

10581

1
2e



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
C U A U T I T L A N

Estudio de la reactividad de derivados sustituidos
del ácido benzoilditioácetico, frente a Sml_2 .

Síntesis y caracterización de compuestos 1,2,4,-tritioles

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A

Q.I. OSCAR BALDOVINO PANTALEON

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

272957

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante la realización de mis estudios

A los Drs. Cecilio Alvarez Toledano, Armando Cabrera y Eduardo Díaz por la invaluable ayuda para la realización y conclusión de este trabajo.

A Mónica y amigos del departamento de inorgánica que contribuyeron al enriquecimiento de este trabajo.

JURADO ASIGNADO

| | |
|---------------|---------------------------------|
| Presidente | Dr. Armando Cabrera Ortiz. |
| Vocal | M. en C. René Miranda Rubalcaba |
| Secretario | Dr. Francisco Delgado Reyes |
| 1er. Suplente | M. en C. Miguel Pérez Luna |
| 2do suplente | Dr Cecilio Alvarez Toledano |

El presente trabajo fué realizado en el Instituto de Química de la UNAM bajo al dirección del Dr. Cecilio Alvarez Toledano y la asesoría del Dr. Armando Cabrera Ortiz.

Dr Cecilio Alvarez Toledano
Director de Tesis

Oscar Baldovino Pantaleón
Sustentante



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN.
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS.

Universidad Nacional
Autónoma de México

COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FES-CUAUTILÁN
P R E S E N T E.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada
"ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS DERIVADOS DEL ACIDO BENZOILDITIOACETICO
FRENTE A YODURO DE SAMARIO, SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
1,2,4-TRITIOLES".

Que presenta el alumno BALDOVINO PANTALEON OSCAR, con Número de Cuenta 9680307-7 y
Número de Expediente 100961047, para obtener el grado de MAESTRIA EN CIENCIAS EN
FISICOQUÍMICA (MÉTODOS Y METROLOGÍA).

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado
correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

_____ a _____ de _____ de 19_____

NOMBRE DE LOS SINODALES.

PRESIDENTE: DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ *[Firma]*

VOCAL: MC. RENE MIRANDA RUVALCABA. _____

SECRETARIO: DR. FRANCISCO DELGADO REYES *[Firma]*

PRIMER SUPLENTE: MC. MIGUEL PÉREZ LUNA *[Firma]*

SEGUNDO SUPLENTE: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO *[Firma]*

RESUMEN

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos a través de la reacción de una serie de ácidos benzoilidtioácético con Sml_2 , bajo estas condiciones catalíticas de reacción, el sistema Sml_2 (20%)/THF promueve el acoplamiento de S-S y C-S, dando lugar a un nuevo y eficiente método para la formación exclusiva de dichos compuestos heterocíclicos, sin el auxilio de algún aditivo. Los compuestos obtenidos se caracterizaron empleando espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C , IR y E.M., además de difracción de Rayos-X. Adicionalmente, se observó que el sistema clásico Sml_2 /HMPA/THF –en condiciones estequiométricas– conduce a la formación de los mismos productos en rendimientos similares.

SUMMARY

The synthesis and characterization of a series of 1,2,4-trithiole compounds obtained from the reaction of Sml_2 with benzoylacetic acid derivatives are presented. Under catalytic reaction conditions, the Sml_2 (20%)/THF system promoted S-S and C-S couplings to provide a new and efficient method for the generation of the corresponding compounds. Characterization was achieved using ^1H and ^{13}C NMR techniques (HMBC, HMQC, ^1H - ^1H -Cosy, etc.), IR and EM spectroscopies, and in one case X-ray diffraction studies confirmed the assigned structure. In addition, the typical Sml_2 /HMPA/THF (stoichiometric amounts) system afforded the same compounds in similar yields.

ABREVIATURAS

| | |
|-------|---|
| CAN | acrónimo de Cerium Ammonium Nitrate |
| CAS | acrónimo de Cerium Ammonium Sulphate |
| COSY | acrónimo de COrrelación SpectroscopY |
| DMA | DiMetilAcetamida |
| EM | Espectrometría de Masas |
| HMBC | acrónimo de Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HMOC | acrónimo de Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| HMOS | acrónimo de Heteronuclear Multiple Quantum Single |
| HMPA | HexaMethylPhospAmida |
| HSAB | acrónimo de Hard and Soft Acids and Bases |
| IR | InfraRojo |
| Ln | Lantánidos |
| NOESY | acrónimo de Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY |
| SET | acrónimo de Single Electron Transfer |
| THF | TetraHidroFurano |
| TMSCl | acrónimo de TetraMethylSilane Chloride |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |

INDICE

| | |
|---|----|
| Resumen | i |
| I. Introducción | 1 |
| Objetivos | 3 |
| II. Generalidades | |
| 2.1 Elementos de la Serie Lantánida | 4 |
| 2.2 Estado de Oxidación | 4 |
| 2.3 Radio Iónico | 5 |
| 2.4 Propiedades Ácido-Base | 5 |
| 2.5 Lantánidos en Síntesis Orgánica | 6 |
| 2.5.1 Cerio | 6 |
| 2.5.2 Yterbio | 6 |
| 2.5.3 Samario | 7 |
| III. Antecedentes | |
| 3.1 SmI ₂ en Síntesis Orgánica | 8 |
| 3.1.1 Reducción de Grupo Funcional | 9 |
| 3.1.1.1 Halogenuros Orgánicos | 9 |
| 3.1.1.2 Carbonilos α -Heterosustituidos | 10 |
| 3.1.1.3 Compuestos Carbonílicos | 11 |
| 3.1.2 Formación de Enlace Carbono-Carbono | 11 |
| 3.1.2.1 Reacciones de tipo Barbier | 11 |
| 3.1.2.2 Reacciones de tipo Reformatsky | 13 |
| 3.1.2.3 Acoplamiento Reductivo de Enlaces π | 14 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.2 | Compuestos Ditióácidos y Tritioles | 15 |
| IV. | Discusión de Resultados | 21 |
| | Caracterización | 26 |
| 4.1 | 3-(<i>p</i> -Metoxi acetobenzofeniliden)-5(<i>p</i> -Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritiool XII | 26 |
| 4.2 | <i>s-cis-bis</i> [(<i>o</i> -metoxi) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XIVa y <i>s-trans-bis</i> -[(<i>o</i> -metoxi) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XIVb | 30 |
| 4.3 | <i>s-cis-bis</i> [(<i>m</i> -metoxi) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XVI | 33 |
| 4.4 | <i>s-trans-bis</i> [(<i>p</i> -metil) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XIIIa y <i>s-cis-bis</i> [(<i>p</i> -metil) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XIIIb | 35 |
| 4.5 | <i>s-trans-bis</i> [(<i>p</i> -fluor) acetobenzofeniliden]-1,2,4-tritiool XX | 37 |
| V. | Conclusiones | 39 |
| VI. | Sección Experimental | 40 |
| VII. | Bibliografía | 44 |
| VIII. | Apéndice | 48 |

INTRODUCCIÓN

Pocas áreas de la química sintética han tenido un crecimiento explosivo como la aplicación de los elementos lantánidos a la síntesis orgánica, aunque la utilización de estos en las reacciones orgánicas, aun esta lejos de la reactividad que muestran los metales de transición. Esta clase de reactivos ahora provee al químico una variedad de transformaciones útiles, consecuentemente la investigación hacia nuevos agentes permanece en el interés de una intensa exploración, valorando especialmente los sistemas que no únicamente transforman a un amplio número de grupos funcionales, sino que también lo hagan con un alto grado de selectividad. Las características anteriores son cubiertas en buen grado por la capacidad del SmI_2 para promover transformaciones químicas de una amplia variedad de grupos funcionales, y como resultado, se cuenta actualmente con un acopio numeroso de trabajos¹ que informan acerca de las bondades de este reactivo.

La variedad de reacciones que el SmI_2 promueve en síntesis orgánica, encuentran gran utilidad en: ciclizaciones mediante la generación de radicales, reacciones de acoplamiento cetil-olefina, acoplamientos pinacólico, reacciones tipo Barbier, Aldol y Reformantzsky, adiciones a sistemas α,β -insaturados y acilaciones nucleofílicas. En estas reacciones, el SmI_2 exhibe una marcada selectividad, la cual puede ser modificada por la adición de catalizadores, efecto del disolvente, o a través de las variaciones en las condiciones de reacción. Estas transformaciones pueden ser de naturaleza radical o aniónica, y el proceso de transferencia puede ocurrir a través de una o dos etapas que involucran uno ó dos equivalentes de SmI_2 respectivamente. Precisamente el requerimiento estequiométrico necesario para la obtención de altos rendimientos, es una de las limitaciones fundamentales, ya que invariablemente las reacciones se realizan con dos equivalentes de SmI_2 como mínimo y hasta 10 equivalentes en algunas ocasiones.

El presente trabajo surge como una propuesta hacia la realización de reacciones, en donde cantidades catalíticas de SmI_2 (20%) promueven el acoplamiento de enlaces C-S y S-S, bajo condiciones moderadas de reacción, en ausencia de algún tipo de aditivo y en un tiempo corto de reacción (25 °C y 10-15 min), destacando los altos rendimientos obtenidos, que son superiores en algunos casos a los reportados por otros métodos. Mayor relevancia reviste este trabajo debido al hecho de que la reacción da origen a la formación exclusiva de compuestos 1,2,4-tritioles lo que no sucede con otros métodos en donde se obtiene una mezcla de productos heterocíclicos con 2, 3 y hasta 4 átomos de azufre. Estos compuestos, debido al alto grado de insolubilidad que presentan en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, generalmente obstaculizan su estudio, especialmente por RMN. Sin embargo, es posible obtener excelentes espectros en concentraciones mínimas que permiten analizar y discutir los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas que conducen a proponer estructuras probables de los productos de reacción.

OBJETIVOS.

El SmI_2 es un reactivo que exhibe excepcionales propiedades reductoras y desde su aparición ha desempeñado, y continua haciéndolo en forma importante, un papel importante en la síntesis orgánica. Debido a las características que posee el elemento lantánido se elige a este reactivo para realizar estudios sobre la reactividad de compuestos altamente funcionalizados como los ácidos R-benzoilditioácetico (R=OMe, Me, F). Los cuales presentan un interés especial por la presencia de los grupos SH, que proporciona una conjugación extendida presente en la estructura. Esta conjugación electrónica puede generar sitios reactivos adiciones en estos sistemas, resultando atractivos como ligantes hacia la coordinación de compuestos organometálicos. Para ello se fijaron los objetivos siguientes:

- i. Realizar la síntesis de los derivados del ácido benzoilditioácetico, sustituidos en las diferentes posiciones del anillo aromático por los grupos OCH_3 , CH_3 , F.
- ii. Efectuar reacciones con los derivados del ácido benzoilditioácetico frente al SmI_2 , con el objeto de estudiar la reactividad y selectividad. Evaluar la influencia de la naturaleza de los sustituyentes en el anillo aromático sobre la selectividad.
- iii. Caracterizar a los diferentes compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas de IR, RMN ^1H , ^{13}C , espectroscopía de masas, entre otras y tratar de obtener monocristales para estudios de difracción de rayos X

GENERALIDADES

2.1 Elementos de la Serie Lantánida

Los lantánidos (Ce-Lu números atómico 58-71) constituyen un grupo de elementos con propiedades similares a los actínidos; conocidos también como elementos del bloque f o de transición interna, ya que sus electrones ocupan secuencialmente la capa 4f, con lo cual sus propiedades químicas y físicas difieren de los elementos del grupo principal y los del bloque d de transición.

Actualmente el empleo de lantánidos es muy apreciado ya que con ellos se producen materiales de alta funcionalidad y de gran valoración como cerámicos, materiales fluorescentes, sustancias magnéticas, absorbentes de hidrógeno etc. El uso de complejos de promeio y europio tienen gran importancia en el campo de la química orgánica como agentes de desplazamiento químico en RMN. En síntesis orgánica se emplean sales tetravalentes de nitrato cérico amoniacal (IV) (CAN) y sulfato cérico amoniacal (IV) (CAS) como oxidante. Sin embargo, el uso generalizado de estos elementos era restringido hasta después de los trabajos de Girard, Namy y Kagan¹ quienes desarrollaron nuevas y numerosas metodologías aprovechando las propiedades de los lantánidos. En algunos casos, estos métodos resultaron superiores a los ya existentes, constituyendo así un método de elección.

2.2 Estado de Oxidación.

El estado de oxidación +3 es el más estable para muchos elementos de esta serie, mientras +2 y +4 no son usuales y solamente son factibles para elementos que poseen capas vacías, semillenas o llenas. El estado de oxidación +2 están asociados casi exclusivamente con $\text{Sm}^{+2}=4f^6$, $\text{Eu}^{+2}=4f^7$, e $\text{Yb}^{2+}=4f^{14}$, los cuales se caracterizan por poseer subniveles parcialmente semillenos, semillenos y llenos respectivamente. Los valores de potencial de

reducción ($E^{\circ}_{acuosa} \text{Ln}^{+3}/\text{Ln}^{+2}$) proveen información cuantitativa acerca de las propiedades reductoras de los iones Ln^{+2} con respecto a los compuestos orgánicos, así el valor reportado⁸ para las sales de Eu e Yb es de 0.35 V, mientras que para el Sm^{+2} es de 1,55 V. Las sales de Eu^{+2} e Yb^{+2} son las más estables, aunque reaccionan gradualmente con el agua, mientras que las del Sm^{+2} son considerablemente inestables. Con base en lo anterior se puede anticipar que la reactividad ocurra en el orden siguiente $\text{Sm(II)} > \text{Yb(II)} > \text{Eu(II)}$.

Las propiedades oxido-reducción dependen de los factores electrónicos, así como la estabilidad inherente de la capa 4f. Así, los elementos que no presentan estado de oxidación +3 en condiciones ordinarias, tienen estados de oxidación alternativos de gran importancia, y consecuentemente los lantánidos con estado de oxidación +4 son agentes fuertemente oxidantes, mientras que los lantánidos +2 son excelentes agentes reductores. Es notable que en ningún caso ambos estados de oxidación +4 y +2 están presentes para el mismo metal. Por lo tanto la química de los lantánidos difícilmente involucra un proceso redox de 2 electrones sobre un centro metálico único, características que son afectadas también por el medio, disolvente, ácidos y los ligantes unidos al elemento central.

2.3 Radio Iónico.

Los radios iónicos de los lantánidos son más grandes que los elementos de transición, sin embargo, decrecen rápidamente con el incremento del número atómico (contracción lantánida) que se origina de la ineficiente protección del núcleo hacia los electrones 4f, resultando en un incremento en la carga nuclear efectiva. De esta manera el Ce^{+3} tiene un radio iónico de 1.15 Å, la serie decrece hasta 1.00 Å para el Lu^{+3} . El cambio gradual en el tamaño radial de los iones, implica diferencias químicas apenas perceptibles para la mayoría de estos elementos. En general los lantánidos "ligeros", cuyos radios iónicos son grandes, tienden a tener altos números de coordinación que permiten el acomodamiento hasta de 12 ligantes en la esfera de coordinación. Los números de coordinación 7, 8 y 9 son muy comunes.

2.4 Propiedades Ácido-Base

Los ciclos de oxidación-reducción de gran importancia en la química de los complejos organometálicos de metales de transición (complejos de 16-18 electrones)

parecen inaccesibles para los lantánidos. Sin embargo, los Ln^{n+} ($n=2,3,4$) son considerados como ácidos duros localizados entre Sr(II) y Ti(IV) en la clasificación HSAB de Pearson⁹. Aunque, los complejos de Ln(III) y de Ln(II) son capaces de coordinar fuertemente a ligantes con fósforo, indudablemente los derivados de Ln(VI) , Ln(II) y Ln(III) son claramente ácidos de Lewis, como se deduce por su comportamiento químico. Otra característica particular de los lantánidos es su gran afinidad hacia el oxígeno.

2.5 Lantánidos en Síntesis Orgánica

Algunos lantánidos metálicos son utilizados para la reducción de grupos funcionales orgánicos o para la formación de enlace carbono-carbono. El cerio es potencialmente útil como agente reductor. El samario, europio e yterbio son capaces de formar compuestos divalentes que promueven transformaciones singulares en grupos funcionales, el samario es actualmente el de mayor utilidad.

2.5.1 Cerio

El cerio metálico reduce grupos funcionales orgánicos; así, las cetonas α -heterosustituidos son reducidas rápidamente en la presencia de ácido acético a temperatura ambiente¹⁰, bajo condiciones similares, el grupo nitro es reducido al correspondiente grupo amino. La capacidad reductiva del Ce es incrementada fuertemente mediante un pretratamiento con cloruro o ioduro de mercurio (II). Halogénuros orgánicos incluyendo fluoroalcanos son sujetos al acoplamiento reductivo o la reducción hasta alcanos saturados, mientras cetonas e iminas son acopladas reductivamente a sus derivados 1,2-dioles y 1,2-diamina¹¹ respectivamente. La reacción tipo Barbier y Reformatsky proceden en la presencia de cerio, la quimioselectividad es notable en estas reacciones, grupos carbonilos son sujetos a la reacción de adición selectiva, mientras los grupos ciano, nitro y alcoxicarbonilo, permanecen sin cambio bajo las mismas condiciones^{11,12}.

2.5.2 Yterbio

El yterbio metálico disuelto en amoníaco líquido forma una solución azul. La presencia de un alcohol ayuda a reducir sistemas aromáticos a 1,4-dihidroaromáticos, compuestos

carbonílicos α,β -insaturados a cetonas saturadas, y alquinos a *trans*-alquenos¹⁴. Dobles enlaces olefínicos y grupos ímino son reducidos en metanol para dar alcanos y aminas secundarias respectivamente, sin embargo, los sustratos están limitados a compuestos con enlaces dobles conjugados a un grupo aromático. La reacción de diaril cetonas con yterbio ocurre rápidamente a temperatura ambiente para dar compuestos oximetallocíclicos¹⁵ como intermediarios reactivos. De esta manera el organometálico de yterbio reacciona con varios electrófilos para dar una variedad de productos acoplados como compuestos quirales de 1,2-dioles, 1,3-dioles y α -hidroxicarbonilos¹⁶.

2.5.3 Samario

El samario metálico reacciona con diyodometano o cloroyodometano en THF para generar especies divalente, estas sufren α -eliminación para dar halogenuro de samario (II) y etileno, cuando la reacción se realiza en presencia de alcohol alílico, el intermediario provee derivados del ciclopropano¹⁷. La reacción es altamente quimioselectiva, en contraste con los métodos convencionales a base de zinc-cobre, dietil zinc o *tri*-isobutil aluminio. La síntesis de ciclopropanol a partir de cetonas o de un éster se realiza mediante la reacción de enolatos con diyodometano y 1,4-dicetonas conduce a altos rendimientos¹⁸. La yodometilación nucleofílica de compuestos carbonílicos es difícil de realizar en condiciones ordinarias, pero la reacción procede suavemente cuando samario metálico o SmI_2 (II)^{19,20} está presente.

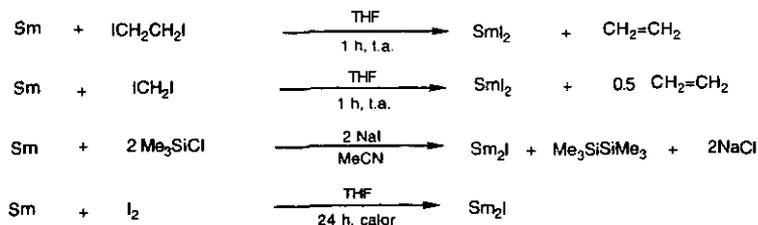
ANTECEDENTES

El yoduro de samario II (SmI_2) así como otros derivados lantánidos, son plenamente reconocidos como excelentes agentes reductores. El SmI_2 , aunque es conocido desde hace varios años, no es hasta que Kagan y colaboradores, desarrollaron una síntesis conveniente y perfilaron la reactividad hacia la transformación de grupos funcionales comunes de interés e importancia general dentro de la química orgánica.

3.1 SmI_2 en Síntesis Orgánica.

Lo anterior ha dado como resultado al desarrollo de uno de los métodos más significativos en la síntesis orgánica de las dos últimas décadas, el surgimiento del SmI_2 como un poderoso y selectivo agente reductor. En 1980 Kagan y sus colaboradores¹ publicaron los resultados de sus investigaciones en las que se describen la síntesis de YbI_2 y SmI_2 de forma fácil y sencilla a partir de sus elementos metálicos, así como el estudio de su reactividad.

El SmI_2 (II) puede ser preparado en concentraciones moderadas (0.1 M) en THF por las siguientes reacciones. Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del yoduro de Samario(II)

El potencial de oxidación $\text{Sm}^{+2}/\text{Sm}^{+3} = -1.55 \text{ V}^{21}$ se encuentra entre $\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0 = -2.4 \text{ V}$ y el $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0 = -0.76 \text{ V}$, sin embargo, el potencial así como la capacidad del SmI_2 para promover la reducción de diversos sustratos orgánicos varía ampliamente de acuerdo al disolvente y

la presencia de ligantes como aditivos tales como HMPA, DMA, etc.. La adición de HMPA^{22,23} como codisolvente incrementa la capacidad reductora del SmI_2 y su reactividad (selectividad) mejora drásticamente debido a la fuerte electrodonación del HMPA al ion Sm^{2+} , otros aditivos como dimetil aminourea (DMA) no son tan efectivas como el HMPA. En general el perfil de reactividad del SmI_2 se puede ubicar en las siguientes clasificaciones:

3.1.1 Reducción de Grupo Funcional.

La reducción de los grupos funcionales se realiza ya sea en presencia o en ausencia de una fuente de protones, la rapidez de reducción depende enormemente de los disolventes o los aditivos presentes.

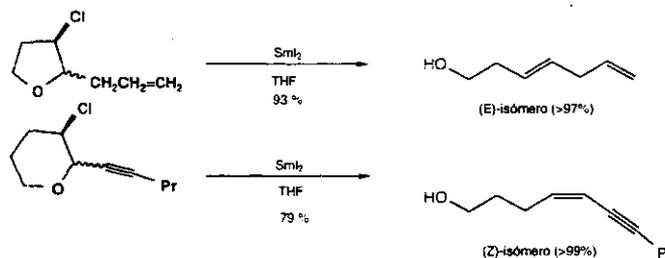
3.1.1.1 Halogenuros Orgánicos

Los bromuros y yoduros alifáticos son reducidos rápidamente en THF seco a reflujo a los correspondientes alcanos con altos rendimientos¹. Bajo estas mismas condiciones los tosilatos de alquilo son reducidos de la siguiente forma.. Esquema 2.

