45 (35), 42 (16), 41 (89) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 257'9936. Calculado para C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>IS: M, 257'9939).

#### IV.2.2. Preparación de radicales $\gamma$ -sulfanilfuncionalizados. Reacción con olefinas electrófilas. Obtención de los productos 9.

*Procedimiento general.* Una disolución de cloruro de tributilestano (0'33 g, 1 mmol) en etanol seco (1 mL) se adicionó gota a gota durante 10 min a una mezcla de tioéter **3** (1 mmol), borohidruro de sodio (0'15 g, 4 mmol), AIBN (50 mg, 0'3 mmol), la correspondiente olefina **7** (10 mmol) en etanol seco (10 mL) a una temperatura de 0°C. La mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente y la agitación se

prolongó 12 h a esta temperatura. Después se adicionó una disolución acuosa saturada de fluoruro de sodio (5 mL). El precipitado de fluoruro de tributilestaño formado fue eliminado por filtración y el filtrado se evaporó a presión reducida (15 Torr). El residuo resultante se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y evaporada a presión reducida (15 Torr). El residuo obtenido se purificó por cromatografía (gel de sílice, hexano/acetato de etilo) rindiendo los productos **9**. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*6-Bencilsulfanilhexanoato de metilo (9aa)*<sup>160</sup>:  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 1736  $\text{cm}^{-1}$  (C=O);  $\delta_H$  1'10-1'70 [6H, m,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3$ ], 2'22 (2H, t,  $J = 7'5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 2'34 (2H, t,  $J = 7'3$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'59 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3'63 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7'10-7'30 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  24'5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 28'3 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28'8, 31'1 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 33'9 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 36'3 ( $\text{ArCH}_2$ ), 51'5 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 126'9, 128'4, 128'8, 138'5 (ArC), 174'0 (C=O);  $m/z$  252 ( $\text{M}^+$ , 6%), 161 (14), 129 (22), 123 (19), 92 (11), 91 (100), 65 (16), 41 (14).

*6-Bencilsulfanil-2-metilhexanoato de metilo (9ab)*:  $R_f$  0'48 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O);  $\delta_H$  1'13 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1'25-1'60 [6H, m,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3$ ], 2'38-2'50 (1H, m,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 2'40 (2H, t,  $J = 7'3$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'69 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3'75 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7'16-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'0 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 26'35 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29'0 ( $\text{CHCH}_2$ ), 31'0, 33'2 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 36'2 ( $\text{ArCH}_2$ ), 39'2 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 51'4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 126'8, 128'35, 128'7, 138'5 (ArC), 177'0 (C=O);  $m/z$  266 ( $\text{M}^+$ , 6%), 175 (12), 143 (26), 123 (16), 115 (16), 92 (11), 91 (100), 65 (14), 59 (10), 45 (16), 41 (17) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 266'1335. Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ : M, 266'1340).

*6-Bencilsulfanilhexanonitrilo (9ac)*:  $R_f$  0'24 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 2245  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N);  $\delta_H$  1'53-1'65 [6H, m,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3$ ], 2'30 (2H, d,  $J = 7'0$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2'42 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'70 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7'24-7'32 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'0 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 25'15 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 27'75 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28'3, 30'9 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 36'4 ( $\text{ArCH}_2$ ), 119'5 (C $\equiv$ N), 127'0, 128'5, 128'8, 138'4 (ArC);  $m/z$  219 ( $\text{M}^+$ , 7%), 123 (16), 92 (11), 91 (100), 65 (18), 45 (17), 41 (14) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 219'1091. Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}$ : M, 219'1082).

*6-Bencilsulfanil-2-metilhexanonitrilo (9ad)*:  $R_f$  0'24 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 2238  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N);  $\delta_H$  1'28 (3H, d,  $J = 7'3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1'30-1'65 [6H, m,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3$ ], 2'41 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2'45-2'60 (1H, m,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 3'69 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7'15-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'8 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 25'25 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 26'0

*Tesis Doctoral, 1999*

(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28'4 (CHCH<sub>2</sub>), 30'8, 33'4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36'2 (ArCH<sub>2</sub>), 122'7 (C≡N), 126'8, 128'3, 128'65, 138'3 (ArC);  $m/z$  233 (M<sup>+</sup>, 10%), 123 (21), 92 (12), 91 (100), 65 (18), 45 (17), 41 (14) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 233'1237. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NS: M, 233'1238).

*1-Bencilsulfanil-5,5-dicloropentano (9ae)*:  $R_f$  0'59 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3028 cm<sup>-1</sup> (ArC-H);  $\delta_H$  1'50-1'65 [4H, m, SCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2'10-2'20 y 2'39-2'47 (4H, 2m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 3'71 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 5'70 (1H, t,  $J = 6'0$ , CHCl<sub>2</sub>), 7'20-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  25'1 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28'1, 30'9 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36'35 (ArCH<sub>2</sub>), 43'05 (Cl<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 73'3 (CHCl<sub>2</sub>), 127'0, 128'5, 128'5, 128'8, 138'4 (ArC);  $m/z$  262 (M<sup>+</sup>, 5%), 92 (12), 91 (100), 65 (15), 45 (13) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 262'0356. Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>S: M, 262'0350).

*6-Fenilsulfanil-2-metilhexanoato de metilo (9bb)*:  $R_f$  0'38 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 1736 cm<sup>-1</sup> (C=O);  $\delta_H$  1'14 (3H, d,  $J = 7'0$ , CH<sub>3</sub>CH), 1'22-1'71 [6H, m, SCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 2'05-2'47 (1H, m, CH<sub>3</sub>CH), 2'91 (2H, t,  $J = 7'3$ , SCH<sub>2</sub>), 3'66 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 7'13-7'34 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'0 (CH<sub>3</sub>CH), 26'4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29'0 (CHCH<sub>2</sub>), 33'2, 33'4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 39'3 (CH<sub>3</sub>CH), 51'5 (CH<sub>3</sub>O), 125'75, 128'8, 129'0, 136'7 (ArC), 177'1 (C=O);  $m/z$  252 (M<sup>+</sup>, 31%), 123 (34), 111 (22), 110 (100), 109 (16), 88 (11), 83 (46), 77 (10), 65 (13), 59 (25), 55 (56), 51 (10), 45 (47), 41 (39) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 252'1190. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S: M, 252'1184).

*6-Fenilsulfanilhexanonitrilo (9bc)*:  $R_f$  0'24 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 2246 cm<sup>-1</sup> (C≡N);  $\delta_H$  1'58-1'72 [6H, m, SCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 2'33 (2H, t,  $J = 6'9$ , CH<sub>2</sub>CN), 2'93 (2H, t,  $J = 6'9$ , SCH<sub>2</sub>), 7'16-7'41 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'1 (CH<sub>2</sub>CN), 25'0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 27'7 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28'3, 33'3 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 119'5 (C≡N), 126'0, 128'9, 129'3, 136'3 (ArC);  $m/z$  205 (M<sup>+</sup>, 52%), 123 (61), 110 (100), 109 (15), 77 (14), 69 (15), 66 (15), 65 (18), 55 (19), 51 (17), 45 (58), 41 (28) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 205'0926. Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NS: M, 205'0925).

*6-Fenilsulfanil-2-metilhexanonitrilo (9bd)*:  $R_f$  0'23 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 2238 cm<sup>-1</sup> (C≡N);  $\delta_H$  1'23 (3H, d,  $J = 7'3$ , CH<sub>3</sub>CH), 1'49-1'62 [6H, m, SCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 2'47-2'52 (1H, m, CH<sub>3</sub>CH), 2'85 (2H, t,  $J = 6'9$ , SCH<sub>2</sub>), 7'08-7'27 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  17'9 (CH<sub>3</sub>CH), 25'4 (CH<sub>3</sub>CH), 26'1 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28'5 (CHCH<sub>2</sub>), 33'3, 33'5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 122'8 (C≡N), 125'9, 128'85, 128'9, 136'3 (ArC);  $m/z$  219 (M<sup>+</sup>, 48%), 186 (14), 123 (61), 110 (100), 109 (16), 83 (11), 77 (16), 66 (12), 65 (18), 55



(40), 51 (18), 45 (60), 41 (35) (Encontrado:  $M^+$ , 219'1083. Calculado para  $C_{13}H_{17}NS$ :  $M$ , 219'1082).

**5,5-Dicloro-1-fenilsulfanilpentano (9be):**  $R_f$  0'56 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido)  $3028\text{ cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  1'27-1'55, 1'61-1'74 [4H, 2m,  $SCH_2(CH_2)_2$ ], 2'16-2'23 (2H, m,  $Cl_2CHCH_2$ ), 2'91-2'95 (2H, m,  $SCH_2$ ), 5'72 (1H, t,  $J = 6'0$ ,  $CHCl_2$ ), 7'16-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  25'0 ( $SCH_2CH_2CH_2$ ), 28'05 ( $SCH_2CH_2$ ), 33'4 ( $SCH_2$ ), 43'0 ( $Cl_2CHCH_2$ ), 73'2 ( $CHCl_2$ ), 126'0, 128'9, 129'3, 136'3 (ArC);  $m/z$  250 [ $M^+$  ( $^{37}Cl$ ,  $^{35}Cl$ ), 40%], 248 [ $M^+$  ( $^{35}Cl$ ,  $^{35}Cl$ ), 56%], 215 (19), 213 (51), 177 (51), 123 (89), 111 (15), 110 (100), 109 (32), 105 (11), 103 (35), 77 (37), 75 (28), 69 (12), 67 (42), 66 (21), 65 (42), 51 (36), 50 (10), 45 (85), 41 (67) (Encontrado:  $M^+$ , 248'0219. Calculado para  $C_{11}H_{14}Cl_2S$ :  $M$ , 248'0193).

**6-terc-Butilsulfanil-2-metilhexanoato de metilo (9cb):**  $R_f$  0'34 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido)  $1739\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $\delta_H$  1'15 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $CH_3CH$ ), 1'31 [9H, s,  $(CH_3)_3CS$ ], 1'35-1'64 [6H, m,  $SCH_2(CH_2)_3$ ], 2'43-2'45 (1H, m,  $CH_3CH$ ), 2'51 (2H, t,  $J = 7'5$ ,  $SCH_2$ ), 3'67 (3H, s,  $CH_3O$ );  $\delta_C$  17'0 ( $CH_3CH$ ), 26'9 ( $SCH_2CH_2CH_2$ ), 28'1 ( $SCH_2$ ), 29'75 ( $CHCH_2$ ), 31'0 [ $(CH_3)_3CS$ ], 33'4 ( $SCH_2CH_2$ ), 39'3 ( $CH_3CH$ ), 41'8 [ $(CH_3)_3CS$ ], 51'5 ( $CH_3O$ ), 174'5 (C=O);  $m/z$  232 ( $M^+$ , 26%), 176 (13), 145 (67), 144 (76), 143 (79), 117 (15), 116 (60), 115 (11), 111 (13), 102 (44), 101 (29), 89 (12), 88 (96), 87 (39), 83 (56), 74 (11), 73 (14), 69 (14), 67 (12), 61 (11), 59 (51), 58 (26), 57 (100), 56 (49), 55 (63), 53 (10), 47 (17), 45 (26), 43 (15), 42 (19), 41 (89) (Encontrado:  $M^+$ , 232'1493. Calculado para  $C_{12}H_{24}O_2S$ :  $M$ , 232'1497).

**6-terc-Butilsulfanilhexanonitrilo (9cc):**  $R_f$  0'36 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido)  $2246\text{ cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N);  $\delta_H$  1'32 [9H, s,  $(CH_3)_3CS$ ], 1'56-1'69 [6H, m,  $SCH_2(CH_2)_3$ ], 2'35 (2H, t,  $J = 6'9$ ,  $CH_2CN$ ), 2'54 (2H, t,  $J = 6'9$ ,  $SCH_2$ );  $\delta_C$  17'0 ( $CH_2CN$ ), 25'05 ( $CH_2CH_2CN$ ), 27'8, 28'15, 28'9 ( $SCH_2CH_2CH_2$ ), 30'9 [ $(CH_3)_3CS$ ], 41'9 [ $(CH_3)_3CS$ ], 119'5 (CN);  $m/z$  185 ( $M^+$ , 20%), 130 (11), 96 (24), 58 (22), 57 (100), 56 (48), 55 (37), 47 (11), 42 (12), 41 (73) (Encontrado:  $M^+$ , 185'1238. Calculado para  $C_{10}H_{19}NS$ :  $M$ , 185'1238).

**6-terc-Butilsulfanil-2-metilhexanonitrilo (9cd):**  $R_f$  0'23 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido)  $2238\text{ cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N);  $\delta_H$  1'25-1'33 (3H, d,  $J = 7'0$ ,  $CH_3CH$ ), 1'32 [9H, s,  $(CH_3)_3CS$ ], 1'57-1'63 [6H, m,  $SCH_2(CH_2)_3$ ], 2'51-2'54 (3H, m,  $CH_3CH$ ,  $SCH_2$ );  $\delta_C$  17'9 ( $CH_3CH$ ), 25'4 ( $CH_3CH$ ), 26'6 ( $SCH_2CH_2CH_2$ ), 27'9 ( $SCH_2$ ), 29'3 ( $CHCH_2$ ), 30'9 [ $(CH_3)_3CS$ ], 33'7 ( $SCH_2CH_2$ ), 41'9 [ $(CH_3)_3CS$ ], 122'9 (C $\equiv$ N);  $m/z$  199 ( $M^+$ ,

*Tesis Doctoral, 1999*

18%), 144 (11), 128 (12), 110 (40), 57 (100), 47 (11), 41 (71) (Encontrado:  $M^+$ , 199'1396. Calculado para  $C_{11}H_{21}NS$ :  $M$ , 199'1395).

*1-terc-Butilsulfanil-5,5-dicloropentano (9ce)*:  $R_f$  0'56 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 1364, 1385  $\text{cm}^{-1}$  [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ];  $\delta_H$  1'32 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ ], 1'33-1'40 (4H, m,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2'18-2'31 (2H, m,  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2$ ), 2'55 (2H, t,  $J = 6'9$ ,  $\text{SCH}_2$ ), 5'75 (1H, t,  $J = 6'0$ ,  $\text{CHCl}_2$ );  $\delta_C$  25'55 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27'9, 28'8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 31'0 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ ], 42'0 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ ], 43'2 ( $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2$ ), 73'3 ( $\text{CHCl}_2$ );  $m/z$  228 [ $M^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 14%], 101 (20), 75 (17), 67 (13), 59 (11), 58 (27), 57 (100), 56 (16), 55 (16), 47 (14), 45 (13), 41 (56) (Encontrado:  $M^+$ , 228'0506. Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{S}$ :  $M$ , 228'0506).

#### IV.2.3. Obención de tioles 10.

##### IV.2.3.1. Intento de desprotección de 9ad.

Sobre una disolución de **9ad** (68'1 mg, 0'3 mmol) en etanol (8 mL) se añadió paladio soportado sobre carbono (10 mg). Esta mezcla de reacción se mantuvo bajo atmósfera de hidrógeno durante 12 h a 20°C. Se filtró la disolución sobre celita y se evaporó el disolvente a presión reducida (15 Torr). Se recuperó el producto de partida inicial.

##### IV.2.3.2. Aislamiento de tioles 10b y 10d a partir de 9cb y 9cd.

*Procedimiento general.* Al compuesto **9cb** ó **9cd** (0'1 mmol) se le añadió ácido trifluoroacético (1 mL) y acetato mercúrico (40 mg, 0'13 mmol) a 0°C. Se dejó reaccionar 12 h a esta temperatura. Se eliminó el disolvente por destilación a presión reducida (15 Torr). El residuo obtenido se disolvió en THF (4 mL) y se le añadieron 2 mL de agua. Sobre esta disolución se burbujeó una corriente de sulfuro de hidrógeno durante 2 h a 20°C, formándose un precipitado negro de sulfuro de mercurio (II). El precipitado se filtró sobre celita. El líquido resultante se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida (15 Torr), obteniéndose los compuestos **10b** y **10d**. En el caso del producto **10b** el rendimiento fue prácticamente cuantitativo. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*2-Metil-6-sulfanilhexanonitrilo (10b)*:  $R_f$  0'12 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 2238  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ );  $\delta_H$  1'26 (3H, d,  $J = 7'0$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1'40-1'80 [6H, m,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3$ ], 2'45-2'64 (3H, m,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $\text{SCH}_2$ );  $\delta_C$  18'0 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 24'25 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ),

25'5 (SHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25'8 (SHCH<sub>2</sub>), 33'3 (CHCH<sub>2</sub>), 33'5 (SHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 122'8 (CN);  $m/z$  143 ( $M^+$ , 1%), 110 (12), 68 (15), 55 (100), 54 (26), 47 (22), 42 (10), 41 (28) (Encontrado:  $M^+$ , 143'0770. Calculado para C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NS: M, 143'0769).

