

5.- Resum i conclusions.

5.- Resum i conclusions

1. No va ser possible l'obtenció de les sals de 3*H*-indolizini **8** i 3,4-dihidroquinolizini **9**, per metàtesi de les sals d'*N*-al·lil-2-vinilpiridini **24** o d'*N*-al·lil-2-estirilpiridini **26** i d'*N*-(3-butenil)-2-estirilpiridini **26e**, respectivament.

2. La 2-al·liloxipiridina **29** i la 2-al·lilsulfonilpiridina **34** no es van alquilar amb bromur d'al·lil, mentre que si ho va fer la 2-al·liltiopiridina **31**, fet atribuïble a l'efecte electrònic d'un grup fortament electroatracent a la posició 2, que faria disminuir la nucleofília del nitrogen.

3. Els intents de metàtesi intramolecular sobre les sals d'*N*-al·lil (i *N*-(3-butenil))-2-al·liltiopiridini **32a-b** amb el catalitzador de Grubbs no van conduir a les sals de 5,8-dihidro-9-tio-4a-azoniabenzocicloheptè **11** i 6,9-dihidro-5*H*-10-tio-4a-azoniabenzociclooctè **14**, respectivament. Aquest fet es va atribuir a la presència de l'àtom de sofre coordinant que seria incompatible amb el catalitzador de ruteni.

4. L'oxidació del bromur d'*N*-al·lil-2-al·liltiopiridini **32a** amb peròxid d'hidrogen/àcid acètic va donar l'*N*-al·lil-2-piridona **30** enlloc del bromur d'*N*-al·lil-2-al·lilsulfonilpiridini **33** esperat.

5. L'intent de metàtesi intramolecular sobre el bromur d'*N*-al·lil-2-[(al·lil-*tert*-butoxicarbonilamino)metil]piridini **36b** no va donar la sal de 5,8,9,10-tetrahidro-9-aza-4a-azonibenzociclooctè **13b** esperada sinó el producte de desal·lilació a l'àtom de nitrogen piridínic, **35b**. En un assaig en blanc en les mateixes condicions de reacció, però en absència de catalitzador de Grubbs, es va recuperar el producte de partida **36b** inalterat.

6. Es van preparar l'*N,N,N',N'*-tetraal·lilsulfamida **38** i l'*N,N,N',N'*-tetraal·lilurea **39** amb rendiments acceptables per reacció amb excés de bromur d'al·lil en medi bàsic (carbonat potàssic en el si d'acetona a reflux en el primer cas i hidrur sòdic en THF a reflux en el segon).

7. La reacció de metàtesi sobre el compost **38** va donar la bis(2,5-pirrol-1-il)sulfona **15** amb un 77% de rendiment. Una reacció anàloga sobre el derivat d'urea **39** va ser molt més lenta i va requerir condicions més dràstiques. La bis(2,5-dihidropirrol-1-il)metanona **16** es va obtenir amb un 41% de rendiment. No s'ha trobat a la bibliografia cap exemple de metàtesi sobre derivats d'urea.

8. L'oxidació de **15** amb DDQ en el si de toluè a 80°C va conduir a 1-(2,5-dihidropirrol-1-sulfonil)-1*H*-pirrole, **15b**. L'oxidació del segon anell de dihidropirrole va ser més difícil i va requerir temperatures i temps de reacció superiors per obtenir bis(pirrol-1-il)sulfona, **15a**. Els intents d'oxidació de **16** amb DDQ i amb oxigen no van permetre aïllar ni 1-(2,5-dihidropirrol-1-carbonil)-1*H*-pirrole **16b** ni bis(pirrol-1-il)metanona **16a**.

9. La reacció de metàtesi sobre *N*-al·lil-*N*-(1-metil-4-pentenil)carbammat de *tert*-butil **44b** i 2-[1-(al·lil-*tert*-butoxicarbonilamino)etil]-

4-pentenoat d'etil, **44c** van donar els derivats de tetrahydroazepina **17b** i **17c**, respectivament, amb bons rendiments. En canvi, l'intent de metàtesi sobre la corresponent amina no protegida **44a**, no va donar bons resultats.

10. No es van trobar les condicions de reacció adients per a l'obtenció de 4-vinil-2*H*-cromens **18** i 5-vinil-2,3-dihidrobenzo[b]oxepines **19** per RCM dels enins **52a** i **52b**.

11. L'ení **51b**, *N*-al·lil-2-feniletiniltrifluoroacetanilida, no va reaccionar segons una RCM per donar la *N*-acetil-4-(1-fenilvinil)-1,2-dihidroquinolina **20b** en les condicions assajades (vegeu taula 10). Es va recuperar el compost de partida inalterat.

12. Contràriament, la *N*-al·lil-2-etiniltrifluoroacetanilida, **51a**, es va consumir en ésser sotmesa a l'acció del catalitzador de Grubbs **2b** en diclorometà a reflux. No fou possible, però, aïllar el compost diènic *N*-acetil-4-vinil-1,2-dihidroquinolina, **20a**, degut a la descomposició d'aquest durant el procés de purificació.

13. El tractament de 2-vinil-1-al·liloxibenzè **58a** amb un 5% molar del catalitzador de Grubbs **2b** en diclorometà a temperatura ambient no va conduir a 3-vinil-2*H*-cromè **22a** sinó a una mescla complexa de productes no identificats. L'addició d'un dienòfil com l'acetilendicarboxilat de dimetil per tal d'atrapar el diè no va millorar el resultat.

14. La 3-vinil-2,5-dihidrobenzo[b]oxepina **23a** es va obtenir per RCM de 2-al·lil-1-propargiloxibenzè **59b** en diclorometà a temperatura ambient amb un 41% de producte aïllat per cromatografia.

15. Atès que el compost diènic anterior **23a** descomposava amb el temps va resultar millor fer-lo reaccionar "in situ" amb dienòfils en diclorometà a reflux. Així, per una seqüència "one-pot" metàtesi Diels-Alder es van preparar els derivats tricíclics i tetracíclics de tetrahydrobenzoxepina **66a-b** i **66d-f** (vegeu taula 11) a partir de **59b**.

16. Anàlogament, es van preparar **66g**, **66h** i **66i** a partir dels enins **59c**, **59d** i **59a** respectivament (vegeu taula 11). Els rendiments globals de les dues etapes van ser bons. Només l'acetilendiacarboxilat de dimetil i el diazobenzè van presentar poca reactivitat com a dienòfils i els corresponents adductes **66a** i **66c** s'obtenen amb un 8% i 0% de rendiment, respectivament.

17. La cicloadició de Diels-Alder sobre les 3-vinil-2,5-dihidrobenzoxepines **23** va transcórrer de manera estereoselectiva, aïllant-se únicament els adductes *endo*.

6.- Part Experimental.

Consideracions generals. Dissolvents, catalitzadors i reactius

Els complexos de Ruteni **3**, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i el catalitzador de Grubbs **2b**, són assequibles comercialment i s'han usat directament.

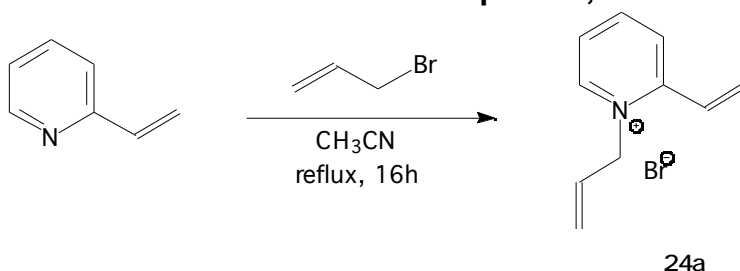
El catalitzador de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ha estat preparat segons el procediment habitual descrit a la bibliografia (1995MI1).

El carbonat d'al·lil i etil ha estat preparat segons el procediment habitual descrit a la bibliografia (1995MI1).

En les reaccions catalitzades per $\text{Pd}(0)$ i pel catalitzador de Grubbs **2b**, totes les manipulacions dels reactius es duen a terme sota atmosfera inert d'argó o nitrogen. Els dissolvents emprats són anhidritzats segons els procediments estàndards descrits a la bibliografia i desgasificats immediatament abans de la seva utilització. Es treballa, tret de casos especials, amb balons de tipus Schlenck i el transvassament de qualsevol solució es fa mitjançant cànules o xeringues.

6.1.- Preparació de sals de 2-vinil, metil i estirilpiridini.

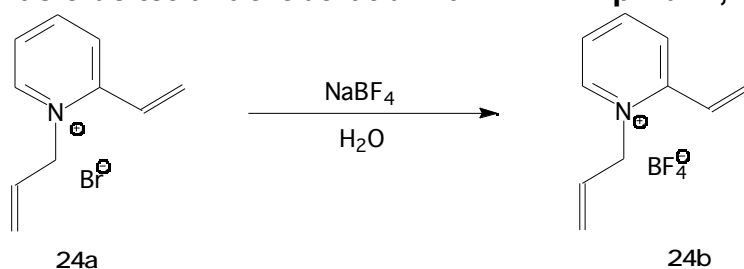
6.1.1.- Preparació de bromur d'*N*-al·lil-2-vinilpiridini, **24a**.



Una solució de 1.5 ml (1.46 g, 13.5 mmols) de 2-vinilpiridina i 4.0 ml (5.59 g, 45.7 mmols) de bromur d'al·lil en 16 ml d'acetonitril s'escalfa a 50°C. Després de 16 hores de reacció es filtra el sòlid format que ràpidament agafa aigua i es torna un oli. S'obtenen 2.69 g (88% rdt) d'un sòlid rosat que s'identifica com el producte **24a**. A l'espectre de protó s'observen unes bandes amples que podrien ser degudes a la formació de polímers.