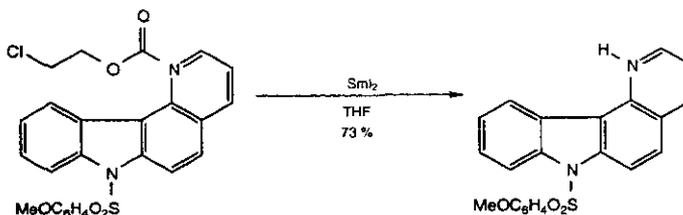


Esquema 2

De la misma manera, los halogenuros bencílicos y alílicos son reducidos a los respectivos hidrocarburos en presencia de SmI_2/THF , en contraposición estos mismos sustratos en presencia del sistema $\text{SmI}_2\text{-THF-HMPA}$ generan productos de acoplamiento a temperatura ambiente¹. Mientras que en el mismo sistema $\text{SmI}_2\text{-THF-HMPA}$ los halogenuros aromáticos y vinílicos son reducidos rápidamente a los correspondientes hidrocarburos^{22,23}. Estudios con marcaje isotópico sugieren que los halogenuros alifáticos son reducidos a través de intermediarios de organosamaricio, mientras que los halogenuros aromáticos aceptan un electrón, la especie resultante abstrae un protón del THF²⁵. Un ejemplo es la reacción con [2-(1'-propenil)]3-clorofurano y [2-(1'-pentinil)]3-cloropirano que generan alquenos con arreglo (E) o (Z) con excelente selectividad, Este método constituye una técnica novedosa de síntesis estereoselectiva de alcoholes homoalílicos (esquema 3).

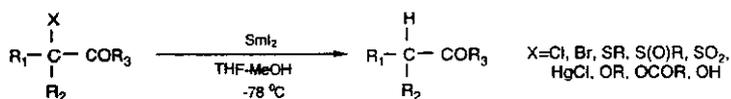


Reacciones similares se utilizan para la eliminación de grupos protectores como los derivados del 2-cloroetil-carbamato y derivados del (2,2,2-tricloro etoxi) metoxi éter^{26, 27}. Esquema 4.

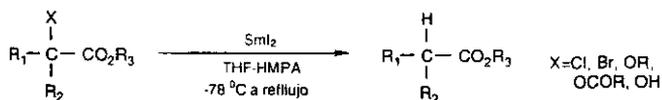


3.1.1.1 Carbonilos α -Heterosustituídos.

Las cetonas α -heterosustituídas son reducidas a cetonas no sustituidas²⁸ en presencia de una fuente de protones, además de ceto α -halogenos; α -sulfuros, α -sulfóxidos y α -sulfonas, incluyendo cetonas α -oxigenadas. Esquema 5.



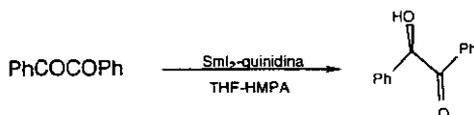
Lo mismo acontece con ésteres α -heterosustituídos mediante condiciones de reacción más drásticas. La adición de HMPA, etilenglicol, o N,N-dimetilaminoalcohol aumenta la efectividad, inclusive se puede llegar hasta la hidrogenólisis de hidroxieésteres^{29,30}. Esquema 6.



Esquema 6

3.1.1.3 Compuestos Carbonílicos.

Los grupos carbonílicos son reducidos a los respectivos alcoholes, este método se emplea en la síntesis total de productos naturales³¹. Cuando una amina quiral está presente se observa la reducción asimétrica del carbonilo. En la reducción del grupo bencílico se obtiene una moderada inducción asimétrica³². Esquema 7.



Esquema 7

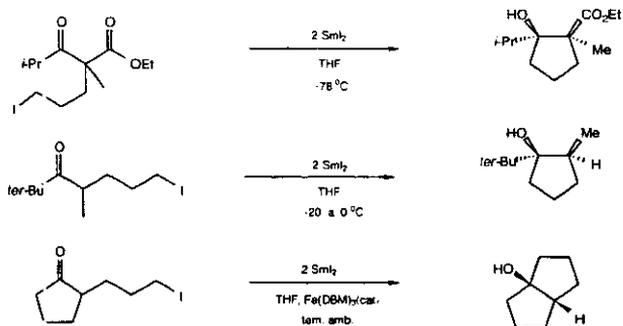
Una gran variedad de grupos funcionales son reducidos con este sistema, en los cuales destacan los sulfóxidos y sulfonas, óxidos de fósfinas, epóxidos, halogenuros, carbonilos α -sustituídos, acetatos de alilo (catalizado por Pd), enlaces dobles^{1,33}, etc..

3.1.2 Formación de Enlace Carbono-Carbono.

Aunque la preparación de reactivos de organosamario -tales como los reactivos de Grignard- es difícil, la adición de carbonilo para la formación de enlace carbono-carbono promovido por SmI_2 , proporciona un método valioso que no es factible con otros sistemas.

3.1.2.1 Reacciones de tipo Barbier.

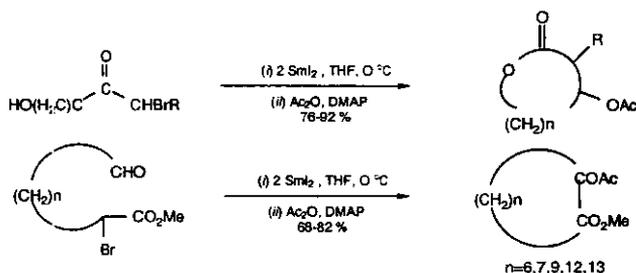
Esta reacción depende en gran medida del sustrato y del medio de reacción. Los yoduros de alquilo y cetonas alifáticas sencillas reaccionan de la misma manera en presencia de SmI_2 a reflujo, aunque requiere tiempos largos de reacción^{1,34}, cuando el sustituyente es bromo la reacción procede con suma lentitud y con cloro la reacción es virtualmente inerte en estas condiciones (esquema 8). La adición de sales de FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{DBM})_3$ o $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZnCl}_2$ aceleran significativamente la misma³⁵.



Esquema 11

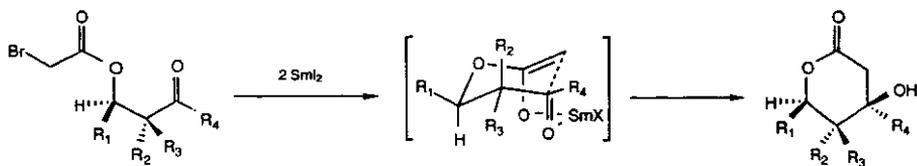
3.1.2.2 Reacciones de tipo Reformatsky

La reacción intramolecular tipo Reformatsky provee una útil opción sintética, los α -bromo ésteres reaccionan con compuestos carbonílicos en presencia de SmI_2 para dar β -hidroxiésteres^{34,43}, en la síntesis de lactonas con tamaño de anillo mediano y grande se obtienen con altos rendimientos^{1,44,45}. Esquema 12.



Esquema 12

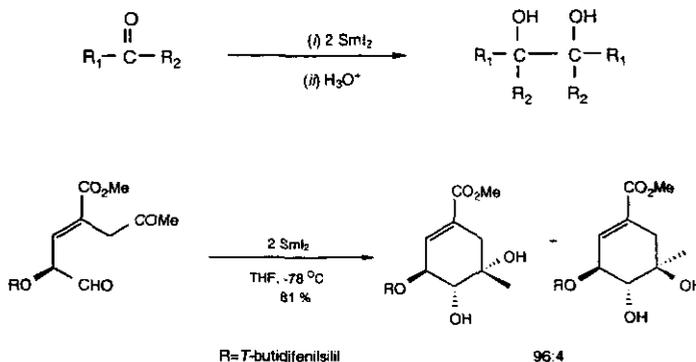
Asimismo, es posible llevar a cabo la inducción asimétrica efectuada por la presencia de SmI_2 ^{46,47} en reacciones de tipo Reformatsky intramolecular. Esquema 13.



Esquema 13

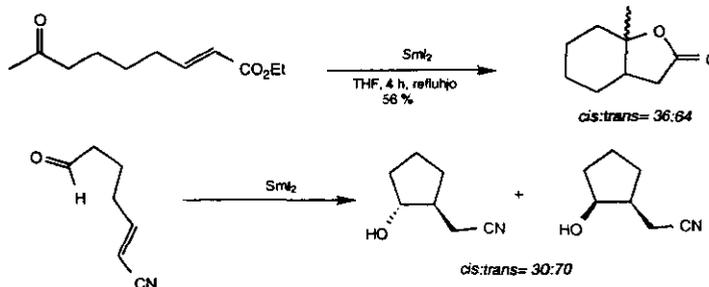
3.1.2.3 Acoplamiento Reductivo de Enlaces π

Estas transformaciones incluyen el acoplamiento pinacólico^{37,48} como una forma versátil para la construcción de glicoles cíclicos⁴⁹⁻⁵². Esquema 14.



Esquema 14

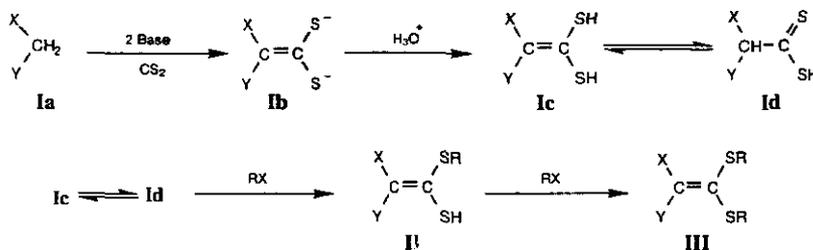
También es posible realizar acoplamiento entre carbonilos y enlaces dobles aislados. Reacciones de este tipo se muestra en el trabajo de Fukuzawa⁵³ y Enholm^{54,55}. Esquema 15.



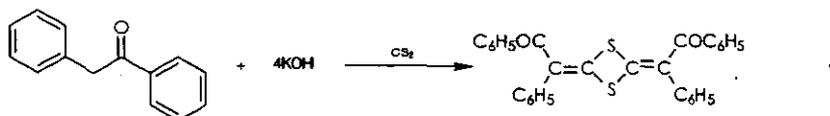
Esquema 15

3.2 Compuestos Ditioácidos y Tritiol.

La reactividad que presentan los compuestos con metilenos activados **Ia** (en donde X,Y son grupos electroattractores) con disulfuro de carbono en presencia de una base, da origen a compuestos dianiónicos (**Ib**) y ditioácidos después de la protonación (**Ic**) (esquema 16). En la literatura se pueden encontrar numerosos y extensos estudios que se han realizado con distintos sustratos, tales como malodinitrilos⁵⁶⁻⁵⁹, cianoésteres de alquilo^{56,59-63}, cianoamidas^{56,57,59-61}, nitrilos^{56-59,61}, nitrometano⁶¹, cetonas⁶⁰⁻⁷⁰, aldehídos⁷¹, etc.. En todos los casos, se utilizan bases como hidróxidos alcalinos, alcóxidos, hidruros y amidas. Generalmente, los ditioácidos son pocos estables, por lo que frecuentemente se aíslan como los productos alquilados de las cetenas mercaptales **II** y **III**, estas últimas presentan una extraordinaria estabilidad.



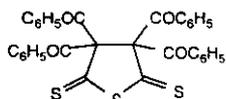
El primer informe sobre la formación de compuestos neutros a partir de la reacción de metilenos activos y CS_2 en presencia de una base, fué realizada por Norton y Oppenheim⁷² en 1877, posteriormente, Meyer y Wege⁷³ obtuvieron compuestos análogos mediante la reacción de desoxibenzoína con CS_2 y la presencia de cuatro equivalentes de KOH, el producto resultó ser un sólido de color amarillo dorado con alto punto de fusión. Esquema 17.



Previamente, Meyer había obtenido el mismo producto a partir de la sal de sodio de la desoxibenzoína y tiosfeno^{74,75}, demostrando que el compuesto presentaba la siguiente

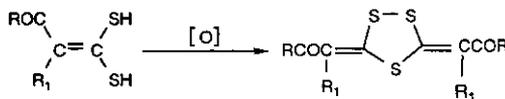
formula molecular $C_{30}H_{20}O_2S_2$ (esquema 17) y asignó un nombre genérico a los derivados de acuerdo a su color: **Desaurinas** (**Desoxibenzoína + aurum**).

Otros compuestos similares fueron preparados por el tratamiento de sustratos del tipo $ArCOCH_2Ar'$ y $ArCOCH_2CH_3$ con CS_2 y una base⁷⁴⁻⁷⁶, también se obtienen ditionioácidos mediante la pirólisis de derivados dibenzofílicos y sus sales de metales pesados⁵³. Gompper y Töpl^{60,61} sintetizaron desaurinas directamente del tratamiento de compuestos **Ia** con agentes oxidantes o acidulantes (bromo, iodo o persulfato de amonio). Sin embargo, con persulfato de amonio en algunos casos da origen a productos que contienen tres átomos de azufre⁶⁰, relacionados a los observados por Wenzel^{77,78}, con estructura molecular de la Figura I V. La propuesta estructural encontró una aceptación general, sin embargo, la asignación estaba fundamentada casi exclusivamente en la descomposición elemental y en el peso molecular.



IV

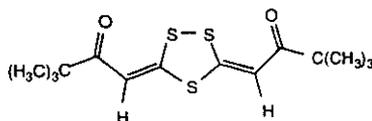
Posteriormente, en 1971 Peter Yates y Thomas Lynch⁶⁸⁻⁷⁰ informaron de la síntesis de una serie de tritioles **V_{a-f}**, demostrando que se trataban de compuestos similares a los que hace referencia Wenzel con una estructura errónea. Los productos fueron preparados a partir del método de Gompper, mediante la oxidación de β -ceto ditionioácidos.



V

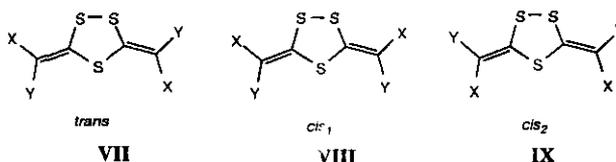
| | R | R ₁ |
|----|---|-------------------------------|
| Va | (CH ₃) ₃ C | Cl |
| Vb | (CH ₃) ₃ C | H |
| Vc | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | H |
| Vd | C ₆ H ₅ | H |
| Ve | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ |
| Vf | Mesitil | C ₆ H ₅ |

Con base en las propiedades químicas, y la similitud de los datos espectroscópicos con las correspondiente a las desaurinas, se asignó una estructura molecular como se muestra en la figura V, congruente con un estudio de difracción de Rayos-X del producto derivado de la pinacolona, $R=C(CH_3)_3$, realizado por Nyburg y Mellor⁷⁹, como se muestra en la figura VI.



VI

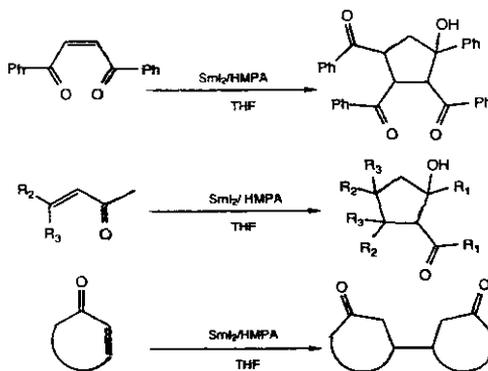
De tal forma que los compuesto obtenidos pueden presentaban la estructura, configuración y conformación de la figura VI. Adicionalmente, es un hecho obvio que los compuestos con este tipo de estructura pueden existir como tres isómeros geométrico: *s-trans* (VII), *s-cis* (VIII), *s-cis* (IX).



Estas especies pueden existir como una mezcla en disolución como lo sugieren las evidencias en el caso del derivado de *p*-metilacetofenona, en la cual se puede inferir la presencia de dos de tres posibles isómeros, como lo muestran los datos espectrales de RMN, a pesar de la dificultad debida al alto grado de insolubilidad de éstos en la mayoría de los disolventes orgánicos. No obstante, los autores concluyeron que los isómeros presentes se trataban de los tritioles *s-cis*₁ (VII) y *s-trans* (VIII). sin embargo, resultó difícil elucidar la estereoquímica de cada uno.

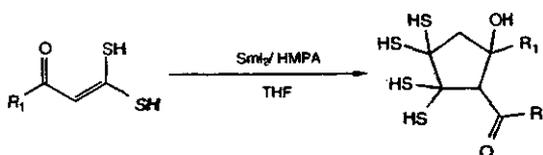
De esta manera, se encuentra en la extensa y bien documentada literatura que los compuestos carbonílicos α,β -insaturados, reaccionan con Sml_2 para generar entre otros, productos de acoplamiento reductivo, si adicionalmente, dichos compuestos α,β -insaturados son funcionalizados en la posición β con $-SH$, entonces la reactividad se incrementa y resulta atractivo estudiar su reactividad frente al Sml_2 . En seguida se presenta un resumen de los trabajos que tienen implicaciones directas en este trabajo .

En 1996 Cabrera y colaboradores^{80,81} publican los resultados de sus investigaciones con sustratos α,β -insaturados, en los cuales el sistema SmI_2/HMPA reduce el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en ésteres, mientras que cetonas α,β -insaturadas⁸² lineales dan productos de dimerización, ciclo- e hidrodimerización como las mostradas en esquema 18, con altos rendimientos en tiempos cortos de reacción en comparación con los reportados para otros metales lantánidos como Yterbio y Neodimio. Contrario a lo informado por Inanaga⁸² en los que la reacción de derivados de ácidos conjugados y SmI_2 conducen únicamente a productos de hidrodimerización. La mayoría de las reacciones se llevan a cabo con un alto grado de stereocontrol y bajo condiciones que optimizan los rendimientos de los productos diméricos, la ausencia de un alcohol como fuente de protón favorece así la regioselectividad sobre la reducción competitiva de enlaces dobles.



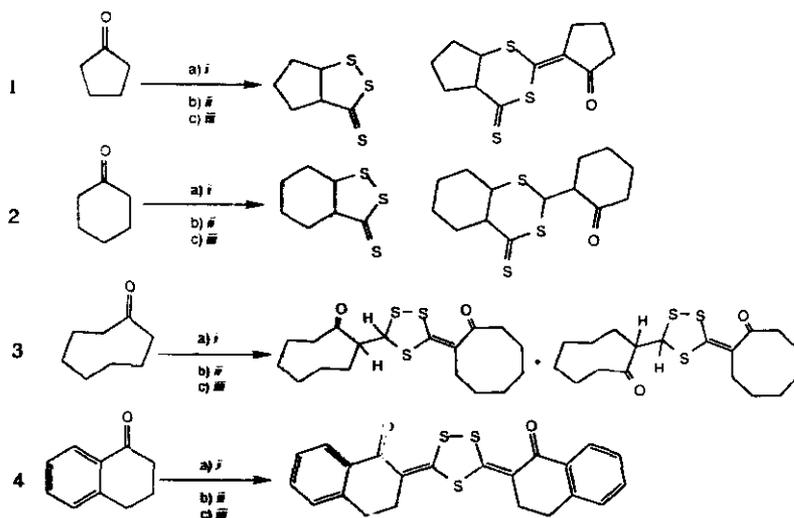
Esquema 18.

De acuerdo a lo anterior, el estudio de la reactividad de compuestos α,β -insaturados funcionalizados con átomos de azufre en la posición β , adquiere especial interés debido a que los productos esperados pueden presentar una funcionalidad adicional, de comportarse de igual manera que las cetonas α,β -insaturadas clásicas. Esquema 19.



Esquema 19

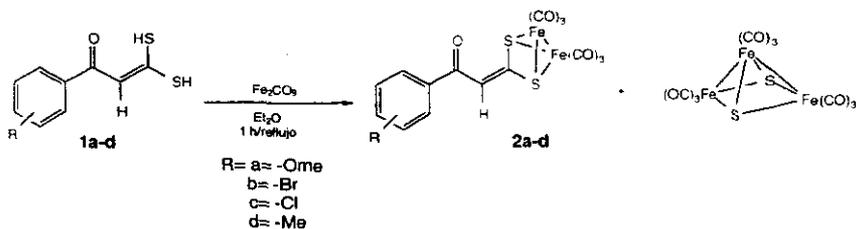
Por otra parte, en estudios recientes realizado por nuestro grupo de investigación⁸³ con el objeto de preparar ligantes altamente funcionalizados en la posición β de compuestos α,β -insaturados, se ha encontrado que la reacción de cetonas cíclicas alifáticas con disulfuro de carbono seguido por un tratamiento ácido, mediante un método modificado a partir de los procedimientos de Dieter⁸⁴ se obtienen inesperadamente productos derivados de tiona a partir del ciclohexano: 1,2,4-tritio-dixantato con ciclooctanona y cuando la materia prima es α -tetralona se aísla 1,2,4-tritio como se muestra en el esquema 20.



Esquema 20. Reacción de cetonas cíclicas alifáticas con CS_2 ; todas las reacciones son realizadas en disolución de THF, i) HMDs, BuLi, HMPA $-78\text{ }^\circ\text{C}$; ii) CS_2 ; iii) H^+ , temperatura ambiente.

Estos resultados sorprendentes son muy interesantes, dado que en la literatura se informa de productos análogos a los 1,2-ditio-3-tiona; 1,3-ditio; 1,2-ditio (desaurinas); etc., muestran aplicaciones como moléculas bioactivas, principalmente contra inmunodeficiencias y alergias, y como agentes antitumorales⁸⁵. Así como materia prima para la preparación de herbicidas, fungicidas, fármacos y saborizantes⁸⁶.

Adicionalmente, en nuestros laboratorios se han logrado sintetizar los compuestos organometálicos⁸⁷ de Fe(0) con los ligantes ditiocidos, demostrando su capacidad para coordinarse a compuestos carbonilos metálicos. Esquema 21.



Esquema 21

Aunado a esto, Sugimori⁸⁸ informa que los derivados de 1,2-ditio1-3-ona y de 1,2-ditio1-3-tiona presentan una capacidad importante para coordinarse a complejos como $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$ para formar ciclotiolenos. Por lo anterior el estudio del comportamiento de ligante con anillos de cinco miembros con tres átomos de azufre frente metales de transición adquiere un interés adicional.