*2-Metil-6-sulfanilhexanoato de metilo (10d)*: detectado por cromatografía de gases y caracterizado por espectrometría de masas;  $m/z$  176 ( $M^+$ , 0'60%), 144 (15), 143 (13), 116 (10), 101 (18), 88 (100), 87 (22), 83 (32), 69 (11), 59 (32), 57 (30), 56 (18), 55 (63), 47 (17), 45 (11), 43 (14), 42 (10), 41 (39).

## IV.3. PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 2.

### IV.3.1. Compuestos organolíticos β-oxygenados.

#### IV.3.1.1. Preparación de los fenil tioéteres β-oxygenados 12.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de hidróxido de potasio (0'68 g, 12 mmol) en metanol (30 mL) a temperatura ambiente se adicionó tiofenol (1'10 g, 1'02 mL, 10 mmol) gota a gota. Después de 10 min se añadió el correspondiente epóxido (10 mmol) gota a gota a la misma temperatura. A continuación la mezcla se calentó a 50°C durante 2 h. Los disolventes se eliminaron a presión reducida (15 Torr). El residuo resultante se hidrolizó con agua (20 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) dando un residuo orgánico que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) para dar los productos puros **12a-c**. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1-Fenil-2-fenilsulfaniletanol (12a)*:  $R_f$  0'33 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3600-3100 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  2'99 (1H, s ancho, OH), 3'07 (1H, dd,  $J = 9'5, 13'7$ , CHH), 3'28 (1H, dd,  $J = 3'7, 13'7$ , CHH), 4'68 (1H, dd,  $J = 3'7, 9'5$ , CHOH), 7'20-7'40 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  43'8 (CHOHCH<sub>2</sub>), 71'6 (CHOH), 125'8, 126'6, 127'9, 128'45, 129'0, 130'0, 134'9, 142'1 (ArC);  $m/z$  230 ( $M^+$ , 7%), 212 (11), 124 (100), 107 (29), 91 (15), 79 (45), 78 (17), 77 (41), 65 (10), 51 (32), 45 (37) (Encontrado:  $M^+$ , 230'0768. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>OS: M, 230'0765).

*1-Fenilsulfanil-2-octanol (12b)*:  $R_f$  0'51 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3683-3131 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  0'87 (3H, t,  $J = 6'7$ , CH<sub>3</sub>), 1'24-1'58 [10H, m, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 2'50 (1H, s ancho, OH), 2'84 (1H, dd,  $J = 8'5, 13'7$ , CHHSPH), 3'14 (1H, dd,  $J = 3'5$ ,

*Tesis Doctoral, 1999*

13'7, CHHSPH), 3'60-3'70 (1H, m, CHOH), 7'14-7'40 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  14'0 (CH<sub>3</sub>), 22'5 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 25'6, 29'2, 31'7, 36'1 [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 42'1 (CH<sub>2</sub>S), 69'3 (CHOH), 126'5, 129'0, 129'9, 135'35 (ArC);  $m/z$  238 (M<sup>+</sup>, 12%), 124 (100), 110 (26), 109 (17), 91 (14), 78 (13), 69 (24), 65 (11), 55 (52), 51 (11), 45 (34), 44 (43), 43 (44) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 238'1382. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OS: M, 238'1391).

*trans*-2-*Fenilsulfanilciclohexanol* (**12c**):  $R_f$  0'38 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3657-3118 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  1'18-1'39 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1'64-1'72 (2H, m, CH<sub>2</sub>CHS), 2'03-2'14 (2H, m, CH<sub>2</sub>CHOH), 2'79 (1H, td,  $J = 4'0$ , 10'1, CHSPH), 3'13 (1H, s ancho, OH), 3'34 (1H, td,  $J = 4'4$ , 10'1, CHOH), 7'26-7'32 (3H, m, ArH), 7'45-7'48 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  24'1, 25'95, 32'5, 33'7 [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 56'2 (CHS), 71'9 (CHOH), 127'5, 128'7, 132'6, 133'5 (ArC);  $m/z$  208 (M<sup>+</sup>, 23%), 110 (100), 98 (14), 81 (29), 79 (11), 55 (16), 45 (14), 43 (11) (Encontrado: M<sup>+</sup>, 208'0916. Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OS: M, 208'0922).

#### IV.3.1.2. Preparación de los alcoholes funcionalizados 14.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de fenil tioéter funcionalizado **12** (1'0 mmol) en THF (2 mL) se añadió gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'69 mL, 1'1 mmol) a -78°C y bajo atmósfera de argón. Después de 10 min a dicha temperatura esta disolución se adicionó gota a gota sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'040 g, 0'15 mmol) en THF bajo argón a -78°C. La mezcla se agitó durante 1'5 h a la misma temperatura. A continuación se agregó el electrófilo correspondiente (1'1 mmol, 0'5 mL en el caso del óxido de deuterio) a -78°C y se dejó que la temperatura subiera hasta 20°C a lo largo de toda la noche. La mezcla resultante se hidrolizó con agua (15 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) proporcionando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **14** puros. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

2-*Deuterio-1-fenil-1-etanol* (**14aa**)<sup>161</sup>:  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3745-3113 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  1'44-1'49 (2H, m, CH<sub>2</sub>D), 2'04 (1H, s ancho, OH), 4'86 (1H, t,  $J = 6'4$ , CHOH), 7'23-7'37 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  24'8 (t,  $J = 19'5$ , CH<sub>2</sub>D), 70'3 (CHOH), 125'3, 127'4, 128'4, 145'8 (ArC);  $m/z$  124 (M<sup>+</sup>+1, 2%), 123 (M<sup>+</sup>, 18%), 107

(64), 105 (18), 104 (11), 79 (100), 78 (31), 77 (57), 53 (21), 52 (17), 51 (46), 50 (19), 44 (58) (Encontrado:  $M^+$ , 123'0794. Calculado para  $C_8H_9DO$ :123'0794).

*1-Fenil-4,4-dimetil-1,3-pentanodiol (14ab)*<sup>162</sup>. *Isómero anti*: p.f. 93°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'16 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3600-3150  $cm^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'89 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ], 1'71-1'85 (2H, m,  $CH_2$ ), 3'06 (1H, s ancho, OH), 3'58 [1H, dd,  $J = 2'4, 9'8$ ,  $(CH_3)_3CCHOH$ ], 3'73 (1H, s ancho, OH), 4'89 (1H, dd,  $J = 3'36, 9'46$ ,  $PhCHOH$ ), 7'26-7'39 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  25'5 [ $(CH_3)_3C$ ], 34'9 [ $(CH_3)_3C$ ], 39'9 ( $CCHOHCH_2$ ), 75'75 ( $PhCHOH$ ), 80'85 ( $CCHOH$ ), 125'7, 127'55, 128'5, 144'7 (ArC);  $m/z$  208 ( $M^+$ , 2%), 133 (52), 107 (55), 105 (66), 104 (28), 103 (12), 92 (16), 84 (40), 79 (51), 78 (22), 77 (48), 71 (19), 69 (50), 57 (100), 55 (13), 51 (24), 43 (41). *Isómero sin*: p.f. 99°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'15 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3600-3150  $cm^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'85 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ], 1'76 (1H, ddd,  $J = 3'4, 10'5, 14'4$ ,  $CHH$ ), 1'88 (1H, ddd,  $J = 2'4, 7'6, 14'4$ ,  $CHH$ ), 2'31 (1H, s ancho, OH), 3'21 (1H, s ancho, OH), 3'49 (1H, dd,  $J = 2'4, 10'5$ ,  $CCHOH$ ), 5'04 (1H, dd,  $J = 3'4, 7'6$ ,  $PhCHOH$ ), 7'25-7'38 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  25'5 [ $(CH_3)_3C$ ], 34'6 [ $(CH_3)_3C$ ], 39'35 ( $CCHOHCH_2$ ), 71'7 ( $PhCHOH$ ), 76'1 ( $CCHOH$ ), 125'5, 127'1, 128'4, 144'8 (ArC);  $m/z$  208 ( $M^+$ , 2%), 190 (12), 134 (16), 133 (62), 120 (13), 107 (66), 105 (71), 104 (28), 103 (12), 92 (15), 84 (41), 79 (54), 78 (24), 77 (51), 71 (21), 69 (55), 57 (100), 55 (15), 51 (25), 43 (47).

*1,3-Difenil-1,3-propanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (14ac)*<sup>163</sup>: p.f. 123-128°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'18 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3651-3093  $cm^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  2'11 (2H, t,  $J = 5'8$ ,  $CH_2$ ), 3'28 (1H, s ancho, OH), 3'72 (1H, s ancho, OH), 4'89-4'96 (2H, m,  $CHOHCH_2CHOH$ ), 7'23-7'33 (10H, m, ArH);  $\delta_C$  46'4, 47'5 ( $CH_2$ ), 71'6, 74'9 ( $CHOH$ ), 125'3, 125'65, 127'4, 127'6, 128'4, 128'45, 144'1 (ArC);  $m/z$  211 ( $M^+ - H_2O$ , 5%), 210 ( $M^+ - H_2O$ , 28%), 108 (12), 107 (23), 105 (55), 104 (100), 103 (13), 79 (49), 78 (23), 77 (54), 51 (28).

*1-Fenil-3-metil-1,3-butanodiol (14ad)*<sup>164</sup>:  $R_f$  0'47 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3700-3100  $cm^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'21 (3H, s,  $CH_3COHCH_3$ ), 1'37 (3H, s,  $CH_3COHCH_3$ ), 1'62 (1H, d,  $J = 14'7$ ,  $CHH$ ), 1'91 (1H, dd,  $J = 11'3, 14'7$ ,  $CHH$ ), 3'85 (1H, s ancho, OH), 4'40 (1H, s ancho, OH), 5'00 (1H, d,  $J = 11'3$ ,  $CHOH$ ), 7'21-7'32 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  27'4, 31'6 [ $(CH_3)_2COH$ ], 50'2 ( $CH_2$ ), 71'5 ( $CH_3COHCH_3$ ), 72'1 ( $CHOH$ ), 125'6, 127'3, 128'3, 144'7 (ArC);  $m/z$  162 ( $M^+ - H_2O$ , 28%), 147 (25), 107 (100), 105 (33), 104 (52), 103 (11), 79 (58), 78 (24), 77 (51), 71 (21), 59 (51), 56 (85), 51 (30), 43 (91).

*1-(2-Fenil-2-hidroxiethyl)ciclohexanol (14ae)*: p.f. 100°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'25 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'30-1'80 [12H, m,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ], 3'31 (1H, s ancho, OH), 4'20 (1H, s ancho, OH), 5'01 (1H, dd,  $J = 4'4$ , 9'0,  $\text{CHOH}$ ), 7'23-7'33 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'3 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'7 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 35'6 ( $\text{CH}_2\text{COHCH}_2$ ), 40'0 ( $\text{COHCH}_2\text{COH}$ ), 71'3 ( $\text{CH}_2\text{COHCH}_2$ ), 72'5 ( $\text{CHOH}$ ), 125'6, 127'25, 128'3, 144'9 (ArC);  $m/z$  202 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 10%), 120 (12), 107 (39), 104 (100), 96 (40), 81 (49), 79 (40), 77 (39), 71 (10), 69 (13), 68 (10), 67 (17), 55 (54), 54 (12), 51 (22), 43 (27), 42 (27) (Encontrado:  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 202'1358. Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ : 202'1358).

*1-Deuterio-2-octanol (14ba)*<sup>165</sup>:  $R_f$  0'26 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3675-3105  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'86-0'91 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1'06-1'52 [12H, s,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{D}$ ], 1'52 (1H, s ancho, OH), 3'74-3'81 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  14'1 ( $\text{CH}_3$ ), 22'6 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 23'3 (t,  $J = 19'2$ ,  $\text{CH}_2\text{D}$ ), 25'7 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 29'3 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 31'8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 39'35 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ ], 68'15 ( $\text{CHOH}$ );  $m/z$  115 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 1%), 55 (22), 46 (100), 45 (14), 44 (12), 43 (19).

*2,2-Dimetil-3,5-undecanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (14bb)*:  $R_f$  0'30 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3715-3055  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'90 [12H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ], 1'40-1'67 [12H, m,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2$ ], 2'64 (2H, s ancho, OH), 3'46-3'61 (1H, m,  $\text{CCHOH}$ );  $\delta_C$  14'0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22'6 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 25'35, 25'5, 25'6 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 25'95 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 29'3 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 31'8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 34'6, 34'8 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 36'9, 37'0 ( $\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2$ ), 37'15, 38'3 ( $\text{CHOHCH}_2\text{CHOH}$ ), 69'7, 73'45 ( $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$ ), 75'9, 81'2 ( $\text{CCHOH}$ );  $m/z$  159 [ $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{C}$ , 5%], 123 (12), 113 (15), 97 (21), 95 (23), 87 (15), 84 (15), 81 (44), 71 (16), 70 (16), 69 (46), 67 (28), 57 (61), 56 (22), 55 (86), 45 (22), 44 (17), 43 (100), 42 (20).

*2-Metil-2,4-decanodiol (14bd)*<sup>166</sup>:  $R_f$  0'25 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3664-3068  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'88 (3H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'24-1'67 [18H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ], 3'69 (2H, s ancho, 2OH), 3'95-3'98 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  14'0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22'55 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 25'35 ( $\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2$ ), 27'6 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 29'3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31'8, 31'95 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 38'3 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 47'6 [ $\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ ], 69'7 ( $\text{CHOH}$ ), 71'6 [ $\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $m/z$  170 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 1%), 95 (21), 85 (30), 82 (16), 81 (25), 79 (12), 71 (61), 69 (17), 68 (42), 67 (46), 55 (32), 53 (15), 43 (100), 42 (10).

*Parte Experimental*

*1-(2-Hidroxiocetil)ciclohexanol (14be)*:  $R_f$  0'32 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3727-3042  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'85-0'89 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1'06-1'77 [22H, m,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{CHOHCH}_2\text{COH}$ ,  $\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 3'24 (1H, s ancho, OH), 3'66 (1H, s ancho, OH), 3'95-4'00 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  14'0, 14'05 ( $\text{CH}_3$ ), 22'05, 22'2 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22'5, 22'55 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 25'4, 25'8 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 29'25, 29'3 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 31'75, 31'8 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 35'7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 38'3, 38'4 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ ], 40'25 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 46'2 ( $\text{CHOHCH}_2\text{COH}$ ), 68'7 ( $\text{CHOH}$ ), 72'5 (COH);  $m/z$  210 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 1%), 192 (22), 135 (17), 125 (19), 121 (18), 112 (16), 108 (12), 107 (21), 97 (11), 95 (14), 93 (49), 91 (15), 83 (48), 80 (14), 79 (100), 77 (13), 67 (58), 53 (13), 43 (13).

*2-(1-Hidroxi-1-metiletil)ciclohexanol (mezcla de diastereoisómeros) (14cd)*:  $R_f$  0'41 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3746-3023  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'80-2'05 [14H, m, ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>COH, ( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>], 3'63-3'71 (1H, m,  $\text{CHCOH}$ ), 4'17-4'24 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  23'65 ( $\text{CH}_3\text{COHCH}_3$ ), 24'8 [ $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 25'9 ( $\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2$ ), 27'5 [ $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 29'9 ( $\text{CH}_3\text{COHCH}_3$ ), 36'0 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 53'8 ( $\text{CHCHOH}$ ), 73'3 ( $\text{CHOH}$ ), 75'1 (COH);  $m/z$  143 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ , 5%), 101 (100), 83 (20), 69 (18), 59 (19), 58 (17), 57 (29), 56 (19), 55 (60), 45 (92), 43 (71).

*1-(2-Hidroxiciclohexil)ciclohexanol (mezcla de diastereoisómeros) (14ce)*: p.f. 67°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'22 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3689-3023  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'85-2'06 [19H, m,  $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}$ ,  $\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 3'72 (1H, td,  $J = 10'1$ , 4'3,  $\text{CHOH}$ ), 7'28 (2H, s ancho, OH);  $\delta_C$  21'1, 21'3 ( $\text{CHCH}_2$ ), 24'8 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'9 ( $\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2$ ), 26'1 [ $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 26'85 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 30'3 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 36'2, 36'3 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 54'3 (CH), 72'45 ( $\text{CHOH}$ ), 75'8 (COH);  $m/z$  180 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 11%), 162 (49), 147 (12), 137 (50), 134 (13), 133 (47), 124 (11), 120 (21), 119 (35), 115 (11), 109 (27), 106 (10), 105 (31), 95 (27), 94 (57), 93 (30), 92 (21), 91 (78), 81 (66), 80 (42), 79 (100), 78 (23), 77 (48), 67 (47), 66 (15), 65 (21), 55 (83), 53 (45), 52 (12), 51 (28), 44 (15), 43 (33) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 180'1514. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ : M, 180'1514).

