



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE QUÍMICA

***P*-Alquenil(alquinil) Iminofosforanos y
Análogos: Nuevas Reacciones de Adición
Nucleófila y Cicloadiciones con Bencinos**

D^ª. Rosalía Raja Martínez

2013



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

D. Manuel Hernández Córdoba, Catedrático de Universidad del
Área de Química Analítica y
Presidente Comisión Académica Programa Doctorado* Química,
INFORMA:

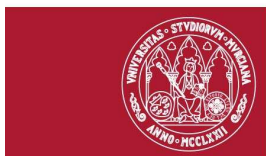
Que una vez evaluado, de conformidad con el procedimiento establecido en el artículo 21 del Reglamento de doctorado de la Universidad de Murcia, el expediente completo de la tesis doctoral titulada "P-ALQUENIL(ALQUINIL) IMINOFOSFORANOS Y ANÁLOGOS: NUEVAS REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA Y CICLOADICIONES CON BENCINOS", realizada por D^a ROSALÍA RAJA MARTÍNEZ, bajo la inmediata dirección y supervisión de Dr. D. Mateo Alajarín Cerón y Dra. D^a. Carmen López Leonardo, esta Comisión Académica, en sesión celebrada en fecha 18/02/2013, ha dado su autorización para su presentación ante la Comisión General de Doctorado.

Murcia, a 1 de marzo de 2013

Doctorando: D^a. ROSALÍA RAJA MARTÍNEZ

**Informe del Departamento para alumnos del RD 778/1998.*

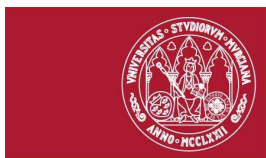
**Informe de La Comisión Académica del Programa para alumnos del RD 56/2005 y RD 1393/2007.*



D. ÁNGEL VIDAL GÓMEZ, Profesor Titular de la Universidad de Murcia del Área de Química Orgánica y Director del Departamento de Química Orgánica, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “P-ALQUENIL(ALQUINIL) IMINOFOSFORANOS Y ANÁLOGOS: NUEVAS REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA Y CICLOADICIONES CON BENCINOS“, ha sido realizada por D^a. Rosalía Raja Martínez, bajo la inmediata dirección y supervisión de D. Mateo Alajarín Cerón y D^a. Carmen López Leonardo, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

Murcia, a 21 de enero de 2013.



D. MATEO ALAJARÍN CERÓN, Catedrático de Universidad del Área de Química Orgánica en el Departamento de Química Orgánica, y D^a. CARMEN LÓPEZ LEONARDO, Profesora Titular del Área de Química Orgánica en el Departamento de Química Orgánica, AUTORIZAN:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “*P*-ALQUENIL(ALQUINIL) IMINOFOSFORANOS Y ANÁLOGOS: NUEVAS REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA Y CICLOADICIONES CON BENCINOS“, realizada por D^a. Rosalía Raja Martínez para la obtención del grado de Doctora por la Universidad de Murcia.

Prof. Dr. Mateo Alajarín Cerón

Prof. Dra. Carmen López Leonardo

Murcia, a 21 de enero de 2013.

Esta Tesis ha culminado en la publicación, hasta el momento, de los siguientes artículos:

“Regio- and stereoselective nucleophilic additions of amines, thiols and aminophosphanes to the C≡C bond of *P,P*-diphenyl-*P*-(2-phenylethynyl)-λ⁵-phosphazenes”. Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P.; Raja, R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6987.

“Regiodivergent Approach to α- and β-(Arylthio)alkenylphosphane Oxides and Sulfides: Aminophosphanes as Synthetic Auxiliaries”. Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Raja, R. *Synlett* **2008**, 3172.

“Insertion of Benzynes into the P=N Bond of *P*-Alkenyl(alkynyl)-λ⁵-phosphazenes”. Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Raja, R.; Orenes, R.-A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5668.

“Palladium complexes derived from *N,N*-bidentate NH-iminophosphorane ligands: synthesis and use as catalysts in the Sonogashira reaction”. Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P.; Raja, R.; Bautista, D.; Orenes, R.-A. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12259.

Mi agradecimiento más sincero:

Al Prof. Dr. Mateo Alajarín por su dedicación e interés en la dirección de esta Memoria.

A la Prof. Dra. Carmen López Leonardo por darme la oportunidad de trabajar en este grupo y por su ayuda diaria, sin la que no hubiese sido posible la realización de esta Memoria.

Al Prof. Dr. Ángel Vidal Gómez, a la Prof. Dra. Aurelia Pástor Vivero y a la Dra. Pilar Sánchez Andrada por su siempre buena disposición.

A todos mis compañeros de Departamento por su continuo apoyo y colaboración en el trabajo diario. A los Drs. Pepe Berna, M^a del Mar Ortín, José Cabrera, Raúl Orenes, Baltasar Bonillo, Fabiola Zapata, Antonio Caballero, Paco Otón, Rosario Martínez así como a los que lo serán próximamente: Marta Marín, Carlos Franco, María Alfonso, Antonia Sola, Tomás Romero, Miriam Mas, Guzmán Sánchez, Laura Usea y M^a Carmen González (perdonad si me olvido de alguien).

A Edu y Carmen M^a por su amistad y compañía desde el inicio de carrera. A Ana, por estar ahí siempre que la he necesitado. A Juani y Pili, porque a pesar del tiempo que pasamos sin vernos, la confianza y complicidad que tenemos es siempre la misma.

A Elena, María y Miriam por su amistad y comprensión en determinados momentos; sin olvidar, las grandes “noches surrealistas” vividas y tantos viajes compartidos (y los que nos quedan).

A Juan y Carmen por ser un ejemplo de amistad sincera y generosidad sin recibir nada a cambio y que me han demostrado que no hace falta “compartir ADN” para sentirnos unidos a otras personas.

A mi hermana Lydia que desde su corta edad y su gran madurez, es para mí un claro ejemplo de “fortaleza” que me ha enseñado a ver el lado positivo y práctico de las cosas.

A mi madre, por ser mi apoyo incondicional ante cualquier circunstancia a lo largo de toda mi vida, y sobre todo, por haberme transmitido los valores más importantes que las personas deben poseer.

A todas aquellas personas que de un modo u otro han contribuido en la realización de esta Memoria.

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la ayuda financiera prestada por la Universidad de Murcia (beca predoctoral Ene2008-Dic2011) y el Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2008-05827/BQU).