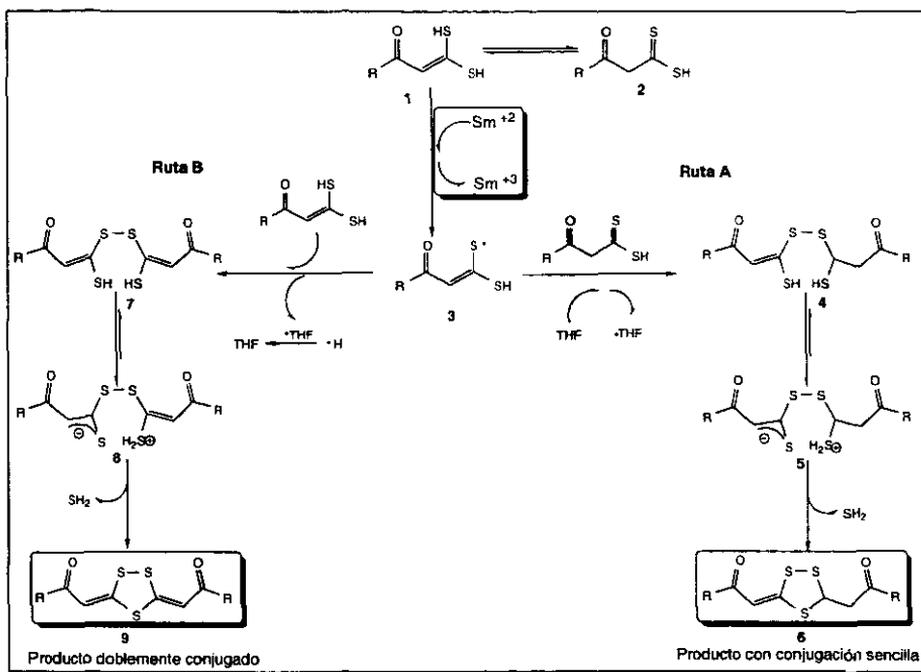
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El marcado desarrollo en la aplicación del SmI_2 como un excelente agente reductor, ha dado origen a una diversidad de nuevas reacciones que son realizadas a través de un mecanismo de transferencia de un solo electrón (SET Single Electron Transfer), es decir que transcurren por un proceso vía radicales libres. La superioridad en eficiencia y selectividad son algunas ventajas frente a algunos métodos tradicionales. Sin embargo, desafortunadamente una de las desventajas, es sin duda, la alta sensibilidad a la oxidación y el alto costo que implica realizar reacciones que requiere más de una cantidad estequiométrica del complejo de Sm (2:1, 3:1, 4:1) respecto al sustrato. Ya en 1996 Takeshi Endo⁸⁹, había abordado este problema, obteniendo resultados favorables al emplear sistemas tales como $\text{SmI}_2/\text{TMSCl}/\text{Mg}$ para catalizar reacciones de acoplamiento pinacólico de grupos carbonílicos.

Recientemente, Corey⁹⁰ informó sobre la anulación de cetonas para formar γ -lactonas usando ésteres acrílicos; además de la ciclización de yoduros insaturados, y la desoxigenación de epóxidos a la forma olefinica, mediante reacciones de tipo catalítica en donde se genera el Sm (II) *in situ* por la reducción del Sm (III) a partir de amalgamas de aluminio, magnesio y zinc.

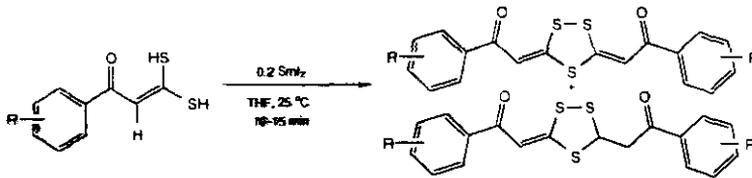
En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos a través de la reacción de una serie de derivados del ácido benzoilditioácetico con cantidades catalíticas de SmI_2 (20%), que dan lugar a la formación de tritioles, sin el auxilio de algún tipo de aditivo u otro metal. La formación de los productos puede ser racionalizado como se observa en el esquema 22, a través de la generación de la especie radical **3**, la cual se forma a partir del tautómero tiol **1**, en presencia de yoduro de samario que transfiere un electrón para generar Sm^{+3} . En esta etapa dos procesos pueden ocurrir que explican la formación de los productos aislados. La ruta **A** da origen al compuesto **6**, éste se forma mediante el acoplamiento reductivo del radical **3** con una molécula de **2** generado el intermediario **4** y el radical $\cdot\text{THF}$. Este intermediario se autoprotona para dar lugar a la ciclización del tritiole **6**. Mientras la ruta **B** el

acoplamiento se produce entre la especie radical **3** y el tautómero **1** que para generar el disulfuro **7**, las especies radicales $\cdot\text{THF}$ y $\cdot\text{H}$ generadas se acoplen. De la misma manera que en el caso anterior, el disulfuro **6** también puede sufrir autoprotonación para dar el intermediario **8** que finalmente se cicliza para la formación del producto **9** con el consecuente desprendimiento de SH_2 .



Esquema 22. Mecanismo de reacción sugerida.

Aunque esta reactividad parece ser particular del grupo $-\text{SH}$ -ya que en la literatura no se informa de alguna otra reacción de este tipo-, debido a que estas especies no presentan la gran estabilidad que se observa en los correspondientes dialquilmercaptanos. No obstante, los rendimientos obtenidos son altos y además la variación en la proporción estequiométrica del SmI_2 , así como la adición de **HMPA** al sistema, no modifica sustancialmente los rendimientos. Esquema 23.



Esquema 23

| | |
|--------------------|---|
| <p>XI</p> | <p>XII</p> |
| <p>XIII</p> | <p>XIVa XIVb</p> |
| <p>XV</p> | <p>XVI</p> |
| <p>XVII</p> | <p>XVIIIa XVIIIb</p> |
| <p>XIX</p> | <p>XX</p> |

Tabla 1. Productos de reacción del SmI_2 y los derivados del ácido beozoiditioácético.

El análisis de los datos espectroscópicos de IR(KBr) obtenidos en estado sólido de los productos, tabla 2, muestran de modo consistente la presencia de bandas de absorción en el intervalo de $1667-1570\text{ cm}^{-1}$, como señales de intensidad media, que son asignados a

modos de vibración de alargamiento-acortamiento de C=O conjugado a enlace doble con átomos de azufre adyacente a enlace doble. lo cual es congruente con lo reportado previamente por otros autores⁹¹.

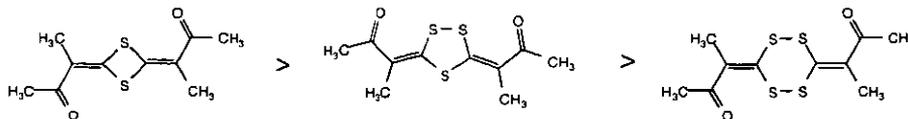
| Producto | IR (KBr) (cm ⁻¹) |
|---|---|
| XII 3-(4-Metoxi acetobenzofeniliden)- 5(4-Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritioil. | 1666.8 (C=O), 1600 (C=O), 1455 (C=C), 1256 (C-O), 1231 (C-O), 1027 (CS ₂), 602.3 (C-S) |
| XIVa <i>s-cis-bis</i> [(2-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritioil | 1589 (C=O), 1481 (C=C), 1212 (C-O), 1017 (CS ₂), 625 (C-S) |
| XIVb <i>s-trans-bis-bis</i> [(2-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritioil | 1585.9 (C=O), 1560 (C=O), 1463 (C=C), 1441(C=C) 1209 (C-O), 1035 (CS ₂) 623 (C-S). |
| XVI <i>s-cis-bis</i> [(3-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritioil | 1573 (C=O), 1466 (C=C), 1265 (C-O), 1207 (C-S), 1035 (CS ₂), 609 (C-S) |
| XIX <i>s-trans-bis</i> [(4-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritioil | 1599 (C=O), 1451 (C=C), 1235 (C-O), 1058 (CS ₂), 580 (C-S) |
| XX <i>s-trans-bis</i> [(4-fluor) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritioil | 1598 (C=O), 1567 (C=O), 1450 (C=C), 1223 (C-O) 1056, 592 (C-S) |

Tabla 2. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos 1,2,4-tritioles.

Sin embargo, esta posición representa un desplazamiento significativo a números de onda menores respecto a las señales característica cetonas aisladas o α,β -insaturadas, que se registra aproximadamente en 1800-1680 cm⁻¹, con señales de intensidad fuerte que dominan totalmente el espectro.

En efecto, los anillos que poseen grupos donadores de pares electrónicos (COOR, CN, NO₂) en posición exocíclica sobre el átomo de carbono. hace posible que dichos grupos constituyan una extensión de la deslocalización electrónica, dando como resultado un sistema con conjugación extensa. Esta característica se puede verificar en compuestos como ditien, tiona, etc., este hecho resulta particularmente útil ya que es indicativo de la interacción de los átomos de azufre con los grupos carbonilos, ya sea a través del sistema conjugado de electrones π y/o directamente a través del espacio. Dicho fenómeno es consistente con la propuesta de una contribución dipolar⁹² que implica un traslape transanular, en el caso de las desaurinas, así como lo efectos de deslocalización a través de los orbitales 3p del azufre el cual es favorecido por la coplanaridad del sistema. El análisis de Rayos-X de algunos compuestos análogos muestran que las distancias S1-S2 son

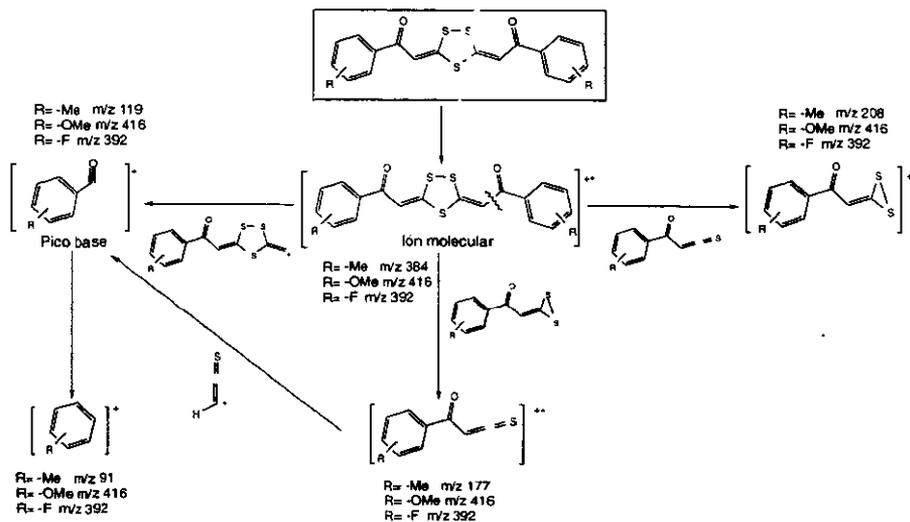
sustancialmente menores que la suma de los radios de Van Der Walls, Argumentos similares que involucran la deslocalización a través de átomos de azufre ha sido sugerido por Kirby⁹³ para explicar el incremento en conjugación observada a través de la serie siguiente. Esquema 24.



Esquema 24

Otra característica es la existencia de bandas intensas en la región de 1470-1390 cm^{-1} , probablemente similares en origen a las bandas intensas (1538-1430) observada en los espectros de las desaurinas. Estos han sido asignados por Jensen y Henriksen⁵⁸ a las vibraciones de tipo ν_1 del grupo S-C-S. Sin embargo, esta asignación no debe de ser tomada como determinante debido a que en esta misma zona aparecen absorciones para vibraciones de estiramiento para C=C de tipo aromático, que son de mayor contribución.

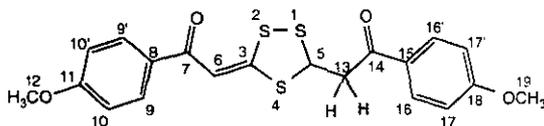
Del análisis de los espectros de masas, se puede concluir que el patrón de fragmentación debe de seguir una ruta de escisión favorable para la mayoría de los compuestos, ya que los patrones de fragmentación presentes son muy similares como resultado de la formación de un ión molecular común, como se describe en el esquema 25.



Esquema 25.

CARACTERIZACIÓN

4.1 3-(4-Metoxi acetobenzofeniliden)-5(4-Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritioI



XII

De la reacción del (4-metoxi)-benzoilditioacético con SmI_2 se aisló un solo producto con punto de fusión de 162 °C, caracterizado como 3-(4-Metoxi acetobenzofeniliden)-5(4-Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritioI XII, se obtuvo como un sólido cristalino de color amarillo con 47 % de rendimiento. Este producto es el resultado de la reducción del correspondiente *bis*-[3,5-(4-metoxi)benzofeniliden] tritioI.

Infrarrojo

En el espectro de absorción de infrarrojo (Espectro 1) se observan dos bandas; una de intensidad media en 1666 cm^{-1} y otra intensa en 1600 cm^{-1} asociada a los grupos C=O sencillo y conjugados respectivamente. Adicionalmente se observa una banda intensa en 1455 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración de elongación y acortamiento del enlace C=C. Las señales en 1234 cm^{-1} esta asociado con C-O. Las absorciones en 1027 y 602 cm^{-1} indican la presencia de los enlaces S-C-S y S-C respectivamente.

Espectrometría de Masas:

Los principales picos observados en el espectro de masas (Espectro 2) corresponden al ion molecular m/z 418 que confirma la fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_3$ propuesta para el compuesto. Los picos con relación m/z 283 y 193, así como el pico base del espectro con relación m/z 135 (pico base) se originan apartir del ion molecular por pérdidas del fragmento $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ el primero, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_2$ segundo y $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_3$ tercero respectivamente.

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de ^1H -RMN (Espectro 3), se observan un par de señales sencillas en δ 3.868 y 3.861 ppm, correspondientes a los protones de los grupos metoxilo. En δ 3.65 y

| | | | |
|------------------------|---|----------------------------|-----------------|
| Tamaño de cristal (mm) | 0.24 x 0.20 x 0.02 | V/Å ³ | 1895.3(7) |
| Color; forma | amarillo; lamina | Z | 4 |
| Formula Empírica | C ₂₀ H ₁₈ O ₃ S ₃ | F(000) | 872 |
| Peso Formula | 418.5 | Densidad Mg/m ³ | 1.467 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | μ/mm ⁻¹ | 3.785 |
| Grupo Espacial | p2 ₁ /c | Radiación | CuKα |
| a/Å | 8.535(2) | Tmin/Tmax | 0.5078/0.9229 |
| b/Å | 5.462(2) | Rango 2θ° | de 3.0 a 113.5 |
| c/Å | 40.658(10) | Reflex. colectadas | 5370 |
| β° | 90.59(3) | R final | R=5.40%wR=6.34% |

Tabla 3 . Datos cristalográficos del compuesto XII.

Como se puede observar el producto heterocíclico en su estructura muestra la presencia de dos fragmento exocíclico, uno con insaturaciones conjugadas al heterociclo y el otro hidrogenado. La unidad heterocíclica toma una conformación de sobre distorcionado con pseudo eje de rotación C_2 que pasa a través del C-3. Como se espera el fragmento conjugado es esencialmente plano con longitudes de enlace ligeramente inferiores a los del fragmento reducido. Las unidades exocíclicas aparecen desviadas de la coplanaridad por un ángulo de 62.9°. Resulta notable, que el grupo carbonílico del fragmento conjugado y el átomo de azufre S2 más cercano del anillo presentan una distancia de 2.469 Å que es mucho más corto que la suma de los radios de Van der Waals. En tanto, el plano del heterociclo esta orientado de manera aproximadamente perpendicular (84.0°) al plano del fragmento reducido, lo cual sitúa al O3 del carbonilo paralelo al H5 y permite establecer (2.30 Å) una interacción *intramolecular* mas debil. En la celda unitaria (Figura XIIb) se observa el esquema de empaquetamiento del compuesto, que muestra las unidades monoméricas asociadas *intermolecularmente* construidas por las interacciones S---S. La función de tales interacciones será de estabilización de la estructura cristalina.

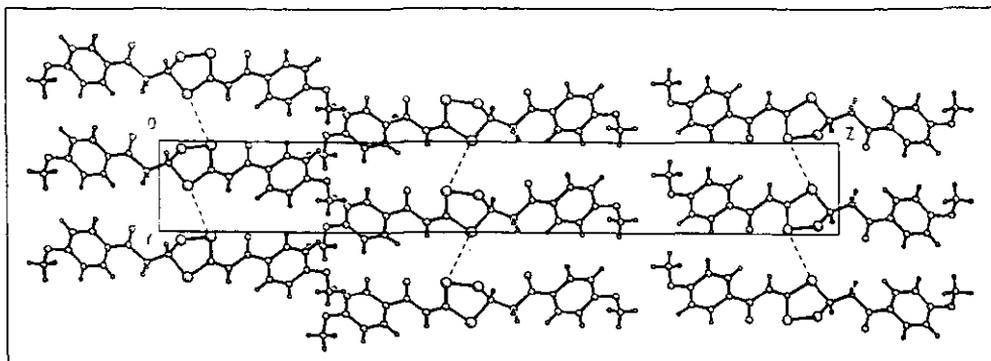


Figura XIIb. Celda Unitaria del compuesto XII, mostrando las interacciones S...S.

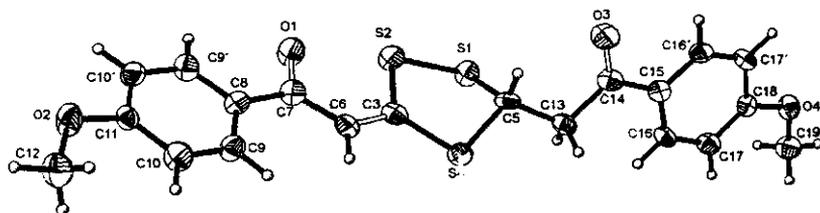
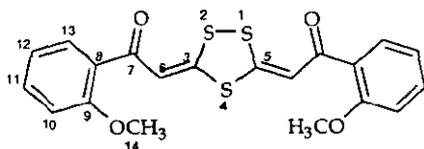


Figura XIIc. Esquema de elipsoides térmicos a 50% de probabilidad del compuesto XII.

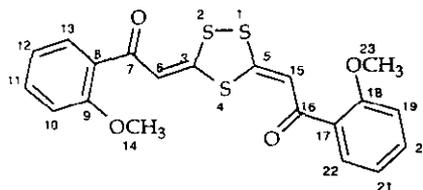
| Átomos | Distancias de enlace (Å) | Átomos | Ángulos de enlace (°) |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|
| Unidad heterocíclica | | | |
| S(1)-S(2) | 2.078 (3) | S(2)-S(1)-C(5) | 95.3(3) |
| S(2)-C(3) | 1.757 (8) | S(2)-C(3)-S(4) | 116.5(4) |
| C(4)-S(4) | 1.757 (8) | S(4)-C(3)-C(6) | 121.7(6) |
| S(4)-C(5) | 1.828 (8) | S(1)-C(5)-S(4) | 105.2(4) |
| S(1)-C(5) | 1.805(8) | S(1)-S(2)-C(3) | 98.2(3) |
| Fragmento exocíclico conjugado | | | |
| C(3)-C(6) | 1.348 (11) | C(6)-C(7)-O(1) | 120.2(7) |
| C(6)-C(7) | 1.423 (12) | O(1)-C(7)-C(8) | 117.6(7) |
| C(7)-C(8) | 1.480 (11) | S(4)-C(5)-C(13) | 112.2(5) |
| C(7)-O(1) | 1.251 (11) | S(2)-C(3)-C(6) | 121.8(6) |
| Fragmento exocíclico no conjugado | | | |
| C(5)-C(13) | 1.503 (11) | C(3)-S(4)-C(5) | 97.5(4) |
| C(13)-C(14) | 1.526 (12) | S(1)-C(5)-C(13) | 110.8(5) |
| C(14)-C(15) | 1.469 (11) | C(3)-C(6)-C(7) | 119.1(8) |
| C(14)-O(3) | 1.217 (11) | C(6)-C(7)-O(8) | 122.2(7) |
| | | C(13)-C(14)-C(15) | 120.0(7) |
| | | C(13)-C(14)-O(3) | 119.0(7) |
| | | O(3)-C(14)-O(15) | 121.0(8) |

Tabla 4 . Longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto XII.

4.2 *s-trans*-bis[(*o*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioi
y *s-cis*-bis[(*o*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioi.



XIVa



XIVb

Cuando se emplea *o*-metoxi benzoilditioacético como materia prima se obtiene una mezcla de productos, de la cual se aíslan dos sólidos amarillos, con punto de fusión de 194-196 y 156-158 °C los cuales se identificaron como dos isómeros geométricos con base en sus datos espectroscópicos. Los isómeros *s-cis* (XIVa) y *s-trans* 3,5-bis [(*o*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioi (XIVb) respectivamente, con rendimientos a razón de 40/43 %. Por lo cual se discuten simultáneamente.

Infrarrojo

Las bandas dominantes en los espectros de los compuestos XIVa y XIVb (espectros 8 y 15) corresponden a las absorciones asociadas con el par de enlaces dobles C=C (1481 y 1463) conjugados respectivamente. La diferencia estructural entre ambos compuestos estriba en la disposición conformacional de los grupo carbonilo respecto al anillo, la cual se refleja con la aparición de una banda en 1589 cm⁻¹ de intensidad media para C=O (espectros 8) y una absorción fuerte C=C en 1481 cm⁻¹ para el isómero *s-cis*. En cambio, aparecen en el isómero *s-trans* (espectros 15), un par de bandas de intensidad media en 1585, 1560 cm⁻¹ para C=O y otras dos señales intensas en 1463,1441 asignadas a C=C, indicando la no equivalencia de los grupos O=C-C=C. Además se observan las bandas características a un modo de vibración asociado con el grupo C-S.

Espectrometría de Masas

Contrario, a los espectros de ¹H y ¹³C-RMN que aumentan en complejidad cuando pasa del isómero *s-cis* al *s-trans*, los espectro de masas (Espectros 9 y 16) de los dos compuestos

presentan patrones de fragmentación similares, y en ambos casos permiten observar los iones moleculares; **XIVa** y **XIVb** (m/z 416), que confirma la fórmula molecular única: $C_{20}H_{16}O_4S_3$. Las diferencias entre estos espectros radican únicamente en la intensidad relativa de los picos como se observa para m/z 416 (**XIVa**:**XIVb**;13:8%) ión molecular, m/z 224 (**XIVa**:**XIVb**;8:6%), m/z 140 (**XIVa**:**XIVb**;34:25%) y m/z 135 (**XIVa**:**XIVb**;100:100%) pico base.

Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de 1H - y ^{13}C -RMN son determinantes para la asignación estructural de los isómeros *s-cis* y *s-trans*. El espectro de 1H -RMN (espectro 10) para el compuesto **XIVa**, se observa una sola señal en δ 3.92 ppm para 6H, y las señales múltiples en $\delta \approx$ 6.98(*dd*) 7.05(*ddd*) 7.48(*ddd*) 7.86(*dd*) ppm, indican un sistema ABXY de protones aromáticos, la señal singular en 7.6 ppm se asigna a 2H vinílico equivalente.

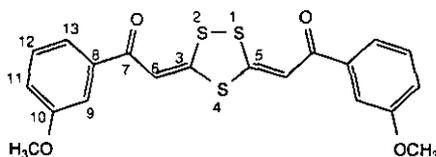
El espectro 17 (1H -RMN) del compuesto **XIVb** muestra la presencia de dos conjuntos de señales con la cual se infiere la presencia del isómero *s-trans*, en donde resalta las dos señales sencillas a δ 7.57 y 7.87 ppm que integran cada una para 1H, asignadas a los protones vinílicos. Los protones aromáticos originan una serie de señales más complejas, sin embargo, es posible percibir cuatro grupos de señales múltiples cada una de ellas duplicadas que confirman la estructura de tipo *s-trans*, dichas señales están centradas en $\delta \approx$ 7.91, 7.485, 7.05, 6.99 y 7.82, 7.485, 7.05, 6.99 ppm.

De los espectros de ^{13}C -RMN (espectros 12 y 19a,b) se obtienen los datos concentrados en la tabla 5, en donde se observan todas y cada una de las señales correspondiente a los dos isómeros, las cuales están de acuerdo con la propuesta conformacional de tipo *s-cis* y *s-trans* respectivamente, este último presenta las señales duplicadas, precisamente debido a la no simetría de la molécula.