¹H-RMN (CD_3OD , 250 MHz) (ppm): 5.21(ddd $J=18.3$ Hz, $J=3.6$ Hz, $J=2.6$ Hz, 1H), 5.36 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 5.49 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 6.18 (m, 1H), 6.19 (d, J ca 11.7 Hz, 1H), 6.49 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 7.28 (dd, $J=16.8$ Hz, J ca 11.0 Hz, 1H), 8.04 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.61 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.93 (d, $J=5.8$ Hz, 1H).

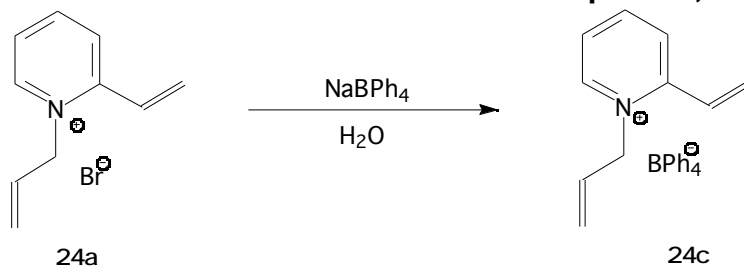
IR (KBr) (cm^{-1}): 3071, 3031, 2937, 1623, 1576, 1505, 1451, 948, 780.

6.1.2.- Preparació de tetrafluorborat d'*N*-al·lil-2-vinilpiridini, **24b**.

A una solució de 3.76 g (16.6 mmols) del **24a** en 15 ml d'aigua s'hi afegeix una solució de 2.37 g (16.6 mmols) de tetrafluorborat de sodi dissolts en 15 ml d'aigua i instantàniament precipita un sòlid, que es filtra i s'obtenen 2.75 g (71% rdt) d'un sòlid que per ^1H -RMN presenta unes bandes molt amples que no permeten veure cap senyal definida.

IR (KBr) (cm^{-1}): 3627, 3437, 3107, 1630, 1581, 1510, 1454, 1293, 1060, 779, 519

PF: 210-211°C (desc) (MeOH/H₂O)

6.1.3.- Preparació de tetrafenilborat d'*N*-al·lil-2-vinilpiridini, **24c**.

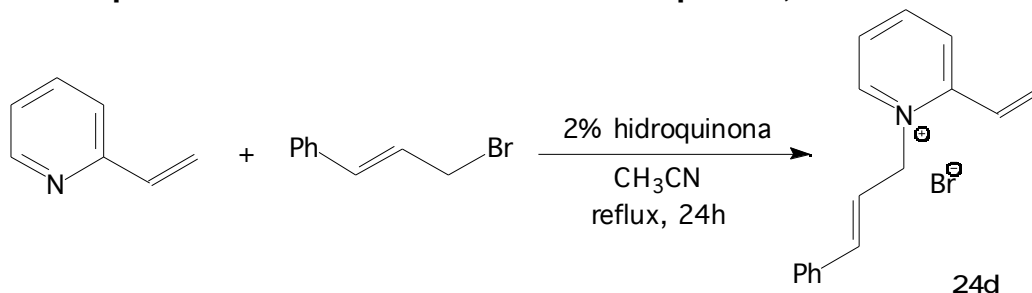
A una solució de 2.37 g (10.4 mmols) de **24a** en 15 ml d'aigua s'hi afegeix una solució de 4.57 g (13.4 mmols) de tetrafenilborat de sodi dissolts en 15 ml d'aigua i instantàniament precipita un sòlid, que es filtra i s'obtenen 2.3 g (41% rdt) d'un sòlid marró que s'identifica com el producte **24c**. A l'espectre de protó s'observen unes bandes amples que podrien ser degudes a la formació de polímers. Les bandes degudes a l'anió tetrafenilborat impedeixen que es pugui observar la senyal del protó del grup vinil que ha de sortir a la mateixa zona de l'espectre.

^1H -RMN (CD_3SOCD_3 , 250 MHz) (ppm): 5.07 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.35 (d, $J=10.9$ Hz, 1H), 6.08 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 6.12 (m, 1H), 6.46 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 6.80 (t, $J=7.3$ Hz, 4H), 6.91 (t, $J=7.3$ Hz, 8H), 7.21 (s_{sample} , 8H), 7.96 (dd, $J=7.8$ Hz, $J=5.6$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.47 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.89 (d, $J=5.8$ Hz, 1H)

^{13}C -RMN (CD_3SOCD_3 , 62.5 MHz) (ppm): 59.1, 119.5, 121.2, 125.0, 125.7, 126.4, 126.8, 127.8, 128.9, 129.7, 130.7, 135.2, 145.2, 145.3, 161.8, 162.6, 163.4, 164.2

IR (KBr) (cm^{-1}): 3053, 2993, 1477, 1425, 740, 708, 607

PF: 130-131°C (desc)

6.1.4.- Preparació de bromur d'*N*-cinamil-2-vinilpiridini, **24d**.

Es refluïx una mescla de 4.1 ml (4.0 g, 38.0 mmols) de 2-vinilpiridina, 7.49 g (38.0 mmols) de bromur de cinamil, 78 mg d'hidroquinona dissolts en 50 ml d'acetonitril. Després de 24 hores s'evapora el dissolvent, s'obté un oli al que s'afegeix toluè i s'evapora. Aquest procés es repeteix diverses vegades fins a obtenir un sòlid que es digereix en acetona. S'obtenen 9.3 g (81% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **24d**.

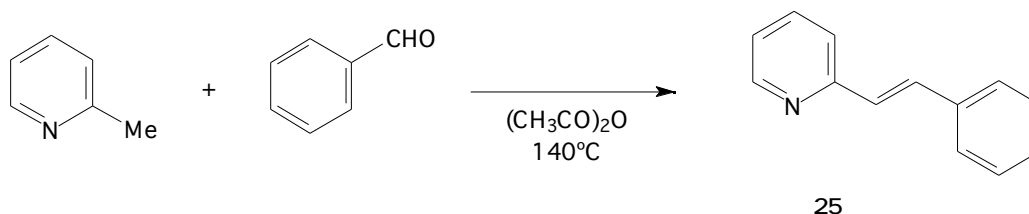
¹H-RMN (CD₃CO₂D, 250 MHz) (ppm): 4.12 (d, J= 6.6 Hz, 2H), 4.79 (d, J=10.9 Hz, 1H), 5.08 (d, J= 17.5 Hz, 1H), 5.12 (m, 2H), 5.44 (d, J=16.6 Hz, 1H), 5.76-6.06 (m, 5H), 6.62 (m, 1H), 6.96 (d, J= 8.0 Hz, 1H), 7.15 (m, 1H), 7.64 (d, J= 5.8 Hz, 1H)

IR (KBr) (cm⁻¹): 3409, 3029, 2938, 1707, 1623, 1574, 1503, 1447, 1363, 1222, 1159, 983, 779, 744, 695

PF: 170°C (desc.)(acetona/MeOH)

6.1.5.- Preparació de 2-estirilpiridina, **25**.

Mètode A

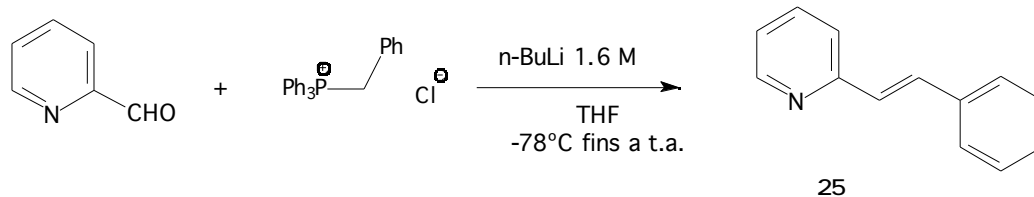


S'agita a 140°C una mescla de 5.3 ml (5.0 g, 53.6 mmols) de 2-metilpiridina, 5.4 ml (5.68 g, 53.6 mmols) de benzaldehyd, dissolts en 20 ml d'anhidrid acètic. Després de 6 dies s'aboca la mescla de reacció sobre una solució concentrada d'hidròxid sòdic i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es fa refluïr durant mitja hora en 2-propanol en presència de carbó actiu. Es filtra la solució i s'evapora el dissolvent. S'obtenen 6.98 g (72% rdt) d'un sòlid que s'identifica com el producte **25** (1997JCC549).

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 7.0-7.39 (m, 6H), 7.56-7.68 (m, 4H), 8.59 (d, J= 3.6 Hz, 1H)

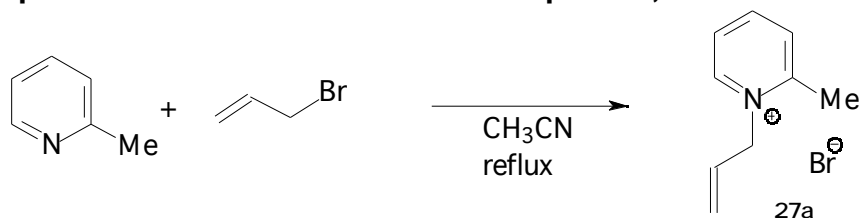
IR (KBr) (cm⁻¹): 3465, 3289, 3170, 3001, 1707, 1637, 1574, 1412, 1018, 786

Mètode B



A una solució de 6.16 g (15.8 mmols) de clorur de benziltripenilfosfoni en 30 ml de THF agitada a -78°C i sota atmosfera de nitrogen, s'hi addicionen 9.9 ml d'n-Butil-liti (1.6 M en hexà, 15.8 mmols). Passada una hora s'afegeixen 1.5 ml (1.69 g, 15.8 mmols) de 2-piridincarboxaldehid en 10 ml de THF, es deixa escalfar fins a temperatura ambient i s'agita durant 18 hores. La mescla de reacció s'aboca a una solució de clorur amònic i s'extreu diverses vegades amb èter dietílic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic i s'evapora el dissolvent al rotavapor, s'obté un residu que conté òxid de trifenilfosfina i el producte **25**. Aquest cru no es va arribar a purificar.