*A mi madre,
a mi hermana Lydia*

ÍNDICE

	Pág.
Capítulo 1. IMINOFOSFORANOS: ESTRUCTURA, SÍNTESIS Y REACTIVIDAD.	
1.1 INTRODUCCIÓN.....	3
1.2 <i>P</i> -ALQUENIL IMINOFOSFORANOS.....	8
1.3 <i>P</i> -ALQUINIL IMINOFOSFORANOS.....	16
Capítulo 2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) DERIVADOS DE LIGANDOS <i>N,N</i>-BIDENTADOS PORTADORES DE UNIDADES P=N INTRACÍCLICAS.	
2.1 INTRODUCCIÓN.....	23
2.2 OBJETIVOS.....	31
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
2.3.1 Preparación de <i>N</i> -aril- <i>P</i> -(2-amino)etil- <i>P,P</i> -difencil iminofosforanos.....	32
2.3.2 Síntesis de complejos de paladio derivados de ligandos <i>N,N</i> -bidentados	37
2.3.3 Complejos de paladio derivados de ligandos <i>N,N</i> -bidentados como catalizadores en la reacción de Sonogashira.....	46
2.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	55
Capítulo 3. REACCIONES DE INSERCIÓN DE ARINOS EN ENLACES P=N.	
3.1 INTRODUCCIÓN.....	81
3.2 OBJETIVOS.....	97
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	98
3.3.1 Reactividad de <i>P</i> -vinil iminofosforanos con arinos.....	98
3.3.2 Reactividad de <i>P</i> -alquil iminofosforanos con arinos.....	110
3.3.2.1 Preparación de los <i>P</i> -alquil iminofosforanos.....	110
3.3.2.2 Reacción de <i>P</i> -alquil iminofosforanos con benceno.....	111
3.3.2.3 Reacción de hidrólisis de los triflato de fosonio 38 y 45	114
3.3.3 Reacción de <i>P</i> -aril(alquil) iminofosforanos con benceno.....	118

3.3.4 Reacción de <i>N</i> -aril- <i>P</i> -metoxi iminofosforanos con arinos.....	124
3.3.5 Reacción de los sulfuros de aril(alquil)fosfina con bencinos.....	127
3.3.6 Reacción de aminofosfinas con arinos.....	129
3.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	131
Capítulo 4. REACCIONES DE ADICIÓN DE AMINOFOSFINAS Y TIOFENOLES A DERIVADOS <i>P</i>-ALQUINÍLICOS DE FÓSFORO(V).	
4.1 INTRODUCCIÓN.....	189
4.1.1 Aminofosfinas: características generales, síntesis y reactividad.....	189
4.2 OBJETIVOS.....	205
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	207
4.3.1 Preparación de algunos derivados <i>P</i> -alquinílicos de fósforo(V).....	207
4.3.2 Reacciones de adición “directa” de tiofenoles al óxido 72 y al sulfuro de <i>P,P</i> -difeníl- <i>P</i> -feniletinilfosfina (44).....	210
4.3.3 Reacciones de adición “directa” de tiofenoles a <i>P,P</i> -difeníl- <i>P</i> -feniletiniliminofosforanos 43	214
4.3.4 Reacciones de adición “indirecta” de tiofenoles al óxido 72 y al sulfuro de <i>P,P</i> -difeníl- <i>P</i> -feniletinilfosfina (44).....	217
4.3.4.1 Reacciones de adición de aminofosfinas al óxido 72 y al sulfuro de <i>P,P</i> -difeníl- <i>P</i> -feniletinilfosfina (44).....	217
4.3.4.2 Reacciones de adición de tiofenoles a los óxido-iminofosforanos 82 y a los sulfuro-iminofosforanos 83 y posterior eliminación de aminofosfinas.....	222
4.3.5 Adición “indirecta” de tiofenoles a los <i>P</i> -alquiniliminofosforanos 43	227
4.3.5.1 Adición de aminofosfinas a los <i>N</i> -aril- <i>P,P</i> -difeníl- <i>P</i> -feniletiniliminofosforanos 43	228
4.3.5.2 Adición de tiofenoles a los 1,2-bis(iminofosforanil)etenos asimétricamente sustituidos 90	231
4.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	235
Capítulo 5. CONCLUSIONES.....	267

APÉNDICES

Apéndice 1: Abreviaturas.....	271
Apéndice 2: Instrumentación.....	273
Apéndice 3: Datos cristalográficos.....	275

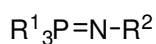
Capítulo 1

*Iminofosforanos: estructura,
síntesis y reactividad.*

1.1 INTRODUCCIÓN.¹

El trabajo de investigación que se presenta en esta memoria forma parte de un amplio proyecto desarrollado durante años por el grupo de investigación al que pertenezco y que trata fundamentalmente sobre la preparación y reactividad de diferentes iminofosforanos. Más concretamente, aquí se relatan los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de algunos derivados de fósforo(V) tales como iminofosforanos y óxidos o sulfuros de fosfina con sustituyentes alquenilo y alquinilo sobre el átomo de fósforo. Por esta razón se ha considerado conveniente hacer una introducción muy general sobre iminofosforanos, incidiendo de un modo más particular en la reactividad descrita en la bibliografía de aquellos que son *P*-alquencil y *P*-alquinil sustituidos.

Los iminofosforanos (**1**, figura 1.1), también llamados fosfiniminas, fosfinimidias o λ^5 -fosfazenos, son compuestos isoelectrónicos a los alquilidenfosforanos ($R_3P=CR^1R^2$), en los que un átomo de fósforo tetracoordinado se encuentra unido a un átomo de nitrógeno mediante un doble enlace.



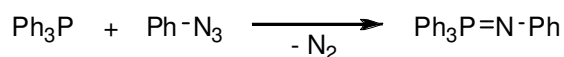
1

Figura 1.1

El átomo de nitrógeno de un iminofosforano tiene una hibridación aproximadamente trigonal, con un par de electrones no enlazante en un orbital híbrido sp^2 y otro par de electrones en un orbital 2p. El enlace fósforo-nitrógeno tiene carácter de doble enlace por solapamiento del orbital 2p lleno del nitrógeno con el orbital $3d_{xy}$ o $3d_{xz}$ vacío del fósforo.

¹ a) Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437. b) Scriven, E. F. V.; Turnbull, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297. c) Johnson, A. W.; Kaska, W. C.; Ostoja Starzewski, K. A.; Dixon, D. A. “*Ylides and Imines of Phosphorus*”, (Ed.: John Wiley and Sons), Wiley-Interscience, New York, **1993**. d) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J. “*Science of Synthesis*”, Vol. 31, (Ed.: Ramsden, C. A.), Thieme, Stuttgart, **2007**, 1539.

En 1919, Staudinger y Meyer² describen por primera vez estas especies al preparar el *N*-fenil-*P,P,P*-trifeniliminofosforano por reacción de trifenilfosfina con fenilazida (esquema 1.1).