#### IV.3.2. Compuestos organolíticos $\beta$ -nitrogenados.

##### IV.3.2.1. Preparación de los fenil tioéteres $\beta$ -nitrogenados 17.

*Preparación del 2-cloro-1-fenilsulfaniletano (16)*. Sobre una disolución de hidróxido de potasio (1'00 g, 18 mmol) en metanol (40 mL) a 20°C se adicionó tiofenol

*Tesis Doctoral, 1999*

(1'65 g, 1'54 mL, 15 mmol) gota a gota. Después de 10 min se añadió 1-bromo-2-cloroetano (2'14 g, 1'24 mL, 15 mmol) gota a gota y se mantuvo la agitación durante 1 h a la misma temperatura. Entonces se eliminó el disolvente a presión reducida (15 Torr) y el residuo obtenido se hidrolizó con agua y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) generando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano) obteniéndose el compuesto **16** puro. Los datos físicos y espectroscópicos se recogen a continuación.

*2-Cloro-1-fenilsulfaniletano (16)*<sup>167</sup>:  $R_f$  0'35 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3074, 3059, 3019, 3003  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  3'17-3'24 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 3'57-3'63 (2H, m,  $\text{ClCH}_2$ ), 7'23-7'40 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  36'1 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 42'25 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 127'0, 129'15, 130'4, 134'2 (ArC);  $m/z$  174 [ $\text{M}^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 7%] 172 [ $\text{M}^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 19%], 123 (68), 110 (13), 109 (18), 77 (14), 69 (16), 66 (11), 65 (34), 63 (10), 51 (27), 50 (12), 45 (100).

*Preparación de N-fenil-2-fenilsulfaniletilamina (17a)*. A una disolución de 2-cloro-1-fenilsulfaniletano (1'73 g, 10 mmol) en metanol (30 mL) se le añadió bicarbonato de sodio (2'52 g, 30 mmol) y anilina (0'93 g, 0'91 mL, 10 mmol). La mezcla se calentó a 50°C durante 2 h. Seguidamente se evaporó el disolvente a presión reducida (15 Torr). El residuo se hidrolizó con agua (25 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) originando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) dando el compuesto **17a** puro. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*N-Fenil-2-fenilsulfaniletilamina (17a)*: p.f. 39°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'29 (hexano/acetato de etilo: 20/1);  $\nu$  (KBr) 3403  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  3'13 (2H, t,  $J = 6'4$ ,  $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 3'35 (2H, t,  $J = 6'4$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 4'01 (1H, s ancho, NH), 6'55-6'74 (6H, m, ArH), 7'13-7'40 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  33'7 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 42'55 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 113'0, 117'75, 126'6, 129'0, 129'3, 130'2, 135'1, 147'45 (ArC);  $m/z$  229 ( $\text{M}^+$ , 10%), 124 (26), 106 (100), 77 (25), 65 (12), 51 (16), 45 (12) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 229'0926.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NS}$  Calculado para:  $\text{M}$ , 229'0925).

*Preparación de N-isopropil-2-fenilsulfaniletilamina (17b)*. Una solución de 2-cloro-1-fenilsulfaniletano (1'73 g, 10 mmol) en isopropilamina (8 mL) se calentó a 50°C en un tubo a presión durante 2 h. A continuación se evaporó el disolvente a presión reducida (15 Torr). El residuo se hidrolizó con agua (25 mL) y se extrajo con



acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se extrajo con ácido clorhídrico 1 M (2 x 20 mL). La fase acuosa ácida se basificó con hidróxido de sodio y se extrajo de nuevo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La nueva fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) dando un residuo que fue el producto **17b** puro.

*N*-Isopropil-2-fenilsulfaniletilamina (**17b**):  $R_f$  0'41 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (líquido)  $3299\text{ cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'04, 1'05 [6H, 2d,  $J = 6'4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2'14 (1H, s ancho, NH), 2'76-2'85 (3H, m,  $\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3'05-3'10 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 7'16-7'38 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'8 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 34'2 ( $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 45'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 48'25 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 126'2, 128'9, 129'6, 135'6 (ArC);  $m/z$  195 ( $\text{M}^+$ , 1%), 124 (21), 72 (100), 44 (11), 43 (17), 42 (14) (Encontrado  $\text{M}^+$ , 195'1050. Calculado para  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NS}$ : M, 195'1082).

*Preparación de 1-fenil-N-fenil-2-fenilsulfaniletilamina (17c).* A una disolución de tioanisol (1'24 g, 1'17 mL, 10 mmol) y tetrametiletilendiamina (1'16 g, 1'51 mL, 10 mmol) en THF a 0°C se adicionó gota a gota una solución de *n*-butyllitio 1'6 M en hexano (6'89 mL, 11 mmol) bajo argon y se dejó agitando a la misma temperatura durante 1 h. Seguidamente se enfrió la mezcla a -78°C y se le añadió una disolución de *N*-bencilidenanilina (1'81 g, 10 mmol) en THF (2 mL). Después de 3 h de reacción el sistema alcanzó los 20°C. Se hidrolizó con agua (30 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) generando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) después de lo cual se obtuvo el compuesto **17c** puro.

*1-Fenil-N-fenil-2-fenilsulfaniletilamina (17c):* p.f. 56°-57°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'18 (hexano/acetato de etilo: 20/1);  $\nu$  (KBr)  $3399\text{ cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  3'14 (1H, dd,  $J = 9'16$ , 13'43, CHH), 3'36 (1H, dd,  $J = 4'27$ , 13'43, CHH), 4'39 (1H, dd,  $J = 4'58$ , 9'15, CH), 4'51 (1H, s ancho, NH), 6'44-6'68 (9H, m, ArH), 7'02-7'38 (6H, m, ArH);  $\delta_C$  42'6 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 34'75 ( $\text{CH}_2$ ), 57'25 (CH), 113'8, 117'8, 126'3, 126'9, 127'55, 128'8, 129'0, 129'1, 130'6, 135'0, 142'4, 147'15 (ArC);  $m/z$  213 ( $\text{M}^+ - \text{PhCH}_2$ , 2%), 212 (16), 183 (14), 182 (100), 104 (28), 93 (20), 78 (13), 77 (54), 66 (15), 65 (16), 51 (32), 45 (13), 44 (20) (Encontrado: C, 78'23; H, 6'34; S, 10'73.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NS}$  Calculado para: C, 78'66; H, 6'28; S, 10'48).

#### IV.3.2.2. Preparación de las aminas funcionalizadas 21.

*Procedimiento general.* A una disolución de fenil tioéter funcionalizado **17** (1'0 mmol) en THF (2 mL) se añadió gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'69 mL, 1'1 mmol) a -78°C y bajo atmósfera de argón. Después de 10 min a dicha temperatura esta disolución se adicionó gota a gota sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'040 g, 0'15 mmol) en THF bajo argón a -78°C. La mezcla se agitó durante 1'5 h en el caso de los compuestos **17a** y **17c**, y 3 h en el caso del compuesto **17b** a la misma temperatura. Entonces se agregó el electrófilo correspondiente (1'1 mmol, 0'5 mL en el caso del óxido de deuterio) a -78°C y se dejó que la temperatura subiera hasta 20°C a lo largo de toda la noche. La mezcla resultante se hidrolizó con agua (15 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) proporcionando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **21** puros. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*2-Deuterio-N-feniletilamina (21aa)*<sup>161</sup>:  $R_f$  0'52 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3402  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'10-1'25 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{D}$ ), 3'13 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 3'38 (1H, s ancho, NH), 6'57-6'71 (3H, m, ArH), 7'14-7'21 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  14'55 (t,  $J = 7'0$ ,  $\text{CH}_2\text{D}$ ), 38'3 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 112'7, 117'15, 129'2, 148'4 (ArC);  $m/z$  123 ( $M^+ + 1$ , 4%), 122 ( $M^+$ , 30), 106 (100), 79 (17), 77 (30), 65 (10), 53 (12), 51 (24).

*1-Fenilamino-4,4-dimetil-3-pentanol (21ab)*<sup>168</sup>: p.f. 67°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'48 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (KBr) 3772-3125 (OH), 3291  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  0'91 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'52-1'63 (1H, m,  $\text{CHHCHOH}$ ), 1'79-1'88 (1H, m,  $\text{CHHCHOH}$ ), 2'95 (2H, s ancho, OH, NH), 3'30 (2H, t,  $J = 6'4$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 3'38 (1H, d,  $J = 10'7$ ,  $\text{CHOH}$ ), 6'63-6'74 (3H, m, ArH), 7'14-7'20 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  25'55 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 30'6 ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 34'9 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 43'0 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 79'4 ( $\text{CHOH}$ ), 113'3, 117'7, 129'2, 148'3 (ArC);  $m/z$  207 ( $M^+$ , 10%), 106 (100), 93 (14), 77 (19), 57 (11), 51 (10).

*1-Fenil-3-fenilaminopropanol (21ac)*<sup>99b</sup>: p.f. 44°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'36 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (KBr) 3734-3131 (OH), 3395  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  2'01-2'06 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 3'25 (2H, t,  $J = 6'4$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 3'10-3'70 (2H, s ancho, OH, NH), 4'85 (1H, t,  $J = 5'2$ , CH), 6'59-6'75 (6H, m, ArH), 7'14-7'35 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  38'15 ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 41'6 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 73'6 ( $\text{CHOH}$ ), 113'25, 117'7, 125'7, 127'6, 129'2, 144'3, 148'2 (ArC);  $m/z$  228 ( $M^+ + 1$ , 4%), 227 ( $M^+$ , 22), 209 (23), 133 (12), 130

(15), 107 (14), 106 (100), 105 (70), 104 (54), 103 (15), 94 (20), 93 (26), 91 (15), 79 (21), 78 (26), 77 (75), 65 (14), 52 (15), 51 (47), 50 (15).

**4-Fenilamino-2-metil-2-butanol (21ad)**<sup>99b</sup>: p.f. 60°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'18 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3670-3102 (OH), 3273  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'26 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1'77 (1H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 3'12 (2H, s ancho, OH, NH), 3'25 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 6'62-6'74 (3H, m, ArH), 7'14-7'20 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  29'5 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 40'4 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 41'7 ( $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 70'9 (COH), 113'2, 117'6, 129'1, 148'3 (ArC);  $m/z$  179 ( $\text{M}^+$ , 11%), 146 (13), 106 (100), 105 (33), 104 (29), 93 (16), 77 (56), 65 (11), 56 (14), 51 (36), 50 (15).

**1-(2-Fenilaminoetil)ciclohexanol (21ae)**<sup>99b</sup>: p.f. 120°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'32 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3607-2991 (OH), 3273  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'25-1'63 [10H, m,  $\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 1'79 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 2'55-3'50 (2H, s ancho, OH, NH), 3'28 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 6'62-6'74 (3H, m, ArH), 7'15-7'25 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  22'2 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'7 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 37'7 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 39'5 ( $\text{NHCH}_2$ ), 55'4 ( $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 71'7 (COH), 113'2, 117'6, 129'2, 148'4 (ArC);  $m/z$  219 ( $\text{M}^+$ , 5%), 106 (100), 105 (14), 104 (13), 81 (12), 79 (12), 77 (31), 67 (13), 55 (11), 51 (18).

**1-Fenil-3-isopropilamino-1-propanol (21be)**:  $R_f$  0'32 (acetato de etilo, alúmina neutra);  $\nu$  (líquido) 3478-3288  $\text{cm}^{-1}$  (OH, NH);  $\delta_H$  1'15 (3H, d,  $J = 6'1$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'16 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'70-1'91, 1'92-2'03 (2H, 2m,  $\text{CHOHCH}_2$ ), 2'89-2'99 (3H, m,  $\text{CHNHCH}_2$ ), 4'91 (1H, dd,  $J = 3'1$ , 8'5,  $\text{CHOH}$ ), 6'28 (2H, s ancho, OH, NH), 7'20-7'37 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  20'9, 21'05 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 36'25 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 43'9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 49'1 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 73'45 ( $\text{CHOH}$ ), 125'45, 126'9, 128'15, 144'6 (ArC);  $m/z$  193 ( $\text{M}^+$ , 3%), 117 (15), 105 (17), 104 (19), 91 (18), 79 (12), 78 (15), 77 (33), 72 (41), 71 (12), 58 (13), 57 (15), 56 (83), 51 (28), 50 (11), 44 (100), 43 (51), 42 (30) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 193'1455. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$ : M, 193'1467).

**4-Isopropilamino-2-metil-2-butanol (21bd)**:  $R_f$  0'20 (acetato de etilo);  $\nu$  (líquido) 3746-3023 (OH), 3275  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'07 [6H, d,  $J = 6'1$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'22 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 1'59 (2H, t,  $J = 6'1$ ,  $\text{NHCH}_2$ ), 2'73-2'82 (1H, m,  $\text{CHNH}$ ), 2'89 (2H, t,  $J = 5'8$ ,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 3'55 (2H, s ancho, OH, NH);  $\delta_C$  22'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 29'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 40'65 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 43'3 ( $\text{CHNH}$ ), 48'7 ( $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 70'8 (COH);  $m/z$  145 ( $\text{M}^+$ , 0'4%), 130 (22), 112 (19), 73 (14), 72 (100), 70 (14), 59 (19), 58 (29), 56 (100),

*Tesis Doctoral, 1999*

55 (11), 45 (16), 44 (94), 43 (68), 42 (27) (Encontrado:  $M^+$ , 145'1467. Calculado para  $C_8H_{19}NO$ :  $M$ , 145'1467).

*1-(2-Isopropilaminoetil)ciclohexanol (21be)*:  $R_f$  0'24 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3689-3100 (OH), 3372  $cm^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'29 [6H, d,  $J = 6'7$ ,  $(CH_3)_2CH$ ], 1'20-1'70 [10H, m,  $COH(CH_2)_5$ ], 1'85 (2H, t,  $J = 6'3$ ,  $CH_2COH$ ), 3'04 (2H, s ancho, OH, NH), 3'12 [1H, s,  $(CH_3)_2CH$ ];  $\delta_C$  19'85 ( $COHCH_2CH_2CH_2CH_2$ ), 21'95 [ $(CH_3)_2CH$ ], 25'8 [ $COH(CH_2)_2-CH_2$ ], 36'8 [ $(CH_3)_2CH$ ], 37'4 [ $COHCH_2(CH_2)_3CH_2$ ], 40'9 ( $CH_2CH_2NH$ ), 49'35 ( $CHNH_2$ ), 71'0 (COH);  $m/z$  152 ( $M^+-33$ , 0'6%), 72 (36), 56 (10), 44 (100), 43 (25), 42 (12), 41 (19).

*2-Deuterio-1-fenil-N-feniletilamina (21ca)*<sup>161</sup>:  $R_f$  0'46 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3408  $cm^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'50 (2H, d,  $J = 6'7$ ,  $CH_2D$ ), 1'47-2'00 (1H, s ancho, NH), 4'48 (1H, t,  $J = 6'7$ , CH), 6'49-6'67 (6H, m, ArH), 7'05-7'38 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  24'3 (t,  $J = 19'6$ ,  $CH_2D$ ), 53'4 (CH), 113'25, 117'2, 125'8, 126'8, 128'6, 129'1, 145'2, 147'3 (ArC);  $m/z$  198 ( $M^+$ , 36%), 183 (15), 182 (100), 121 (17), 107 (22), 106 (79), 105 (27), 104 (32), 99 (11), 94 (21), 93 (60), 90 (12), 80 (23), 79 (23), 78 (36), 77 (78), 57 (20), 52 (11), 51 (53), 50 (14), 43 (41), 42 (10).

*1-Fenil-1-fenilamino-4,4-dimetil-3-pentanol (21cb)*. *Isómero sin*: p.f. 148°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'43 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3708-3137 (OH), 3394  $cm^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  0'88 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ], 1'57 (2H, s ancho, OH, NH), 1'71-1'96 (2H, m,  $CH_2$ ), 3'40 (1H, dd,  $J = 1'2$ , 9'8,  $CHOH$ ), 4'46 (1H, dd,  $J = 5'2$ , 8'8,  $CHNH$ ), 6'42-6'69 (6H, m, ArH), 7'05-7'51 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  25'3 [ $(CH_3)_3C$ ], 34'95 [ $(CH_3)_3C$ ], 39'85 ( $CH_2$ ), 59'2 ( $CHNH$ ), 79'6 ( $CHOH$ ), 115'0, 126'2, 126'7, 128'5, 129'1, 143'8, 147'3 (ArC);  $m/z$  283 ( $M^+$ , 5%), 183 (16), 182 (100), 104 (23), 93 (26), 78 (12), 77 (43), 66 (10), 57 (23), 51 (18), 44 (43) (Encontrado: C, 80'01; H, 8'93; N, 4'81. Calculado para  $C_{19}H_{25}NO$ : C, 80'51; H, 8'90; N, 4'94). *Isómero anti*:  $R_f$  0'38 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3708-3137 (OH), 3394  $cm^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  0'86 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ], 1'57 (2H, s ancho, OH, NH), 1'79-1'93 (2H, m,  $CH_2$ ), 3'44 (1H, dd,  $J = 2'7$ , 8'8,  $CHOH$ ); 4'72 (1H, dd,  $J = 4'3$ , 7'3,  $CHNH$ ), 6'42-6'69 (6H, m, ArH), 7'05-7'57 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  25'5 [ $(CH_3)_3C$ ], 34'8 [ $(CH_3)_3C$ ], 40'1 ( $CH_2$ ), 55'2 ( $CHNH$ ), 74'3 ( $CHOH$ ), 113'2, 117'05, 126'25, 126'8, 128'6, 129'1, 132'0, 143'85 (ArC);  $m/z$  283 ( $M^+$ , 5%), 183 (16), 182 (100), 104 (23), 93 (26), 78 (12), 77 (43), 66 (10), 57 (23), 51 (18), 44 (43).