Las asignaciones son corroboradas mediante experimentos HMBC (espectro 13 y 20), HMQC (espectro 14 y 21), efectuadas para ambos compuestos en donde se observa la respectiva correlación H-C, además de NOESY espectro 22.

| Isómero <i>s-cis</i> XIVa | | Isómero <i>s-trans</i> XIVb | |
|---------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| carbono | δ (ppm) | carbono | δ (ppm) |
| C ₁₄ | 55.7 | C ₂₃ C ₁₄ | 55.7, 55.6 |
| C ₁₂ | 111.7 | C ₁₂ C ₁₉ | 111.69, 111.73 |
| C ₆ | 112.7 | C ₆ C ₁₅ | 113.10, 114.6 |
| C ₁₀ | 121.0 | C ₁₀ C ₂₁ | 120.9, 121.0 |
| C ₈ | 126.6 | C ₈ C ₁₇ | 125.4, 127.38 |
| C ₉ | 131.5 | C ₂₂ C ₉ | 131.4, 131.6 |
| C ₁₁ | 133.7 | C ₁₁ C ₂₁ | 133.6, 134.0 |
| C ₁₃ | 158.4 | C ₁₈ C ₁₃ | 158.4, 158.7 |
| C _{3,5} | 158.7 | C ₅ C ₃ | 157.4, 168.6 |
| C ₇ | 185.1 | C ₁₆ C ₇ | 185.1, 185.3 |

Tabla 5. Datos de desplazamiento químico de los compuestos XIVa y XIVb ¹³C-NMR

4.3 *s-cis-3,5-bis[(m-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioil*

XVI

La síntesis de compuesto *s-cis-3,5-bis[(m-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioil* (XVI) se realiza a partir del ácido 3-metoxi-benzoílditioácetico, obteniéndose como un sólido amarillo en forma de microcristales con punto de fusión de 196-198 °C y rendimiento de 46%.

Infrarrojo

La presencia (espectro 24) del grupo carbonilo se establece con base en una banda de absorción en 1573 cm^{-1} de intensidad media, y por analogía con los espectros de los anteriores compuestos. Además sobresalen las absorciones fuertes exhibidas en 1466 cm^{-1} asignadas a C=C y un par de bandas en 1035, 609 cm^{-1} asociada con los modos de vibración ν_1 del grupo S-C-S.

Espectrometría de Masas

En el espectro (espectro 25) se observa un patrón de fragmentación semejante al que presenta el compuesto XIVa. A partir del ión molecular m/z 416 podemos identificar las señales correspondientes a los fragmentos producidos por pérdidas de los grupos $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_1$ $m/z-192=224$; y $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_3$ $m/z-281=135$ (pico base).

Resonancia Magnética Nuclear

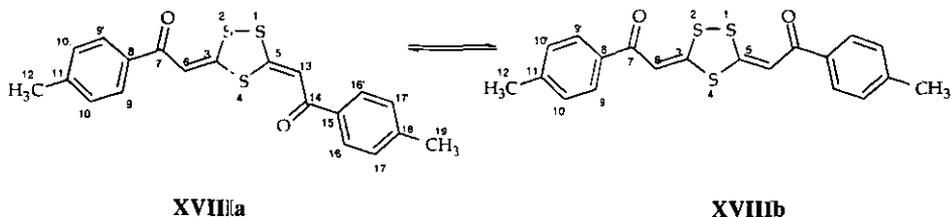
El ^1H -RMN (espectro 26) muestra en 3,87 ppm una señal simple que integra para 6 protones asignada a los dos grupos metoxilo, a frecuencias más altas se puede identificar otro singulete en 7,46 ppm que corresponde a 2H vinílico, los protones de los anillos aromáticos presentan un conjunto de señales centrados en $\delta(\text{ppm})$ $\text{H}_b(d)$ 7.11(2H); $\text{H}_c(ddd)$

7.39(2H), H_B(ddd) 7.52(2H). El conjunto único de señales para los protones aromáticos sugieren fuertemente que la estructura del isómero presente corresponde al *s-cis*.

La conformación arriba sugerida es confirmada por la presencia de un solo conjunto de señales en el espectro 27 de ¹³C-RMN, de la cual se contabilizan 10 picos, la señal sencilla en 55.5 ppm se asigna a los δ C_{14,14'} de tipo -OCH₃; el pico de baja intensidad δ 160.1 ppm corresponde a los C_{3,5} cuaternarios adyacentes a átomos de azufre, mientras los C_{6,6'} son correlacionadas con la señal en δ 107.9, en tanto que el pico desplazado en δ 185.0 ppm corresponde a los C_{7,7'} (C=O) y las señales en el intervalo de δ 112.4-160.1 ppm corresponden al sistemas aromático.

Dada la relativa simplicidad y similitud de los espectros de IR, RMN y patrón de fragmentación masas con el compuesto XIVa, la estructura propuesta es del tipo *s-cis*.

4.4 *s-trans*-bis[(*p*-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioal y *s-cis*-bis[(*p*-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioal



Cuando se hace reaccionar *p*-(Metil)benzoilditioacético y Sml_2 se obtiene una mezcla de productos insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Cuando se recristaliza repetidas ocasiones en metanol se obtiene un sólido amarillo (43% de rendimiento) que se purificó mediante columna cromatográfica, este compuesto empieza a descomponerse a 205 y funde a 235 °C. El compuesto obtenido se trata de *s-trans* 3,5-bis [(*p*-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioal (XVIIIa) como lo indican sus datos espectroscópicos.

Infrarrojo

El espectro 30 de infrarrojo, dos pares de bandas de intensidad media 1594, 1558 cm^{-1} C=O y una absorción fuerte en 1456 cm^{-1} , (C=C) indican la asimetría de los fragmentos exocíclico O=C-C=C, como sucede con el compuesto XIVb, y por analogía la propuesta de una estructura *s-trans* esta de acuerdo con las bandas asociadas a vibraciones C-S que absorben en 1058 (CS_2), 778 (C-S) cm^{-1} .

Espectrometría de Masas

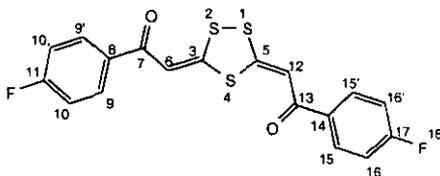
El pico localizado en 384 m/z (espectro 31) corresponde al ión molecular el cual confirma la fórmula molecular propuesta, mientras que el patrón de fragmentación permite observar los picos en m/z 208 y 119 que corresponde a la pérdida del fragmento $C_{10}H_8OS$ y al pico base respectivamente. Estos datos están de acuerdo con los resultados previamente reportados por Yates^{68,69}.

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de ^1H -RMN (300 Hz, CDCl_3) (espectro 32) del compuesto **XVIIIa**, se puede observar la presencia de dos singuletes δ 7.46 y 7.63 que corresponde a protones vinílicos con integración de 1H para cada uno. Las señales para los protones aromáticos se presentan como dos grupos múltiples característica de sistemas *para*-sustituidos con desplazamiento químico centrado en 7.87 y 7.30 ppm, una sola señal simple para 6H en δ 3.92 asignada a grupos metilos se presenta en el espectro.

En el espectro de ^{13}C -RMN (espectros 34) se observa una señal en 185 asignada al carbono carbonílico, en tanto, las señales de los átomos de carbonos aromáticos se encuentran desplazadas en 143.7, 134, 129.5 y 128.2 ppm, mientras los picos en 159.6 y 107.8 ppm son asignadas a carbonos cuaternarios y vinílicos respectivamente. La señal en 21.7 ppm corresponde al carbono del grupo metoxilo. La misma muestra del producto anterior cuando se lleva a temperatura de reflujo del cloroformo y posteriormente se realizan experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C , es posible observar, en ^1H -RMN (espectro 33), la desaparición del singulete desplazado en δ 7.62, mientras que la señal ubicada en δ 7.42 no sólo permanece, sino que, incrementa su intensidad relativa para 2H. Este fenómeno no se puede observar en ^{13}C -RMN (espectro 35), ya que persisten las señales correspondiente al isómero **XVIIIb** en el cual se observa un solo conjunto de 10 picos, mismos que son esperados para el isómero *s-cis*, debido a la simetría que presenta este tipo de compuesto.

4.5 *s-trans*-bis[(*p*-fluor) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritioI



XX

El producto de la reacción con 4-(Fluor)benzoilditioacético se obtiene también como un producto insoluble, de manera que se repite el proceso de recristalización en metanol caliente y se logra purificar y aislar el compuesto XX *s-trans*-bis[(*p*-fluor)benzoacetofeniliden]-1,2,4-tritioI en rendimiento de 30%, el cual presenta los siguientes datos espectroscópicos.

Infrarrojo

El espectro 36 de infrarrojo de este aducto presenta dos pares de bandas de intensidad media 1598 cm^{-1} C=O, 1567 cm^{-1} C=O, 1450 cm^{-1} C=C y la absorción intensa en 1450 cm^{-1} (C=C) indicando la presencia de dos sistemas no equivalentes de C=OC=C, como sucede con el compuesto XIVb y por analogía se propone la estructura *s-trans*, las bandas asociadas con C-S que absorben en 1058 cm^{-1} (CS₂), 778 cm^{-1} (C-S).

Espectrometría de Masas

Del espectro de masas (Espectro 37) se observan los siguientes datos, el pico que correlaciona al ión molecular se encuentra a m/z 392, lo que confirma la fórmula molecular propuesta; C₂₀H₁₄O₂S₃F₂, y posteriormente sigue un patrón de fragmentación similar a la que presentan sus congéneres; a partir del ion molecular la pérdida del fragmento C₉H₅OSF proporciona el pico base en m/z 212, de manera similar el pico base m/z 123 se puede razonar como la fragmentación de C₂HS₂ derivado del pico anterior.

Resonancia Magnética Nuclear

Conforme a la característica de la serie de compuestos de esta familia, el espectro 38 de $^1\text{H-RMN}$, se puede observar la presencia de dos señales sencillas δ 7.613(1H); 7.44(1H); que corresponde a los protones vinílicos. Las señales para los protones aromáticos se presentan como dos grupos múltiples característica de sistemas *para*-sustituídos. δ 8.010 ppm para 4H, 7.18 ppm para 4H.

En el espectro 38. Se observan las señales de los átomos de carbono del sistema aromático en 140, 134, 130 ppm, mientras los picos en 160, 109.8 y 108 ppm son asignadas a carbonos cuaternarios y carbonos vinílicos respectivamente.

CONCLUSIONES

El sistema SmI_2/THF en condiciones catalíticas de reacción promueve el acoplamiento S-S, S-C para generar compuestos heterocíclicos 1,2,4-tritiool. Se encuentra que el sistema clásico $\text{SmI}_2/\text{HMPA}/\text{THF}$ conduce a la formación de los mismos productos en rendimientos similares. Es importante señalar que esta reacción es novedosa ya que en la literatura no existe información en la cual indique que el SmI_2 afecta directamente a la función S-H de una molécula para la formación de enlaces S-S. De esta manera y con base a los resultados obtenidos es posible concluir en 4 puntos:

- i. Se demuestra que el SmI_2 en cantidades catalíticas promueve la transformación del grupo -SH en los compuestos ácidos R-benzoditioacético para la formación exclusiva de 1,2,4 tritiool.
- ii. Los productos obtenidos son caracterizados mediante E.M, IR, y con técnicas modernas de RMN, como ayuda para la asignación de la conformación estructural y la correspondiente estereoquímica. Para el caso del compuesto 3-(4-Metoxi acetobenzofeniliden)-5(4-Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritiool se obtienen monocristales para su estudio de difracción de Rayos-X.
- iii. Se identifica y caracteriza dos pares de isómeros estructurales: los isómeros *s-trans*- y *s-cis-bis*[(2-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritiool; *s-trans* y *s-cis-bis*[(4-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4-tritiool.
- iv. Los rendimientos obtenidos son comparables a los reportados por Yates y Linch, además, no se observa una apreciable influencia de los grupos sustituyentes, sin embargo, estos facilitan y ayudan el trabajo de asignación de las estructuras.

Si bien se requiere, indudablemente, de mayores estudios para poder concluir a este respecto, estos resultados obtenidos indican que la capacidad del SmI_2 para promover este tipo de reacciones, todavía esta por desarrollarse y abre un campo propicio para futuras investigaciones.

Sección Experimental

Todos los reactivos fueron obtenidos comercialmente y usados como se recibieron, las manipulaciones fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno seco y usando técnicas de Schlenk estandar. Para las purificaciones se utilizó cromatografía en columna sobre gel de sílice (70-230 mesh). THF y *o*-xileno fueron secados y destilados sobre sodio/cetil benzofenona bajo atmósfera de argón, inmediatamente antes de usarse.

Todos los espectros de RNM fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Unity 500 MHz (500 MHz. para ^1H y 125.7 MHz para ^{13}C) y de un JEOL GX300 (300 MHz. para ^1H y 75 MHz para ^{13}C) a una temperatura de 25 °C y utilizando TMS como referencia interna, los desplazamientos químicos están dados en valores δ (ppm). Los espectros de absorción en Infrarrojo IR, se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet FTIR modelo Magna 750, mediante la técnica de pastilla en KBr. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} . Los espectros de masas por impacto electrónico a 70 eV fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL JMS-AX505HA, operado en la forma de ión positivo. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Mel-Temp II y no fueron corregidos. Los rendimientos químicos están expresados en % (mol / mol).

Síntesis de los derivados del Acido benzoilditioacético

En un matraz de dos bocas de 250 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición se colocan 150 ml. de *o*-xileno anhídrido recién destilado y se calienta. Cuando se inicia el reflujo, se agregan 0.2 mol de Na metálico (4.6 gr) limpios y en trozos pequeños se continúa el calentamiento hasta la formación de perlas. En seguida se adiciona lentamente 0.2 de alcohol *ter*-amílico (22.0 ml). Se continúa con el calentamiento hasta el cese de desprendimiento de hidrógeno (doce horas). Posteriormente se deja enfriar y se decanta la disolución obteniendo el *ter*-amílato de sodio.

La disolución de *ter*-amílato de sodio recién obtenido se coloca en un matraz de dos bocas de 250 ml, en una de las cuales se coloca una válvula de alivio y en la otra un embudo de adición.

El matraz provisto de agitación magnética se coloca en un baño de hielo exterior, a través del embudo de adición se agrega gota a gota 0.1 mol de la *R*-acetofenona ($R = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F}$) correspondiente disuelta en *o*-xileno anhidro (15-20 minutos), 0.2 mol de disulfuro de carbono y una cantidad suficiente de *o*-xileno anhidro (aprox. 200 ml). Se retira del baño de hielo y se deja en agitación a temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, se realizan extracciones con 20 ml de agua, las necesarias hasta que la solución quede incolora.

Las fracciones acuosas se juntan, y se llevan a pH=2 con ácido sulfúrico diluido al 10%, formándose un precipitado el cual se filtra a vacío y se lavó con hexano, obteniéndose los correspondientes productos derivados del ácido *R*-benzoilditioacético (en donde $R = p, m, o\text{-OCH}_3; p\text{-CH}_3; p\text{-F}$) con rendimientos del 46-80 %

Síntesis de Tritioles

En un tubo de Schlenk de 150 ml provisto de agitación magnética se adiciona mediante una jeringa y canúla 18 ml (1.8 mm) una solución de SmI_2 en THF (0.1 molar) a una disolución, 8.85 ml, del correspondiente ácido *R*-benzoilditioacético (en donde $R = p, m, o\text{-OCH}_3; p\text{-CH}_3; p\text{-F}$) en THF (100 ml), la disolución se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno. En esta etapa se observa un ligero cambio de color de amarillo a verde pálido fosforescente, la mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 10-15 minutos. Al término de la reacción se evapó el disolvente bajo presión reducida y el residuo purificado en columna de gel de sílice, utilizando diferentes mezclas de hexano:acetato de etilo como eluyente, obteniéndose los correspondientes productos como sólidos cristalinos de color amarillo intenso.

3-(*p*-Metoxi acetobenzofeniliden)-5(*p*-Metoxi acetobenzofenil) 1,2,4-tritiole (XII) (47%), p.f. 162 °C: IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1666.8 (C=O), 1600 (C=O), 1455 (C=C), 1256 (C-O), 1231 (C-O), 1027 (CS₂), 602.3 (C-S); ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): -OCH₃(s) 3.86(3H); -OCH₃(s) 3.87(3H); H-13(*dd*) 3.65 (1H) (J₃₄=18, J₃₂=7.5); H13'(*dd*) 3.77(1H) (J₄₃=18,

$J_{42}=6.5$); H-5(*dd*) 5.44(1H) ($J_{23}=7.5$, $J_{24}=6.5$); H-6(*s*) 7.52(1H); H17,17' (*m*) 6.93(1H); H10,10' (*m*) 6.95(1H); H16,16' (*m*) 7.91(1H); H9,9' (*m*) 7.95(1H), $^{13}\text{C-RMN}$ (125 MHz, CDCl_3): δ C-13 44.0; C-5 52.28; C-1255.56; C-19 55.63; C-6 109.9; C-17,17' 114.0; C-15 129.0; C-8 129.7; C-9 130.3; C-16 130.5, C-18 163.3; C-11 164.2; C-3 168.1; C-7 184.9; C-14 194.3; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 416 (10%)[M^+]; 283 (18%) [$\text{M-C}_8\text{H}_7\text{O}_2$]; 224 (8%)[$\text{M-C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$]; 193 (17%)[$\text{M-C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_2$]; 135 (100%)[$\text{M-C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_3$].

s-cis-bis[(*o*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritio(**XIVa**) (40%) p.f. 194-196 °C: IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1589 m (C=O), 1481 (C=C), 1212 m (C-O), 1017 d (CS_2), 625 d (C-S); $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) (500 MHz) - OCH_3 (*s*) 3.92 (6H); H-6 (*s*) 7.60(2H); H-10 (*d*) 6.98(2H); H-12 (*ddd*) 7.05(2H), H-11 (*ddd*) 7.48(2H); H-13 (*dd*) 7.86(2H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) (125 MHz) - OCH_3 55.7; C-10 111.7; C-6 12.7; C-12 121.0; C-8 126.6; C-13 131.5; C-11 133.7; C-3 158.4; C-9 158.7; C=O 185.1; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 416 (13%)[M^+]; 224 (8%)[$\text{M-C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$]; 135 (100%)[$\text{M-C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_3$].

s-trans-bis[(*o*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritio(**XIVb**) (43%) p.f. 156-158: IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1585.9 m (C=O), 1560 (C=O), 1463 (C=C), 1441(C=C) 1209 (C-O), 1035 d (CS_2) 623 (C-S); $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) (500 MHz) H-14(*s*) 3.92 (3H); H-23(*s*) 3.92 (3H); H-6(*s*) 7.57(1H); H-15(*s*) 7.87(1H); H-10(*d*) 7.0(2H); H-19(*d*) 6.98(1H); H-12(*ddd*) 7.05(2H), H-21(*ddd*) 7.04(2H), H-11(*ddd*) 7.50(2H); H-20(*ddd*) 7.48(1H); H-13(*dd*) 7.95(1H); H-22 (*dd*) 7.80(1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) (125 MHz) C-14 55.7; C-23 55.6; C-10 111.7; C-19 111.7; C-6 113.1; C-15 114.6; C-21 121.0; C-12 121.0; C-8 125.4; C-17 127.4; C-13 131.6; C-22 131.4; C-11 133.6; C-20 134; C-9 158.7; C-18 158.4; C-3,5 168.6; C-13 185.3; C-5 157.4; C-16 185.1; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 416 (8%)[M^+]; 224 (6%)[$\text{M-C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$]; 135 (100%)[$\text{M-C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_3$].

s-cis-bis[(*m*-metoxi) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritio(**XVI**) (46%), p.f. 196-198: IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1573 (C=O), 1466 (C=C), 1265 (C-O), 1207 (C-S), 1035 (CS_2), 609 (C-S); $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) (500 MHz): - OCH_3 (*s*) 3.88 (6H); H-6(*s*) 7.47(2H); H-11(*d*) 7.11(2H); H-12(*ddd*) 7.39(2H), H-9(*ddd*) 7.52(2H); H-13(*dd*) 7.53(2H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) (125 MHz): - OCH_3 55.5; C-9 112.4; C-6 107.9; C-11 119.5; C-13 120.3; C-12 129.75; C-8 137.8, C'3,5 160.1; C-10 160.1; C=O 185.0; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 416 (22%)[M^+]; 224 (6%)[$\text{M-C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$]; 135 (100%)[$\text{M-C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}_3$].

s-trans-bis[(*p*-metil) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritio(**XIX**) (43%), p.f. 205 descom. 235 funde: IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1599 (C=O), 1451 (C=C), 1235 (C-O), 1058 (CS_2), 580 (C-S);

¹H-RMN(CDCl₃) (300 MHz): δ H-6 7.46 y H-13 7.62, H-9,9' 7.87 y H-10,10' 7.30 ppm, H-12,19 3.92; **¹³C-RMN**(CDCl₃) (125 MHz): δ C=O 185, C-11 143.7, C-10 134, C-9 129.5 y C-8 128.2 ppm, C-3,5 159.6 y C-6 107.8, C-12,19 21.7; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 384 (26%)[M⁺]; 208 (14%)[M-C₁₀H₆OS]; 119 (100%)[M-C₁₂H₉OS₃].

s-trans-bis[(*p*-fluor) acetobenzofeniliden] 1,2,4 tritio(**XX**) (30%), p.f. 260: **IR** ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 1598 (C≡O), 1567 (C=O), 1450 (C=C), 1223 (C-O) 1056, 592 (C-S); **¹H-RMN**(CDCl₃) (500 MHz): H-6(*s*) 7.613(2H); H-12(*s*) 7.444(2H); H-9,9'(*m*) 8.010-(4H); H-10,10'(*m*) 7.18(4H); **¹³C-RMN**(CDCl₃) (125 MHz): carbono aromático 140, 134, 130 ppm, 160, 109.8 y 108 carbonos cuaternarios y vinílicos respectivamente; **E.M.I.E.** (70 eV) m/z (% a.r.): 392 (16%)[M⁺]; 212 (13%)[M-C₉H₅OSF]; 123 (100%)[M-C₁₁H₆OS₃F].