Esquema 1.1

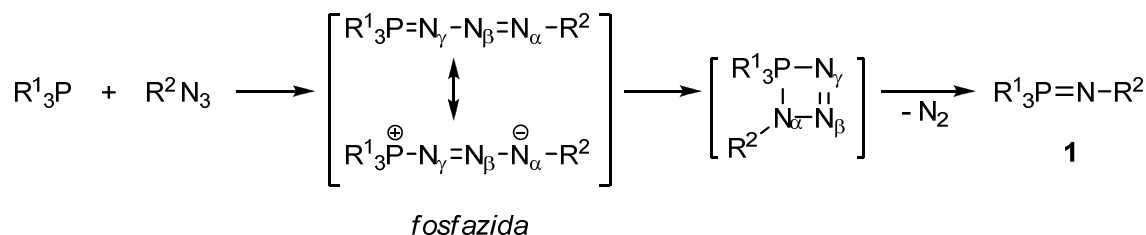
Desde entonces se han sintetizado un gran número de iminofosforanos a partir de fosfinas terciarias y azidas. Esta reacción, llamada de iminación de fosfinas terciarias de Staudinger, transcurre en dos etapas; se inicia con el ataque nucleófilo del átomo de fósforo trivalente sobre el nitrógeno terminal de la azida, para dar un intermedio fosfazida que se ha podido aislar sólo en algunas ocasiones.³ Este intermedio evoluciona hacia el producto final (**1**) con extrusión del fragmento N(γ)-N(β), en forma de nitrógeno molecular,⁴ probablemente a través de un estado de transición cíclico de 4 eslabones (esquema 1.2).⁵

² Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.

³ a) Staudinger, H.; Hauser, E. *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861. b) Horner, L.; Gross, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 591, 117. c) Wittig, G.; Schwarzenbach, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 650, 1. d) Leffler, J. E.; Honsberg, U.; Tsuno, T.; Forsblad, I. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4810. e) Saalfrank, R. W.; Ackermann, E.; Fischer, M.; Wirth, U.; Zimmermann, H. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 115. f) Lowe-Ma, C. K.; Nissan, R. A.; Wilson, W. S. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3755. g) Molina, P.; López-Leonardo, C.; Llamas-Botía, J.; Foces-Foces, C.; Fernández-Castaño, C. *Tetrahedron* **1996**, 52, 9629. h) Alajarín, M.; Molina, P.; López-Lázaro, A.; Foces-Foces, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 67. i) Alajarín, M.; López-Lázaro, A.; Vidal, A.; Berná, J. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2558. j) Alajarín, M.; Vidal, A.; López-Leonardo, C.; Berná, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7807. k) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Vidal, A.; Berná, J.; Steed, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1205. l) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J. *Tetrahedron* **2006**, 62, 6190. m) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4631. n) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J.; Steed, J. W. *Tetrahedron* **2007**, 63, 2078. ñ) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J. *Tetrahedron* **2007**, 63, 4450. o) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Berná, J.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2008**, 2337.

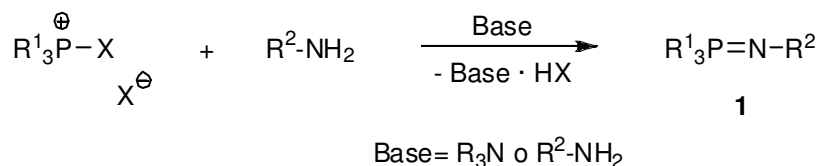
⁴ Bock, H; Schöller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 636.

⁵ a) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, 49, 961 - *Chem. Abstr.* **1979**, 91, 107375g. b) Widauer, C.; Grützmacher, H.; Shevchemko, I.; Gramlich, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659. c)



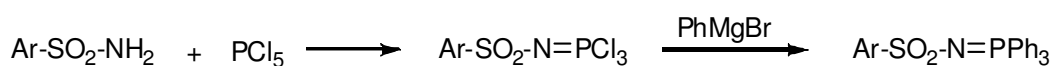
Esquema 1.2

Un segundo método general para preparar iminofosforanos (**1**) se debe a Horner y Oediger y consiste en la reacción de haluros de halofosfonio con aminas primarias en presencia de una base (esquema 1.3).⁶



Esquema 1.3

Una variación de este método es la reacción de Kirsanov⁷ que consiste en el tratamiento de una bencenosulfonamida con pentacloruro de fósforo para dar el *P,P,P*-tricloro iminofosforano correspondiente. Este intermedio se transforma en el *P,P,P*-trifenil iminofosforano correspondiente por acción de bromuro de fenilmagnesio (esquema 1.4).



Esquema 1.4

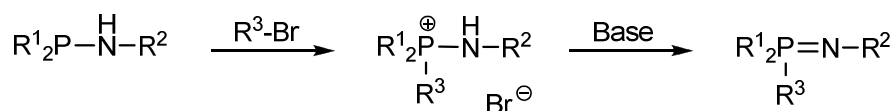
Los métodos anteriores implican la generación del enlace P=N a partir de dos unidades reactivas. Nuestro grupo ha descrito otro método de síntesis de iminofosforanos partiendo de aminofosfinas, compuestos que ya tienen un enlace P-N. Estas especies

Alajarín, M.; Conesa, C.; Rzepa, H. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1811. d) Tian, W. Q.; Wang, Y. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299.

⁶ Horner, L.; Oediger, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627, 142.

⁷ a) Kirsanov, A. V., *Isv. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 426. - *Chem. Abstr.* **1951**, 45, 1503. b) Kirsanov, A. V. *Zh. Obshch. Khim.* **1952**, 22, 269. - *Chem. Abstr.* **1952**, 46, 11135.

actúan como *P*-nucleófilos frente a diferentes haluros de alquilo suficientemente reactivos (alílicos, bencílicos, compuestos α -halocarbonílicos) para dar las sales de aminofosfonio respectivas que se desprotonan al correspondiente iminofosforano por acción de una base (esquema 1.5).⁸



Esquema 1.5

Los iminofosforanos son iluros (figura 1.2) con una reactividad que viene marcada por la elevada nucleofilia de su átomo de nitrógeno.

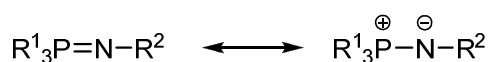
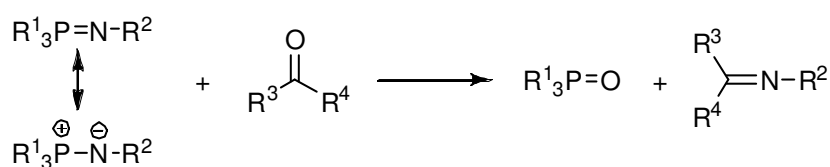


Figura 1.2

El mayor potencial sintético de un iminofosforano quizás se encuentre en la reacción aza-Wittig,⁹ que implica el tratamiento de dichas especies con un compuesto carbonílico o tiocarbonílico y que tiene como resultado global la conversión de una unidad C=O o C=S en otra C=N (esquema 1.6).

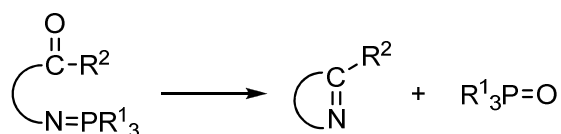


Esquema 1.6

⁸ Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P. *Synlett* **2003**, 6, 801.