6.1.6.- Preparació de bromur d'*N*-al·lil-2-metilpiridini, **27a**.



En un baló de 100 ml equipat amb agitació magnètica i refrigerant de reflux s'hi introdueixen 4.2 ml (4 g, 40.7 mmols) de 2-metilpiridina, 3.9 ml de bromur d'al·lil (5.42 g, 43.9 mmols) i 50 ml d'acetonitril anhidre. La mescla s'escalfa a reflux durant 48 hores. Passat aquest temps s'evapora el dissolvent al rotavapor, al cru que s'obté s'hi afegeix toluè i seguidament s'evapora al rotavapor. Aquesta operació es repeteix diverses vegades i s'obté un oli negre, que en assecar-lo a la bomba de buit es converteix en un sòlid marró cristal·lí molt higroscòpic que s'identifica com el producte **27a** (9.45 g, 97%) (1972AJC1025).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) (ppm): 2.80 (s, 3H), 5.01 (dd, $J_{\text{Trans}} = 15.3$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H), 5.31 (dd, $J = 10.2$, $J = 1.4$, 1H), 5.42 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 5.88 (m, 1H), 7.81 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.34 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz), 9.31 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H)

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 250 MHz) (ppm): 2.77 (s, 3H), 5.15 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 5.35 (m, 1H), 6.07 (m, 1H), 7.88 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.40 (t_{aparent} , J ca 7.3 Hz, 1H), 9.06 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H)

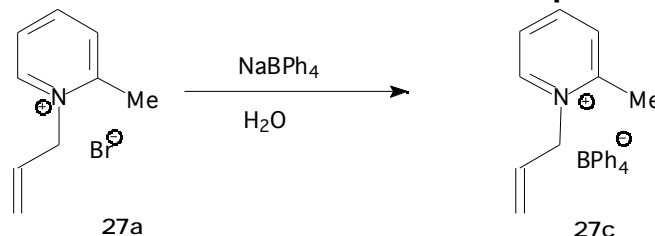
$^1\text{H-RMN}$ (CD_3SOCD_3 , 250 MHz) (ppm): 2.80 (s, 3H), 5.11 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 5.30 (s, 2H), 5.34 (m, 1H), 6.07 (m, 1H), 7.99 (m, 1H), 8.09 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 8.50 (t_{aparent} , $J = 6.6$ Hz, 1H), 9.05 (s, 1H)

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3OD , 250 MHz) (ppm): 3.08 (s, 3H), 5.41 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.52 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 5.65 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 6.35 (m, 1H), 8.17 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.69 (t, $J = 8.02$ Hz, 1H), 9.05 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) (ppm): 20.4, 59.7, 120.9, 125.8, 129.0, 130.0, 145.4, 145.7, 154.8

PF: 57-58°C (etanol/acetona)

6.1.7.- Preparació de tetrafenilborat d'*N*-al·lil-2-metilpiridini, **27c**.



En un erlenmeyer s'hi introdueixen 0.57 g (2.6 mmols) del **27a** i es dissolen en 10 ml d'aigua. Seguidament s'hi addicionen 0.91 g (2.8 mmols) de tetrafenilborat sòdic dissolts en 10 ml d'aigua. Instantàniament precipiten 0.84 g (72% rendiment) d'un sòlid blanc que es filtra per succió, s'asseca i s'identifica com el tetrafenilborat **27c**.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3SOCD_3 , 250 MHz) (ppm): 3.34 (s, 3H), 5.07 (d, $J=15.3$ Hz, 1H), 5.18 (s_{ample} , 2H), 5.35 (d, $J=10.2$ Hz, 1H), 6.06 (m, 1H), 6.72-6.77 (m, 4H), 6.88-6.91 (m, 8H), 7.14 (s_{ample} , 8H), 7.93-8.00 (m, 2H), 8.43 (dd, $J=8.05$, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.86 (d, $J=5.8$, 1H)

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN , 250 MHz) (ppm): 2.63 (s, 3H), 4.91 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 5.05 (dd, $J=17.1$ Hz, $J=2.4$ Hz, 1H), 5.39 (d, $J=10.9$ Hz, 1H), 5.96 (m, 1H), 6.82 (m, 4H), 6.98 (m, 8H), 7.25 (m, 8H), 7.68 (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 8.22 (dd, $J=9.5$ Hz, $J=6.1$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J=6.1$ Hz, 1H)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3050, 2994, 1630, 1581, 1475, 1426, 1180, 1145, 737, 709

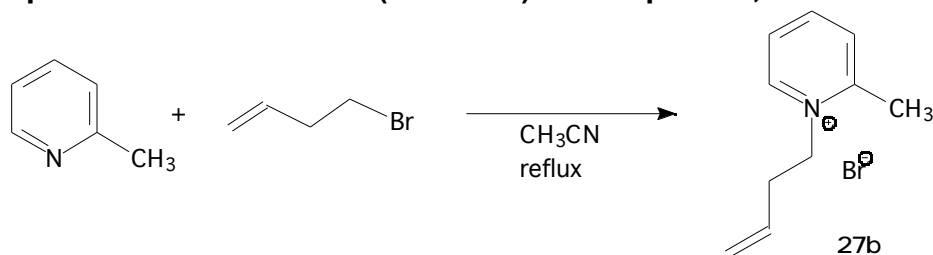
PF: 182°C (desc) (MeOH/ CH_3CN)

AE: teòric 87.41%C 3.09%N 7.11%H

Experimental 86.79%C 3.06%N 6.93%H

86.93%C 3.08%N 6.98%H

6.1.8.- Preparació de bromur d'*N*-(3-butenil)-2-metilpiridini, **27b**.



Es dissolen 2.1 ml (2 g, 21 mmols) de 2-metilpiridina i 6.5 ml de 1-bromo-3-butè (8.60 g, 63.7 mmols) en 40 ml d'acetonitril anhidre. La mescla s'escalfa a reflux durant 72 hores. Passat aquest temps s'evapora el dissolvent al rotavapor, al cru que s'obté s'hi afegeix toluè i seguidament s'evapora al rotavapor. S'obtenen 4.84 g (99% rdt) d'un sòlid fosc que s'identifica com el producte **27b**.

¹H-RMN (CD₃OD, 250 MHz) (ppm): 2.75 (q, J= 7.1 Hz, 2H), 2.94 (s, 3H), 4.73 (t, J= 7.1 Hz, 2H), 5.06-5.17 (m, 2H), 5.85-6.02 (m, 1H), 7.94 (t, J= 6.8 Hz, 1H), 8.04 (d, J= 8.1 Hz, 1H), 8.46 (t, J= 7.8 Hz, 1H), 8.91 (d, J= 6.4 Hz, 1H)

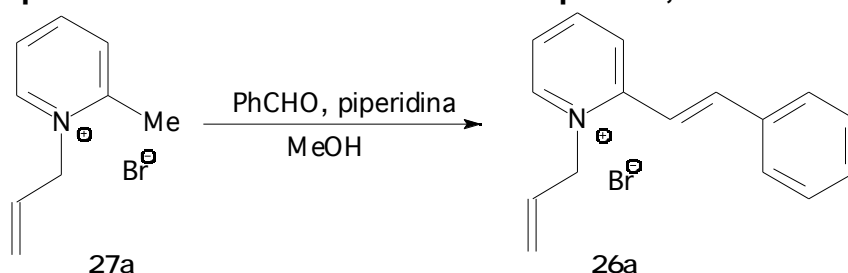
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 2.59 (q, J= 7.0 Hz, 2H), 2.86 (s, 3H), 4.80-4.93 (m, 4H), 5.87 (m, 1H), 7.83 (t, J= 7.0 Hz, 1H), 7.95 (d, J= 7.8 Hz, 1H), 8.34 (dd, J=7.8 Hz, J= 6.8 Hz, 1H), 9.30 (d, J=5.8 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 20.7, 34.1, 56.9, 119.8, 125.6, 130.1, 131.4, 145.1, 146.0, 154.2

IR (KBr) (cm⁻¹): 3015, 2980, 1630, 1518, 1475, 1159, 1039, 962, 786

PF: 90-92°C (etanol/acetona)

6.1.9.- Preparació de bromur d'*N*-al·lil-2-estirilpiridini, **26a**.



Es dissolen 2.39 g (11.9 mmols) de bromur d'*N*-al·lil-2-metilpiridini, 1.5 ml (1.51 g, 14.2 mmols) de benzaldehyd i una quantitat catalítica (0.1 ml, 0.09 g, 1.1 mmols) de piperidina, en 50 ml de metanol. Es deixa agitar la mescla a temperatura ambient durant 72h. Passat aquest temps, s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se un oli de color vermell intens. En afegir-hi diclorometà precipiten 1.07 g (31% rendiment) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **26a**.