*1,3-Difenil-3-fenilaminopropanol (mezcla de diastereoisómeros) (21cc)*<sup>93b</sup>:  $R_f$  0'39 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3600-3100 (OH), 3299  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  2'00-2'29 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3'38-3'60 (2H, s ancho, OH, NH), 4'50-4'58 (1H, m,  $\text{CHNH}$ ), 4'75-4'79 (1H, m,  $\text{CHOH}$ ), 6'47-6'67 (9H, m, ArH), 7'03-7'38 (6H, m, ArH);  $\delta_C$  46'75, 47'4 ( $\text{CH}_2$ ), 55'3, 57'9 ( $\text{CHNH}$ ), 71'7, 73'6 ( $\text{CHOH}$ ), 113'65, 114'25, 117'4, 117'9, 125'7, 125'75, 126'2, 126'3, 126'9, 126'9, 127'1, 127'55, 127'6, 127'7, 128'5, 128'5, 128'5, 128'6, 128'7, 128'7, 129'05, 143'4, 143'7, 144'3, 144'5, 147'15, 147'2 (ArC);  $m/z$  303 ( $\text{M}^+$ , 1%), 285 (15), 206 (13), 194 (12), 182 (33), 181 (55), 180 (59), 105 (17), 104 (53), 103 (22), 93 (16), 79 (10), 78 (39), 77 (100), 76 (11), 76 (11), 63 (11), 52 (14), 51 (64), 50 (20), 44 (43).

*1-(2-Fenil-2-fenilaminoetil)ciclohexanol (21ce)*:  $R_f$  0'21 (hexano/acetato de etilo: 10/1);  $\nu$  (líquido) 3550-3110 (OH), 3371  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  0'86-2'03 [12H, m,  $\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 3'80 (2H, s ancho, OH, NH), 4'57 (1H, dd,  $J = 4'9, 9'2$ ,  $\text{CHNH}$ ), 6'52-6'68 (6H, m, ArH), 7'02-7'42 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  22'1, 22'35 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'7 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 31'4, 35'8 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 40'05 ( $\text{CHNHCH}_2$ ), 55'4 ( $\text{CHNH}$ ), 72'1 (COH), 114'35, 117'8, 125'9, 126'8, 128'65, 128'95, 144'8, 147'3 (ArC);  $m/z$  295 ( $\text{M}^+$ , 1%), 183 (15), 182 (100), 181 (33), 180 (39), 104 (25), 93 (12), 81 (15), 79 (15), 78 (14), 77 (70), 67 (13), 55 (13), 51 (33) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 295'1931. Calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$ : 295'1936).

### IV.3.3. Compuestos organolíticos $\gamma$ -oxigenados.

#### IV.3.3.1. Preparación de los tioéteres $\gamma$ -oxigenados 22.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de tioanisol (1'24 g, 1'17 mL, 10 mmol) y tetrametiletilendiamina (1'16 g, 1'51 mL, 10 mmol) en THF a 0°C se adicionó gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (6'87 mL, 11 mmol) bajo argón y la agitación continuó durante 1 h a la misma temperatura. Seguidamente la mezcla se enfrió a -78°C y se adicionó el correspondiente epóxido (óxido de propileno, óxido de estireno o (*S*)-óxido de estireno) gota a gota. Se dejó que el sistema alcanzara los 20°C después de 3 h. Se hidrolizó con agua (30 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) para dar un residuo que se purificó por cromatografía en

columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) obteniéndose los productos puros **22**. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1-Fenil-3-fenilsulfanil-1-propanol (22a)*: p.f. 44°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'39 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3727-3118  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'93-2'15 (2H, m,  $\text{CHOHCH}_2$ ), 2'21 (1H, s ancho, OH), 2'98 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{PhSCH}_2$ ), 4'83 (1H, dd,  $J = 4'9$ , 7'9,  $\text{CHOH}$ ), 7'15-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  29'9, 38'0 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 73'0 ( $\text{CHOH}$ ), 125'75, 125'9, 127'7, 128'5, 128'9, 129'1, 136'1, 143'9 (ArC);  $m/z$  244 ( $M^+$ , 5%), 135 (11), 134 (44), 133 (66), 124 (18), 117 (34), 115 (16), 110 (30), 109 (28), 107 (18), 105 (42), 91 (29), 79 (78), 78 (29), 77 (100), 69 (17), 66 (19), 65 (43), 59 (10), 57 (22), 56 (16), 55 (27), 52 (12), 51 (64), 50 (20), 45 (62), 44 (40), 43 (48), 41 (25) (Encontrado: C, 73'53; H, 7'01; S, 12'84. Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{OS}$ : C, 73'74; H, 6'61; S, 13'10).

*(S)-1-Fenil-3-fenilsulfanil-1-propanol [(S)-22a]*: los datos físicos y espectroscópicos fueron los mismos que para **22a**.  $[\alpha]_D^{25} = -34'5$  [ $c=1'00$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )].

*4-Fenilsulfanil-2-butanol (22d)*<sup>116</sup>:  $R_f$  0'33 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3715-3112  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'20 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'71-1'80 (3H, m,  $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2$ , OH), 2'95-3'11 (2H, m,  $\text{PhSCH}_2$ ), 3'96 (1H, sextete,  $J = 6'1$ ,  $\text{CHOH}$ ), 7'14-7'36 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  23'55 ( $\text{CH}_3$ ), 30'1, 38'1 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 66'9 ( $\text{CHOH}$ ), 125'9, 128'9, 129'1, 136'3 (ArC);  $m/z$  182 ( $M^+$ , 6%), 110 (25), 77 (11), 72 (42), 66 (11), 65 (18), 57 (47), 55 (22), 51 (17), 45 (68), 43 (100).

#### IV.3.3.2. Preparación de los alcoholes funcionalizados 24.

*Procedimiento general.* A una disolución de fenil tioéter funcionalizado **22** (1'0 mmol) en THF (2 mL) se adicionó gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butyllitio en hexano (0'69 mL, 1'1 mmol) a -78°C y bajo atmósfera de argón. Después de 10 min a dicha temperatura esta disolución se adicionó gota a gota sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'030 g, 0'11 mmol) en THF bajo argón a -78°C. La mezcla se agitó durante 1'5 h a la misma temperatura. Entonces se agregó el electrófilo correspondiente (1'1 mmol, 0'5 mL en el caso del óxido de deuterio) a -78°C y se dejó que la temperatura subiera hasta 20°C a lo largo de toda la noche. La mezcla resultante se hidrolizó con agua (15 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica resultante se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) proporcionando un residuo que

se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **24** puros. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1,4-Difenil-1,4-butanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (24ab)*<sup>169</sup>: p.f. 88-94°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'34 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (KBr) 3734-3112  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'73-1'89 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3'04 (2H, s ancho, OH), 4'59-4'65 [2H, m,  $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ ], 7'19-7'32 (10H, m, ArH);  $\delta_C$  35'0, 35'9 ( $\text{CH}_2$ ), 74'0, 74'4 (CHOH), 125'8, 127'35, 128'3, 144'5 (ArC);  $m/z$  224 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 1%), 120 (10), 118 (23), 117 (25), 105 (20), 104 (17), 91 (16), 79 (23), 78 (13), 77 (45), 71 (12), 57 (64), 56 (45), 55 (15), 51 (28), 50 (10), 44 (88), 43 (100), 42 (50), 41 (84).

*1-(3-Hidroxi-3-fenilpropil)ciclohexanol (24ad)*: p.f. 83-85°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'34 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (KBr) 3676-3084  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'22-1'61 [12H, m,  $\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2)_3$ ], 1'73-1'91 (2H, m,  $\text{CHOHCH}_2$ ), 2'82 (2H, s ancho, OH), 4'64 (1H, dd,  $J = 4'9, 7'9$ , CHO), 7'17-7'33 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'1, 22'2 ( $\text{COHCH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'7 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 35'6 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 37'1, 37'8 [ $\text{COHCH}_2 - (\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 71'1 (COH), 74'7 (CHOH), 125'8, 127'2, 128'3, 144'95 (ArC);  $m/z$  216 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 3%), 120 (15), 118 (12), 117 (14), 107 (14), 105 (16), 104 (11), 91 (25), 82 (10), 81 (40), 79 (39), 78 (14), 77 (39), 69 (12), 67 (24), 65 (11), 57 (26), 56 (18), 55 (100), 53 (16), 51 (22), 44 (71), 43 (66), 42 (30), 41 (80) (Encontrado: C, 77'10; H, 9'54. Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C, 76'87; H, 9'47).

*(1S,4R/S)-1,4-Difenil-1,4-butanodiol (mezcla de diastereoisómeros) [(S)-24ab]*<sup>169</sup>: los datos físicos y espectroscópicos fueron los mismos que para **24ab**.  $[\alpha]_D^{25} = -1'76$  [ $c=1'03$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )].

*(S)-1-Fenil-4-metil-1,4-pentanodiol [(S)-24ac]*: p.f. 87-89°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'23 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (KBr) 3676-3085  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'16, 1'17 [6H, 2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1'40-1'50 (1H, m,  $\text{CHOHCHH}$ ), 1'56-1'67 (1H, m,  $\text{CHOHCHH}$ ), 1'71-1'89 (2H, m,  $\text{COHCH}_2$ ), 2'57 (1H, s ancho, OH), 3'54 (1H, s ancho, OH), 4'61 (2H, dd,  $J = 4'9, 7'9$ , CHO), 7'23-7'32 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  28'9, 29'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 33'85 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 39'7 ( $\text{COHCH}_2$ ), 70'5 (COH), 74'5 (CHOH), 125'8, 127'25, 128'3, 144'85 (ArC);  $m/z$  176 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 2%), 120 (17), 117 (11), 107 (27), 79 (32), 77 (27), 70 (54), 59 (41), 55 (37), 51 (12), 43 (100), 42 (16), 41 (14) (Encontrado: C, 74'34; H, 9'53. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : C, 74'18; H, 9'34).  $[\alpha]_D^{25} = -34'5$  [ $c=1'01$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )].

*6,6-Dimetil-2,5-heptanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (24da)*: p.f. 70°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (KBr) 3715-3004  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'90 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'20 (3H, d,  $J = 6'3$ ,  $\text{CHOHCH}_3$ ), 1'25-1'38 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CHH}$ ), 1'49-1'74 (3H, m,  $\text{CH}_2\text{CHH}$ ), 2'75 (2H, s ancho, 2OH), 3'17-3'22 (1H, m, CCHOH), 3'77-3'81 (1H, m,  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ), 3'86-3'91 (1H, m,  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  23'3, 23'9 ( $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ), 25'65, 25'7 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 27'0, 28'4 ( $\text{CCHOHCH}_2$ ), 34'95, 35'0 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$ ), 36'5, 37'2 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 67'5, 68'5 ( $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ), 80'0, 80'4 (CCHOH);  $m/z$  130 ( $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ , 0'3%), 85 (69), 71 (12), 70 (13), 67 (31), 58 (11), 57 (69), 56 (21), 55 (19), 45 (25), 44 (17), 43 (100), 42 (10), 41 (78) (Encontrado: C, 67'27; H, 12'61. Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$ : C, 67'44; H, 12'59).

*1-Fenil-1,4-pentanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (24db)*<sup>170</sup>:  $R_f$  0'32 (hexano/acetato de etilo:1/2);  $\nu$  (líquido) 3354  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'14 (3H, d,  $J = 6'1$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'15 (3H, d,  $J = 6'1$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'25-1'57 (3H, m,  $\text{CH}_2\text{CHH}$ ), 1'78-1'84 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CHH}$ ), 3'12 (2H, s ancho, 2OH), 3'74-3'84 (1H, m,  $\text{CHOHCH}_3$ ), 4'61-4'70 (1H, m,  $\text{CHOHPh}$ ), 7'22-7'33 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  23'3, 23'6 ( $\text{CHOHCH}_3$ ), 34'9, 35'0, 35'9, 36'1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 67'6, 68'15 ( $\text{CHOHCH}_3$ ), 74'1, 74'6 ( $\text{CHOHPh}$ ), 125'75, 125'8, 127'3, 127'35, 128'3, 144'7, 144'8 (ArC);  $m/z$  180 ( $\text{M}^+$ , 1%), 120 (33), 117 (13), 107 (79), 106 (79), 105 (27), 91 (15), 79 (100), 78 (21), 77 (66), 71 (14), 57 (10), 56 (55), 55 (14), 51 (28), 45 (32), 43 (51), 41 (36).

*2-Metil-2,5-hexanodiol (24dc)*<sup>171</sup>:  $R_f$  0'22 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (líquido) 3734-3029  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'20 (3H, d,  $J = 6'1$ ,  $\text{CHOHCH}_3$ ), 1'23 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1'57 (2H, t,  $J = 1'2$ ,  $\text{COHCH}_2$ ), 1'52-1'64 (2H, m,  $\text{CHOHCH}_2$ ), 2'70 (2H, s ancho, 2OH), 3'75-3'84 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  23'6 ( $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ), 29'0, 29'75 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 33'7 ( $\text{CHOHCH}_2$ ), 39'8 ( $\text{COHCH}_2$ ), 68'3 ( $\text{CHOH}$ ), 70'6 ( $\text{COH}$ );  $m/z$  105 ( $\text{M}^+ - 27$ , 0'2%), 59 (32), 45 (12), 43 (100), 41 (13).

*1-(3-Hidroxibutil)ciclohexanol (24dd)*:  $R_f$  0'46 (acetato de etilo);  $\nu$  (líquido) 3746-3036  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'20 (3H, d,  $J = 6'1$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1'25-1'56 [14H, m,  $\text{CHOH}(\text{CH}_2)_2\text{-COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 2'66 (2H, s ancho, 2OH), 3'76-3'80 (1H, m,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  22'2, 22'3, 25'8, 32'8, 37'1, 37'9 ( $\text{CH}_2$ ), 23'55 ( $\text{CH}_3$ ), 68'35 ( $\text{CHOH}$ ), 71'15 ( $\text{COH}$ );  $m/z$  154 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 0'2%), 99 (38), 98 (13), 81 (43), 79 (10), 71 (11), 69 (15), 67 (14), 58 (18), 57 (22), 56 (16), 55 (100), 45 (16), 44 (13), 43 (66), 42 (22), 41 (50).



IV.3.4. Compuestos organolíticos  $\gamma$ -nitrogenados.IV.3.4.1. Preparación de los tioéteres  $\gamma$ -nitrogenados 27.

*Preparación de 3-cloro-1-fenilsulfanilpropano (26).* Sobre una disolución de hidróxido de potasio (1'00 g, 18 mmol) en metanol (40 mL) a 20°C se adicionó tiofenol (1'65 g, 1'54 mL, 15 mmol) gota a gota. Después de 10 min se añadió 1-bromo-3-cloropropano (2'35 g, 1'48 mL, 15 mmol) gota a gota y se mantuvo la agitación durante 1 h a la misma temperatura. Entonces se eliminó el disolvente a presión reducida (15 Torr) y el residuo obtenido se hidrolizó con agua y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) generando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano) rindiendo el compuesto **26** puro. Los datos físicos y espectroscópicos se dan a continuación.

*3-Cloro-1-fenilsulfanilpropano (26)*<sup>172</sup>:  $R_f$  0'32 (hexano);  $v$  (líquido) 3074, 3059, 3019, 3001  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  2'05 (2H, q,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3'05 (2H, t,  $J = 7'0$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3'64 (2H, t,  $J = 6'1$ ,  $\text{ClCH}_2$ ), 7'17-7'36 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  30'7 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 31'6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 43'3 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 126'2, 128'9, 128'9, 129'5, 135'6 (ArC);  $m/z$  188 [ $M^+$  ( $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 5], 186 [ $M^+$  ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 17%], 122 (51), 110 (51), 109 (14), 77 (18), 69 (15), 66 (20), 65 (34), 51 (37), 50 (12), 45 (100), 41 (35).