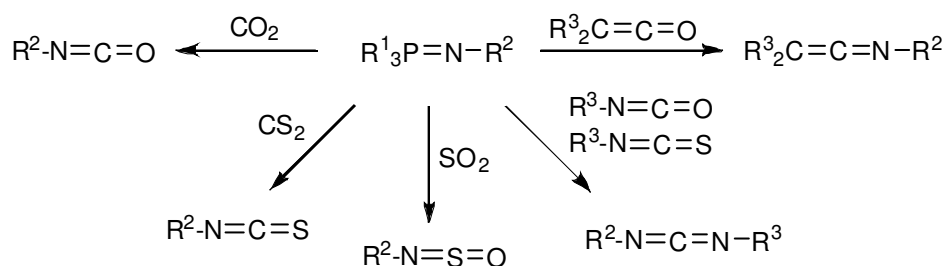
⁹ a) Gusar, N. I. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1991**, 60, 146. b) Barluenga, J.; Palacios, F. *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, 23, 1. c) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353. d) Eguchi, S.; Matsushita, Y.; Yamashita, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 209. e) Molina, P.; Vilaplana, M. J. *Synthesis* **1994**, 1197. f) Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; De los Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, 63, 523.

La versión intramolecular de esta reacción permite el acceso a diferentes compuestos heterocíclicos nitrogenados (esquema 1.7).



Esquema 1.7

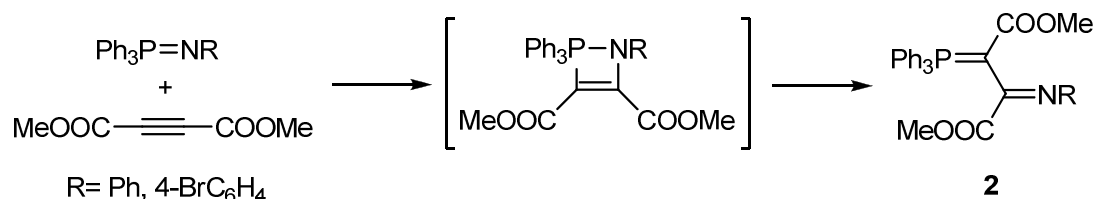
Los iminofosforanos pueden reaccionar también con compuestos tales como dióxido de carbono, disulfuro de carbono, dióxido de azufre, isocianatos, isotiocianatos o cetenas dando lugar a la formación de heterocumulenos (esquema 1.8). Estas especies poseen un centro electrófilo susceptible de ser atacado por un nucleófilo en un proceso inter o intramolecular, permitiendo acceder en el último caso a una amplia variedad de sistemas heterocíclicos.^{9e}



Esquema 1.8

Adicionalmente, se ha estudiado la reacción de algunos iminofosforanos con alquinos activados, como por ejemplo el acetilendicarboxilato de dimetilo. La reacción procede vía una cicloadición [2 + 2] seguida de una retrocicloadición [2 + 2] para dar finalmente **2**, un producto que supone la inserción formal de la unidad C-C en el doble enlace P=N (esquema 1.9).¹⁰

¹⁰ a) Brown, G. W.; Cookson, R. C.; Stevens, I. D. R.; Mak, T. C. W.; Trotter, J. *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 87. b) Briggs, E. M.; Brown, G. W.; Dawson, W. T.; Jircny, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 641. c) Barluenga, J.; López, F.; Palacios, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1574. d) Barluenga, J.; López, F.; Palacios, F.; Sánchez-Ferrando, F. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 381. e) Barluenga, J.; López, F.; Palacios, F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 61.



Esquema 1.9

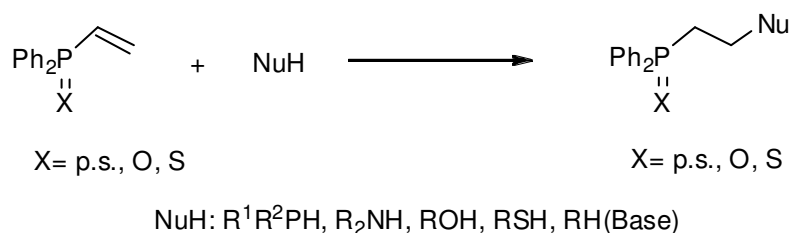
Además de la nucleofilia del átomo de nitrógeno de un iminofosforano, hay que destacar la capacidad de este grupo funcional, con marcado carácter aceptor electrónico, de modular la reactividad de funciones vecinas. En el contexto de esta memoria interesa resaltar cómo afecta al comportamiento de un doble o triple enlace la presencia de un grupo iminofosforanilo situado en uno de los átomos de carbono del mismo. Por esta razón, en las páginas siguientes se centrará nuestra atención en la reactividad de los *P*-alquénil y *P*-alquínil iminofosforanos y se compararán con otros derivados análogos de fósforo(V) como los óxidos y sulfuros correspondientes. Nos centraremos en reacciones de adición nucleófila 1,4 al doble enlace (adiciones tipo Michael) y reacciones de cicloadición (Diels-Alder y 1,3-dipolares).

1.2 *P*-ALQUENIL IMINOFOSFORANOS.

Las adiciones Michael de diferentes nucleófilos, tales como fosfinas,¹¹ aminas,¹² alcoholes,¹³ tioles o nucleófilos carbonados,¹⁴ sobre vinil fosfinas y sus derivados oxidados

¹¹ a) King, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 177. b) Grim, S. O.; Del Gaudio, J.; Molenda, R. P.; Tolman, C. A.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3416. c) King, R. B.; Cloyd Jr., J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 46. d) King, R. B.; Cloyd Jr., J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 53. e) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567. f) Keiter, R. L.; Borger, R. D.; Hamerski, J. J.; Garbis, S. J.; Leotsakis, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5224. g) Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L. Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946. h) King, R. B.; Bakos, J.; Hoff, C. D.; Markó, L. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3095. i) Keiter, R. L.; Sun, Y. Y.; Brodack, J. W.; Cary, L. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2638. j) Churchill, M. R.; Rheingold, A. L.; Keiter, R. L. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2730. k) Keiter, R. L.; Brodack, J. W.; Borger, R. D.; Cary, L. W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1256. l) Johnson, C. R.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2170. m) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1987. n) Pietrusiewicz, K. M.;

(óxidos y sulfuros) resultan de gran utilidad para la preparación de ligandos bifuncionalizados, de gran relevancia en química de coordinación (esquema 1.10).