¹H-RMN (CD₃OD, 250 MHz) (ppm): 5.26 (d, J=17.5 Hz, 1H), 5.49 (m, 3H), 6.21 (m, 1H), 7.47-7.51 (m, 4H), 7.78-7.96 (m, 4H), 8.53 (d, J= 4.4 Hz, 2H), 8.87 (d, J= 5.8 Hz, 1H)

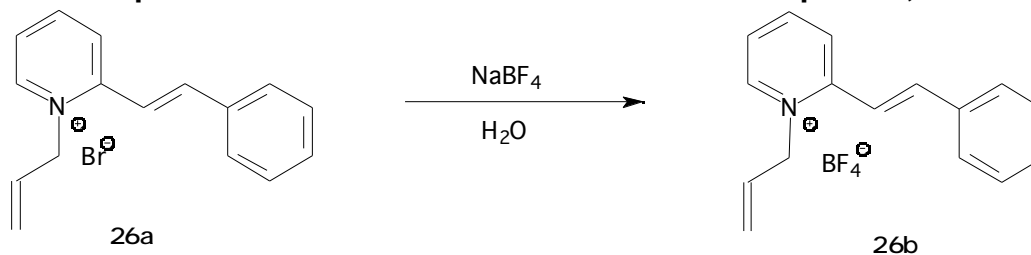
¹H-RMN (CD₃SOCD₃, 250 MHz) (ppm): 5.20 (d, J= 17.5 Hz, 1H), 5.36 (d, J= 9.5 Hz, 1H), 5.52 (d, J= 3.6 Hz, 2H), 6.09 (m, 1H), 7.48 (m, 3H), 7.58 (d, J= 16.1 Hz, 1H), 7.84 (m, 2H), 7.96 (m, 2H), 8.62 (m, 2H), 9.00 (d, J= 5.8 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CD₃OD, 62.5 MHz) (ppm): 61.7, 118.3, 121.5, 127.2, 127.7, 129.9, 130.4, 130.6, 132.2, 132.5, 136.5, 146.1, 146.7, 155.0

IR (KBr) (cm⁻¹): 3064, 3036, 2945, 2889, 1609, 1567, 1510, 1475, 1447, 1342, 1300, 1208, 1159, 969, 765, 688

PF: 231°C (desc.) (2-propanol/ MeOH)

AE:	teòric	63.59%C	4.63%N	5.34%H
	Experimental	63.56%C	4.92%N	5.25%H
		63.50%C	4.94%N	5.22%H

6.1.10.- Preparació de tetrafluoroborat d'*N*-al·lil-2-estirilpiridini, **26b**.

En un erlenmeyer s'hi introdueixen 0.40 g (1.32 mmols) de **26a** i es dissolen en 20 ml d'aigua. Seguidament s'hi addicionen 0.15 g (1.38 mmols) de tetrafluoroborat sòdic dissolts en 10 ml d'aigua, i instantàniament precipiten 0.25 g (60 % rendiment) d'un sòlid blanc que es filtra per succió i s'identifica com el tetrafluoroborat **26b**.

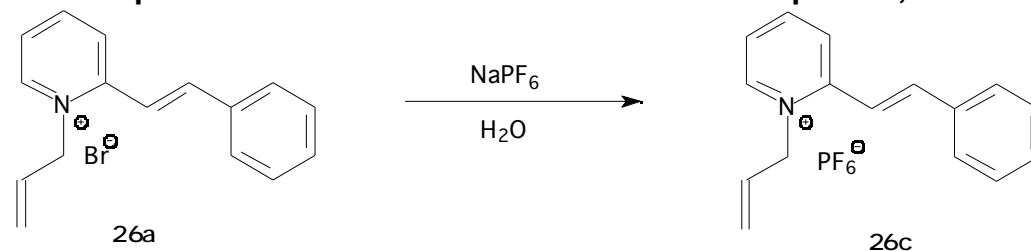
¹H-RMN (CD₃CN, 250 MHz) (ppm): 5.17 (m, 1H), 5.21 (s_{sample}, 2H), 5.40 (d, J= 10.9 Hz, 1H), 6.08 (m, 1H), 7.30 (d, J= 16.1 Hz, 1H), 7.44 (m, 3H), 7.65-7.72 (m, 3H), 7.79 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 8.27 (d, J= 7.3 Hz, 1H), 8.39 (dd, J= 8.0 Hz, J= 7.3 Hz, 1H), 8.52 (d, J= 8.0 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CD₃CN, 62.5 MHz) (ppm): 62.3, 119.0, 122.6, 128.1, 128.5, 130.6, 131.4, 132.5, 133.2, 136.9, 146.6, 147.2, 147.5

IR (KBr) (cm⁻¹): 3149, 3107, 3093, 3057, 1616, 1574, 1510, 1468, 1447, 1293, 1215, 1103, 1053, 969, 772, 688

PF: 158-159°C (2-propanol)

AE: teòric	62.17%C	4.53%N	5.22%H
Experimental	61.82%C	4.49%N	5.01%H
	61.89%C	4.46%N	5.12%H

6.1.11.- Preparació d'hexafluorofosfat d'*N*-al·lil-2-estirilpiridini, **26c**.

En un erlenmeyer s'hi introdueixen 0.39 g (1.32 mmols) del **26a** i es dissolen en 20 ml d'aigua. Seguidament s'hi addicionen 0.23 g (1.38 mmols) d'hexafluorofosfat sòdic dissolts en 10 ml d'aigua, i instantàniament precipiten 0.42 g (87 % rdt) d'un sòlid groc que es filtra per succió i s'identifica com l'hexafluorofosfat **26c**.

¹H-RMN (CD₃CN, 250 MHz) (ppm): 5.17 (m, 1H), 5.21(s_{sample}, 2H), 5.42 (d, J= 10.2 Hz, 1H), 6.09 (m, 1H), 7.30 (d, J= 16.1 Hz, 1H), 7.43-7.51 (m, 3H), 7.66-7.72 (m, 3H), 7.80 (t, J= 5.5 Hz, 1H), 8.27 (d, J= 9.5 Hz, 1H), 8.40 (dd, J= 8.7 Hz, J= 8.0 Hz, 1H), 8.40 (d, J= 5.8 Hz, 1H)

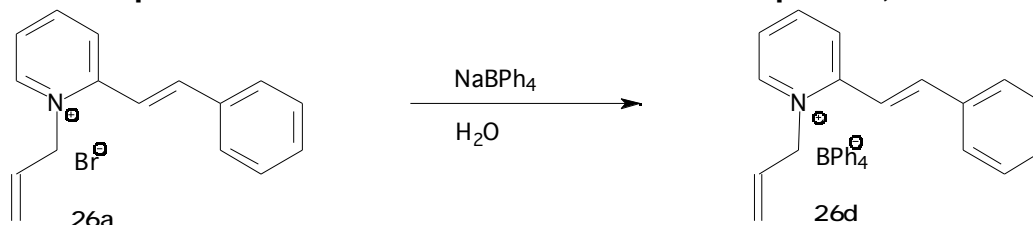
¹³C-RMN (CD₃CN, 62.5 MHz) (ppm): 62.0, 118.7, 122.3, 127.8, 128.2, 130.3, 132.2, 132.9, 136.5, 146.1, 146.8, 147.2

IR (KBr) (cm^{-1}): 3156, 3107, 1616, 1574, 1510, 1300, 1215, 997, 969, 835, 758, 554

PF: 161-162°C (2-propanol/ CH_3CN)

AE: teòric	52.33%C	3.81%N	4.39%H
Experimental	51.98%C	3.79%N	4.16%H
	52.19%C	3.87%N	4.15%H

6.1.12.- Preparació de tetrafenilborat d'*N*-al·lil-2-estirilpiridini, **26d**.



En un erlenmeyer s'hi introdueixen 1.03 g (3.6 mmols) de **26a** i es dissolen en 20 ml d'aigua. Seguidament s'hi addicionen 1.54 g (4.5 mmols) de tetrafenilborat sòdic dissolts en 10 ml d'aigua. Instantàniament precipiten 1.72 g (87% rendiment) d'un sòlid groc que es filtra per succió, s'asseca i s'identifica com el tetrafenilborat **26d**.

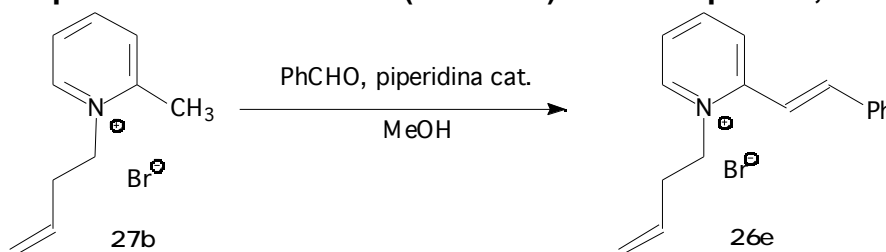
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) (ppm): 3.85 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 4.67 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 5.23 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 5.51 (m, 1H), 6.20 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 6.67 (d, J ca 16 Hz, 1H), 6.74-6.83 (m, 5H), 6.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 8H), 7.18 (d, J ca 16 Hz, 1H), 7.30-7.56 (m, 14H), 7.56 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H)

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3SOCD_3 , 250 MHz) (ppm): 5.17 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.36 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 6.11 (m, 1H), 6.79 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H), 6.91 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 8H), 7.17 (s, 8H), 7.49 (s, 4H), 7.54 (d, J ca 16 Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 7.93 (d, J ca 16 Hz, 1H), 8.55 (s, 2H), 8.90 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3050, 2994, 1616, 1567, 1503, 1475, 1419, 1173, 962, 737, 709

PF: 169-170°C (2-propanol/ CH_2Cl_2)

6.1.13.- Preparació de bromur d'*N*-(3-butenil)-2-cinamilpiridini, **26e**.