BIBLIOGRAFIA

1. P.Girard; J.L. Namy; H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693.
2. J. Inanaga; M. Yamaguchi. IV Yut. Kyoto Conf. *New Aspects of Org. Chem.* Ed. Z. Yoshida **1989**
3. J. A. Soderquist, *Aldrichimica Acta*, **1991**, *24*, 15
4. G.A. Molander, *The Chemistry of the Metal -Carbon Bond*; F.R., Ed.; John Wiley & Son: Chichester, **1989**, *5*, cap. 8.
5. T. Imamoto, *Lantanides in Organic Synthesis*, Academic Press. **1994**
6. G.A. Molander; C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307.
7. G.A. Molander *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.
8. a) D.A. Johnson, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1671 b) Mors, L. R. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827
9. a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc* **1963**, *85* 3533. b) *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinso and Roos, Stroudsburg, Van Nostrand-Reinhold, New York **1973**.
10. T. Imamoto, *Rev. Heteroatom Chem.* **1990**, *3*, 87
11. T. Imamoto; T. Kusumoto; Y. Sugiura; Y. Hatanaka; Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1353
12. T. Imamoto; T. Kusumoto; Y. Tawarayama; Y. Sugiura; T. Mita; Y. Hatanaka; Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904.
13. S. Fukuzawa; T. Fujinami; S. Sakai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 179.
14. J.D. White; G.L. Larson; *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4555.
15. Z. Hou; K Takamina; O. Aoki; H. Shiraishi; Y. Fujiwara; H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6077.
16. K. Takaki; S. Tanaka; F. Beppu; Y. Tsubaki; T. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1990**, 1497.
17. G.A. Molander; J.B. Etter, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3942
18. T. Imamoto; N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1307.
19. T. Imamoto; T. Takeyama; H. Koto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 32430.

20. T. Tabuchi; J. Inanaga; M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3891
21. H.B. Kagan, *Fundamental and technological aspects of f-Element Chemistry*
T.J.Marks; I.L. Fragalá, Eds.; Reidel. Rordrecht, **1984**, 49-78.
22. J. Inanaga; M. Isikawa; M. Yamaguchi; M. *Chem. Lett.* **1987**, 1485.
23. J. Inanaga, *Heteroatom Chem.* **1990**, 3, 75
24. Z. Hou; Y. Zheng, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1997**, 70, 149.
25. M.H. Walborsky; T. Topolsky, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 370.
26. T. P. Ananthanarayan; T. Gallagher; P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*
1982, 709.
27. D. A. Evans; S. W. Kaldor; T. K. Jones; J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7001
28. G.A. Molander; G. Hahn, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1135.
29. K. Otsubo; J. Inanaga; Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4437
30. K. Kusuda; J. Inanaga; Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2945.
31. A. k. Singh; R. K. Bakshi; G.J. Corey, *J. Am.Chem.Soc.* **1987**, 109, 6187.
32. S. Takeuchi; Y. Ongo, *Chem. Lett.* **1988**, 403.
33. Y. Handa; J. Inanaga; R. Lin, *Synth. Commun.* **1987**, 17, 329.
34. H.B. Kagan; J.L. Namy; P. Girard, *Tetrahedron* 37, supplement 175, **1981**.
35. K. Otsubo; K. Kawamura; J. Inanaga; M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1987**, 1487
36. J. Souppe; J.L. Namy; H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3497.
37. J. Souppe; L. Danon; J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 227.
38. T. Tabuchi; J. Inanaga; M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1987**, 2275.
39. G.A. Molander; J.B. Etter, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1778
40. G.A. Molander; J.B. Etter, *Synth. Commun*, **1987**, 17, 901.
41. G.A. Molander; J.A. Mc Kie, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4112.
42. G.A. Molander; J.B. Etter; P.W. Zinke, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 453
43. E.J. Enhold; Jiang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 313.
44. T. Tabuchi; K. Kawamura.; J. Inanaga; M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27,
3889.
45. E. Vedejs; S. Ahmad, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2291.
46. G.A. Molander; J.B. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6556.
47. G.A. Molander; J.B. Ette; L.S. Harring; P. J. Thorel *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113,
8036.
48. J.L. Namy; J. Souppe; H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 765.

49. G.A. Molander; C. Kenny, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2132.
50. G.A. Molander; C. Kenny, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8236.
51. J.L. Chiara; W. Cabri; S. Hanessian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1125.
52. J. Huenishi; S. Masuda; S. Wakabayashi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5097.
53. S. Fukuzawa; M. Lida; A. Nakanishi; T. Fujinami; S. Sakai, *J. Chem.Soc. Chem. Commun.* **1987**, 920.
54. E.J. Enhold; A. Trivellas, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1063.
55. E.J. Enhold; H. Satici; A. Trivellas, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5841.
56. W.O. Foye, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 841.
57. E. Söderbäck, *Acta Chem. Scan.* **1963**, *17*, 362.
58. K. A. Jensen; L. Henriksen *Acta Chem. Scan.* **1968**, *22*, 1107.
59. M. Yokoyama *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 283.
60. R. Gompper; W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861.
61. R. Gompper; W. H. Shafer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 591.
62. C. Kelber, *Ber.* **1910**, *43*, 1252.
63. C. Kelber; A. Schwarz, *Ber.* **1911**, *44*, 1693.
64. C. Kelber; A. Schwarz, *Ber.* **1912**, *45*, 137.
65. A. Thuillier; J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2187.
66. A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2194.
67. E. Klingsberg; M. Scheiber *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *184*, 2944.
68. P. Yates; T. Lynch, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1456.
69. P. Yates; T. Lynch, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1467.
70. P. Yates; T. Lynch, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1477.
71. M. Saquet; A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1582.
72. T. Norton; A. Oppenheim, *Ber.* **1877**, *10*, 701.
73. V. Meyer; H. Wege, *Ber.* **1891**, *24*, 3535.
74. V.Meyer, *Ber.* **1888**, *21*, 353.
75. V.Meyer, *Ber.* **1890**, *23*, 1571.
76. P. Petrenko-Knstschenko *Ber.* **1892**, *45*, 2239.
77. G. Wenzel, *Ber.* **1900**, *33*, 2041.
78. G. Wenzel, *Ber.* **1901**, *34*, 1043.
79. C. Nyburg, *Publicación Privada*. I.P. Mellor *Tesis Doctoral*. Universidad of Keele, Keele, England. **1968**.

-
80. A. Cabrera; N. Rosas; C. Alvarez; P. Sharma; A. Toscano; M. Salmón; J.L. Arias, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2971.
81. A. Cabrera; N. Rosas; C. Alvarez; P. Sharma; A. Toscano; M. Salmón; J.L. Arias, R. Le Lagadec; L. Velasco; R. Gaviño.: En prensa.
82. Inanaga; J. S. Sakai; Y. Handa; Y. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 2117
83. A. Gonzalez; R. Gutiérrez; G. Penieres; E. Díaz; R. Toscano; M. Moya; A. Cabrera; C. Alvarez; artículo por publicar.
84. R. K. Dieter, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5031
85. I. Yamamoto; A. Matsubara; O. Mizuno. *K. Jpn. Kukai Tokkyo Koho*, JP O1, 319.478 (*Chem. Abstracts*, 113: 17890q).
86. I. Yamamoto; A. Matsubara; O. Mizuno, *K. Jpn. Kukai Tokkyo Koho*, JP O1, 319.478 (*Chem. Abstracts*, 120:236180f).
87. C. Alvarez; J. Enriquez; R.A. Toscano; M. Martinez; E. Cortez; Y. Osornio; O. Garcia; R. Gutierrez, *J. Organometal. Chem.* **1998**, 557, 38
88. A. Sugimori; S. Nozawa; t. Sugiyama; M. Kajitani; T. Akiyama, *Chemistry Letters*, **1996**, 196
89. R. Numura; T. Matsuno; T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11666
90. E.J. Corey; G. Z. Zheng, *Tetrahedron Lett* **1997**, 38, 2045.
91. K. Hartke; U. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 663; b) t. Selzer; Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7326; c) R. Huisgen; R. Rapp *Tetrahedron* **1997**, 53, 939
92. R.C. Passerini. *Organic Sulphur compounds*; Ed. N. Kharasch, Pergamon Press, Londres, **1961**.
93. A.J. Kirby, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3001.

APÉNDICE

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) del compuesto XII.

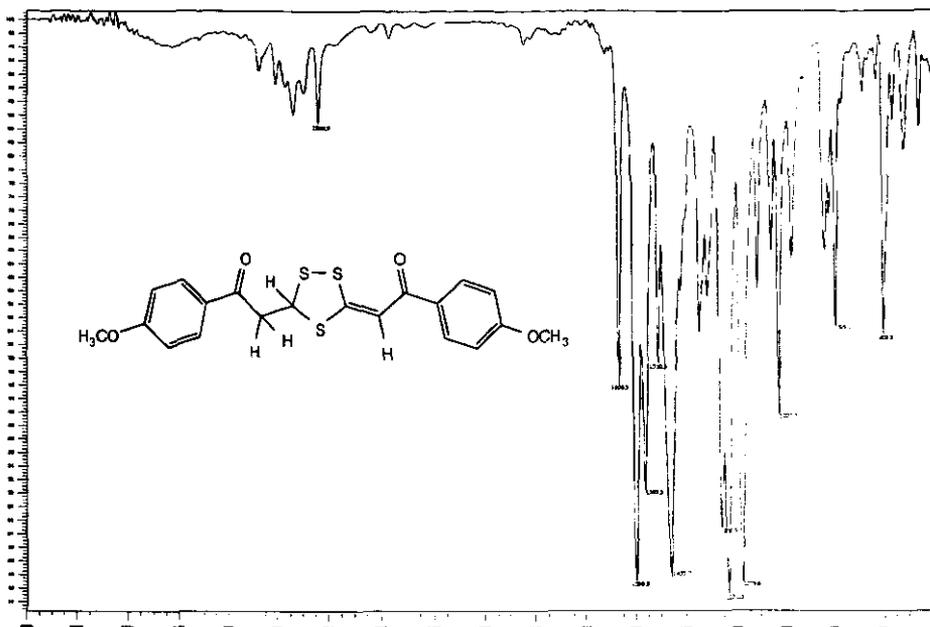
| | | | |
|---------------|------------|--------------|------------|
| S(1)-S(2) | 2.078 (3) | S(2)-C(3) | 1.757 (8) |
| C(3)-S(4) | 1.757 (8) | S(4)-C(5) | 1.828 (8) |
| S(1)-C(5) | 1.805 (8) | C(8)-C(9) | 1.397 (11) |
| C(9)-C(10) | 1.392 (12) | C(11)-C(10') | 1.376 (12) |
| C(10')-O(9') | 1.379 (12) | C(15)-C(16') | 1.390 (11) |
| C(17)-C(18) | 1.377 (12) | C(18)-O(4) | 1.380 (9) |
| O(4)-C(19) | 1.421 (11) | C(8)-C(9') | 1.395 (12) |
| C(10)-C(11) | 1.397 (12) | C(11)-O(2) | 1.357 (10) |
| O(2)-C(12) | 1.433 (12) | C(15)-C(16) | 1.401 (11) |
| C(16)-C(17) | 1.375 (11) | C(18)-O(17') | 1.388 (11) |
| C(17')-C(16') | 1.393 (11) | C(3)-C(6) | 1.348 (11) |
| C(6)-C(7) | 1.423 (12) | C(7)-C(8) | 1.480 (11) |
| C(7)-O(1) | 1.251 (11) | C(5)-C(13) | 1.503 (11) |
| C(13)-C(14) | 1.526 (12) | C(14)-C(15) | 1.469 (11) |
| C(14)-O(3) | 1.217 (11) | | |

Tabla 7. Angulos de enlace (°) del compuesto XII

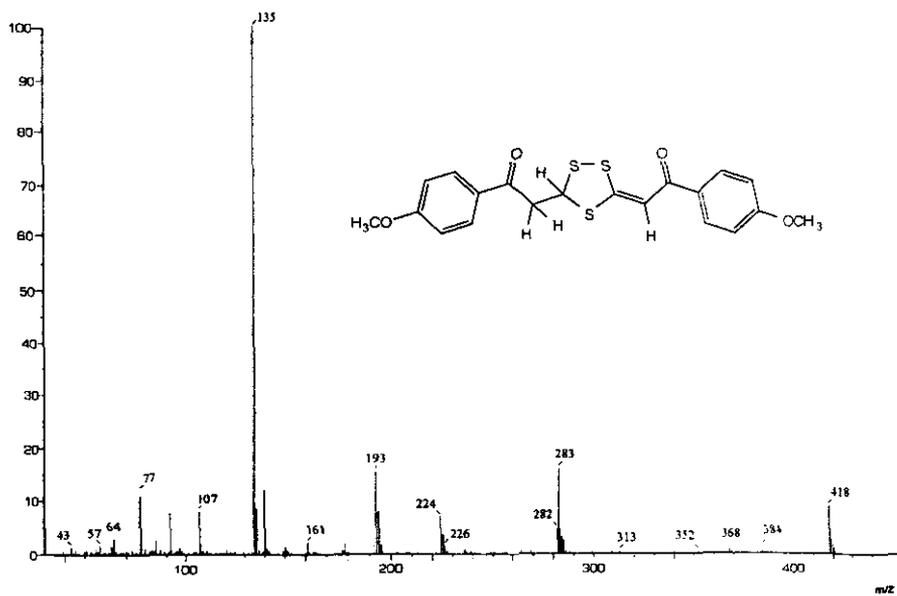
| | | | |
|---------------------|----------|--------------------|----------|
| S(2)-S(1)-C(5) | 95.3(3) | S(2)-C(3)-S(4) | 116.5(4) |
| S(4)-C(3)-C(6) | 121.7(6) | S(1)-C(5)-S(4) | 105.2(4) |
| S(1)-S(2)-C(3) | 98.2(3) | C(6)-C(7)-O(1) | 120.2(7) |
| O(1)-C(7)-C(8) | 117.6(7) | S(4)-C(5)-C(13) | 112.3(5) |
| S(2)-C(3)-C(6) | 121.8(6) | C(3)-S(4)-C(5) | 97.5(4) |
| S(1)-C(5)-C(13) | 110.6(5) | C(3)-C(6)-C(7) | 119.1(8) |
| C(6)-C(7)-O(8) | 122.2(7) | C(13)-C(14)-C(15) | 120.0(7) |
| C(13)-C(14)-O(3) | 119.0(7) | O(3)-C(14)-O(15) | 121.0(8) |
| C(7)-C(8)-C(9') | 118.9(7) | C(8)-C(9)-C(10) | 121.9(8) |
| C(10)-C(11)-C(10') | 119.6(8) | C(10')-C(11)-O(2) | 115.8(7) |
| C(8)-C(9')-C(10') | 121.1(8) | C(5)-C(13)-C(14) | 112.2(7) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 123.7(7) | C(16)-C(15)-C(16') | 117.2(7) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 118.9(8) | C(17)-C(18)-O(4) | 125.0(7) |
| C(18)-C(17')-O(16') | 118.1(8) | C(18)-O(4)-C(19) | 116.5(6) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 123.8(7) | C(9)-C(8)-C(9') | 117.4(7) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 119.0(8) | C(10)-C(11)-O(2) | 124.0(8) |
| C(11)-C(10')-C(9') | 121.0(8) | C(11)-O(2)-C(12) | 118.1(7) |
| C(14)-C(15)-C(16') | 119.0(7) | C(15)-C(16)-C(17') | 122.0(8) |
| C(17)-C(18)-C(17') | 121.6(7) | O(17)-C(18)-O(4) | 113.4(7) |
| C(5)-C(16')-C(17') | 122.0(7) | | |

Tabla 8. Coordenadas Atómicas Finales ($\times 10^4$) y Factores de Temperatura ($\times 10^3$) del compuesto XII.

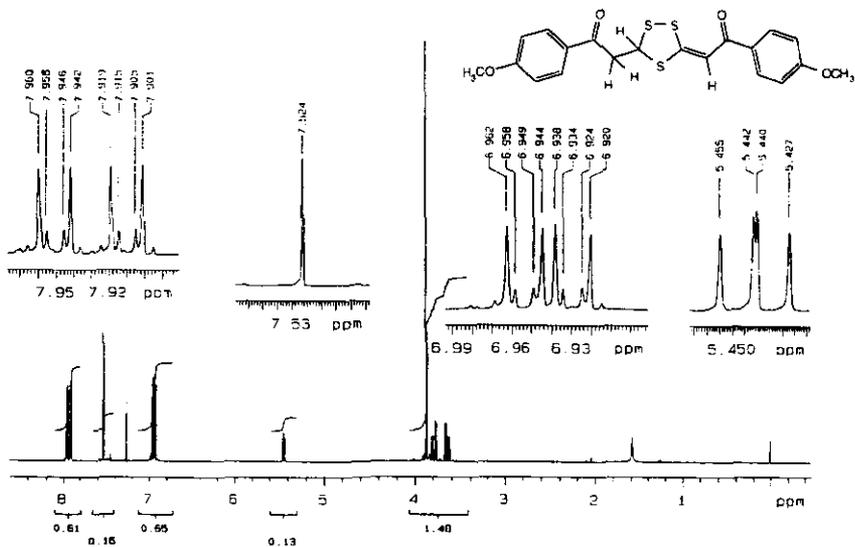
| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------------|-----------|-----------|--------|
| S(1) | 1245 (3) | 936 (4) | 322 (1) | 59 (1) |
| S(2) | 2321 (3) | 516 (4) | 780 (1) | 59 (1) |
| C(3) | 3422 (8) | 3235 (15) | 782 (2) | 47 (3) |
| S(4) | 3387 (2) | 4970 (4) | 418 (1) | 55 (1) |
| C(5) | 2879 (9) | 2486 (14) | 135 (2) | 45 (3) |
| C(6) | 4269 (9) | 3935 (16) | 1047 (2) | 51 (3) |
| C(7) | 4261 (9) | 2443 (17) | 1334 (2) | 52 (3) |
| O(1) | 3487 (7) | 499 (12) | 1338 (1) | 73 (2) |
| C(8) | 5160 (9) | 3093 (15) | 1635 (2) | 46 (3) |
| C(9) | 6124 (9) | 5153 (16) | 1661 (2) | 56 (3) |
| C(10) | 6993 (10) | 5651 (18) | 1945 (2) | 66 (3) |
| C(11) | 6862 (9) | 4082 (15) | 2214 (2) | 48 (3) |
| C(10') | 5872 (10) | 2098 (17) | 2195 (2) | 62 (3) |
| C(9') | 5035 (9) | 1598 (17) | 1912 (2) | 57 (3) |
| O(2) | 7666 (7) | 4342 (12) | 2502 (1) | 70 (2) |
| C(12) | 8640 (11) | 6459 (20) | 2542 (2) | 80 (4) |
| C(13) | 2433 (9) | 3408(15) | -201 (2) | 48 (3) |
| C(14) | 2599 (9) | 1438 (16) | -465 (2) | 51 (3) |
| O(3) | 3398 (7) | -356 (12) | -405 (2) | 74 (2) |
| C(15) | 1829 (8) | 1749 (15) | -787 (2) | 46 (3) |
| C(16) | 810 (9) | 3683 (15) | -863 (2) | 49 (3) |
| C(17) | 56 (9) | 3854 (16) | -1162 (2) | 54 (3) |
| C(18) | 293 (8) | 2050 (16) | -1393 (2) | 47 (3) |
| C(17') | 1303 (9) | 104 (16) | -1333 (2) | 54 (3) |
| C(16') | 2061 (8) | -9 (16) | -1029 (2) | 49 (3) |
| O(4) | -404 (6) | 1977 (11) | -1700 (1) | 58 (2) |
| C(19) | -1614 (10) | 3710 (17) | -1762 (2) | 68(4) |



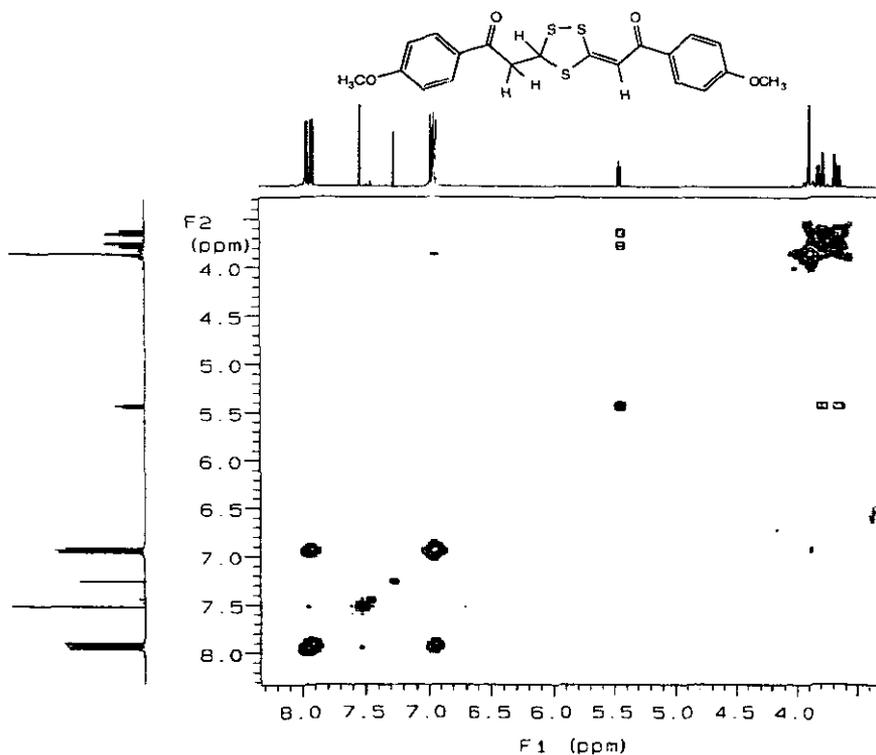
Espectro 1. Espectro de IR del compuesto XII