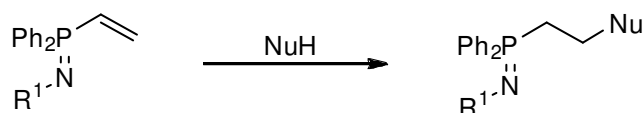
Esquema 1.10

Sobre el esquema anterior hay que destacar que, en general, las reacciones de adición que se realizan con los derivados de fósforo(V), óxidos o sulfuros de vinilfosfina,

-
- Wisniewski, W.; Zablocka, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 337. ñ) Levason, W. “*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*”, Vol. 1 (Eds.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1990**, 567. o) Keiter, R. L.; Benson, J. W.; Jia, Z.; Keiter, E. A.; Brandt, D. E. *Organometallics* **2000**, *19*, 4518. p) González-Nogal, A. M.; Cuadrado, P.; Sarmentero, M. A. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9610.
- ¹² a) Collins, D. J.; Mollard, S. A.; Rose, N.; Swan, J. M. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2365. b) Rauchfuss, T. B.; Patino, F. T.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652. c) Cooper, M. K.; Downes, J. M. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 880. d) Roundhill, D. M.; Bechtold, R. A.; Roundhill, S. G. N. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 284. e) Cooper, M. K.; Downes, J. M.; Henrick, K.; Goodwin, H. J.; McPartlin, M. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L157. f) Cooper, M. K.; Downes, J. M.; Henrick, K.; Goodwin, H. J.; McPartlin, M. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L159. g) Anderson, G. K.; Kumar, R. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4064. h) Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4152. i) Hedden, D.; Roundhill, D. M.; Fultz, W. C.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 336. j) Park, S.; Hedden, D.; Rheingold, A. L.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1986**, *5*, 1305. k) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1991. l) Park, S.; Johnson, M. P.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 1700. m) Higgins, S. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1527. n) Brunner, H.; Limmer, S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 173. ñ) Bassett, M.; Davies, D. L.; Neild, J.; Prouse, L. J. S.; Russell, D. *Polyhedron* **1991**, *10*, 501. o) Keglevich, G.; Novák, T.; Imre, T.; Bakó, P.; Tóke, L.; Újzászy, K.; Ludányi, K. *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 573. p) Maj, A. M.; Pietrusiewicz, K. M.; Suisse, I.; Agbossou, F.; Mortreux, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 831. q) Olliana, M.; King, F.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Hii, K. K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2472.
- ¹³ a) Märk, V. G.; Merkl, B. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4463. b) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1988**, *40*, 47. c) Cristau, H. J.; Vireux, D. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 703.
- ¹⁴ Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 937.

transcurren en tiempos de reacción menores y además con mejores rendimientos que aquellas en las que se utilizan vinilfosfinas. Obviamente, los grupos fosfinoílo y tiofosfinoílo, con mayor carácter electroceptor que el grupo fosfino, activan en mayor extensión el resto olefínico en estas reacciones de adición tipo Michael.¹⁵

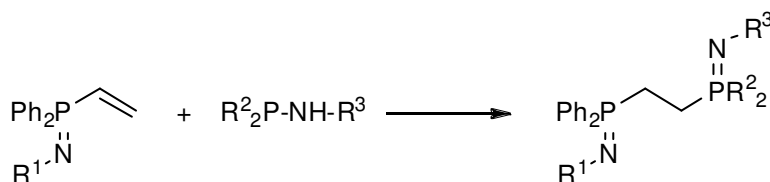
De manera análoga a los grupos P=O y P=S, la polaridad del enlace P=N de un iminofosforano derivado de la difenilvinilfosfina hace que su enlace C=C actúe como una potente unidad aceptora en reacciones de adición nucleófila 1,4. En este contexto, nuestro grupo de investigación ha descrito la adición de difenilfosfina,¹⁶ aminas secundarias y tiofenoles¹⁷ a *P,P*-difenil-*P*-vinil iminofosforanos para dar compuestos bifuncionales que se han utilizado como ligandos $\sigma N, \sigma P$, $\sigma N, \sigma N$ y $\sigma N, \sigma S$ -bidentados, respectivamente, en la formación de complejos metálicos (esquema 1.11).



NuH: Ph₂PH (condiciones: cat. básica / t.a.)
 R²R³NH (condiciones: sin base / reflujo)
 R⁴-SH (condiciones: sin base / t.a.)

Esquema 1.11

La reacción de adición de aminofosfinas a los mismos iminofosforanos (*P,P*-difenil-*P*-vinil *N*-sustituídos) también transcurre de forma eficaz para dar una serie de bis(iminofosforanos) derivados del 1,2-bis(difenilfosfino)etano (esquema 1.12).¹⁸



Esquema 1.12

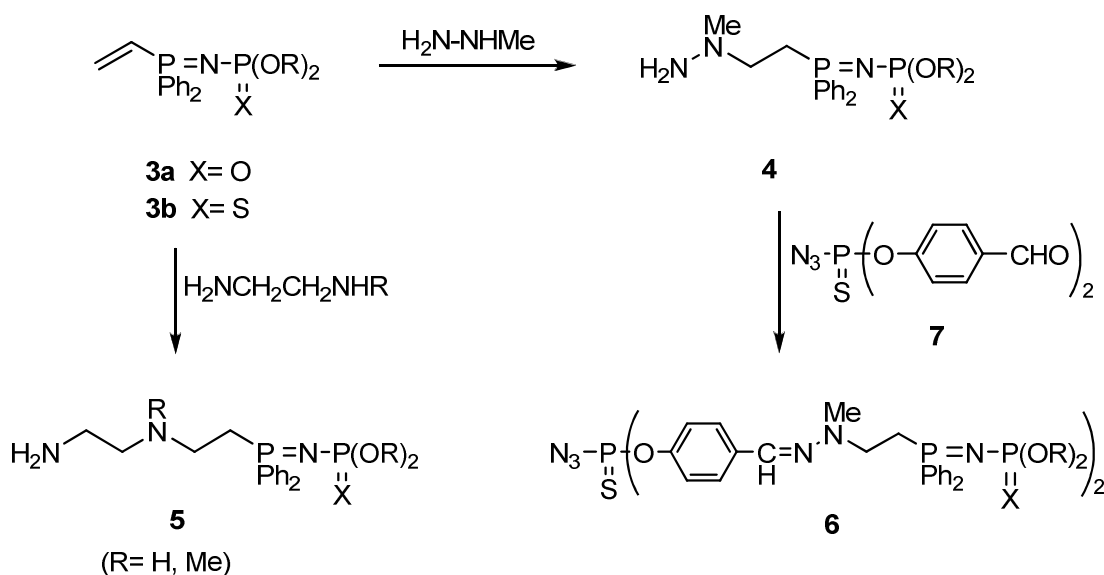
¹⁵ Postle, S. R.; Whitham, G. H. *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1977**, 2084.

¹⁶ Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 605.

¹⁷ Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Dalton Trans.* **2003**, 426.

¹⁸ Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 145.