*Preparación de 3-fenilsulfanil-N-isopropilpropilamina (27a).* El compuesto **27a** se preparó siguiendo las mismas condiciones de reacción que para el compuesto **17b**, pero utilizando 3-cloro-1-fenilsulfanilpropano (**26**) en lugar de 2-cloro-1-fenilsulfaniletano (**16**). Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*3-Fenilsulfanil-N-isopropilpropilamina (27a):*  $R_f$  0'11 (acetato de etilo);  $v$  (líquido) 3382  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'04 [6H, d,  $J = 6'1$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'23 (1H, s ancho, NH), 1'82 (2H, q,  $J = 7'2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2'71 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 2'69-2'79 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2'98 (2H, t,  $J = 7'2$ ,  $\text{NHCH}_2$ ), 7'16-7'19 (3H, m, ArH), 7'24-7'35 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  22'9 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 29'8 ( $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 31'6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 46'15 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 48'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 125'8, 128'8, 129'05 136'5 (ArC);  $m/z$  109 ( $M^+$ , 10%), 84 (14), 72 (100), 58 (41), 56 (21), 45 (12), 44 (12), 43 (34), 42 (25) (Encontrado:  $M^+$ , 209'1236. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NS}$ :  $M$ , 209'1238).

*Preparación de 4-fenilsulfanil-2-butanamina (27b).* Sobre una disolución de 4-fenilsulfanilbutan-2-ona (1'44 g, 8 mmol, preparada a partir de tiofenol y metil vinil cetona<sup>116</sup>), tamiz molecular de 4Å (1'30 g) y acetato de amonio (6'16 g, 80 mmol) bajo argón a 20°C en metanol (30 mL) se añadió cianoborohidruro de sodio<sup>173</sup> (0'50 g, 8 mmol). La mezcla se mantuvo agitando durante 48 h a la misma temperatura. Después de filtración el disolvente se eliminó a presión reducida (15 Torr) y el residuo resultante se diluyó con agua (5 mL). Se basificó con una disolución de hidróxido de sodio al 15% y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se extrajo de nuevo con ácido clorhídrico 1 M (2 x 10 mL) y la fase acuosa obtenida se basificó con hidróxido de sodio y se volvió a extraer con acetato de etilo (3 x 25 mL). Esta segunda fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) dando lugar al compuesto **27b** puro. Los datos físicos y espectroscópicos se dan a continuación.

*4-Fenilsulfanil-2-butanamina (27b)*<sup>174</sup>:  $R_f$  0'41 (acetato de etilo);  $\nu$  (líquido) 3355, 3266  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ );  $\delta_H$  1'08 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'19 (2H, s ancho,  $\text{NH}_2$ ), 1'41-1'73 (2H, m,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_2$ ), 2'90-3'08 (3H, m,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 7'13-7'35 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  24'05 ( $\text{CH}_3$ ), 30'6 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 39'05 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 46'0 ( $\text{CHNH}_2$ ), 125'75, 128'8, 128'95, 136'6 (ArC);  $m/z$  182 ( $\text{M}^{+1}$ , 0'3%), 181 ( $\text{M}^{+}$ , 4%), 44(100).

#### IV.3.4.2. Preparación de las aminas funcionalizadas 31.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de fenil tioéter funcionalizado **27** (1'0 mmol) en THF (2 mL) se adicionó gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'69 mL, 1'1 mmol) a -78°C y bajo atmósfera de argón. Después de 10 min a dicha temperatura esta disolución se adicionó gota a gota sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'040 g, 0'15 mmol) en THF bajo argón a -78°C. La mezcla se agitó durante 2 h en el caso del compuesto **27a** y 5 h en el caso del compuesto **27b** a la misma temperatura. Entonces se agregó el electrófilo correspondiente (1'1 mmol, 0'5 mL en el caso del óxido de deuterio) a -78°C y se dejó que la temperatura subiera hasta 20°C a lo largo de toda la noche. La mezcla resultante se hidrolizó con agua (15 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida (15 Torr) proporcionando un residuo que se purificó por columna cromatográfica (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **31** puros. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*1-Fenil-4-isopropilaminobutanol (31ab)*:  $R_f$  0'17 (acetato de etilo, alúmina neutra);  $\nu$  (líquido) 3370-3340 (OH), 3372  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'12 [6H, d,  $J = 6'4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'50-1'95 (4H, m,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2'53-2'61 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2'73-2'85 (2H, m,  $\text{NHCH}_2$ ), 3'76 (2H, s ancho, NH, OH), 4'66 (1H, dd,  $J = 3'1$ , 8'2,  $\text{CHOH}$ ), 2'71 (2H, t,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_2\text{SPh}$ ), 2'69-2'79 2'98 (2H, t,  $J = 7'17$ ,  $\text{PhNHCH}_2$ ), 7'21-7'38 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'3 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 22'5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 27'5 ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 46'9 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 48'7 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 73'45 ( $\text{CHOH}$ ), 125'7, 126'6, 128'05, 145'8 (ArC);  $m/z$  207 ( $M^+$ , 7%), 174 (34), 131 (43), 91 (20), 77 (17), 72 (100), 58 (22), 56 (15), 44 (41), 43 (25), 42 (15) (Encontrado:  $M^+$ , 207'1619. Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NS}$ :  $M$ , 207'1623).

*3-Etil-6-isopropilamino-3-hexanol (31ad)*:  $R_f$  0'16 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3746-3055 (OH), 3342  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  0'85 [6H, t,  $J = 7'3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{COH}$ ], 1'07 [6H, d,  $J = 6'1$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'45 (2H, q,  $J = 7'3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$ ), 1'47 (2H, q,  $J = 7'6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$ ), 1'41-1'55 (4H, m,  $\text{COHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1'54 (2H, s ancho, NH, OH), 2'61-2'65 (2H, m,  $\text{NHCH}_2$ ), 2'71-2'85 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ];  $\delta_C$  8'1 [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{COH}$ ], 22'65 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 24'2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 31'0 [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{COH}$ ], 37'6 [ $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 47'7 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 48'7 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 72'85 ( $\text{COH}$ );  $m/z$  172 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 0'1%), 104 (15), 99 (22), 91 (13), 72 (100), 70 (11), 69 (22), 58 (19), 57 (42), 56 (10), 55 (17), 44 (40), 43 (48).

*1-(3-Isopropilaminopropil)ciclopentanol (31ae)*: p.f. 52°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'29 (metanol);  $\nu$  (KBr) 3300-3100 (OH), 3255  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'08 [6H, d,  $J = 6'4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'50-1'98 [12H, m,  $(\text{CH}_2)_4\text{COHCH}_2\text{CH}_2$ ], 2'67 (2H, m,  $\text{NHCH}_2$ ), 2'76-2'84 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 3'40 (2H, s ancho, NH, OH);  $\delta_C$  22'5 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 24'0 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 26'0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 39'75 [ $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 40'05 [ $\text{COHCH}_2 - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 47'4 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 48'7 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 80'4 ( $\text{COH}$ );  $m/z$  186 ( $M^+ + 1$ , 0'1%), 152 (10), 72 (10), 70 (12), 67 (18), 58 (17), 56 (11), 55 (11), 44 (26), 43 (34), 42 (15) (Encontrado:  $M^+$ , 152'1439. Calculado para  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ : 152'1439).

*1-(3-Isopropilaminopropil)ciclohexanol (31af)*:  $R_f$  0'21 (acetato de etilo, alúmina neutra);  $\nu$  (líquido) 3450-3100 (OH), 3354  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'09 [6H, d,  $J = 6'4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'10-1'97 [14H, m,  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ], 2'63-2'67 (2H, m,  $\text{NHCH}_2$ ), 2'76-2'85 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 3'64 (2H, s ancho, NH, OH);  $\delta_C$  22'3 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22'35 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 23'4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 26'0 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2$ ], 37'45 [ $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 37'85 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 47'4 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 48'65 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 69'6 ( $\text{COH}$ );  $m/z$  182 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 2%), 86 (10), 85 (20), 81 (16), 72 (100), 70 (15), 67 (11), 58 (20), 56 (13), 55 (12), 44 (24), 43 (20), 42 (13).

*6-Amino-2,2-dimetil-3-heptanol (mezcla de diastereoisómeros) (31ba):*  $R_f$  0'29 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3600-3050 (OH), 3347, 3285  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ );  $\delta_H$  0'90 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'10 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'14 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'25-1'77 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2'87 (3H, s ancho, OH,  $\text{NH}_2$ ), 3'11-3'13 (1H, m,  $\text{CHNH}_2$ ), 3'15 (1H, d,  $J = 1'5$ ,  $\text{CHOH}$ ), 3'16 (1H, d,  $J = 1'2$ ,  $\text{CHOH}$ );  $\delta_C$  23'3 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 25'8, 25'9 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 27'4, 29'9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 34'8, 34'9 ( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 36'6, 37'8 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 46'1, 48'15 ( $\text{CHNH}_2$ ), 79'4, 80'0 (COH);  $m/z$  159 ( $\text{M}^+$ , 0'2%), 85 (18), 57 (19), 56 (11), 44 (100), 43 (26), 42 (12), 41 (26) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 159'1617. Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$ : 159'1623).

*4-Amino-1-fenil-1-pentanol (31bb):*  $R_f$  0'31 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3700-3000 (OH), 3353, 3283  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ );  $\delta_H$  1'05 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'08 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'18-1'53 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 1'72-1'88 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 2'83-2'93 (1H, m,  $\text{CHNH}_2$ ), 3'04 (3H, s ancho, OH,  $\text{NH}_2$ ), 4'58-4'67 (1H, m,  $\text{CHOH}$ ), 7'21-7'36 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  23'8, 25'05 ( $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ ), 35'2, 35'9, 36'55, 37'6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 46'55, 47'4 ( $\text{CHNH}_2$ ), 73'35, 74'05 ( $\text{CHOH}$ ), 125'7, 125'7, 126'75, 126'8, 128'1, 145'5, 145'6 (ArC);  $m/z$  179 ( $\text{M}^+$ , 0'4%), 57 (10), 44(100) (Encontrado:  $\text{M}^+$ , 179'1314. Calculado para  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ : 179'1310).

*5-Amino-2-metil-2-hexanol (31be)<sup>175</sup>:*  $R_f$  0'33 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3685-3038 (OH), 3256  $\text{cm}^{-1}$  (NH);  $\delta_H$  1'12 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'21 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 1'22-1'70 (4H, m,  $\text{COHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2'54 (3H, s ancho, OH,  $\text{NH}_2$ ), 2'87-2'96 (1H, m,  $\text{CHNH}_2$ );  $\delta_C$  24'7 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 29'2, 29'8 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 34'1 ( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 40'7 ( $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 47'55 ( $\text{CHNH}_2$ ), 69'6 (COH);  $m/z$  116 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ , 0'4%), 113 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 0'2%), 44 (100), 43 (36).

*1-(3-Aminobutil)ciclohexanol (31bf):*  $R_f$  0'36 (metanol);  $\nu$  (líquido) 3690-3075 (OH), 3403, 3372  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ );  $\delta_H$  1'11 (3H, d,  $J = 6'4$ ,  $\text{NH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1'12-1'70 [14H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 2'31 (3H, s ancho, OH,  $\text{NH}_2$ ), 2'87-2'92 (1H, m,  $\text{CHNH}_2$ );  $\delta_C$  22'25, 22'3 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 24'8 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 25'95 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 32'75 ( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 37'45, 38'0 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 41'9 ( $\text{CH}_2\text{COH}$ ), 47'6 ( $\text{CHNH}_2$ ), 70'1 (COH);  $m/z$  156 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ , 0'6%), 153 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 0'4%), 57 (19), 55 (17), 44 (100), 43 (16), 42 (11), 41 (16).

## IV.4. PARTE EXPERIMENTAL DEL CAPITULO 3.

## IV.4.1. Preparación de los compuestos 36 a partir del fenil vinil tioéter 32.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución 1'6 M de *n*-butilitio en hexano (0'75 mL, 1'2 mmol) y tetrametiletilendiamina (0'12 g, 0'15 mL, 1 mmol) en THF (3 mL) a -78°C y bajo argón se añadió gota a gota el fenil vinil tioéter (0'14 g, 0'12 mL, 1 mmol). Se mantuvo la agitación durante 30 min al tiempo que la temperatura alcanzó los 20°C. Seguidamente se adicionó el electrófilo correspondiente (1'2 mmol) a -70°C. A los 5 min la mezcla anterior se añadió sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'03 g, 0'11 mmol) en THF bajo argón y a -78°C. La mezcla se agitó durante 1 h a dicha temperatura. A continuación se adicionó el segundo electrófilo (1'2 mmol) a la misma temperatura. Al cabo de 10 min se hidrolizó con agua (10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **36** puros. Los datos físicos y espectroscópicos se dan a continuación.

*2,2,6-Trimetil-4-metilen-3,5-heptanodiol (36aa):*  $R_f$  0'27 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (líquido) 3711-3046  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'00 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'42 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{COH}$ ), 1'43 (1H, s,  $\text{CH}_3\text{COH}$ ), 2'40, 2'53 (2H, 2s ancho, 2OH), 4'11 (1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 5'13, 5'19 (2H, 2s,  $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $\delta_C$  27'0 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 30'7, 31'6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 35'85 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 74'0 (COH), 79'3 (CHOH), 111'6 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 156'6 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  172 ( $\text{M}^+$ , 19%), 171 ( $\text{M}^+-1$ , 100%), 157 ( $\text{M}^+-15$ , 15%), 155 (14), 127 (11), 115 (10), 113 (55), 98 (17), 83 (18), 77 (18), 75 (65), 59 (31), 57 (40), 55 (14), 47 (12), 45 (19), 43 (44), 41 (53), 40 (22).

*2-(1-Hidroxiciclopentil)-4,4-dimetil-1-penten-3-ol (36ab):* p.f. 78-79°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'23 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3598-3097  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'00 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'69-1'89 [8H, m,  $(\text{CH}_2)_4$ ], 2'25 (2H, s ancho; 2OH), 4'04 (1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 5'19 (1H, s,  $\text{CHH}=\text{C}$ ), 5'27 (1H, s,  $\text{CHH}=\text{C}$ );  $\delta_C$  23'25 ( $\text{CH}_2$ ), 23'3 ( $\text{CH}_2$ ), 26'95 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 35'8 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 40'0 ( $\text{CH}_2$ ), 41'0 ( $\text{CH}_2$ ), 79'3 (CHOH), 85'0 (COH), 111'85 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 155'0 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  180 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 2%), 141 (20), 124 (38), 123 (22), 109 (17), 105 (12), 95 (44), 93 (12), 91 (14), 85 (11), 81 (16), 79 (18), 77 (12), 67 (39), 66 (24), 57 (90), 55 (32), 53 (12), 44 (15), 43 (57), 41 (100).

*Tesis Doctoral, 1999*

*2-(1-Hidroxiciclohexil)-4,4-dimetil-2-penten-3-ol (36ac)*:  $R_f$  0'45 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3696-3049  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'99 [9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1'55-1'77 [10H, m,  $\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 2'17 (2H, s ancho, 2OH), 4'10 (1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 5'17, 5'19 (2H, 2s,  $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $\delta_C$  21'75, 21'8 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'4 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 27'05 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 35'8, 37'55 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 38'3 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 74'6 (COH), 79'05 (CHOH), 111'85 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 157'4 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  212 ( $\text{M}^+$ , 0'51%), 155 (17), 138 (38), 137 (24), 123 (12), 119 (13), 113 (15), 110 (11), 109 (28), 99 (24), 98 (34), 97 (14), 96 (13), 95 (34), 91 (20), 85 (17), 83 (17), 81 (38), 80 (15), 79 (29), 71 (27), 70 (20), 69 (24), 67 (32), 58 (11), 57 (100), 56 (15), 55 (70), 53 (15), 43 (90), 42 (28).

*1-Fenil-2-(1-hidroxiisopropil)-2-propen-1-ol (36ba)*:  $R_f$  0'27 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (líquido) 3400-3050  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'37, 1'43 [6H, 2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 2'92 (2H, s ancho, 2OH), 4'84, 5'16, 5'51 (3H, 3s,  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7'25-7'40 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  30'8, 30'85 [ $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ], 74'1 (COH), 74'8 (CHOH), 112'5 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 125'6, 126'7, 127'35, 128'2, 142'7 (ArC), 156'4 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ );  $m/z$  174 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 3'5%), 107 (11), 105 (15), 85 (20), 79 (11), 77 (18), 71 (33), 69 (14), 57 (68), 56 (13), 55 (27), 51 (12), 44 (44), 43 (100), 42 (12).