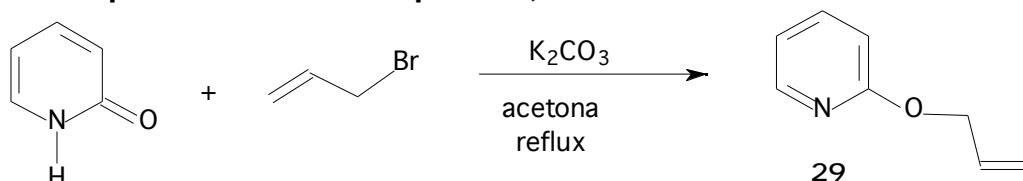
Es dissolen 4.00 g (17.5 mmols) de **27b**, 2.2 ml de benzaldehid (2.23 g, 21.0 mmols) i 17 μl (14.9 mg, 0.2 mmols) de piperidina, en 60 ml de metanol. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 24 hores. S'evapora el dissolvent al rotavapor i al cru que s'obté s'hi afegeix clorur de metilè precipitant un sòlid blanc que s'identifica com el producte **26e**. Aquesta operació es

repeteix diverses vegades. S'obtenen 1.66 g (30% rdt) d'un sòlid que s'identifica com el producte **26e**.

¹H-RMN (CD₃OD, 250 MHz) (ppm): 2.74 (q, J= 6.8 Hz, 2H), 4.76 (t, J= 6.8 Hz, 2H), 4.98 (d, J= 17.2 Hz, 1H) 5.09 (d, J= 10.2 Hz, 1H), 6.01 (m, 1H), 7.22-7.28 (m, 4H), 7.34-7.38 (m, 3H), 7.86 (t, J= 6.4 Hz, 1H), 8.3 (d, J= 8.2 Hz, 1H), 8.35 (t, J= 7.9 Hz, 1H), 8.81 (d, J= 6.3 Hz, 1H)

6.2.- Reaccions d'al·lilació de la 2-piridona.

6.2.1.- Preparació de 2-al·liloxipiridina, **29**.

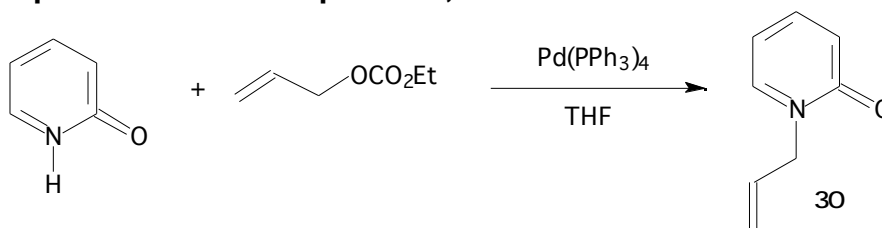


Es dissolen 2.01 g (9.3 mmols) de 2-piridona, 2.0 ml de bromur d'al·lil (2.80 g, 23.1 mmols) i 1.83 g (18.7 mmols) de carbonat potàssic anhidre en 18 ml d'acetona seca. Es reflueix la mescla de reacció durant 10 hores, seguint l'evolució de la reacció per cromatografia de gasos fins a desaparició del producte de partida. El cru s'aboca sobre 50 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb clorur de metilè, la fase orgànica s'asseca sobre sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.50 g (55% rdt) d'un oli groc que s'identifica com el producte **29** (1964JOC892).

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.56 (d, J=4.4 Hz, 2H), 5.20 (d, J=16.1 Hz, 1H), 5.25 (d, J=10.2 Hz, 1H), 5.94 (m, 1H), 6.17 (dd, J= 8.0 Hz, J= 7.3 Hz, 1H), 6.58 (d, J= 9.5 Hz, 1H), 7.24-7.33 (m, 2H)

IR (Film) (cm⁻¹): 3078, 3022, 2987, 2931, 1658, 1588, 1532, 1419, 1145, 765

6.2.2.- Preparació d'*N*-al·lil-2-piridona, **30**.



Es dissolen 1.61 g (15.0 mmols) de 2-piridona en 5 ml de THF anhidre. Una solució d'1.96 g (15.0 mmols) de carbonat d'al·lil i etil i 0.69 g (0.6 mmols) de *tetrakis*(trifenilfosfina)paladi(0) dissolts en 15 ml de THF, s'addiciona sobre la primera dissolució. Es deixa sota agitació tota una nit a temperatura ambient i es filtra el sòlid format. El dissolvent del filtrat s'evapora i el residu es destil·la a pressió reduïda obtenint-se 1.01 g (50% rdt) del producte **30**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.51 (d, J= 4.8 Hz, 2H), 4.90-5.20 (m, 2H), 5.87 (m, 1H), 6.12 (dt, J= 7.4 Hz, J= 1.8 Hz, 1H), 6.51 (d, J= 7.8 Hz, 1H), 7.23-7.33 (m, 2H)

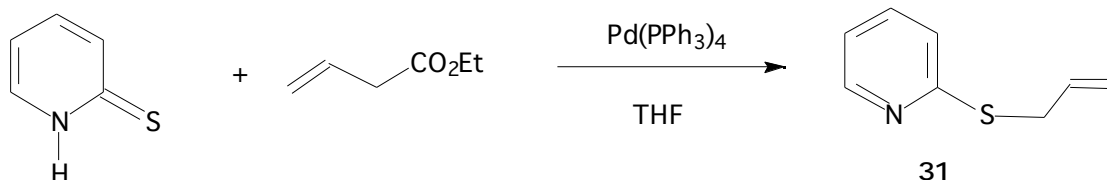
IR (Film) (cm⁻¹): 3085, 3029, 1658, 1588, 1539, 1145, 765

P.eb.: 90°C (temperatura del forn), 0.4 mmHg (lit.1995MI1= 75-80°C/0.1-0.05 mmHg)

6.3.- Preparació de sals de la 2-tiopiridona.

6.3.1.- Preparació de 2-(al·lilitio)piridina, 31.

Mètode A



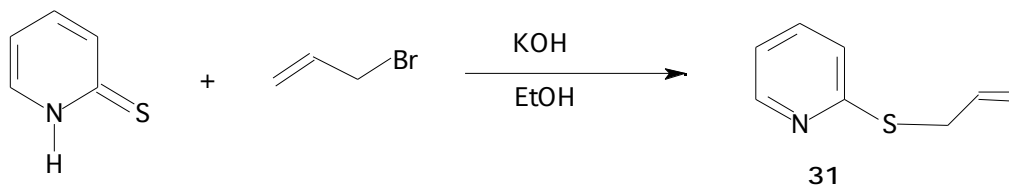
Es dissolen 1.50 g (13.0 mmols) de 2-tiopiridona en 15 ml de THF anhidre. Lentament s'hi addiciona una solució de 0.75 g (0.6 mmols) de *tetrakis*(trifenilfosfina)paladi(0) i 1.78 g (13.0 mmols) de carbonat d'al·lil en 15 ml de THF anhidre. Es deixa sota agitació a temperatura ambient, passades 72 hores s'evapora el dissolvent, el residu es dissol en 15 ml de toluè, s'hi addicionen 2 ml de iodur de metil i s'agita a temperatura ambient durant 6 h, es filtra el sòlid format i s'evapora el dissolvent. L'oli obtingut es cromatografia a través de gel de sílice utilitzant hexà-acetat d'etil 7:1 com a eluent, es separa un oli incolor que s'identifica com el producte **31** (1.05 g, 58% rdt) (1995MI1) i un sòlid taronja (0.27) g que s'identifica com bis(piridin-2-tiolat)bis(trifenilfosfina)paladi(II).

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 3.82 (d, J= 6.9 Hz, 2H), 5.09 (d, J= 9.8 Hz, 1H), 5.27 (d, J= 17.2 Hz, 1H), 5.95 (ddt, J= 17.2 Hz, J= 9.8 Hz, J=6.9 Hz, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.16 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.47 (dt, J= 8.0 Hz, J=2.0 Hz, 1H), 8.38 (d, J= 6.4 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 32.3, 116.8, 118.8, 121.6, 133.2, 135.3, 148.8, 158.0

IR (Film) (cm⁻¹): 3078, 3043, 2980, 2934, 1630, 1581, 1454, 1412, 1124, 983, 920, 758

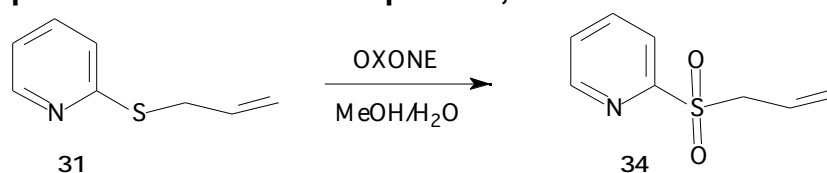
Mètode B



A una solució agitada sota atmosfera de nitrogen d'1.01 g de 2-tiopiridona (9.1 mmols) en 20 ml d'etanol 95%, s'hi addicionen 0.63 g d'hidròxid potàssic (85%, 9.5 mmols), s'agita fins que es dissol totalment i es refreda en un bany d'aigua i gel. S'afegeixen 0.8 ml de bromur d'al·lil (1.17 g, 9.6 mmols). Es deixa escalfar la mescla fins a temperatura ambient i es segueix agitant durant 18 hores. S'evapora el dissolvent, al residu s'hi afegeix aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. Els extractes orgànics reunits s'assequen

amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 0.96 g (62%) d'un oli incolor que s'identifica com el producte **31** (1993BSF856).