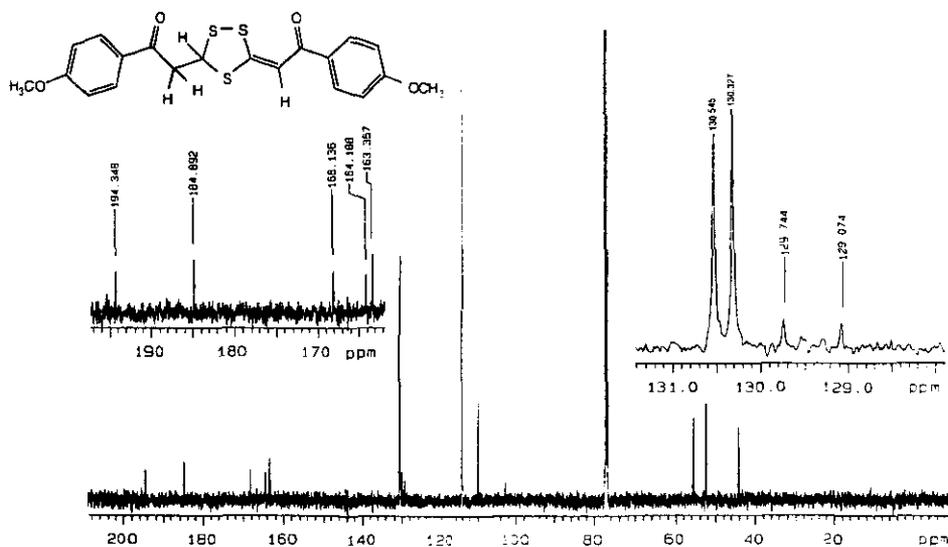
Espectro 2. E.M. del compuesto XII



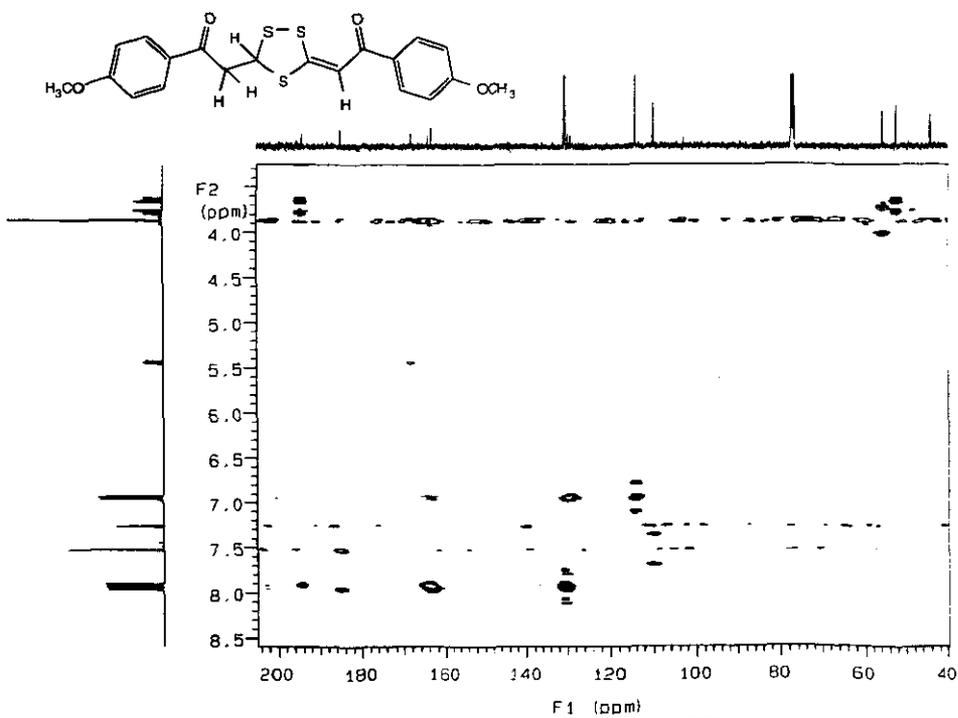
Espectro 3. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz) del compuesto XII



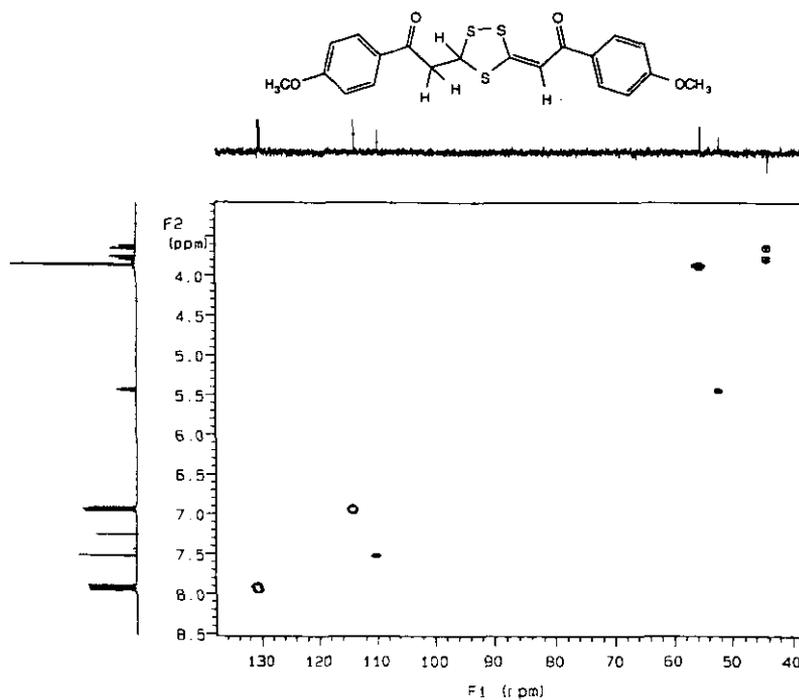
Espectro 4. Espectro de ¹H-COSY del compuesto XII



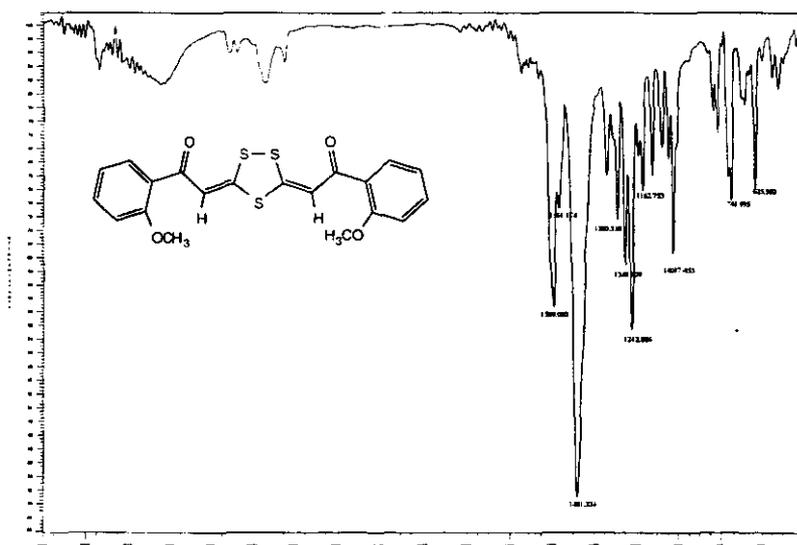
Espectro 5. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto XII



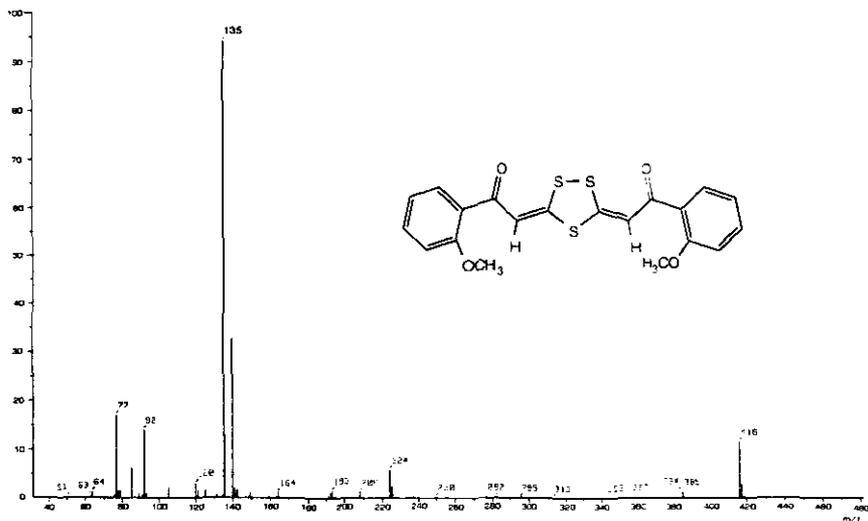
Espectro 6. Espectro de HMBC del compuesto XII



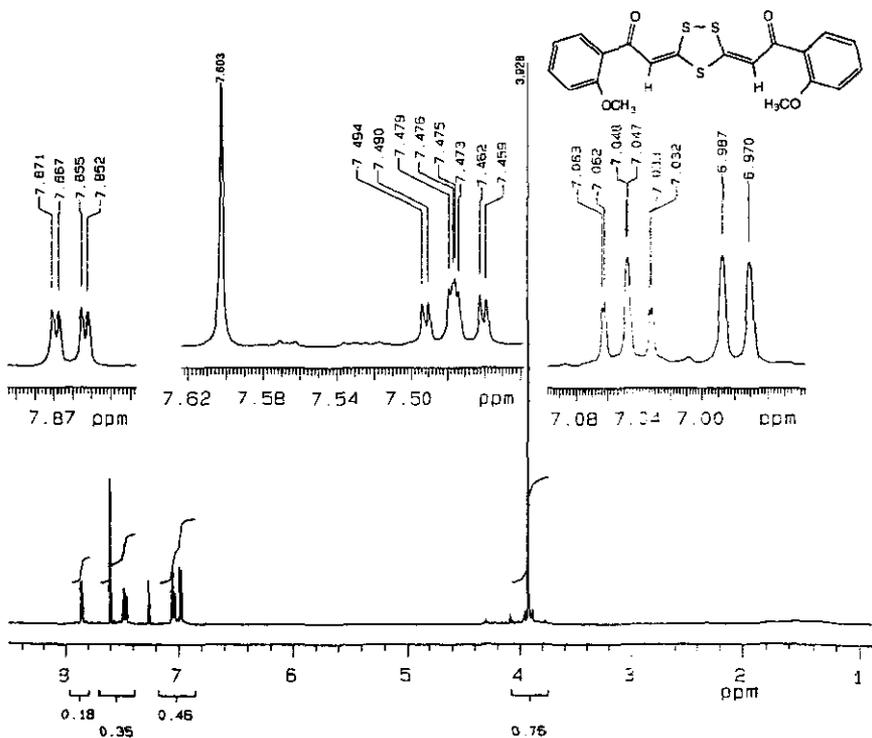
Espectro 7. Espectro de HMQC del compuesto XII



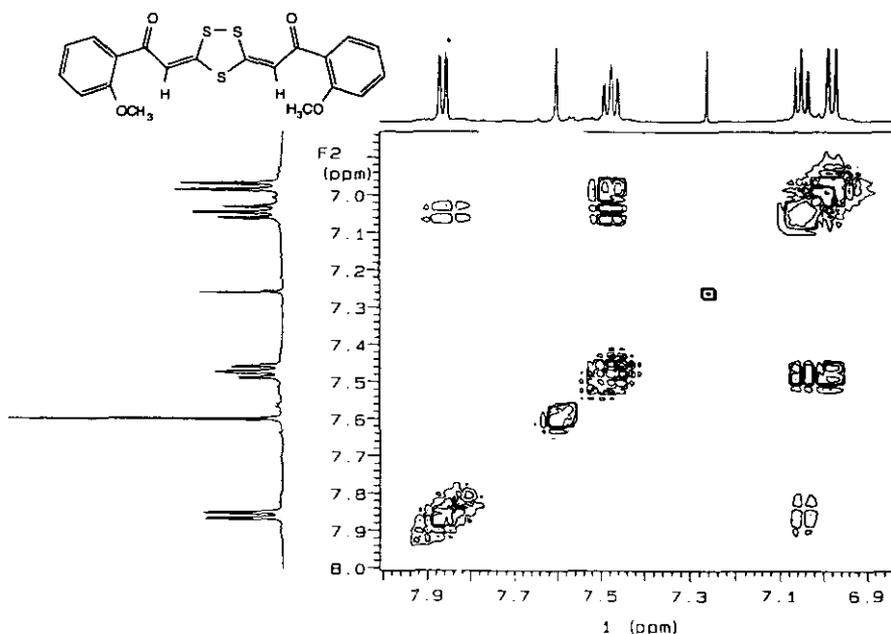
Espectro 8. Espectro de IR del compuesto XIVa..



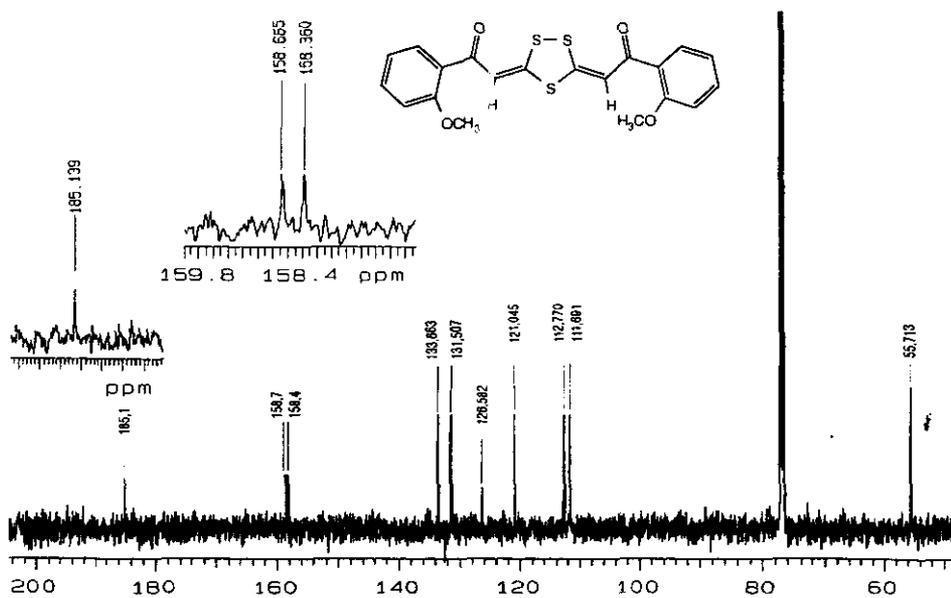
Espectro 9. E.M del compuesto XIVa..



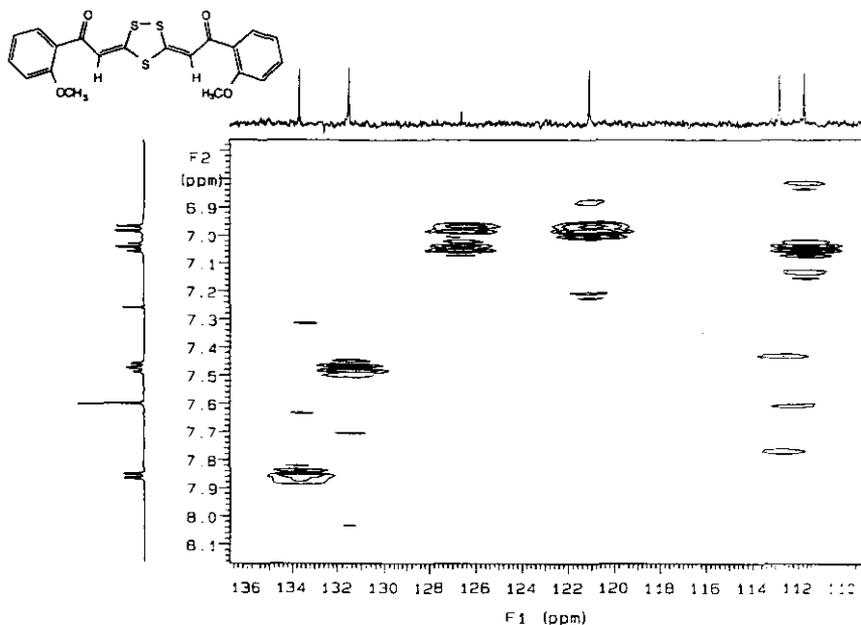
Espectro 10. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz) del compuesto XIVa.



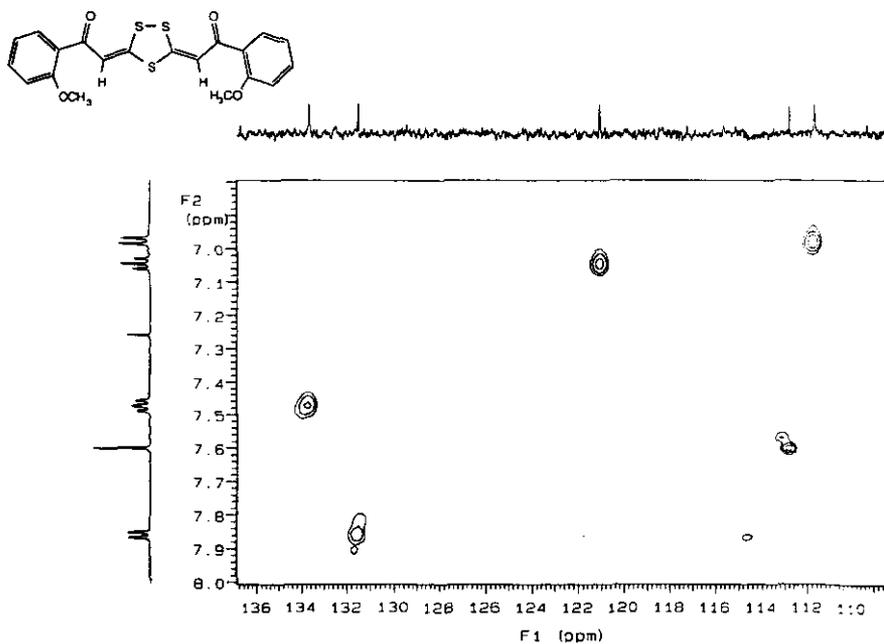
Espectro 11. Espectro de ^1H -COSY del compuesto XIVa.



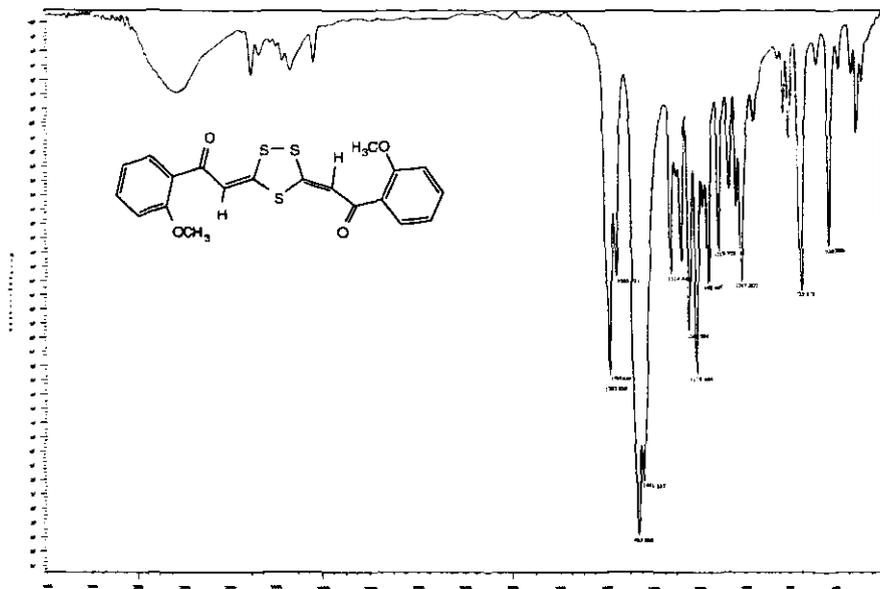
Espectro 12. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto XIVa.



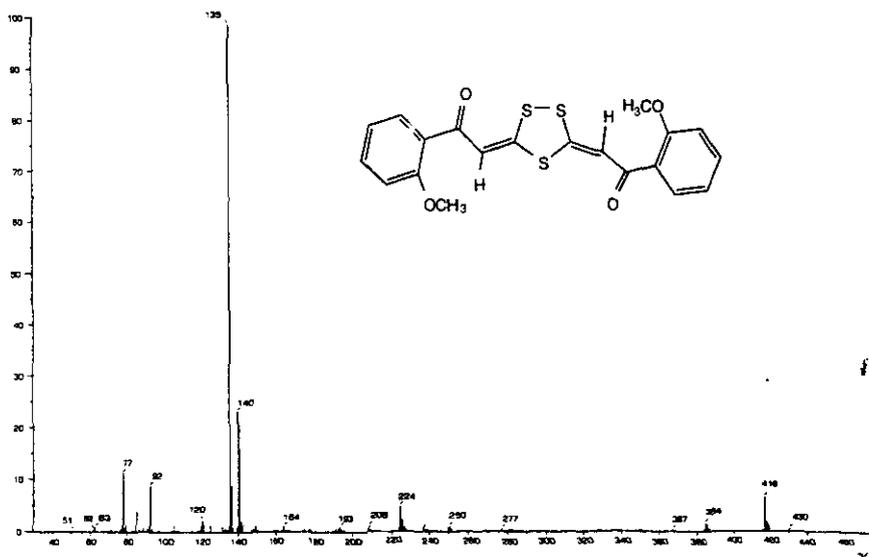
Espectro 13. Espectro parcial de HMBC del compuesto XIVa.



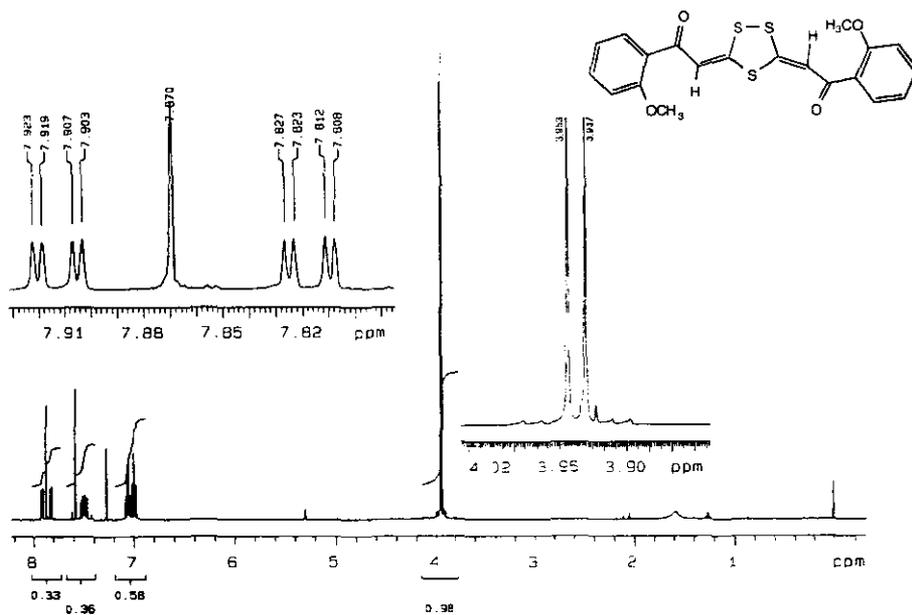
Espectro 14. Espectro parcial de HMQC del compuesto XIVa.



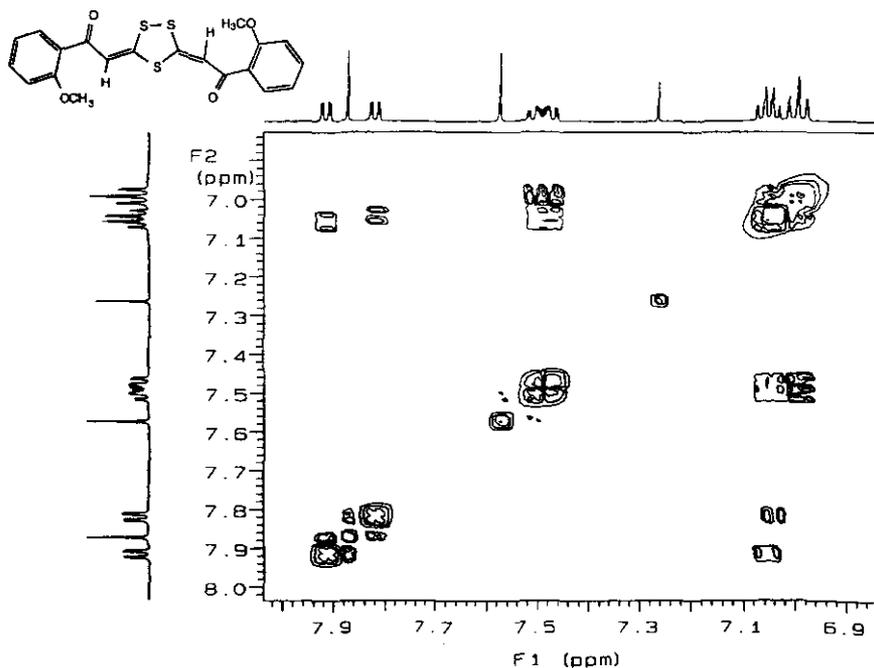
Espectro 15. Espectro de IR del compuesto XIVb.