*1-Fenil-2-(1-hidroxiciclopentil)-2-propen-1-ol (36bb)*: p.f. 80-81°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'21 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3611-3112  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'64-1'84 (8H, m, 4  $\text{CH}_2$ ), 2'48 (1H, s ancho, OH), 3'43 (1H, s ancho, OH), 4'88, 5'21, 5'47 (3H, 3s,  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7'06-7'39 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'9 ( $\text{CH}_2$ ), 23'1 ( $\text{CH}_2$ ), 40'0 (2 $\text{CH}_2$ ), 75'7 (COH), 84'75 (CHOH), 112'5 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 126'7, 127'35, 128'0, 128'2, 142'7 (ArC), 154'4 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  218 ( $\text{M}^+$ , 84%), 200 ( $\text{M}^+-18$ , 19%), 199 (35), 185 (15), 171 (10), 154 (19), 141 (10), 129 (21), 128 (11), 117 (11), 116 (14), 115 (29), 110 (10), 109 (100), 107 (16), 105 (25), 104 (13), 91 (19), 82 (11), 81 (14), 80 (10), 79 (61), 78 (12), 77 (66), 69 (19), 67 (15), 66 (11), 65 (61), 57 (13), 55 (37), 53 (11), 52 (12), 51 (32), 50 (14), 45 (11), 44 (37), 43 (29), 42 (14), 41 (45).

*1-Fenil-2-(1-hidroxiciclohexil)-2-propen-1-ol (36bc)*:  $R_f$  0'45 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (líquido) 3365-3060  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'17-2'14 [10H, m,  $\text{COH}(\text{CH}_2)_5$ ], 2'33, 3'57 (2H, 2s ancho, 2OH), 4'89, 5'18, 5'49 (3H, 3s,  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 7'22-7'39 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  21'8 ( $\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25'4 [ $\text{COH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 37'95 [ $\text{COHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ], 74'75, 74'85 (COH,  $\text{CHOH}$ ), 113'05 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 126'6, 127'2, 128'1, 128'3, 128'4, 142'9 (ArC), 156'7 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ );  $m/z$  214 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 61%), 213 (42), 196 (38), 185 (16), 183 (13), 181 (18), 171 (20), 168 (13), 167 (23), 165 (13), 158 (35), 157 (10), 155 (12), 153 (14), 145 (12), 143 (24), 141 (25), 131 (11), 130 (21), 129 (37), 128

(19), 118 (13), 117 (30), 116 (64), 115 (64), 108 (19), 107 (33), 105 (64), 104 (18), 95 (15), 93 (30), 91 (44), 89 (11), 83 (12), 81 (49), 80 (17), 79 (100), 78 (21), 77 (92), 69 (16), 67 (21), 65 (18), 63 (11), 57 (10), 55 (75), 53 (24), 52 (13), 51 (35), 44 (47), 43 (51), 42 (25).

*1-[1-(1-Hidroxi-1-metiletil)vinil]ciclohexanol (36ca)*:  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3730-3036  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'47 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2$ ], 1'53-1'68 (8H, m, 3 $\text{CH}_2$ , 2CHH), 1'92-1'96 (2H, m, 2CHH), 3'33, 3'38 (2H, s ancho, 2OH), 4'90 (1H, s, C=CHH), 4'96 (1H, s, C=CHH);  $\delta_C$  21'8 ( $\text{CH}_2$ ), 25'5 ( $\text{CH}_2$ ), 32'4 ( $\text{CH}_3$ ), 39'15 ( $\text{CH}_2$ ), 75'6 (COH), 76'4 (COH), 108'4 (C= $\text{CH}_2$ ), 160'85 (C= $\text{CH}_2$ );  $m/z$  184 ( $\text{M}^+$ , 0'5%), 166 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 18%), 151 (24), 123 (28), 110 (44), 109 (46), 99 (10), 95 (24), 93 (13), 91 (11), 82 (16), 81 (29), 79 (16), 69 (17), 68 (18), 67 (40), 59 (15), 54 (50), 53 (13), 43 (100), 42 (22), 41 (60).

*1-[1-(1-Hidroxiciclopentil)vinil]ciclohexanol (36cb)*: p.f. 75-76°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'50 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3619-3025  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'54-1'69, 1'83-1'92 (18H, 2m, 9 $\text{CH}_2$ ), 3'14 (2H, s ancho 2OH), 4'89 (1H, s, CHH=C), 5'04 (1H, s; CHH=C);  $\delta_C$  21'9, 23'3, 25'4, 39'9, 40'8 (9 $\text{CH}_2$ ), 76'3 (COH), 107'9 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 159'5 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  192 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 26%), 163 (31), 150 (14), 149 (60), 145 (14), 136 (13), 135 (31), 131 (26), 121 (15), 117 (11), 108 (14), 107 (21), 105 (12), 99 (11), 95 (19), 94 (16), 93 (32), 91 (33), 83 (14), 81 (33), 80 (12), 79 (62), 77 (25), 69 (13), 67 (43), 65 (14), 57 (13), 55 (78), 53 (20), 43 (61), 42 (23), 41 (100).

*1-[1-(1-Hidroxiciclohexil)vinil]ciclohexanol (36cc)*: p.f. 109-110°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'38 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3664-3026  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'11-1'31, 1'51-1'69, 1'91-1'95 (20H, 3m, 10 $\text{CH}_2$ ), 3'44 (2H, s ancho; 2OH), 4'95 (2H, s,  $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $\delta_C$  21'8, 25'5, 39'2 (10 $\text{CH}_2$ ), 76'4 (COH), 108'6 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 161'4 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  206 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 33%), 163 (51), 150 (26), 149 (100), 145 (18), 135 (10), 131 (13), 122 (11), 121 (15), 108 (13), 107 (20), 95 (100), 93 (27), 91 (22), 83 (12), 81 (36), 80 (11), 79 (44), 77 (16), 69 (16), 67 (27), 55 (67), 53 (19), 43 (51), 42 (21), 41 (86), 40 (10).

#### IV.4.2. Preparación de los fenil vinil tioéteres **37**.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de **32** (0'26 g, 0'23 mL, 2 mmol) y tetrametiletilendiamina (0'19 g, 0'25 mL, 2 mmol) en THF (2 mL) bajo argón a  $-78^{\circ}\text{C}$  se adicionó gota a gota una disolución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (1'25 mL, 2'1 mmol). Se mantuvo la agitación durante 30 min a dicha temperatura. La mezcla anterior se hidrolizó con agua (10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) proporcionando los productos **37** puros. Los datos físicos y espectroscópicos para estos compuestos se dan a continuación.

*1-Fenil-2-fenilsulfanil-2-propen-1-ol (37b):*  $R_f$  0'33 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3737-3069  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  2'46 (1H, d,  $J = 4'0$ , OH), 5'14 (1H, s, CHH=C), 5'24 (1H, d,  $J = 4'0$ , CHOH), 5'60 (1H, s, CHH=C), 7'28-7'39 (10H, m, ArH);  $\delta_C$  76'1 (CHOH), 115'1 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 125'9, 126'7, 127'4, 127'9, 128'4, 129'2, 132'7, 132'9, 141'0 (ArC), 148'05 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  242 ( $M^+$ , 37%), 137 (10), 136 (47), 135 (100), 134 (10), 115 (19), 110 (12), 107 (31), 105 (24), 91 (71), 79 (63), 78 (15), 77 (76), 65 (19), 59 (10), 58 (11), 55 (17), 51 (49), 50 (15).

*1-(1-Fenilsulfanilvinil)ciclohexanol (37c):*  $R_f$  0'45 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3697-3086  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'18-1'85 (11H, m, 5CH<sub>2</sub>, OH), 4'79 (1H, s, CHH=C), 5'50 (1H, s, CHH=C), 7'25-7'36 (3H, m, ArH), 7.44-7'48 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  21'9, 22'25, 25'4, 36'8, 37'4 (5CH<sub>2</sub>), 74'6 (COH), 111'55 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 127'8, 129'2, 133'35, 134'0 (ArC), 155'0 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  234 ( $M^+$ , 37%), 137 (15), 136 (71), 135 (100), 110 (17), 109 (12), 99 (21), 91 (44), 81 (46), 79 (14), 77 (17), 65 (15), 59 (11), 55 (36), 53 (12), 51 (17), 45 (100), 43 (31), 41 (41).

*1-(1-Fenilsulfanilvinil)ciclopentanol (37d):*  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3737-3131  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'72-2'07 (9H, m, 4CH<sub>2</sub>, OH), 4'80 (1H, s, CHH=C), 5'54 (1H, s, CHH=C), 7'25-7'36 (3H, m, ArH), 7'46-7'49 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  23'6 [ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 36'6 [ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 84'6 (COH), 111'55 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 127'9, 129'2, 133'3, 133'7 (ArC), 152'25 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  220 ( $M^+$ , 40%), 137 (12), 136 (57), 135 (100), 111 (54), 110 (79), 109 (18), 93 (12), 92 (10), 91 (88), 85 (28), 83 (12), 81 (15),



78 (10), 77 (40), 69 (13), 67 (45), 66 (18), 65 (34), 59 (20), 58 (15), 57 (17), 55 (51), 53 (16), 51 (32), 45 (20), 43 (45), 42 (10), 41 (75).

#### IV.4.3. Preparación de los compuestos **36** a partir de los fenil vinil tioéteres **37**.

*Procedimiento general.* A una disolución de fenil vinil tioéter funcionalizado **37** (1 mmol) en THF (2 mL) bajo argón a  $-78^{\circ}\text{C}$  se adicionó gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'63 mL, 1 mmol) gota a gota. La mezcla anterior se añadió sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'03 g, 0'11 mmol) en THF bajo argón y a  $-78^{\circ}\text{C}$ . La mezcla se agitó durante 1 h a dicha temperatura. A continuación se adicionó el electrófilo (1 mmol). Se hidrolizó con agua (10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recrystalizó originando los productos **36** puros. Los datos físicos y espectroscópicos de los nuevos compuestos se dan a continuación.

*1,3-Difenil-2-metilen-1,3-propanodiol (36bd).* Primer isómero:  $R_f$  0'11 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (líquido) 3677-3112  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  2'65 (2H, s ancho, 2OH), 5'14, 5'19 (4H, 2s, 2CH,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7'20-7'36 (10H, m, ArH);  $\delta_C$  75'4 (2CHOH), 114'5 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 126'6, 128'1, 128'4, 141'7 (ArC), 151'6 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  179 (0'14%), 79 (11), 77 (12), 71 (100), 44 (15), 43 (46), 41 (15). Segundo isómero: p.f. 66-67 $^{\circ}\text{C}$  (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'18 (hexano/acetato de etilo: 3/1);  $\nu$  (KBr) 3597-3110  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  2'84 (2H, s ancho, 2OH), 5'09, 5'25 (4H, 2s, 2CH,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 7'18-7'34 (10H, m, ArH);  $\delta_C$  75'0 (2CHOH), 114'2 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 126'6, 127'7, 128'35, 141'65 (ArC), 152'7 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ );  $m/z$  222 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 41%), 221 (41), 161 (10), 131 (21), 117 (14), 116 (51), 115 (61), 107 (33), 105 (79), 91 (17), 79 (71), 78 (20), 77 (100), 55 (36), 53 (10), 51 (40), 50 (12), 44 (23), 43 (14).

*Acido 2-(1-hidroxiciclohexil)propenoico (36cd):* p.f. 81-82 $^{\circ}\text{C}$  (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'19 (hexano/acetato de etilo: 1/1);  $\nu$  (KBr) 3700-2205  $\text{cm}^{-1}$  (OH, COOH);  $\delta_H$  1'25-1'91 [11H, m,  $(\text{CH}_2)_5$ , COH], 5'85 (1H, s,  $\text{CHH}=\text{C}$ ), 6'35 (1H, s,  $\text{CHH}=\text{C}$ ), 9'50 (1H, s ancho, COOH);  $\delta_C$  21'55, 25'5, 35'95 [ $(\text{CH}_2)_5$ ], 72'25 (COH), 125'9 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 145'35 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 171'8 (COOH);  $m/z$  152 ( $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ , 26%), 127 (21), 124 (20), 110 (21), 109 (73), 107 (16), 99 (11), 97 (15), 96 (44), 95 (11), 91 (16), 83 (12), 82 (13), 81 (36), 79 (28), 77 (22), 70 (10), 69 (18), 68 (30), 67 (24), 57 (12), 55 (100), 54 (40), 53 (32), 51 (15), 45 (13), 44 (31), 43 (45), 42 (29), 41 (76).

#### IV.4.4. Preparación del bis(fenilsulfanil)metano.

Una mezcla de tiofenol (2'20 g, 2'05 mL, 20 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (3'05 g, 3'00 mL, 20 mmol) y diclorometano (40 mL) se agitó durante 12 h a 20°C. La mezcla resultante se lavó con ácido clorhídrico 1 M (2 x 20 mL) y seguidamente la fase orgánica se volvió a lavar con una disolución de hidróxido de sodio al 15%. Esta fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por recristalización rindiendo el producto **38** puro como un sólido incoloro.

*Bis(fenilsulfanil)metano (38)*<sup>176</sup>: p.f. 35-36°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'34 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3072, 3057, 3018, 3002  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  4'33 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7'19-7'32 (6H, m, ArH), 7'38-7'43 (4H, m, ArH);  $\delta_C$  40'55 ( $\text{CH}_2$ ), 127'1, 128'95, 130'65, 134'95 (ArC);  $m/z$  232 ( $M^+$ , 18%), 123 (100), 110 (23), 109 (14), 77 (21), 66 (11), 65 (13), 51 (26), 45 (88), 44 (16).

#### IV.4.5. Preparación de los dioles **43** a partir del bis(fenilsulfanil)metano (**38**).

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de bis(fenilsulfanil)metano (0'23 g, 1mmol) en THF (2 mL) bajo argón a 0°C se añadió gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'63 mL, 1 mmol). Se agitó 15 min a 20°C. A continuación se enfrió la mezcla anterior a -40°C y se le agregó el compuesto carbonílico correspondiente gota a gota (1 mmol). La mezcla de reacción se añadió sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'03 g, 0'11 mmol) en THF bajo argón y a -78°C. La mezcla se agitó durante 1 h a dicha temperatura. Seguidamente se adicionó el segundo compuesto carbonílico gota a gota (1 mmol). Se hidrolizó alcabo de 10 min con agua (10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) y/o se recristalizó originando los productos **43** puros. Los datos físicos, analíticos y espectroscópicos se dan a continuación.

*4-Fenilsulfanil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol (mezcla de diastereoisómeros) (43ab)*: p.f. 121-124°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'55 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3689-3036  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'84, 0'97, 1'12 [18H, 3s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 2'93 (1H, d,  $J$

Parte Experimental

= 4'3, CH), 3'23 (1H, d,  $J = 3'7$ , CH), 3'35 (1H, d,  $J = 4'9$ , CH), 3'36 (1H, d,  $J = 4'3$ , CH), 3'60-3'72 (3H, m, SCH, 2OH), 4'05 (1H, d,  $J = 3'7$ , SCH), 7'23-7'33 (3H, m, ArH), 7'41-7'45 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  26'7, 27'2, 27'6 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 35'8, 36'0 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 49'8, 52'9 (CHS), 76'8, 83'2, 84'4 (CHOH), 127'1, 127'5, 129'0, 129'0, 132'4, 132'6 (ArC);  $m/z$  278 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 0'62%), 193 (14), 192 (92), 177 (74), 153 (20), 135 (10), 123 (22), 111 (19), 110 (22), 109 (13), 83 (58), 73 (13), 69 (21), 65 (11), 57 (84), 55 (24), 45 (36), 43 (47), 41 (100), 40 (11).

**3-Fenilsulfanil-2,4-dimetil-2,4-pentanodiol (43bd):** p.f. 92-93°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (KBr) 3550-3040 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  1'43 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 1'50 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 3'27 (1H, s, CHS), 3'97 (2H, s ancho, 2OH), 7'16-7'29 (3H, m, ArH), 7'43-7'46 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  27'2, 27'2 (2CH<sub>3</sub>), 32'2 (2CH<sub>3</sub>), 68'45 (CHS), 76'75 (COH), 126'5, 129'1, 129'8, 138'0 (ArC);  $m/z$  222 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 0'5%), 164 (52), 149 (18), 110 (12), 91 (15), 65 (11), 59 (28), 58 (10), 56 (10), 55 (50), 53 (13), 51 (15), 45 (35), 44 (16), 43 (100), 41 (26).