6.3.2.- Preparació de 2-al·lilsulfonilpiridina, **34**.



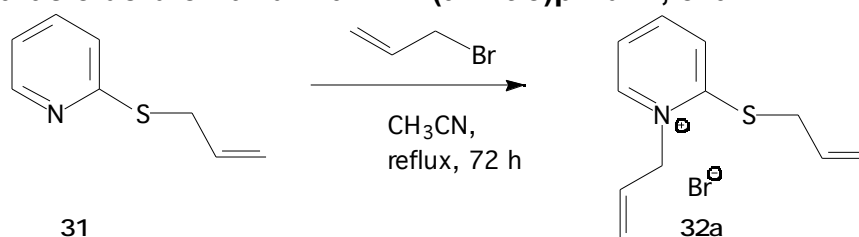
En un baló a 0°C s'hi introdueixen 1.30 g (8.6 mmols) de **31** dissolts en 40 ml de metanol. Lentament s'hi afegeixen 11.84 g d'Oxone dissolts en 50 ml d'aigua. Finalitzada l'addició s'agita la mescla durant 18 h a temperatura ambient. A la mescla de reacció s'hi afegeix una solució saturada de carbonat potàssic i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica es renta amb clorur sòdic, s'asseca amb sulfat sòdic anh. i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia a pressió a través de gel de sílice utilitzant clorur de metilè com a eluent. S'obtenen 0.56 g (36% rdt) d'un oli incolor que s'identifica com el producte **34** (1993BSF856)

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.16 (d, J= 7.3 Hz, 2H), 5.26 (dd, J= 17.0 Hz, J= 1.2 Hz, 1H), 5.34 (dd, J= 10.2 Hz, J= 1.1 Hz, 1H), 5.81 (m, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.97 (td, J= 7.7 Hz, J=1.7 Hz, 1H), 8.08 (d, J= 6.9 Hz, 1H), 8.79 (dd, J= 3.7Hz, J= 1.2Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 56.5, 122.8, 124.1, 125.1, 127.4, 138.0, 150.2, 156.7

IR (Film) (cm⁻¹): 3089, 2981, 2922, 1579, 1428, 1318, 1162, 1112, 991, 643, 629, 613, 537

6.3.3.- Preparació de bromur d'*N*-al·lil-2-(al·lilitio)piridini, **32a**.

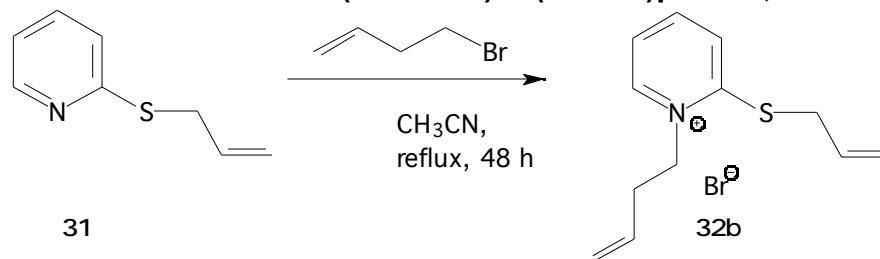


Una mescla de 0.50 g (3.3 mmols) de **31**, 0.7 ml (0.87 g, 6.9 mmols) de bromur d'al·lil i 30 ml d'acetonitril anhidre, s'agita a reflux durant 72 hores. S'evapora el dissolvent al rotavapor i s'obtenen 0.91 g (97% rdt) d'un oli taronja que s'identifica com el producte **32a**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.15 (d, J= 5.85 Hz, 2H), 5.39-5.62 (absorció complexa, 6H), 5.85-6.07(absorció complexa, 3H), 7.81(t, J=5.1 Hz, 1H), 8.23 (d, J=7.3 Hz, 1H), 8.49 (t_{aparent}, J=7.3 Hz, 1H), 9.66 (d, J= 6.6 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 36.0, 59.9, 121.5, 122.4, 123.1, 126.8, 128.0, 128.8, 143.9, 146.5, 158.1

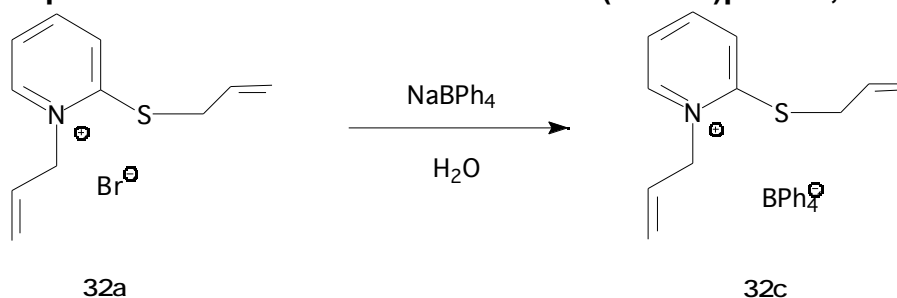
6.3.4.- Preparació de bromur d'*N*-(3-butenil)-2-(al·liltio)piridini, **32b**.



Una mescla de 0.30 g (2.1 mmols) de **31**, 0.8 ml (1.13 g, 8.6 mmols) de 1-bromo-3-butè i 22 ml d'acetonitril anhidre, s'agita a reflux durant 48 hores. S'evapora el dissolvent al rotavapor i s'obtenen 0.15 g (26% rdt) d'un oli taronja que s'identifica com el producte **32b**.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) (ppm): 2.61 (q, J ca 7.0 Hz, 2H), 3.49 (t, J ca 7.2 Hz, 2H), 5.21 (d, J = 17.9 Hz, 1H), 5.23 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 5.44-5.56 (m, 4H), 5.85 (m, 1H), 6.07 (m, 1H), 7.80 (dd, J ca 6.5 Hz, J = 7.3 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.46 (dd, J =8.5 Hz, J = 7.3 Hz, 1H), 9.70 (d, J ca 6.5 Hz, 1H).

6.3.5.- Preparació de tetrafenilborat d'*N*-al·lil-2-(al·liltio)piridini, **32c**.



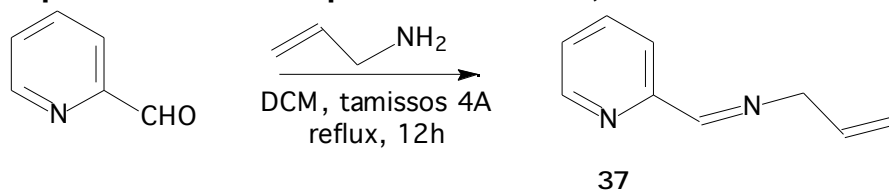
En un erlenmeyer s'hi introdueixen 0.38 g (1.5 mmols) de **32a** i es dissolen en 10 ml d'aigua. Lentament i agitant s'hi addicionen 0.55 g (1.6 mmols) de tetrafenilborat sòdic dissolts en 10 ml d'aigua. Es filtra el sòlid blanc format (0.62 g, 83 %) que s'identifica com el producte **32c**.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) (ppm): 3.36 (d, J = 6.75 Hz, 2H), 3.89 (d, J =5.1 Hz, 2H), 4.81(d, J =16.8 Hz, 1H), 5.25 (d, J = 4.4Hz, 1H) 5.32 (d, J = 8.7 Hz, 1H) 5-32-5.46 (m, 1H), 5.59-5.72 (m, 1H), 5.93 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 6.48 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.68 (d, J =8.0 Hz, 1H), 6.70 (t, J ca 7.0 Hz, 4H) 6.93 (t, J ca 7.0 Hz, 8H) 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.45 (s_{ample} , 8H)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) (ppm): 35.6, 59.5, 121.4, 121.5, 121.7, 122.3, 124.8, 125.7, 127.5, 128.4, 135.7, 142.7, 144.9, 145.4, 157.1, 158.8, 162.6, 163.4, 164.2, 165.0

PF: 85-86°C

6.4.- Preparació de bromur d'1-al·lil-2-[(al·lil-*tert*-butoxicarbonil amino)metil]piridini, **36b**.

6.4.1.- Preparació d'*N*-al·lil-2-piridilmetanimina, **37**.