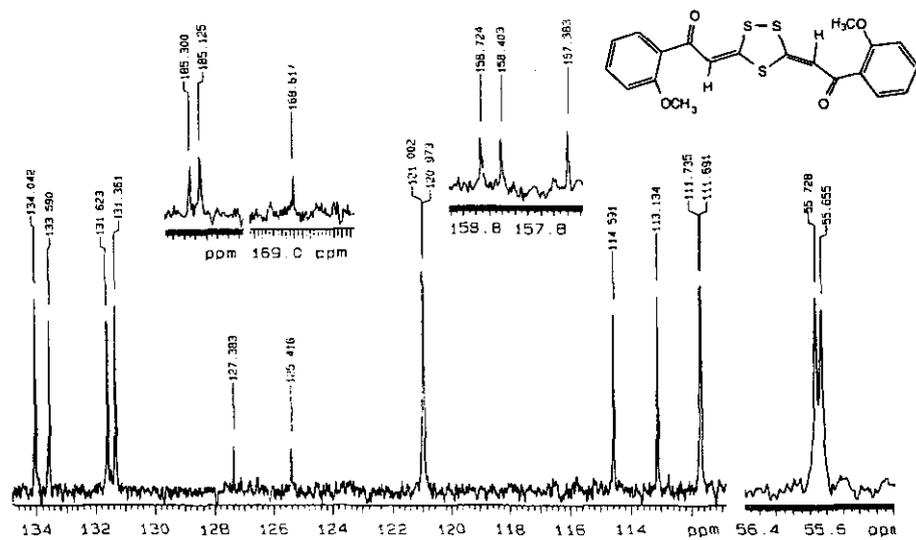
Espectro 16. E.M. del compuesto XIVb.



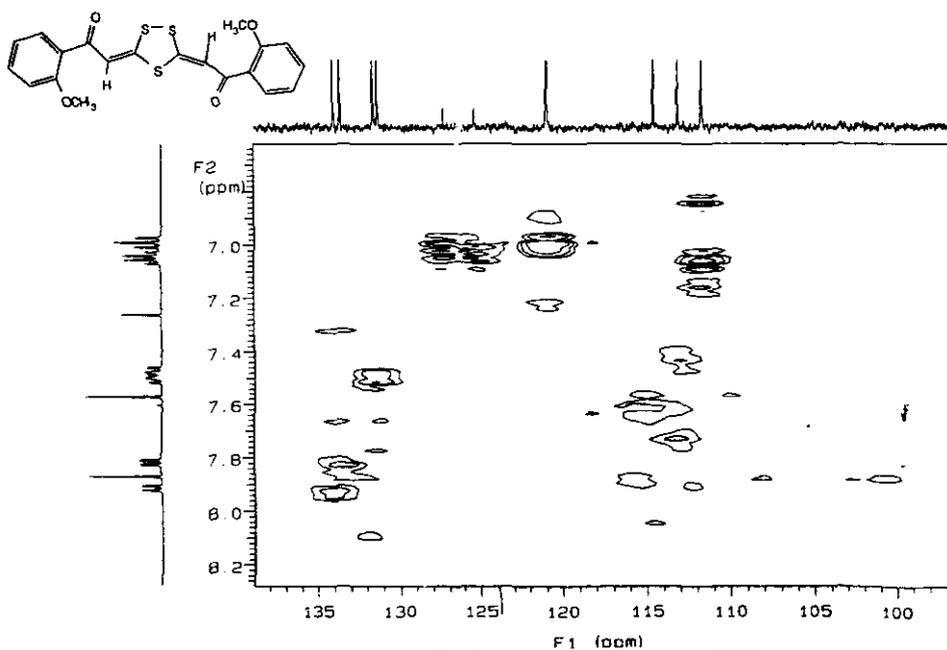
Espectro 17. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz) del compuesto XIVb.



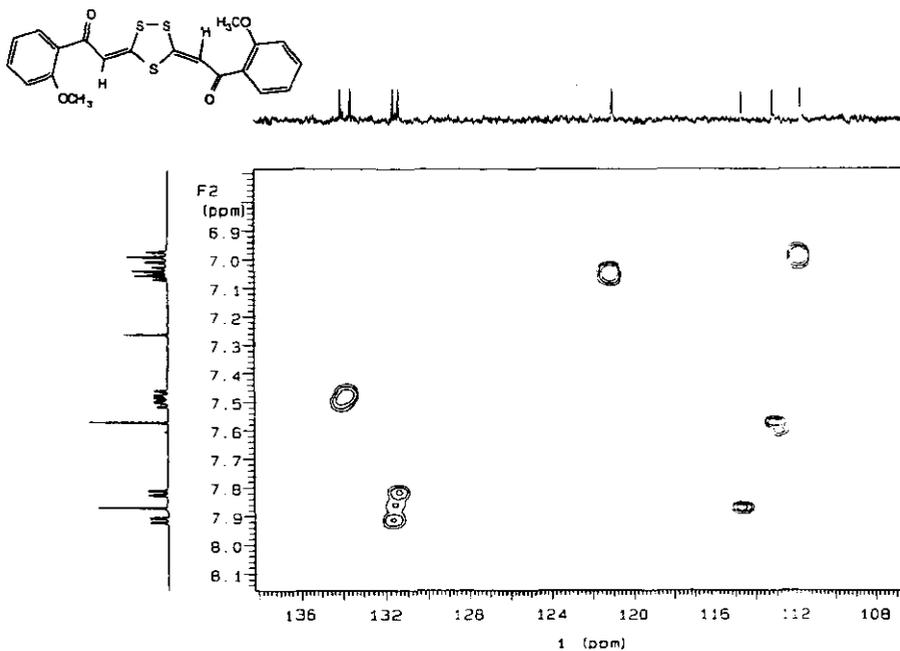
Espectro 18. Espectro de ¹H-COSY del compuesto XIVb.



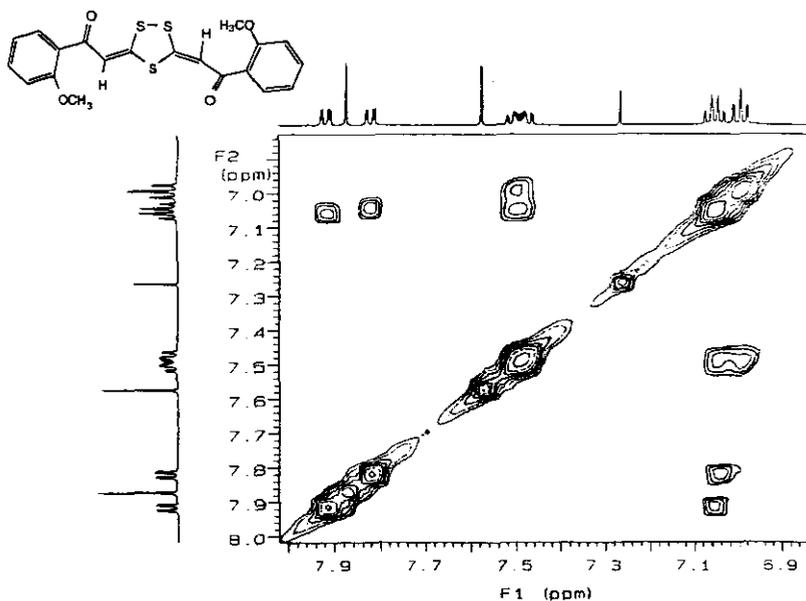
Espectro 19. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto XIVb.



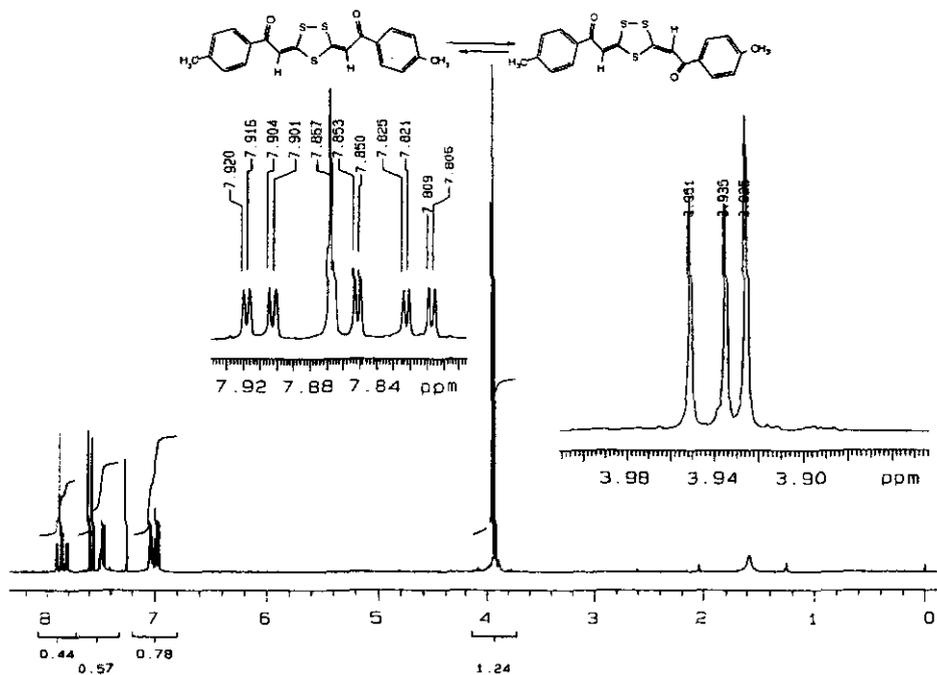
Espectro 20. Espectro parcial de HMBC del compuesto XIVb.



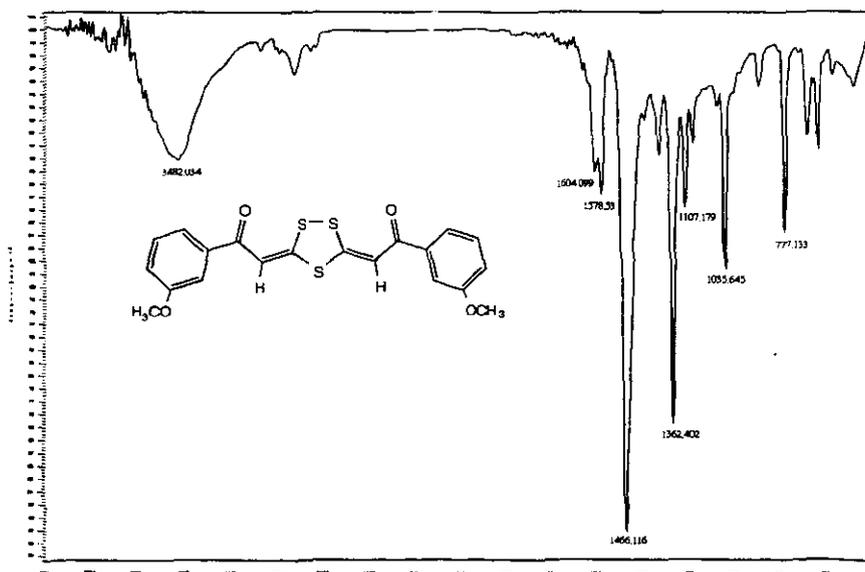
Espectro 21. Espectro parcial de HSQC del compuesto XIVb.



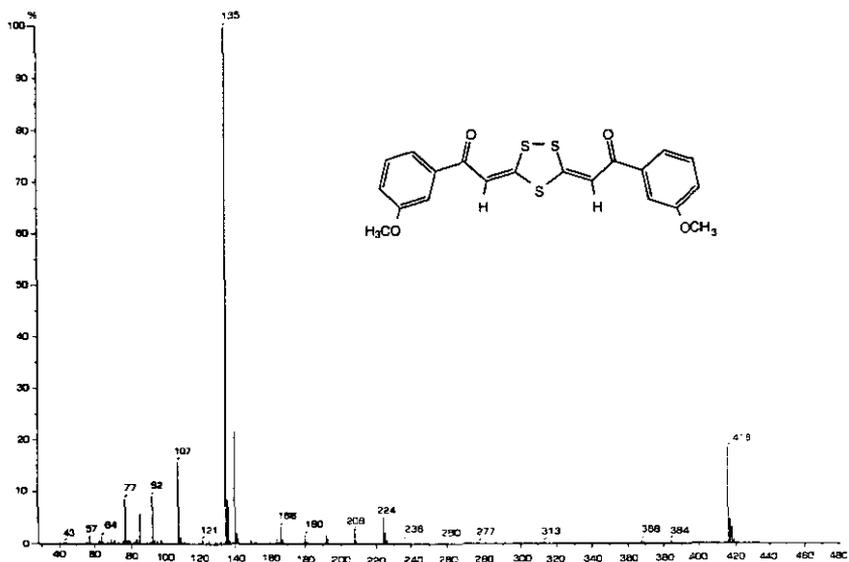
Espectro 22. Espectro parcial de NOESY del compuesto XIVb.



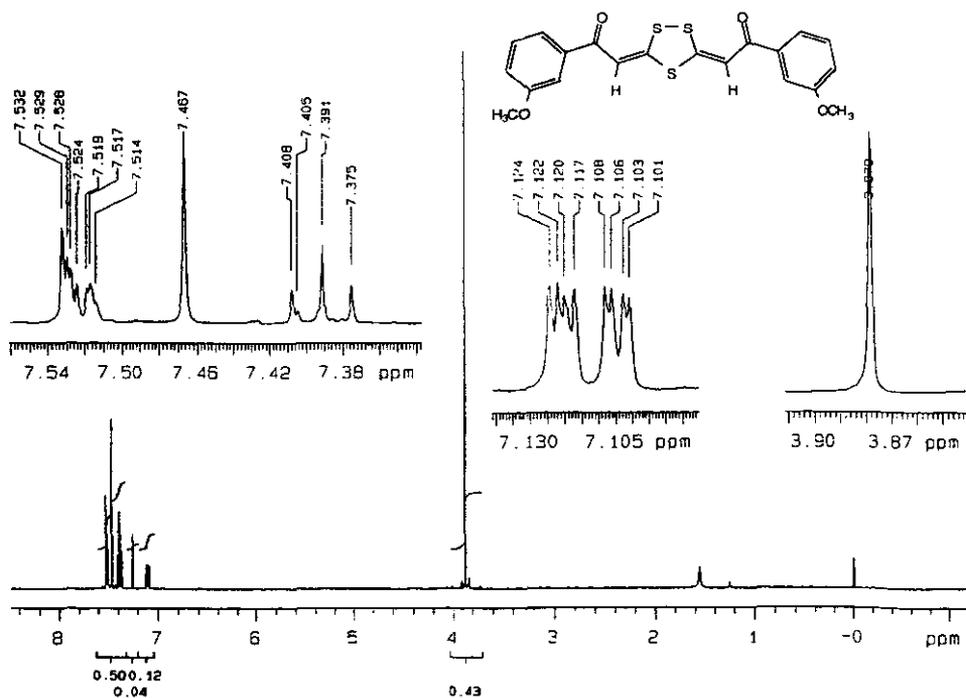
Espectro 23. Espectro de $^1\text{H-RMN}$, isomerización de *s-trans* a *s-cis*.



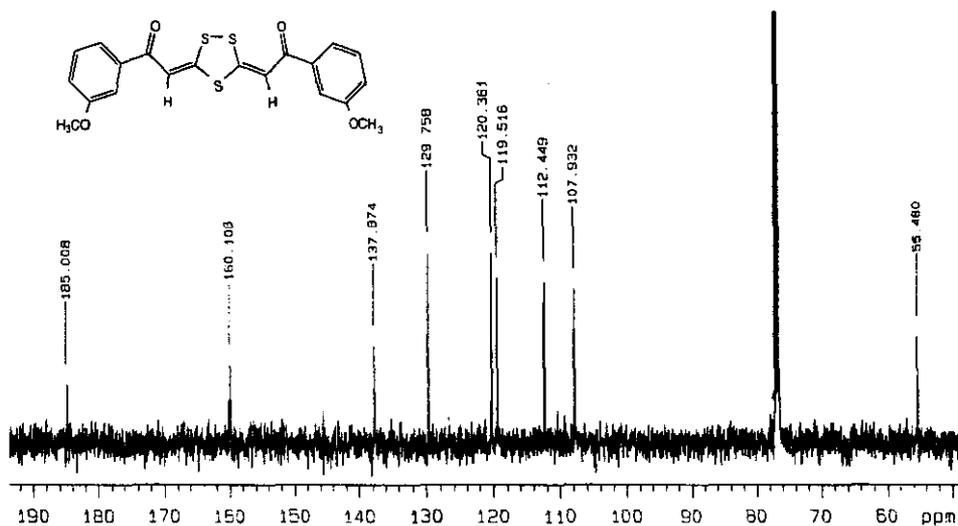
Espectro 24. Espectro de IR del compuesto XVI.



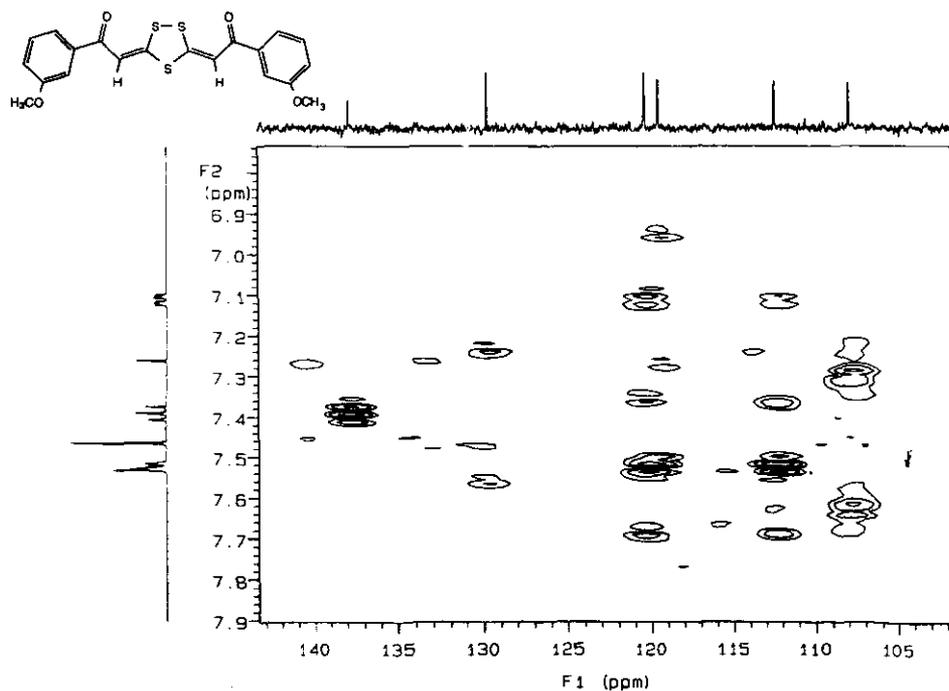
Espectro 25. E.M. del compuesto XVI.



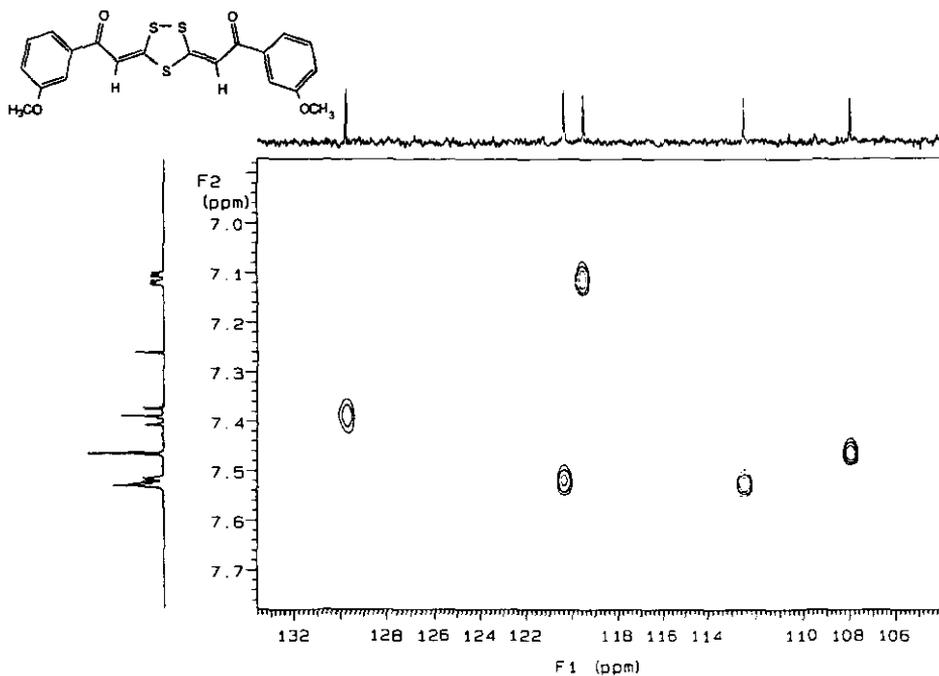
Espectro 26. Espectro de ¹H-RMN del compuesto XVI.



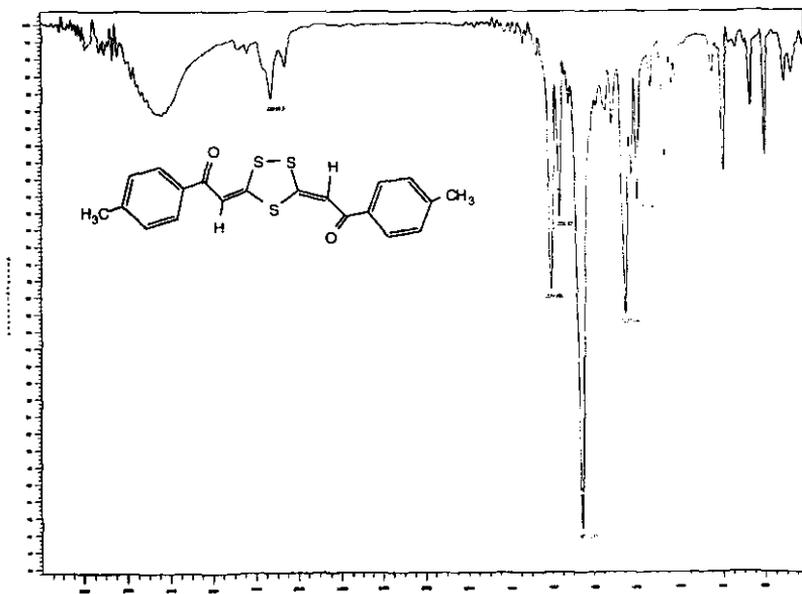
Spectro 27. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto XVI.