**4-Etil-3-fenilsulfanil-2-metil-2,4-hexanodiol (43cd):** p.f. 71-73°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'33 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3567-3032 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  0'87, 0'92 [6H, 2t,  $J = 7'4$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 1'40, 1'50 [6H, 2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 1'77, 1'92 [4H, 2q,  $J = 7'4$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 3'08, 3'68 (2H, 2s ancho, 2OH), 3'46 (1H, s, CHS), 7'18-7'30 (3H, m, ArH), 7'43-7'47 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  7'6, 8'1 [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 28'05, 31'65 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 29'8, 30'65 [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)CH], 65'95 (CHS), 76'6, 79'1 (2COH), 126'4, 129'0, 129'9, 137'9 (ArC);  $m/z$  232 (M<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O, 3%), 192 (45), 164 (24), 163 (11), 149 (11), 135 (13), 123 (14), 110 (42), 109 (13), 91 (14), 83 (16), 81 (20), 79 (13), 69 (10), 67 (12), 65 (15), 59 (31), 57 (29), 55 (60), 53 ((15), 51 (12), 45 824), 44 (11), 43 (100), 41 (46).

**3,5-Dietil-4-fenilsulfanil-3,5-heptanodiol (43ce):** p.f. 92-93°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'35 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3531-3023 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  0'87, 0'89 (12H, 2t,  $J = 7'3$ , 4CH<sub>3</sub>), 1'68-2'02 (8H, m, 4CH<sub>2</sub>), 2'97 (2H, s, 2OH), 3'66 (1H, s, CHS), 7'17-7'30 (3H, m, ArH), 7'46-7'51 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  7'6, 8'35 (4CH<sub>3</sub>), 30'3, 30'4 (4CH<sub>2</sub>), 64'85 (CHS), 78'45 (COH), 126'6, 129'0, 130'35, 137'8 (ArC);  $m/z$  278 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 0'15%), 193 (16), 192 (100), 177 (10), 163 (19), 135 (18), 110 (27), 109 (10), 91 (12), 83 (20), 65 (11), 57 (44), 55 (59), 53 (11), 45 (20), 43 (18), 41 (44) (Encontrado: C, 68'91; H, 9'73; S, 9'70. C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>SO<sub>2</sub> Calculado para: C, 68'88; H, 9'53; S, 10'79).

*Tesis Doctoral, 1999*

*1-(1-Fenilsulfanil-2-hidroxi-3-metilbutil)ciclohexanol (43da). Primer isómero:* p.f. 153-154°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'30 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3588-3074  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'69, 0'97 [6H, 2d,  $J = 7'3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'55-1'68 (8H, m, 4 $\text{CH}_2$ ), 1'85-1'89 (1H, m,  $\text{CHHOH}$ ), 2'13-2'24 (1H, m,  $\text{CHHOH}$ ), 2'45 [1H, heptete de d,  $J = 2'4$ , 6'7,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 3'13 (1H, d,  $J = 9'8$ ,  $\text{CHSPh}$ ), 3'21 (1H, s ancho, OH), 3'62 (1H, s ancho, OH), 3'85 (1H, d,  $J = 9'8$ ,  $\text{CHOH}$ ), 7'15-7'30 (3H, m, ArH), 7'40-7'48 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  20'6, 21'45 (2 $\text{CH}_2$ ), 21'5  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]$ , 25'6, 32'1, 36'95 (2 $\text{CH}_2$ ), 29'95  $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ , 61'1 (CHS), 76'35 (COH), 78'1 (CHOH), 126'45, 129'0, 130'2, 130'97, 137'05 (ArC);  $m/z$  294 ( $\text{M}^+$ , 0'20%), 204 (11), 179 (13), 178 (100), 163 (27), 110 (42), 99 (14), 95 (10), 91 (12), 81 (24), 79 (12), 77 (11), 71 (12), 69 (77), 67 (11), 55 (40), 45 (20), 43 (55), 41 (54). *Segundo isómero:* p.f. 93-94°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'29 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3588-3074  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'67, 1'03 [6H, 2d,  $J = 6'7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'42-1'70 (8H, m, 4 $\text{CH}_2$ ), 1'85-1'87 (1H, m,  $\text{CHHOH}$ ), 1'97-2'12 [2H, m,  $\text{CHHCOH}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2'95 (2H, s ancho, 2OH), 3'34 (1H, s,  $\text{CHSPh}$ ), 7'14-7'29 (3H, m, ArH), 7'39-7'48 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  19'2, 19'25  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]$ , 21'9, 22'05, 25'6, 35'5, 37'1  $[(\text{CH}_2)_5]$ , 32'0  $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ , 63'55 (CHS), 75'4 (COH), 77'1 (CHOH), 126'55, 129'0, 130'90, 130'95, 137'1 (ArC);  $m/z$  276 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 0'18%), 204 (12), 179 (13), 178 (100), 163 (27), 123 (14), 110 (43), 99 (11), 95 (13), 91 (12), 81 (21), 79 (12), 77 (12), 71 (14), 69 (76), 67 (13), 55 (40), 45 (20), 43 (53), 41 (55).

*1-(1-Fenilsulfanil-2-hidroxi-3,3-dimetilbutil)ciclohexanol (43db). Primer isómero:* p.f. 117-118°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'44 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3530-3073  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'98 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'49-1'80 [10H, m,  $(\text{CH}_2)_5$ ], 3'25 (1H, d,  $J = 7'3$ , CHS), 3'30 (1H, s ancho, OH), 3'43 (1H, d,  $J = 4'5$ ,  $\text{CHOH}$ ), 3'88 (1H, dd,  $J = 4'5$ , 7'3,  $\text{CHOH}$ ), 7'11-7'48 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  21'45, 21'65, 25'55, 33'3, 37'2  $[(\text{CH}_2)_5]$ , 26'45  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ , 36'75  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ , 55'8 (CHS), 77'5 (COH), 84'0 (CHOH), 125'6, 128'0, 129'0, 137'6 (ArC);  $m/z$  308 ( $\text{M}^+$ , 0'21%), 204 (10), 193 (14), 192 (100), 177 (73), 124 (18), 123 (20), 110 (16), 99 (19), 95 (11), 91 (12), 83 (52), 81 (28), 77 (10), 69 (11), 67 (11), 57 (49), 55 (40), 45 (22), 43 (37), 41 (67), 40 (12). *Segundo isómero:* p.f. 103-104°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'39 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3530-3073  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'87 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'54-1'70 [10H, m,  $(\text{CH}_2)_5$ ], 2'55 (1H, s ancho, OH), 2'68 (1H, d,  $J = 9'8$ , CHS), 3'39 (1H, s ancho, OH), 3'68 (1H, d,  $J = 9'8$ ,  $\text{CHOH}$ ), 7'09-7'34 (3H, m, ArH), 7'42-7'48 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  21'45, 22'1, 25'55, 33'8, 34'9  $[(\text{CH}_2)_5]$ , 26'5  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ , 36'65  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ , 64'6 (CHS), 74'3 (COH), 75'95 (CHOH), 126'2, 129'0, 129'5, 137'0 (ArC);  $m/z$  308 ( $\text{M}^+$ , 0'16%), 204 (13), 193 (14), 192 (100), 177 (71), 123 (20), 110 (17), 109 (10), 99 (12),

95 (15), 91 (11), 83 (51), 81 (21), 79 (12), 77 (10), 71 (10), 69 (11), 67 (13), 57 (49), 55 (40), 45 (20), 43 (34), 41 (68), 40 (11).

*1-(2-Fenil-1-fenilsulfanil-2-hidroxietil)ciclohexanol (43dc)*. Primer isómero: p.f. 180-182°C;  $R_f$  0'23 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3668-3007  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'25-1'34, 1'56-2'04 [10H, 2m,  $(\text{CH}_2)_5$ ], 3'25 (1H, d,  $J = 9'5$ , CHS), 3'63, 3'72 (2H, 2s ancho, 2OH), 5'02 (1H, d,  $J = 9'5$ , CHOH), 6'75-6'79 (3H, m, ArH), 6'87-6'90 (3H, m, ArH), 6'98-7'07 (2H, m, ArH), 7'21-7'43 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  21'5, 22'3, 25'6, 35'55, 37'0 [ $(\text{CH}_2)_5$ ], 66'1 (CHS), 72'15 (CHOH), 77'2 (COH), 126'3, 127'2, 128'0, 128'6, 128'6, 131'6, 131'7, 142'45 (ArC);  $m/z$  292 ( $\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ , 14%), 212 (25), 211 (13), 207 (16), 183 (20), 179 (13), 178 (19), 167 (17), 165 (16), 152 (10), 142 (10), 141 (46), 129 (11), 128 (14), 121 (14), 117 (11), 115 (24), 110 (66), 109 (39), 105 (53), 104 (32), 103 (13), 91 (46), 89 (11), 84 (14), 82 (15), 81 (30), 80 (12), 79 (31), 78 (20), 77 (73), 71 (13), 69 (21), 67 (15), 66 (33), 65 (33), 63 (14), 57 (31), 56 (11), 55 (34), 53 (15), 52 (10), 51 (64), 50 (25), 45 (37), 44 (100), 43 (53), 42 (24), 41 (58). Segundo isómero: p.f. 122-123°C;  $R_f$  0'26 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (KBr) 3668-3007  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'23-1'33, 1'55-1'85, 1'99-2'06 [10H, 2m,  $(\text{CH}_2)_5$ ], 2'56 (1H, s ancho, OH), 3'19 (1H, s, CHS), 3'72 (1H, s ancho, OH), 5'59 (1H, s, CHOH), 6'75-6'78, 6'97-7'04, 7'21-7'43 (10H, 3m, ArH);  $\delta_C$  21'9, 22'3, 25'5, 35'5, 37'2 [ $(\text{CH}_2)_5$ ], 69'8 (CHS), 72'1 (CHOH), 76'2 (COH), 126'3, 126'6, 127'2, 127'95, 128'55, 128'6, 131'7, 136'7, 142'4 (ArC);  $m/z$  329 ( $\text{M}^+$ , 1%), 328 ( $\text{M}^+$ , 1%), 327 (16), 115 (12), 114 (100), 59 (16), 42 (60), 41 (12).

*1-(1-Fenilsulfanil-2-hidroxi-2-metilpropil)ciclohexanol (43dd)*: p.f. 113-114°C (pentano/diclorometano);  $R_f$  0'45 (hexano/acetato de etilo: 2/1);  $\nu$  (KBr) 3557-3019  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'40, 1'51 [6H, 2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 1'15-1'80 (8H, m, 4 $\text{CH}_2$ ), 2'01-2'15 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3'20 (1H, s, CHS), 3'42 (1H, s ancho, OH), 3'98 (1H, s ancho, OH), 7'14-7'29 (3H, m, ArH), 7'42-7'45 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  21'7, 25'2, 33'7, 37'7 ( $\text{CH}_2$ ), 27'8, 32'2 [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ], 69'25 (CHS), 76'8, 77'8 (2COH), 126'25, 129'0, 129'5, 138'3 (ArC);  $m/z$  262 ( $\text{M}^+ - 18$ , 0'92%), 244 ( $\text{M}^+ - 36$ , 2'6), 204 (62), 165 (11), 164 (100), 149 (16), 110 (42), 95 (50), 94 (22), 93 (18), 91 (37), 79 (31), 77 (25), 69 (13), 67 (25), 66 (15), 65 (21), 55 (59), 53 (19), 51 (20), 45 (28), 44 (17), 43 (43), 42 (17), 41 (55).

*1-(2-Etil-1-fenilsulfanil-1-hidroxibutil)ciclohexanol (43de)*:  $R_f$  0'26 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3744-3072  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'86, 0'94 (6H, 2t,  $J = 7'3$ , 2 $\text{CH}_3$ ), 1'50-2'05 (14H, m, 7 $\text{CH}_2$ ), 3'30 (2H, s ancho, 2OH), 3'39 (1H, s, CHS), 7'14-7'29 (3H, m, ArH), 7'41-7'46 (2H, m, ArH);  $\delta_C$  7'35, 7'95 (2 $\text{CH}_3$ ), 21'55, 25'1, 30'1, 30'9,

*Tesis Doctoral, 1999*

34'5, 37'2 (7CH<sub>2</sub>), 66'6 (CH), 76'4, 78'8 (2COH), 126'0, 128'8, 129'35, 138'1 (ArC); *m/z* 290 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 0'24%), 272 (M<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O, 1'7), 205 (15), 204 (100), 192 (53), 163 (14), 135 (14), 110 (62), 109 (21), 95 (47), 94 (19), 93 (15), 91 (30), 34 (10), 83 (13), 81 (12), 79 (27), 77 (25), 69 (16), 67 (26), 66 (21), 65 (24), 57 (33), 55 (73), 53 (18), 51 (19), 45 (32), 44 (31), 43 (36), 42 (25), 41 (88).

*1-[1-Hidroxiciclohexil(fenilsulfanil)metil]ciclohexanol (43df)*: p.f. 155-156°C (penta-no/diclorometano); *R<sub>f</sub>* 0'24 (hexano/acetato de etilo: 5/1); *v* (KBr) 3718-3026 cm<sup>-1</sup> (OH); *δ<sub>H</sub>* 0'88-1'64 (14H, m, 7CH<sub>2</sub>), 1'77-1'88 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1'98-2'17 (4H, m, 2CH<sub>2</sub>), 3'12 (1H, s, CH), 3'52 (2H, s, 2OH), 7'13-7'19 (1H, m, ArH), 7'23-7'29 (2H, m, ArH), 7'41-7'45 (2H, m, ArH); *δ<sub>C</sub>* 21'7, 21'75, 25'3, 34'15, 38'0 [(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 69'6 (CHS), 78'1 (COH), 126'0, 129'0, 129'1, 138'7 (ArC); *m/z* 284 (M<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O, 36%), 251 (17), 209 (11), 207 (55), 175 (30), 147 (11), 133 (15), 131 (20), 119 (11), 115 (12), 111 (10), 110 (100), 109 (32), 105 (20), 96 (14), 95 (24), 93 (34), 92 (12), 91 (56), 84 (21), 82 (12), 81 (36), 80 (13), 79 (80), 78 (19), 77 (47), 73 (15), 69 (24), 67 (43), 66 850), 65 (34), 58 (17), 57 (15), 55 (44), 54 (10), 53 (20), 52 (55), 51 (50), 50 (37), 45 (34), 44 (72), 43 (37), 42 (17), 41 (78) (Encontrado: C, 71'06; H, 8'96; S, 9'35. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>SO<sub>2</sub> Calculado para: C, 71'21; H, 8'81; S, 9'99).

#### IV.4.6. Preparación de los alcoholes alílicos 46.

*Procedimiento general.* Sobre una disolución de bis(feniltio)metano (0'23 g, 1mmol) en THF (2 mL) bajo argon a 0°C se añadió gota a gota una solución 1'6 M de *n*-butillitio en hexano (0'63 mL, 1 mmol). Se agitó 15 min a 20°C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a -40°C y se le añadió gota a gota el electrófilo correspondiente (1 mmol). La mezcla anterior se adicionó sobre una suspensión verde oscura de litio en polvo (0'10 g, 14'0 mmol) y una cantidad catalítica de DTBB (0'03 g, 0'11 mmol) en THF bajo argon y a -78°C. La mezcla se agitó durante 1 h a dicha temperatura. Seguidamente se adicionó el segundo electrófilo (1 mmol) y se dejó a temperatura ambiente hasta que la disolución recuperó el color verde oscuro. Se hidrolizó al cabo de 10 min con agua (10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se evaporó a presión reducida (15 Torr) y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice; hexano/acetato de etilo) dando lugar a los productos **46** puros. Los datos físicos y espectroscópicos se dan a continuación.

**2,2,6,6-Tetrametil-4-hepten-3-ol (46a):**  $R_f$  0'51 (hexano/acetato de etilo:6/1);  $\nu$  (líquido) 3695-3118  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'82 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}$ ], 0'95 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CH}$ ], 3'61 (1H, d,  $J = 6'7$ , CHOH), 5'34 (1H, dd,  $J = 6'7$ , 16'5, CHOH-CH=CH), 5'56 (1H, d,  $J = 16'5$ , CHOHCH=CH);  $\delta_C$  25'7, 29'6 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}$ ], 32'9, 34'85 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}$ ], 81'2 (CHOH), 124'4 (CH=CHCHOH), 144'5 (CH=CHCHOH);  $m/z$  155 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 0'11%), 113 (20), 95 (26), 57 (42), 43 (100), 41 (41).