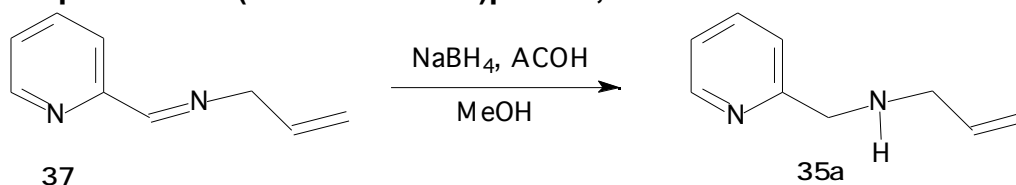
A una solució agitada d' 1.8 ml (2.02 g, 18.9 mmols) de 2-piridincarboxaldehid en 40 ml de diclorometà anhidre en presència de tamissos moleculars (4A), s'hi addicionen 6.8 ml d'al·lilamina (5.17 g, 90.7 mmols). La mescla es refluxa durant 12 hores. Passat aquest temps es filtren els tamissos i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se 2,32 g (85%) d'un líquid groc que s'identifica com el producte **37**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.33 (dd, J= 5.8 Hz, J= 1.5 Hz, 2H), 5.20 (dd, J= 10.2 Hz, J= 1.3 Hz, 1H), 5.27 (dd, J= 17.2 Hz, J= 1.6 Hz, 1H), 6.10 (m, 1H), 7.34 (dd, J= 4.8 Hz, J= 1.3 Hz, 1H), 7.76 (td, J= 7.5 Hz, J= 1.6 Hz, 1H), 8.05 (d, J= 8.0 Hz, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.67 (m, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 63.1, 116.3, 120.9, 135.1, 136.3, 149.1, 154.3, 162.6

IR (Film) (cm⁻¹): 3305, 3073, 3009, 2977, 2927, 2845, 1643, 1591, 1570, 1472, 1435, 1337, 1147, 996, 922, 751

EM (m/z, %): 146 [M⁺] (26), 145 [M-1] (100), 119 (26), 118 [M-C₂H₄] (36), 105 (22), 92 (18), 91 (25), 41 (27)

6.4.2.- Preparació d'2-(al·lilaminometil)piridina, **35a**.

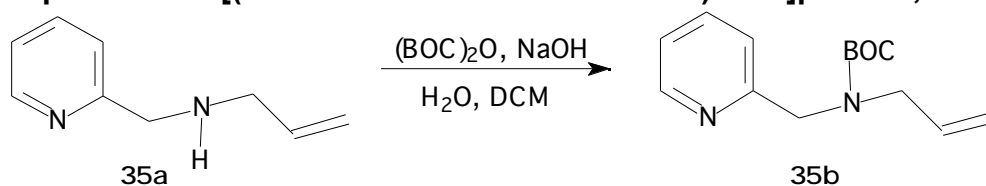
A una solució d'1.88 g de **37** (12.9 mmols) en 25 ml de metanol a agitada temperatura ambient, s'hi addicionen lentament 244 mg (6.5 mmols) de borohidruir sòdic, i 0.1 ml (0.15 g, 2.5 mmols) d'àcid acètic. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 4 hores i s'aboca sobre una solució aquosa de carbonat potàssic, s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli groc que s'identifica com el producte **35a** (1.75 g, 92% rdt).

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 2.00 (s_{sample}, 1H), 3.12 (dd, J= 6.0 Hz, J= 1.5 Hz, 2H), 3.72 (s, 2H), 4.92 (dd, J= 10.2 Hz, J= 1.6 Hz, 1H), 5.02 (dd, J= 17.2, J= 1.6, 1H), 5.75 (m, 1H), 6.96 (dd, J= 5.8 Hz, J= 0.8 Hz, 1H), 7.11 (d, J= 7.7 Hz, 1H), 7.45 (m, 1H), 8.36 (dd, J= 4.8 Hz, J= 0.6 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 51.5, 53.8, 116.2, 121.7, 122.1, 136.0, 138.2, 148.95, 158.9

IR (Film) (cm⁻¹): 3312, 3074, 3010, 2979, 2922, 2823, 1672, 1645, 1591, 1570, 1474, 1435, 1150, 996, 759

6.4.3.- Preparació d'2-[(al·lil- *tert*-butoxicarbonilamino)metil]piridina, **35b**.



A una solució d'1.39 g (9.4 mmols) de l'amina **35a** en 5 ml de diclorometà i 10 ml d'aigua, s'hi addicionen 11 ml de NaOH 1M (1.01 g, 11 mmols). La mescla s'agita mitja hora a temperatura ambient, i després es refreda a 0°C i s'hi addicionen 2.36 g (11.1 mmols) de dicarbonat de di-*tert*-butil. S'agita la mescla a 0°C durant 1 hora i després a temperatura ambient durant 3 hores. Passat aquest temps s'aboca sobre aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se 2.15 g (93 % rdt) d'un oli fosc que s'identifica com el producte **35b**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 1.39/1.48 (s, 9H), 3.8-3.96 (m, 2H), 4.51-4.56 (m, 2H), 5.11-5.14 (m, 2H), 5.76 (sample, 1H), 7.17 (dd, J= 6.3 Hz, J= 4.8 Hz, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.65 (t, J= 7.7 Hz, 1H), 8.53 (d, J= 4.8 Hz, 1H)

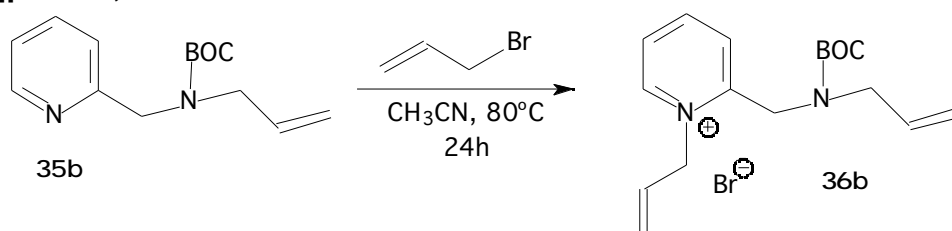
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz, 50°C) (ppm): 1.44 (s, 9H), 3.91 (d, J= 5.5 Hz, 2H), 4.53 (s, 2H), 5.08-5.15 (m, 2H), 5.79 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.63 (td, J= 7.07 Hz, J= 1.8 Hz, 1H), 8.52 (d, J= 4.8 Hz, 1H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz, 50°C) (ppm): 28.7, 50.3, 52.3, 80.2, 117.0, 121.6, 122.2, 134.1, 136.4, 149.5, 156.0, 159.2

IR (Film) (cm⁻¹): 3082, 3008, 2977, 2931, 1697, 1593, 1477, 1457, 1407, 1366, 1248, 1169, 995, 925, 877, 756

EM (m/z, %): 157 (11) [C₁₀H₉N₂], 156 (100), 155 (44), 130 (11), 129 (22), 128 (24), 78 (20) [C₅H₄N], 51 (16) [C₄H₉]

6.4.4.- Preparació de bromur d'*N*-al·lil-2-[(al·lil-*tert*-butoxicarbonilamino)metil]piridini, **36b**.



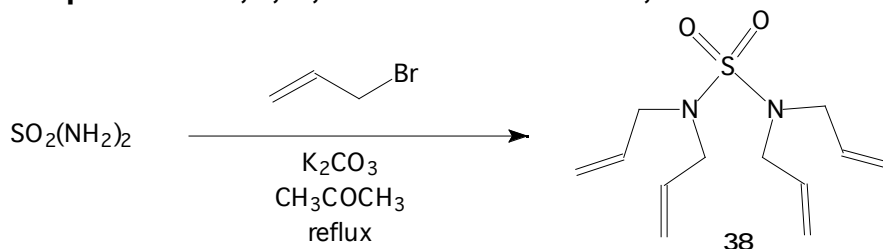
A una solució agitada de 1.50 g (6.0 mmols) de **35b** en 25 ml d'acetonitril anhidre, que es manté sota agitació a 80°C, s'hi addicionen 1.6 ml (2.19 g, 18.1 mmols) de bromur d'al·lil. La mescla s'agita a 80°C durant 24 hores, passat aquest temps s'evapora el dissolvent al rotavapor i s'obté un oli (1.73 g, 78% rdt) que s'identifica com el producte **36b**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz, 50°C) (ppm): 1.40 (s, 9H), 4.02 (d, J= 5.9 Hz, 2H), 5.01 (s, 2H), 5.17 (dd, J= 10.2 Hz, J= 1.1 Hz, 1H), 5.25 (d, J= 17.0 Hz, 1H), 5.28 (d, J= 17.4 Hz, 1H), 5.43 (d, J= 10.4 Hz, 1H), 5.65 (d, J= 5.4 Hz, 1H), 5.82 (m,

1H), 6.10 (m, 1H), 7.82 (d, J= 8.0 Hz, 1H), 8.06 (dd, J= 7.3 Hz, J= 6.4 Hz, 1H),
8.50 (dd, J= 8.0 Hz, J= 7.6 Hz, 1H), 9.60 (d, J= 6.1 Hz, 1H)
¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz, 50°C) (ppm): 28.6, 48.5, 51.2, 60.5, 82.9, 119.2,
122.0, 126.8, 127.3, 129.9, 132.8, 145.9, 147.7, 156.2
IR (Film) (cm⁻¹): 3425 (H₂O), 3079, 2978, 2932, 1695, 1628, 1478, 1456,
1402, 1368, 1272, 1253, 1167, 927, 774

6.5.- Preparació de bis(pirrol-1-il)sulfona 15a i bis(pirrol-1-il)metanona, 16a.

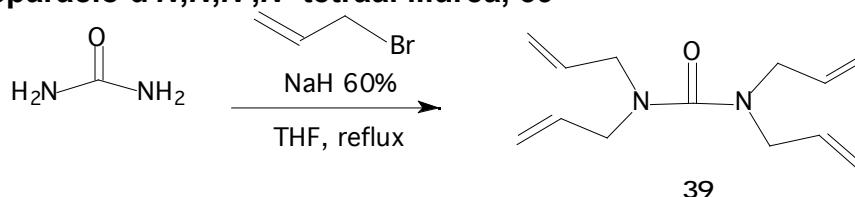
6.5.1.- Preparació d'*N,N,N',N'*-tetraal·lilsulfamida, 38.