Por otro lado, el grupo de Majoral preparó los *N*-fosforil y *N*-tiofosforil-*P*-vinil iminofosforanos **3a** y **3b** y comprobó su eficacia como aceptores tipo Michael en el contexto de la química de dendrímeros (esquema 1.13).¹⁹ Estos compuestos se preparan por reacción de Staudinger de *P,P*-difeníl-*P*-vinilfosfina con la correspondiente fosforil o tiofosforil azida y su reacción con hidracinas, aminas y diaminas da lugar a los correspondientes productos de adición.^{19,20} Así, la reacción de **3** con un exceso de *N*-metilhidracina y diaminas tales como 1,2-etilendiamina o *N*-metil-1,2-etilendiamina da lugar a la formación de los compuestos **4** y **5** respectivamente, que por combinación de sucesivas adiciones Michael y condensaciones aldólicas dan lugar a una serie de estructuras dendriméricas. Por ejemplo, **6**, obtenido por condensación de la hidracina **4** con el dialdehído **7**, puede utilizar su función azido para reaccionar con difenilvinilfosfina formando un nuevo *P*-vinil iminofosforano susceptible de reaccionar nuevamente con aminas o hidracinas.



Esquema 1.13

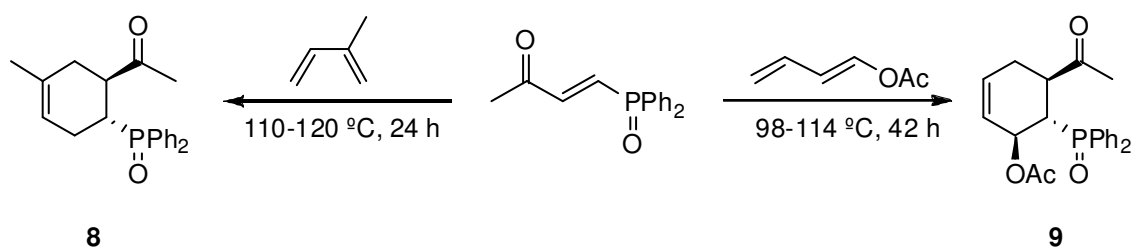
Como se ha expresado en las páginas anteriores, los grupos fosfinoílo y tiofosfinoílo activan el doble enlace C=C de óxidos y sulfuros de *P*-vinilfosfina frente a

¹⁹ a) Maraval, V.; Laurent, R.; Donnadiou, B.; Mauzac, M.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499. b) Maraval, V.; Laurent, R.; Merino, S.; Mauzac, M.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3555.

²⁰ Maraval, V.; Laurent, R.; Donnadiou, B.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *Synthesis* **2003**, 389.

reacciones de adición nucleófila 1,4. De la misma forma facilitan que este doble enlace actúe como un buen dienófilo en reacciones de cicloadición [4 + 2] o como un buen dipolarófilo en cicloadiciones 1,3-dipolares.

Las cicloadiciones [4+2] en las que la *trans*-4-difenilfosfinoil-3-buten-2-ona actúa como dienófilo frente a dienos como el isopreno o el 1-acetoxi-1,3-butadieno, transcurren de manera regio y estereoselectiva, con formación de los cicloaductos **8** y **9**, respectivamente (esquema 1.14).²¹



Esquema 1.14

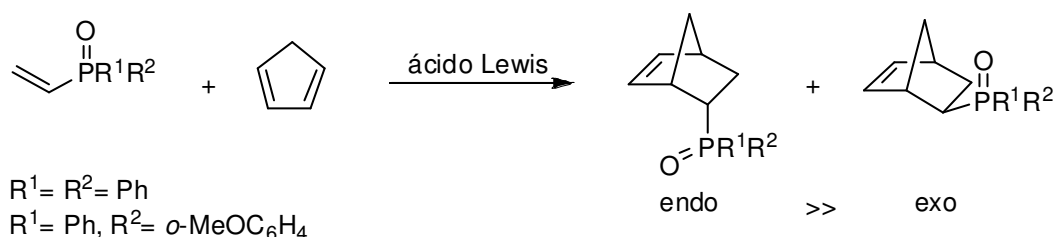
En la versión asimétrica de la reacción de Diels-Alder se han empleado óxidos de vinilfosfina ópticamente activos como dienófilos. Los aductos obtenidos son compuestos intermedios en las síntesis de algunos productos naturales enantioméricamente puros como los 17-fosfaesteroides.²²

Por otra parte, es bien conocido que los ácidos de Lewis ejercen un fuerte efecto catalítico en las reacciones de Diels-Alder, y así ocurre cuando se emplean estos dienófilos organofosforados. Por ejemplo, en la cicloadición [4+2] de ciclopentadieno con óxidos de *P*-vinil fosfina, se comprueba que la presencia de los ácidos de Lewis que se muestran en el esquema 1.15 acelera la velocidad de reacción al tiempo que incrementa la selectividad *endo*, en comparación con el proceso no catalizado.²³

²¹ Darling, S. D.; Brandes, S. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1413.

²² Bodalski, R.; Koszuc, J.; Krawczyk, H.; Pietrusiewicz, K. M. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2219.

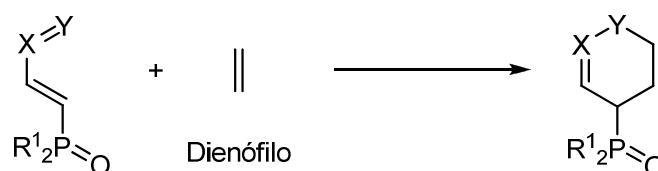
²³ Maffei, M.; Buono, G. *New J. Chem.* **1988**, *12*, 923.



Ácido Lewis: TiCl_4 , $\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$, AlCl_3 , FeCl_3 .

Esquema 1.15

El doble enlace C=C de algunos óxidos de vinilfosfina también puede participar como parte de un dieno en reacciones de Diels-Alder cuando se encuentra conjugado con otros dobles enlaces del tipo N=N y N=O. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones son los que se incluyen en el esquema 1.16.²⁴



X= N; Y= N-R; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{OEt}$; Dienófilo: estireno, ciclopentadieno y dihidrofurano.

X= N; Y= O; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{OEt}$; Dienófilo: TMS-ciclopentadieno.

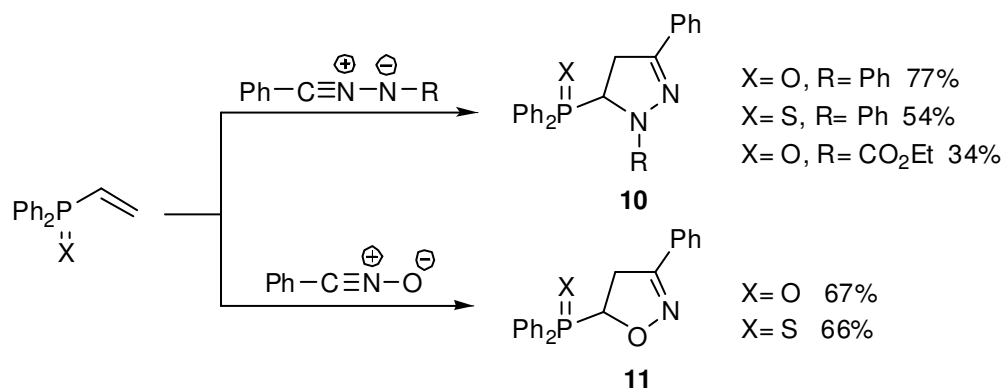
Esquema 1.16

Por otra parte, los óxidos y sulfuros de vinilfosfina reaccionan como dipolarófilos en reacciones de cicloadición 1,3-dipolares.²⁵ Su participación en cicloadiciones con nitrilimas y con el *N*-óxido de benzonitrilo da lugar a la formación de las

²⁴ a) Palacios, F.; Aparicio, D.; López, Y.; De los Santos, J. M.; Alonso, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1142. b) De los Santos, J. M.; Ignacio, R.; Rubiales, G.; Aparicio, D.; Palacios, F. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6715.