**1-[(E)-3-Metil-1-butenil]ciclohexanol (46b)\* y 1-ciclohexiliden-3-metil-1-butanol (46'b):**  $R_f$  0'41 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3715-3098  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'86 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_3^*$ ), 0'95 (3H, d,  $J = 6'7$ ,  $\text{CH}_3^+$ ), 0'98 [6H, d,  $J = 6'7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^*$ ], 1'26-1'67 (19H, m,  $3\text{CH}_2^+$ ,  $5\text{CH}_2^*$ , 2OH, CHCHOH<sup>+</sup>), 2'09-2'33 (5H, m, CHCH=CH<sup>\*</sup>,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{C=CH}^+$ ), 4'09 (1H, dd,  $J = 6'7$ , 9'2, CHOH<sup>+</sup>), 5'12 (1H, d,  $J = 9'2$ , CHOHCH=C<sup>+</sup>), 5'50 (1H, d,  $J = 15'9$ , CHCOH<sup>\*</sup>), 5'63 (1H, dd,  $J = 6'1$ , 15'9, CHCH=CH);  $\delta_C$  18'15, 18'4 ( $2\text{CH}_3^+$ ), 22'2, 22'5 ( $2\text{CH}_3^*$ ), 22'2, 25'6, 27'8, 28'55, 29'4, 37'4, 38'1 ( $10\text{CH}_2$ ), 30'75, 34'3 (2CH), 71'1 (COH), 72'3 (CHOH), 123'1 (CH=C), 134'7 (CH=CHCOH), 135'05 (CH=CHCOH), 143'4 (CH=C); **46b:**  $m/z$  168 ( $M^+$ , 6%), 125 (90), 112 (18), 107 (21), 97 (33), 91 (12), 83 (31), 81 (27), 79 (34), 77 (12), 69 (30), 67 (16), 57 (11), 55 (97), 53 (16), 43 (100), 41 (90); **46'b:**  $m/z$  168 ( $M^+$ , 2%), 125 (82), 107 (14), 81 (25), 79 (38), 69 (11), 67 (15), 57 (100), 55 (32), 53 (11), 43 (39), 41 (45), 40 (10).

**1-[(E)-3,3-Dimetil-1-butenil]ciclohexanol (46c) y 1-ciclohexiliden-3,3-dimetil-2-butanol (46'c):**  $R_f$  0'46 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3772-3077  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  0'90, 1'01 [18H, 2s,  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}$ ], 1'07-1'62 (18H, m,  $9\text{CH}_2$ ), 2'05-2'47 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{COHCH}_2$ ), 4'05 (1H, d,  $J = 9'5$ , CH=C), 5'17 (1H, d,  $J = 9'5$ , CHOH), 5'46 (1H, d,  $J = 16'2$ , CH=CH), 5'68 (1H, d,  $J = 16'2$ , CH=CH);  $\delta_C$  25'5 ( $6\text{CH}_3$ ), 22'25, 25'6, 26'7, 29'4, 29'6, 37'45, 38'2 ( $10\text{CH}_2$ ), 32'5, 35'1 (2C), 121'51 (CH=C), 132'27 (CH=CHCOH), 138'87 (CH=CHCOH), 143'59 (CH=C); *primer isómero:*  $m/z$  182 ( $M^+$ , 15%), 139 (34), 126 (15), 125 (54), 112 (13), 111 (82), 107 (13), 97 (32), 95 (14), 93 (18), 91 (12), 83 (52), 81 (26), 79 (18), 77 (14), 69 (33), 67 (19), 57 (59), 55 (85), 53 (16), 43 (90), 42 (10), 41 (100); *segundo isómero:*  $m/z$  182 ( $M^+$ , 0'30%), 125 (94), 107 (12), 81 (22), 79 (31), 67 (12), 57 (100), 54 (24), 43 (24), 40 (48).

**1-[(E)-2-Fenil-1-etenil]ciclohexanol (46d) y 2-ciclohexiliden-1-fenil-1-etanol (46'd):**  $R_f$  0'31 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3737-3125  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\delta_H$  1'20-1'76

(18H, m, 6CH<sub>2</sub>, 4CHH, 2OH), 2'28-2'32, 2'86-2'92 (4H, 2m, 2CH<sub>2</sub>), 5'34 (1H, d,  $J = 8'9$ , CHOH), 5'52 (1H, d,  $J = 8'9$ , CH=C), 6'33 (1H, d,  $J = 16'2$ , CHPh), 6'62 (1H, d,  $J = 16'2$ , CHCOH), 7'17-7'40 (10H, m, ArH);  $\delta_c$  22'1, 25'5, 26'55, 27'8, 28'3, 29'35, 37'1 (10CH<sub>2</sub>), 71'7 (COH), 78'3 (CHOH), 120'7 (CH=C), 124'5 (CH=CHPh), 126'4, 127'1, 127'15, 127'35, 127'85, 128'3, 128'4, 128'5, 142'3, 143'1 (ArC), 137'45, 144'4 (CH=CHPh, CH=C);  $m/z$  203 ( $M^{+1}$ , 8%), 202 ( $M^{+}$ , 57%), 184 ( $M^{+}$ -H<sub>2</sub>O, 45%), 169 (14), 160 (13), 159 (100), 156 (14), 155 (23), 146 (22), 145 (73), 144 (11), 143 (11), 142 (37), 141 (90), 131 (57), 130 (10), 129 (38), 128 (37), 127 (24), 120 (19), 117 (28), 116 (16), 115 (46), 111 (21), 105 (21), 104 (18), 103 (31), 102 (13), 92 (15), 91 (92), 83 (12), 81 (25), 79 (19), 78 (21), 77 (62), 76 (13), 67 (10), 65 (17), 63 (14), 55 (40), 53 (16), 52 (10), 51 (36), 50 (11), 43 (53), 41 (47).

*1-(2-Etil-1-butenil)ciclohexanol (46e)* y *3-ciclohexilidenmetil-3-pentanol (46'e)*:  $R_f$  0'53 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3695-3049 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  0'89 [6H, t,  $J = 7'3$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 1'00 [6H, td,  $J = 2'4$ , 7'3, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 1'25-1'63 (20H, m, 10CH<sub>2</sub>), 1'98-2'06 [5H, m, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, COH], 2'38 [4H, q,  $J = 7'3$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 2'44 (1H, s ancho, OH), 5'06 (1H, s, CH=C), 5'24 (1H, s, CH=C);  $\delta_c$  8'2 (2CH<sub>3</sub>), 13'3 (2CH<sub>3</sub>), 22'7, 22'7, 23'6, 25'5, 26'7, 28'0, 29'0, 29'1, 29'7, 30'1, 34'15, 38'5, 39'85 (CH<sub>2</sub>), 71'8 (COH), 75'95 (COH), 126'6 (CH), 129'6 (CH), 143'1 (C=CH), 146'4 (C=CH);  $m/z$  182 ( $M^{+}$ , 6%), 164 (21), 153 (70), 139 (14), 135 (35), 126 (10), 112 (11), 111 (79), 107 (21), 97 (10), 95 (14), 93 (38), 91 (22), 85 (59), 83 (14), 81 (35), 79 (45), 77 (22), 69 (22), 67 (33), 65 (12), 57 (77), 55 (76), 53 (21), 43 (64), 41 (100).

*1-Ciclohexilidenmetilciclohexanol (46f)*:  $R_f$  0'56 (hexano/acetato de etilo: 5/1);  $\nu$  (líquido) 3669-3097 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  1'40-1'66 (17H, m, 8CH<sub>2</sub>, OH), 2'04 (2H, m, CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>), 2'48 (2H, m, CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>), 5'25 (1H, s, CH=C);  $\delta_c$  22'6, 25'4, 26'6, 27'9, 28'9, 30'0, 38'1, 39'8 (10CH<sub>2</sub>), 71'5 (COH), 128'4 (CH), 143'6 (C=CH);  $m/z$  176 ( $M^{+}$ -H<sub>2</sub>O, 45%), 147 (18), 134 (13), 133 (22), 119 (15), 105 (27), 95 (29), 94 (83), 93 (28), 91 (63), 81 (36), 80 (29), 79 (100), 78 (13), 77 (30), 67 (38), 65 (19), 55 (24), 53 (21), 51 (12), 44 (10), 43 (38), 41 (70).

*3,5-Dietil-4-hepten-3-ol (46g)*:  $R_f$  0'60 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3696-3146 cm<sup>-1</sup> (OH);  $\delta_H$  0'88 [6H, t,  $J = 7'3$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 1'00 [6H, t,  $J = 7'3$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 1'28 (1H, s ancho, OH), 1'58 [4H, q,  $J = 7'3$ , (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C], 2'02 (2H, q de d.,  $J = 1'2$ , 7'3, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C=CH), 2'35 (2H, q,  $J = 7'3$ , CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C=CH), 5'03 (1H, s, CH=C);  $\delta_c$  8'15 (CH<sub>3</sub>), 13'35 (CH<sub>3</sub>), 13'4 (2CH<sub>3</sub>), 23'2, 29'75, 34'2 (4CH<sub>2</sub>), 76'2 (COH), 127'7 (CH=C), 145'75 (CH=C);  $m/z$  152 ( $M^{+}$ -H<sub>2</sub>O, 8%), 141 (89), 123 (16), 99 (35), 95 (13),



85 (91), 81 (54), 79 (13), 69 (18), 67 (23), 57 (100), 55 (47), 53 (17), 45 (13), 43 (77), 41 (81).

#### IV.4.7. Obtención de los dienos **47** a partir de los alcoholes alílicos **46**.

*Procedimiento general.* A una disolución de los compuestos **46** (0'25 mmol) en cloroformo (3 mL) se le añadieron 6 gotas de ácido clorhídrico 6 N y se dejó agitando a 20°C durante 12 h. Se añadió acetato de etilo (20mL) y se secó con sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el disolvente a presión reducida (15 Torr). De este modo se obtuvieron los productos **47** que se caracterizaron sin posterior purificación..

*1-[(E)-3-Metil-1-butenil]ciclohexeno (**47b**):*  $R_f$  0'81 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3022  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  1'01 [6H, d,  $J = 6'7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1'03-1'78 [4H, m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 2'10-2'14 [4H, m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ], 2'29-2'34 [1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 5'51 (1H, dd,  $J = 6'7$ , 15'9, CH=CHCH), 5'65 (1H, m, C=CH), 5'99 (1H, d,  $J = 15'9$ , CH=CHCH);  $\delta_C$  22'6, 22'7 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 24'6, 25'8, 31'2 ( $4\text{CH}_2$ ), 127'25 (CH=C), 130'4 (CHCH=CH), 133'8 (CHCH=CH), 135'6 (CH=C);  $m/z$  150 ( $M^+$ , 41%), 135 (63), 121 (10), 108 (10), 107 (57), 105 (11), 95 (10), 94 (30), 93 (51), 91 (40), 82 (21), 81 (31), 80 (14), 79 (100), 77 (32), 69 (20), 67 (36), 65 (17), 55 (27), 53 (17), 51 (13), 43 (12), 41 (73).

*1-[(E)-3,3-Dimetil-1-butenil]ciclohexeno (**47c**):*  $R_f$  0'75 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3023  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H);  $\delta_H$  1'03 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1'09-1'70 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2'10-2'12 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5'58 [1H, d,  $J = 17'1$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}$ ], 5'66-5'68 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 5'97 (1H, d,  $J = 15'9$ , CH=CCH=CH);  $\delta_C$  22'3, 22'6, 22'7, 25'8 ( $4\text{CH}_2$ ), 29'8 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 37'4 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 127'4, 128'1, 137'6 (3CH), 135'6 (CHC);  $m/z$  166 ( $M^+ + 2$ , 0'21%), 165 ( $M^+ + 1$ , 3), 164 ( $M^+$ , 23), 149 ( $M^+ - 15$ , 58), 121 (32), 107 (30), 99 (46), 95 (14), 94 (11), 93 (44), 91 (24), 81 (51), 79 (43), 77 (21), 69 (21), 67 (33), 65 (13), 58 (18), 57 (29), 55 (47), 53 (17), 45 (10), 44 (12), 43 (100), 42 (13), 41 (94).

*1-[(E)-2-Fenil-1-etenil]ciclohexeno (**47d**):*  $R_f$  0'46 (hexano);  $\nu$  (líquido) 3059, 3026 (C=C-H), 1632  $\text{cm}^{-1}$  (C=C);  $\delta_H$  0'79-1'76, 2'15-2'27 (8H, 2m,  $4\text{CH}_2$ ), 5'89 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 6'43 (1H, d,  $J = 15'9$ , CH=CH), 6'76 (1H, d,  $J = 16'5$ , CH=CH), 7'15-7'41 (5H, m, ArH);  $\delta_C$  22'5, 24'5, 26'1, 37'4 ( $4\text{CH}_2$ ), 124'6, 126'1, 127'1, 128'3, 128'5, 130'8, 132'6 (CH), 135'8, 138'0 (C);  $m/z$  184 ( $M^+$ , 63%), 169 (18), 156 (19), 155 (30), 143 (11), 142 (49), 141 (100), 129 (20), 128 (32), 115 (29), 91 (42), 79 (12), 78 (12), 77 (24), 65 (11), 51 (16), 41 (16).

*Tesis Doctoral, 1999*

*1-(2-Etil-1-butenil)ciclohexeno (47e)* y *1-[(E)-2-etil-2-buteniliden]ciclohexano (47'e)* (mezcla de diastereoisómeros):  $R_f$  0'53 (hexano);  $\nu$  (líquido) 1650, 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=C);  $\delta_H$  0'86-1'03 (12H, 3m, 4CH<sub>3</sub>), 1'26-1'36, 1'48-1'66, 1'99-2'32 (24H, 3m, 12CH<sub>2</sub>), 5'15-5'31 (1H, m, CH), 5'49 (1H, s, CH), 5'52 (2H, s, 2CH);  $\delta_C$  12'9, 13'8, 14'8 (CH<sub>3</sub>), 22'3, 23'1, 24'1, 25'5, 26'8, 26'85, 27'5, 28'2, 28'8, 29'98, 36'77, 37'9 (12CH<sub>2</sub>), 124'6, 124'8, 125'2, 126'0 (4CH=C), 132'8, 135'2, 135'5, 140'3 (4CH=C); *primer isómero*:  $m/z$  164 ( $M^+$ , 57%), 136 (11), 135 (95), 121 (20), 107 (51), 105 (12), 95 (11), 94 (16), 93 (74), 91 (41), 82 (11), 81 (53), 80 (14), 79 (85), 77 (35), 69 (14), 67 (58), 65 (19), 55 (44), 53 (25), 51 (13), 43 (23), 41 (100), 40 (21); *segundo isómero*:  $m/z$  164 ( $M^+$ , 55%), 136 (11), 135 (100), 121 (20), 107 (56), 105 (14), 95 (10), 94 (16), 93 (80), 91 (46), 82 (10), 81 (47), 80 (14), 79 (92), 78 (10), 77 (38), 69 (14), 67 (51), 65 (19), 55 (46), 53 (22), 51 (13), 43 (21), 41 (89).

*1-Ciclohexenilmetilidenciclohexano (47f)*:  $R_f$  0'73 (hexano);  $\nu$  (líquido) 1691, 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C);  $\delta_H$  1'25-1'72 (10H, m, 5CH<sub>2</sub>), 2'02-2'10 (6H, m, 3CH<sub>2</sub>), 2'29-2'33 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 5'47-5'50 (2H, m, 2CH);  $\delta_C$  22'3, 23'0, 25'5, 26'8, 28'2, 28'8, 29'5, 30'0, 37'9 (9CH<sub>2</sub>), 124'8, 125'2 (2CH), 104'25 (C=CH);  $m/z$  176 ( $M^+$ , 48%), 147 (20), 134 (14), 133 (82), 119 (16), 107 (10), 105 (29), 95 (28), 94 (83), 93 (27), 92 (15), 91 (62), 81 (34), 80 (29), 79 (100), 78 (13), 77 (30), 76 (83), 66 (10), 65 (20), 55 (22), 53 (19), 51 (12), 43 (17), 41 (70).

*(2Z)-3,5-Dietil-2,4-heptadieno (47g)* y *(2E)-3,5-dietil-2,4-heptadieno (47'g)*:  $R_f$  0'78 (hexano);  $\nu$  (líquido) 1582  $\text{cm}^{-1}$  (C=C);  $\delta_H$  0'86-1'11 (12H, m, 4CH<sub>3</sub>), 1'25-1'83, 1'94-2'18 (12H, 2m, 6CH<sub>2</sub>), 5'22-5'31 (2H, m, 2C=CHCH<sub>3</sub>), 5'45 (1H, s, CH=CCH<sub>2</sub>), 5'54 (1H, s, CH=CCH<sub>2</sub>);  $\delta_C$  12'8, 12'9, 13'1, 13'2 (8CH<sub>3</sub>), 23'8, 23'9, 29'7, 31'2 (6CH<sub>2</sub>), 118'85, 120'4, 121'1, 125'6 (4CH=C), 140'2, 144'05, 145'0 (4CH=C); *primer isómero*:  $m/z$  152 ( $M^+$ , 35%), 123 (53), 95 (34), 91 (12), 82 (11), 81 (100), 79 (21), 77 (16), 69 (15), 67 (51), 65 (10), 57 (17), 55 (45), 53 (20), 43 (28), 41 (75); *segundo isómero*:  $m/z$  152 ( $M^+$ , 39%), 123 (55), 95 (35), 91 (13), 82 (12), 81 (100), 79 (22), 69 (16), 67 (54), 65 (11), 57 (18), 55 (47), 53 (22), 43 (29), 41 (80).