A una mescla de 2.04 g (20.8 mmols) de sulfamida, 9.82 g (100.2 mmols) de carbonat potàssic i 60 ml d'acetona, s'hi adicioneu 12.0 ml (15.9 g, 131.1 mmols) de bromur d'al·lil i la mescla es refluxa durant 12 hores. Passat aquest temps, a la mescla de reacció s'hi afegeixen 40 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb clorur de metilè. La fase orgànica s'asseca sobre sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 3.9 g (72% rdt) d'un oli vermellós que s'identifica com el producte **38** (2000MI1, 1998T14869).

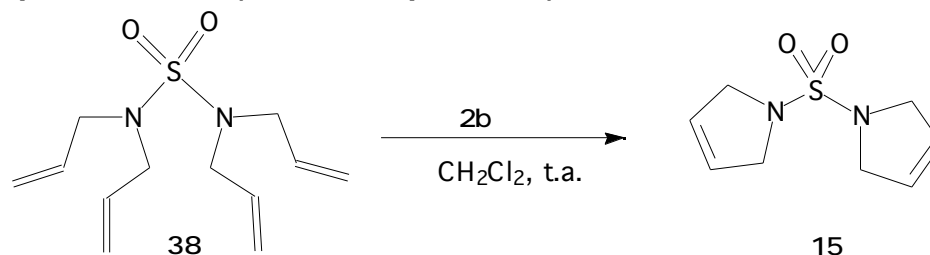
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 3.73 (d, J= 6.5 Hz, 8H), 5.18 (d, J= 17.5 Hz, 4H), 5.19 (d, J= 10.2 Hz, 4H), 5.68-5.85 (m, 4H)
IR (Film) (cm⁻¹): 2920, 1441, 1420, 1342, 1144, 1044, 994, 927, 794

6.5.2.- Preparació d'*N,N,N',N'*-tetraal·lilurea, 39



A una suspensió agitada a temperatura ambient de 0.64 g (1.1 mmols) d'urea en 30 ml de THF anhidre, s'hi addicioneu 4.24 g (10.6 mmols) d'hidrur sòdic (60% en oli mineral). La mescla s'escalfa a reflux durant mitja hora i s'hi afegeixen 9.2 ml (12.8 g, 10.6 mmols) de bromur d'al·lil. Després de 24 hores a reflux, s'afegeix aigua a la mescla i s'extreu diverses vegades amb acetat d'etil. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid taronja que es purifica per cromatografia en columna amb sílica gel, usant una mecla hexà-acetat d'etil 4:1 com a eluent. S'obtenen 1.72 g (74% rdt) d'un líquid incolor que s'identifica com el producte **39** (1972JOC2670).

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 3.75 (d, J= 5.5 Hz, 8H), 5.16 (dd, J= 16 Hz, J= 1.5 Hz, 4H), 5.18 (dd, J= 11.5 Hz, J= 1.5 Hz, 4H), 5.82 (m, 4H)
¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 50.2, 116.9, 134.0, 164.4
IR (Film) (cm⁻¹): 3079, 3010, 2982, 2927, 2859, 1646, 1461, 1402, 1229, 994, 921, 773

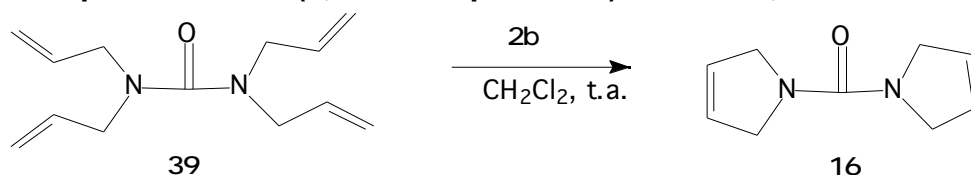
6.5.3.- Preparació de bis(2,5-dihidropirrol-1-il)sulfona, **15**.

En 100 ml de clorur de metilè anhidre es dissolen 92 mg (0.1 mmols) de catalitzador de Grubbs, es desgasca el sistema i es manté sota nitrogen. S'hi addiciona una solució d'1.20g (4.6 mmols) de **38** en 60 ml de clorur de metilè anhidre. La mescla s'agita durant 3h a temperatura ambient, s'evapora el dissolvent i el cru que s'obté es cromatografia a pressió a través de gel de sílice utilitzant com a eluent diclorometà. S'obtenen 0.73 g (77% rdt) d'un oli incolor que s'identifica com el producte **15**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.17 (s, 8H), 5.7 (s, 4H)

IR (Film) (cm⁻¹): 2864, 1338, 1163, 1090, 675, 643, 593

EM (m/z, %): 200 (2) [M⁺], 132(7) [C₄H₆NO₂S], 69 (34), 68 (100) [C₄H₆N], 41 (50) [C₃H₆]

6.5.4.- Preparació de bis(2,5-dihidropirrol-1-il)metanona, **16**.

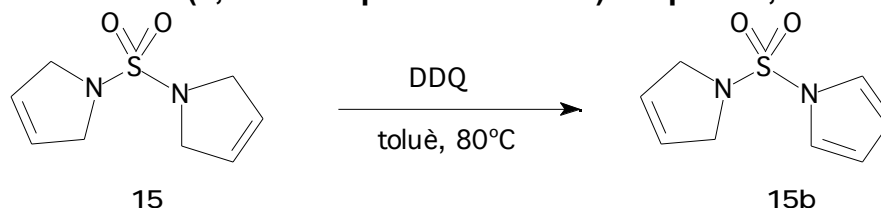
A una solució agitada sota atmosfera de nitrogen de 97 mg (0.1 mmols) de catalitzador de Grubbs, **2b**, en 50 ml de diclorometà, s'hi addicionen mitjançant una cànula 0.51 g (2.3 mmols) de **39** dissolts en 20 ml de diclorometà. Es segueix l'evolució de la reacció per cromatografia de gasos, passats 3 dies d'agitació a temperatura ambient, s'addicionen 14 mg (0.02 mmols) de catalitzador de Grubbs. Després de 3 dies més a temperatura ambient s'evapora el dissolvent, i s'obté un oli fosc que es purifica per cromatografia en columna amb alumina neutra usant una mescla d'hexà-acetat d'etil (4:1) com a eluent. S'obtenen 171 mg (41%) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **16**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.31 (s, 8H), 5.82 (s, 4H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 54.8, 125.3, 159.8

IR (KBr) (cm⁻¹): 3078, 2925, 2882, 2363, 1640, 1610, 1431, 1353, 1176, 1004, 957, 767, 657

EM (m/z, %): 164 (70) [M⁺], 96 (47) [M-C₄H₆N], 69 (82), 68 (100) [C₄H₆N], 67 (47), 56 (14), 53 (13), 41 (85)

6.5.5.- Preparació d' 1- (2,5-dihidropirrol-1-sulfonil)-1H-pirrole, 15b.

A una solució agitada de **15** (1.03 g, 5.18 mmols) en 50 ml de toluè anhidre, s'hi addicionen 2.58 g (11.47 mmols) de DDQ, i s'agita a 80°C durant 5 hores. Passat aquest temps es filtra el sòlid format i el filtrat s'evapora, obtenint-se un sòlid, que es digereix amb èter. La fase orgànica s'evapora i es cromatografia el residu a través de gel de sílice utilitzant una mescla hexà-èter 9:1 com a eluent. S'obtenen 0.51 g (49% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **15b**.

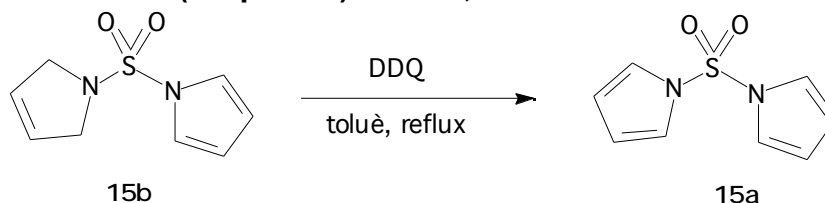
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 4.17 (s, 4H), 5.71 (s, 2H), 6.33 (t, J= 2.3Hz, 2H), 7.17 (t, J= 2.3 Hz, 2H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 56.0, 112.8, 121.5, 125.9

IR (KBr) (cm⁻¹): 3135, 2921, 2874, 1465, 1382, 1175, 1099, 1056, 752, 641

PF: 108-109°C (hexà/èter)

AE:	%N	%C	%H	%S
teòric	14.13	48.47	5.08	16.17
experimental	14.05	48.36	4.96	15.86
	14.05	48.37	4.81	16.00

6.5.6.- Preparació de bis(1H-pirrolil)sulfona, 15a.

A una solució agitada de **15b** (0.24 g, 12.2 mmols) en 15 ml de toluè anhidre, s'hi addicionen 0.91 g (40.2 mmols) de DDQ i s'agita a reflux durant 7 dies. Es filtra el sòlid format i s'evapora el dissolvent del filtrat. El cru que s'obté es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice utilitzant una mescla hexà-èter 9:1. S'obté un sòlid blanc (150 mg, 63% rdt) que s'identifica com el producte **15a**.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) (ppm): 6.32 (dd, J ca 2.3 Hz, J= 2.2 Hz, 4H), 7.12 (dd, J ca 2.3 Hz, J=2.2 Hz, 4H)

¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) (ppm): 113.6, 120.6

IR (KBr) (cm⁻¹): 3142, 1459, 1403, 1183, 1050, 732, 636, 610

PF: 123-124 °C (hexà/èter)

AE:	%N	%C	%H	%S
teòric	14.28	48.97	4.11	16.31
experimental	14.28	48.89	4.04	16.47
	14.17	48.97	3.93	16.45