²⁵ a) Carruthers, W. "Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis" (Eds.: Baldwin, J. E., Magnus, P. D.), Oxford, **1990**, cap. 6, 269. b) Edmunson, R. S. "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", Vol. 2 (Eds.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1992**, cap. 7, 287. c) Gothelf, K. V.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.

correspondientes pirazolinas **10** y oxazolininas **11** de manera regioselectiva (esquema 1.17).²⁶



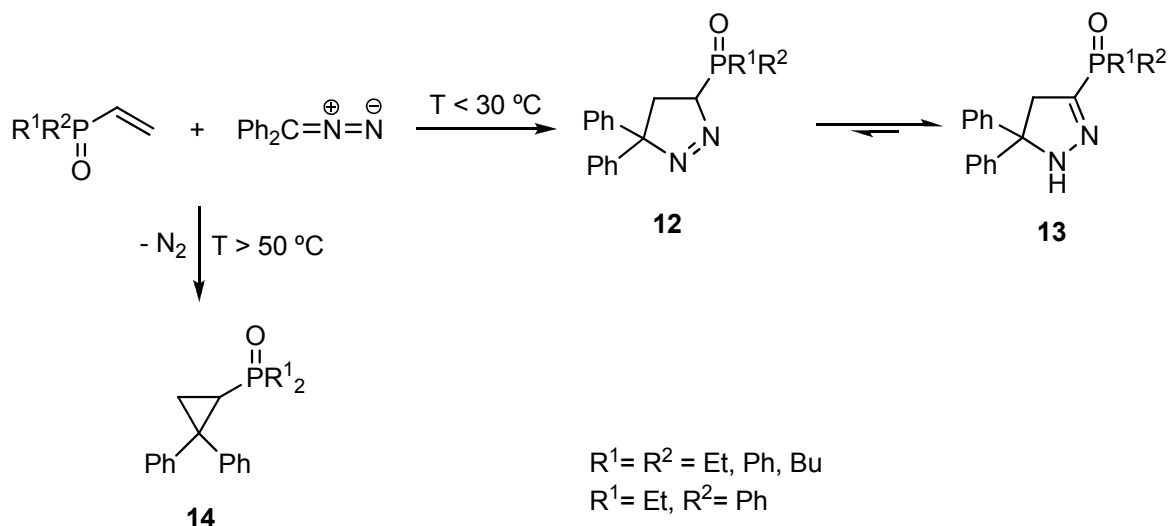
Esquema 1.17

La reacción de cicloadición 1,3-dipolar de diazoalcanos con óxidos de vinilfosfina conduce, en condiciones muy suaves, a las pirazolininas **12** que tautomerizan a **13** (esquema 1.18).²⁷ Cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 50 °C se obtienen los fosfinoil ciclopropanos **14**, productos de la extrusión de nitrógeno del primer cicloadducto formado.²⁸

²⁶ a) Kolokol'tseva, I. G.; Chistokletov, V. N.; Ionin, B. I.; Petrov, A. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 1248. - *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 96834y. b) Zbiral, E. *Synthesis* **1974**, 775. c) Sedqui, A.; Vebrel, J.; Laude, B. *Chem. Lett.* **1984**, 965. d) Brandi, A.; Cannavo, P.; Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M.; Wiczorek, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3073.

²⁷ a) Gloede, J.; Schano, K. H.; Gross, H. *Z. Chem.* **1978**, 18, 18.- *Chem. Abstr.* **1978**, 88, 170234p. b) Gareev, R. D.; Pudovik, A. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 2637.- *Chem. Abstr.* **1983**, 98, 143529.

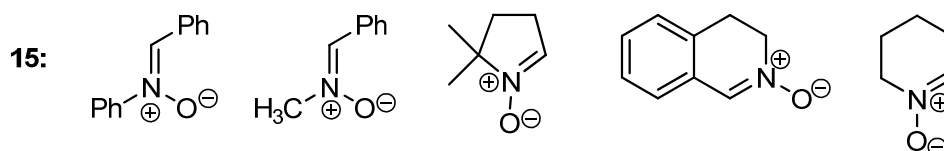
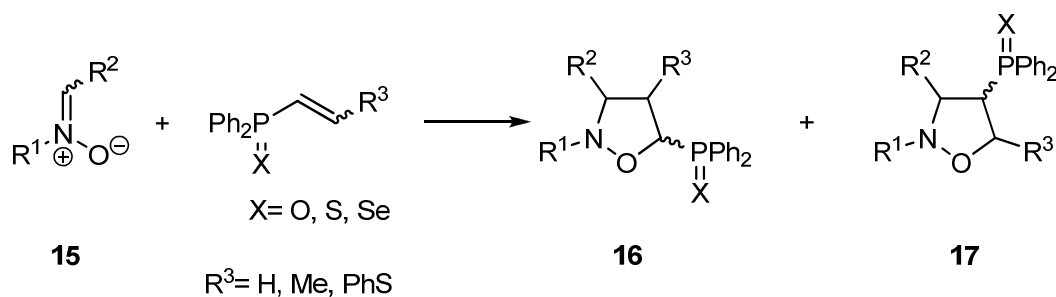
²⁸ a) Pudovik, A. N.; Gareev, R. D.; Aganov, A. V.; Raevskaya, O. E.; Stabrovskaya, L. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, 41, 1008. - *Chem. Abstr.* **1971**, 75, 88692j. b) Gulyukina, N. S.; Varakuta, A. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 1884.



Esquema 1.18

En las cicloadiciones de nitronas (**15**) con óxidos o sulfuros de vinilfosfina se obtienen las correspondientes mezclas de los dos posibles regioisómeros (**16** y **17**) donde el producto mayoritario es la 5-fosfinoilisoaxolidina **16** (esquema 1.19).²⁹ Generalmente, el grado de regioselectividad para nitronas cíclicas es mayor que para nitronas acíclicas.^{29b}

²⁹ a) Brandi, A.; Goti, A.; Pietrusiewicz, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 388. b) Brandi, A.; Cicchi, S.; Goti, A.; Pietrusiewicz, K. M.; Wisniewski, W. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7093. c) Pietrusiewicz, K. M.; Salamonczyk, I.; Wieczorek, W.; Brandi, A.; Cicchi, S.; Goti, A. *Tetrahedron* **1991**, *43*, 9083. d) Brandi, A.; Cicchi, S.; Goti, A.; Pietrusiewicz, K. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1063. e) Goti, A.; Cicchi, S.; Brandi, A.; Pietrusiewicz, K. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1371. f) Brandi, A.; Cicchi, S.; Goti, A.; Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M.; Wisniewski, W. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4383. g) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.