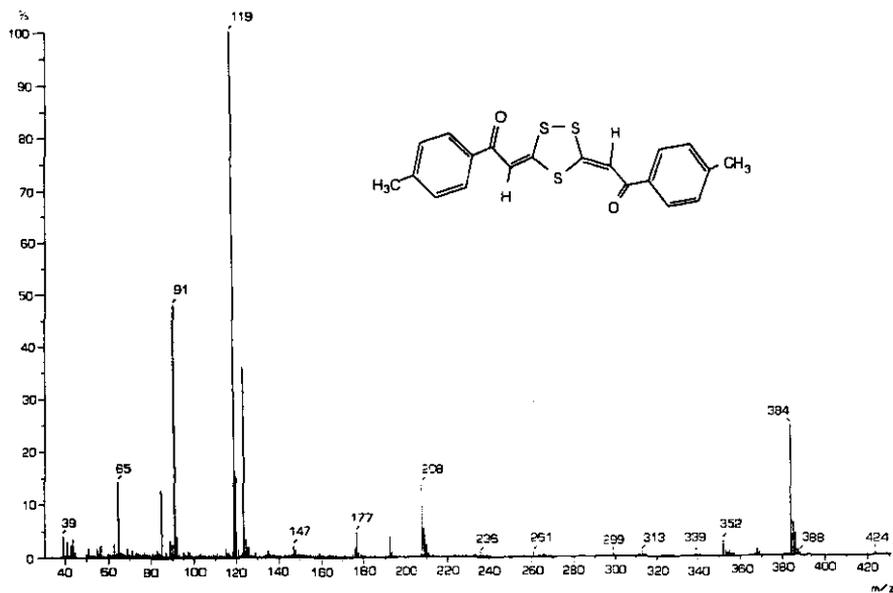
Spectro 28. Espectro parcial de HMBC del compuesto XVI.



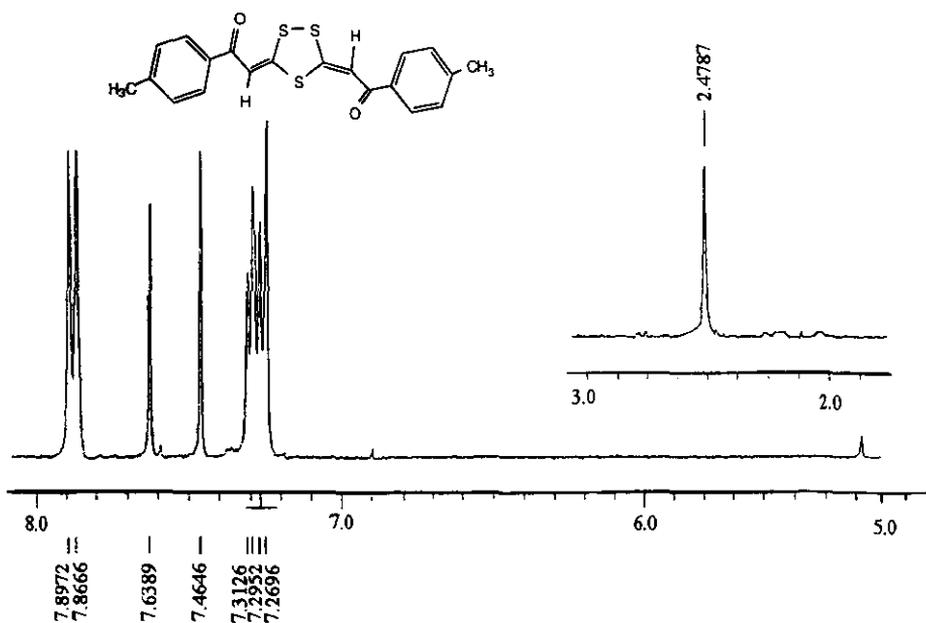
Espectro 29. Espectro parcial de HBQC del compuesto XVI.



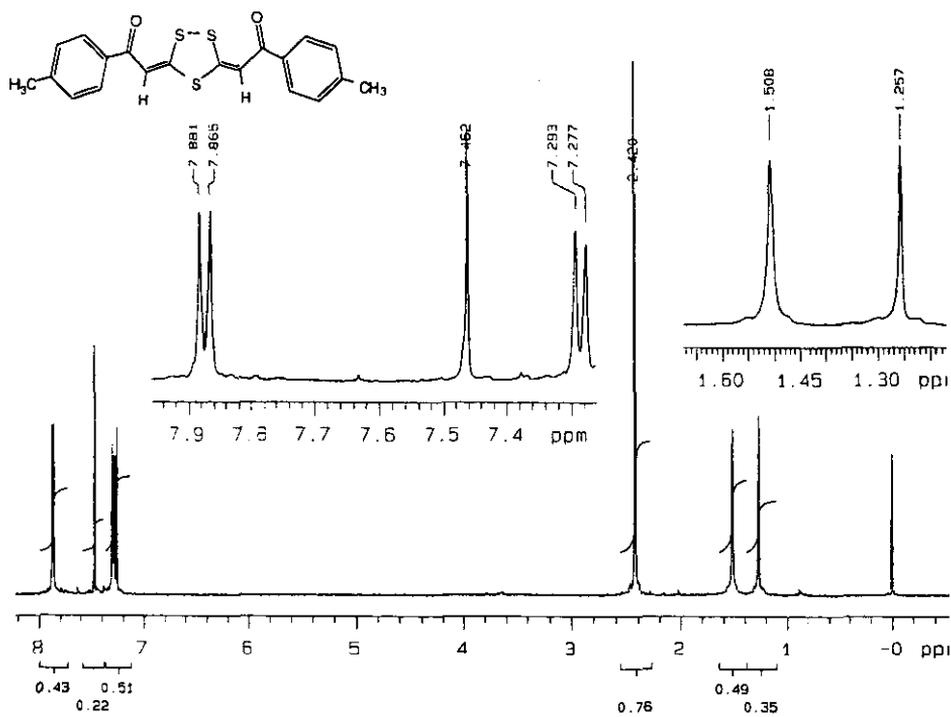
Espectro 30. Espectro de IR del compuesto XVIIIa.



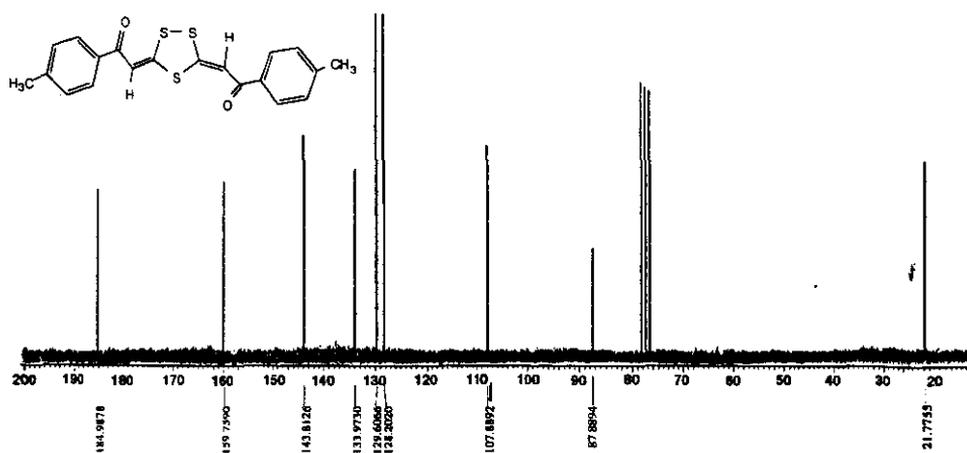
Espectro 31. E.M. del compuesto XVIIIa.



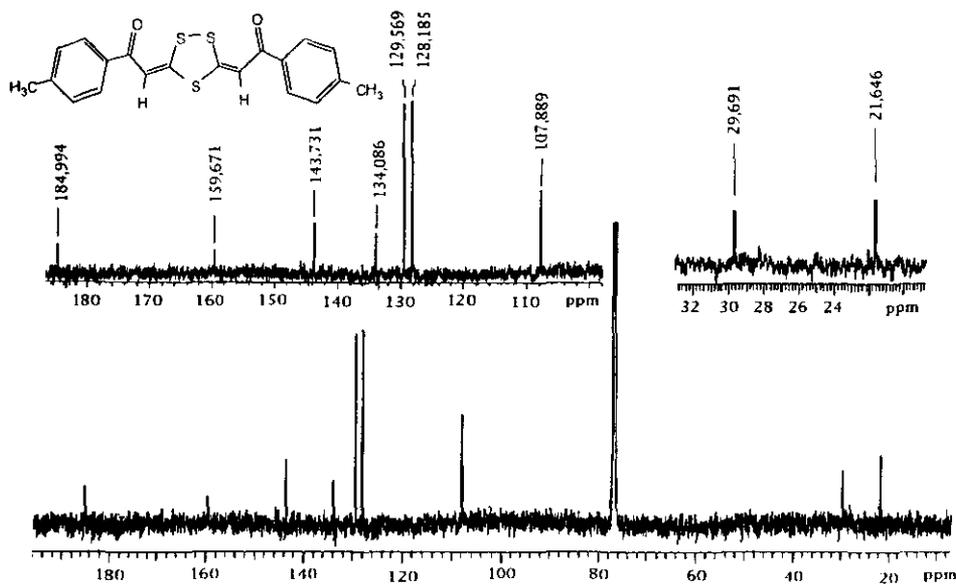
Espectro 32. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz) del compuesto XVIIIa.



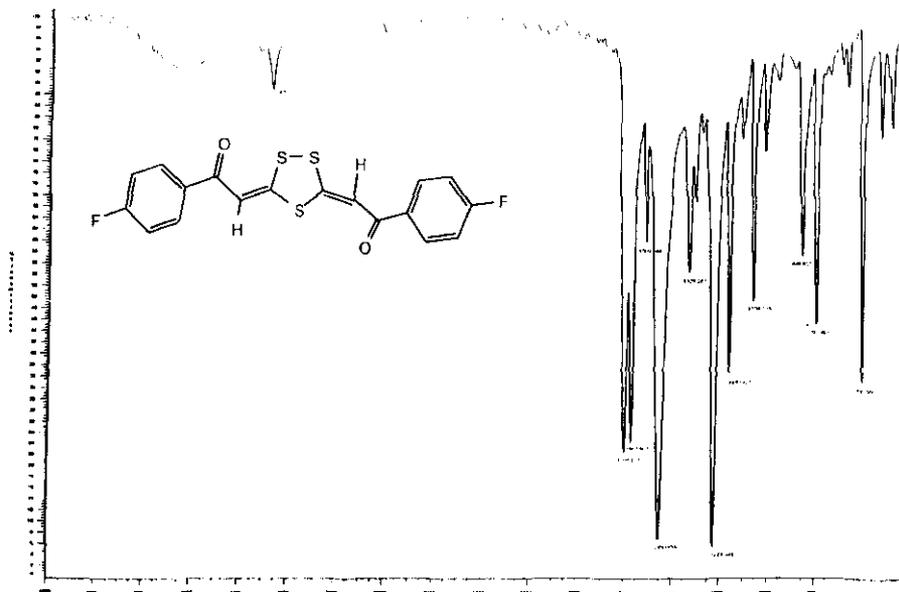
Espectro 33. Espectro de ¹H-RMN del compuesto XVIIIb.



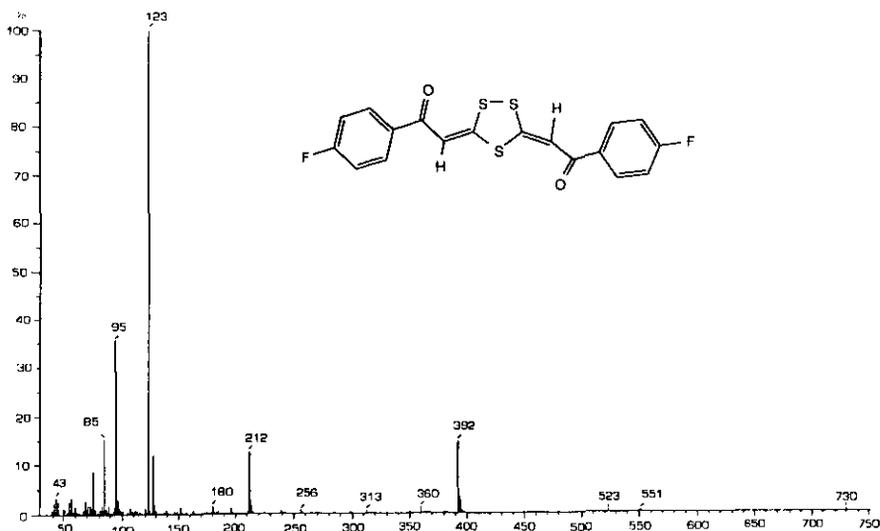
Espectro 34. Espectro de ¹³C-RMN (75 MHz) del compuesto XVIIIa.



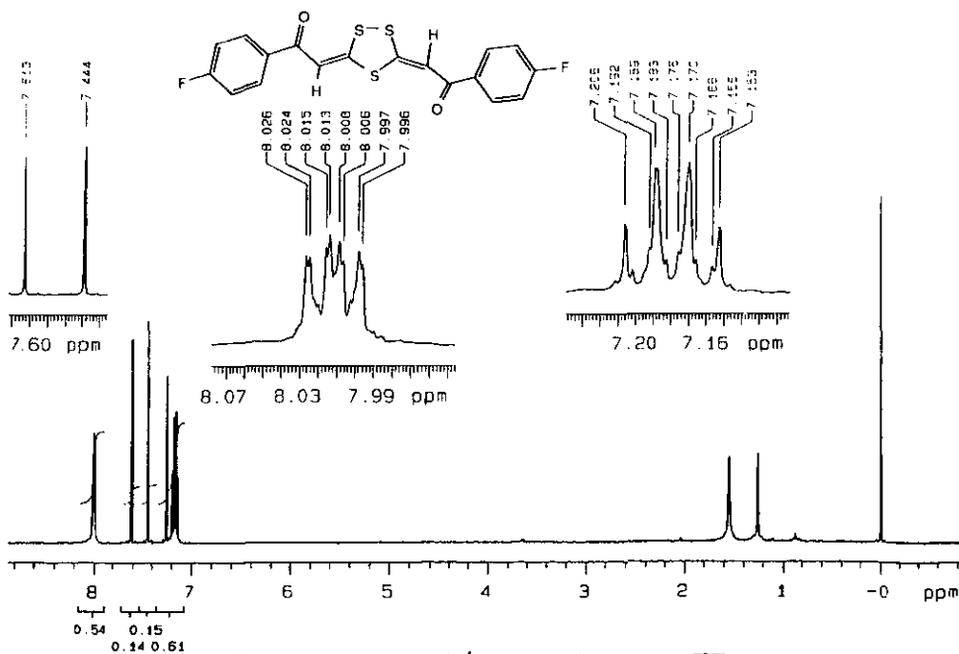
Espectro 35. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto XVIIIb.



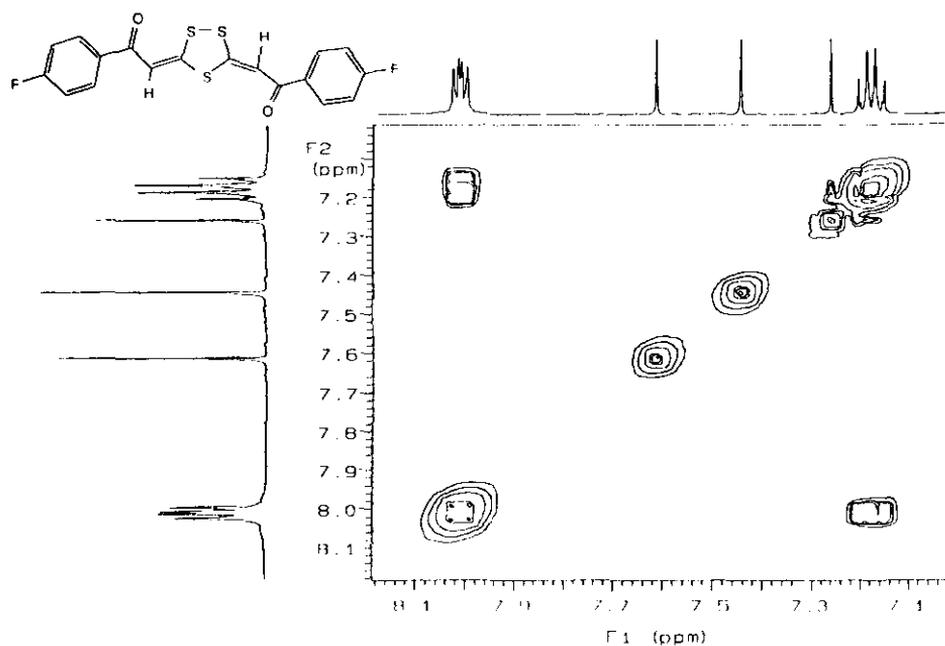
Espectro 36. Espectro de IR del compuesto XX.



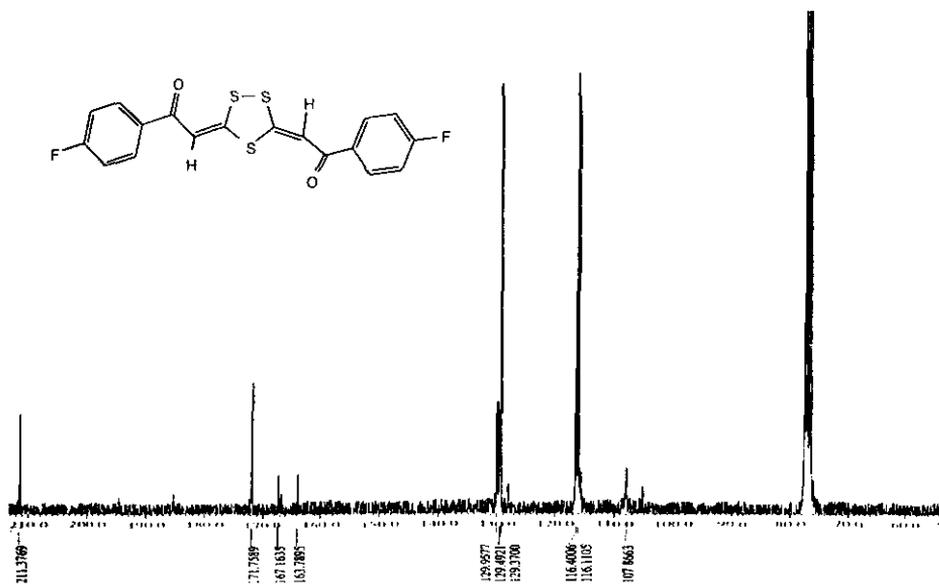
Espectro 37. E.M. del compuesto XX.



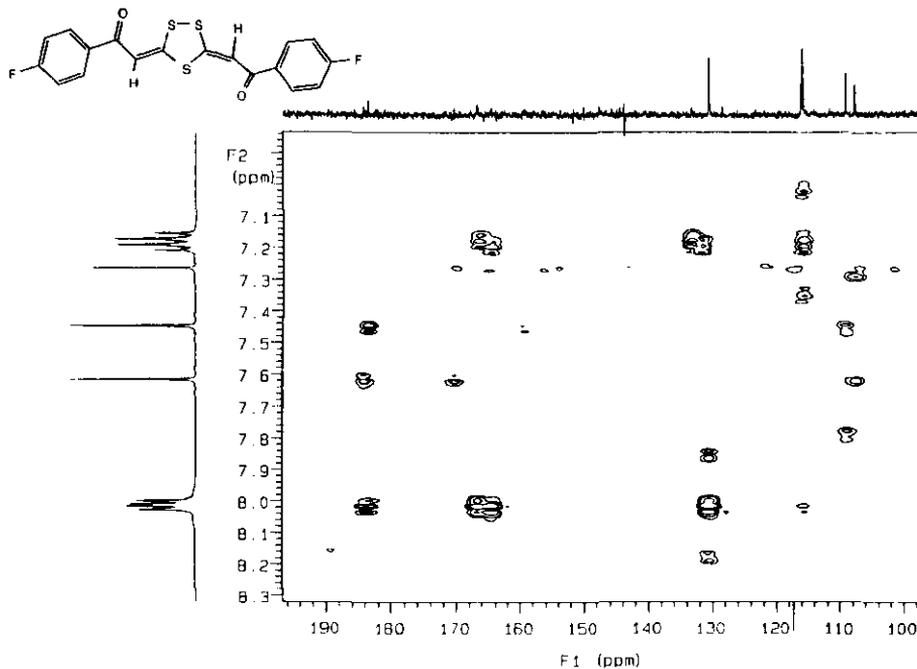
Espectro 38. Espectro de ¹H-RMN del compuesto XX.



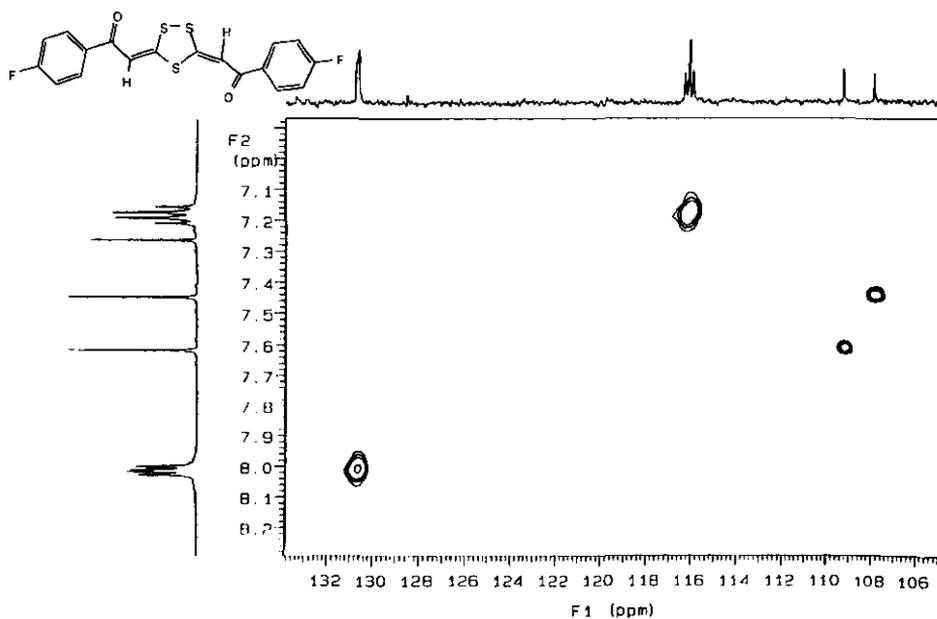
Espectro 39. Espectro de ^1H -COSY parcial del compuesto XX.



Espectro 40. Espectro de ^{13}C -RMN (75 MHz) del compuesto XX.



Espectro 41. Espectro de HMBC parcial del compuesto XX.



Espectro 42. Espectro parcial de HMQC del compuesto XX.