Esquema 1.19

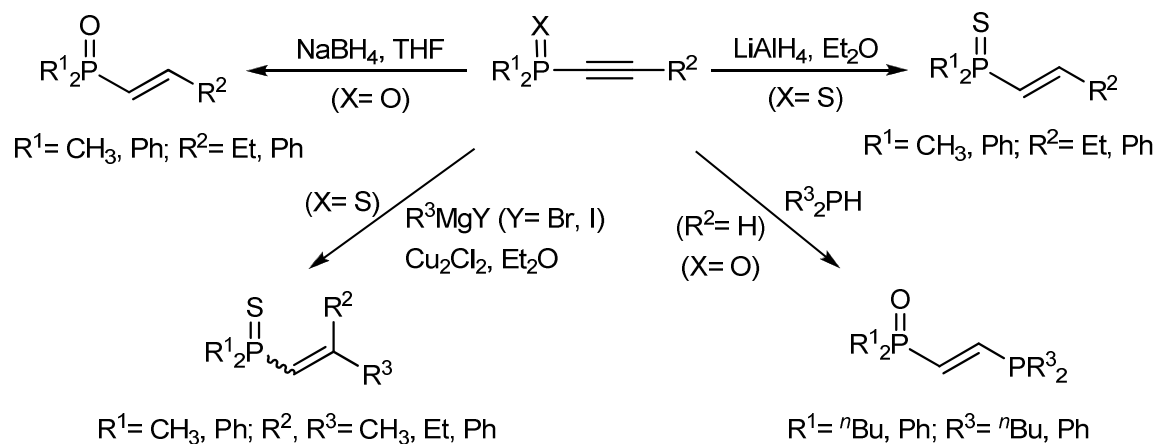
Las vinilfosfinas son mucho menos reactivas que sus derivados pentavalentes óxidos y sulfuros. De hecho, sólo se ha descrito su participación en algunas reacciones Diels-Alder intramoleculares cuando se encuentran coordinadas a un centro metálico³⁰ y en cicloadiciones 1,3-dipolares.³¹

1.3 P-ALQUINIL IMINOFOSFORANOS.

³⁰ a) Holt, M. S.; Nelson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6396. b) Green, R. L.; Nelson, J. H.; Fischer, J. *Organometallics* **1987**, *6*, 2256. c) Rahn, J. A.; Holt, M. S.; Gray, G. A.; Alcock, N. W.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 217. d) Solujić, L.; Milosavljević, E. B.; Nelson, J. H.; Alcock, N. W.; Fischer, J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3453. e) Vac, R.; Nelson, J. H.; Milosavljević, E. B.; Solujić, L.; Fischer, J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4132. f) Affandi, S.; Nelson, J. H.; Fisher, J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4536. g) Liu, A.; Mok, K. F.; Leung, P.-H. *Chem. Commun.* **1997**, 2397. h) Aw, B.-H.; Hor, T. S. A.; Selvaratnam, S.; Mok, K. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Rees, N. H.; McFarlane, W.; Leung, P.-K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2138. i) Liu, X.; Mok, K. F.; Vittal, J. J.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3722. j) Yeo, W.-C.; Vittal, J. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2001**, *20*, 2167. k) Qin, Y.; Selvaratnam, S.; Vittal, J. J.; Leung, P.-K. *Organometallics* **2002**, *21*, 5301. l) Ghebreyessus, K. Y.; Gül, N.; Nelson, J. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 2977. m) Leung, P.-H. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 169.

³¹ a) Kauffmann, T.; Ahlers, H.; Hamsen, A.; Schulz, H.; Tilhard, H.-J.; Vahrenhorst, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 119. b) Kauffmann, T.; Ahlers, H.; Echsler, K.-J.; Schulz, H.; Tilhard, H.-J. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4496.

De manera análoga a lo que ocurre con los derivados oxidados de las *P*-alquencilfosfinas, los óxidos y sulfuros de *P*-alquencilfosfina contienen un triple enlace activado para la adición de especies nucleófilas. De hecho, se han descrito sus reacciones con hidruros, fosfinas secundarias y compuestos organometálicos. Estos procesos transcurren con la formación estereoselectiva, en la mayoría de los casos, del alquencil derivado de geometría *E* (esquema 1.20).³²

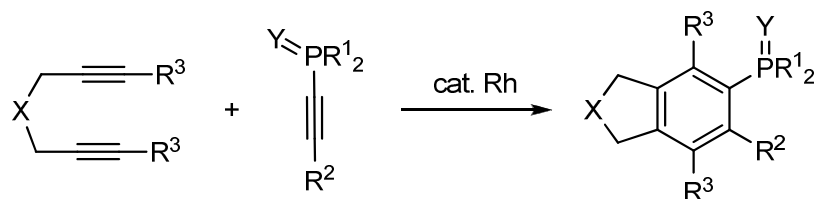


Esquema 1.20

La adición de aminas primarias y secundarias a óxidos y sulfuros de *P*-alquencilfosfina transcurre de manera efectiva mediante el concurso de una base y a temperaturas moderadas (80-90 °C). La reacción es regio y estereoselectiva con formación exclusiva del producto de geometría *E* (esquema 1.21).³³

³² a) Weiner, M. A.; Pasternack, G. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1130. b) Aguiar, A. M.; Irelan, J. R. S.; Bhacca, N. S. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3349. c) Aguiar, A. M.; Irelan, J. R. S. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 4030.

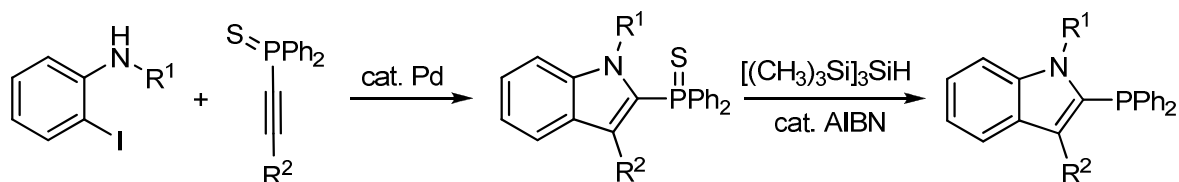
³³ a) Portnoy, N. A.; Morrow, C. J.; Chattha, M. S.; Williams Jr., J. C.; Aguiar, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1397. b) Märkl, G.; Merkl, B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5865. c) Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3093.



Y= O, S
 X= CH₂, CH₂CH₂, O, C(COOMe)₂, TsN, *p*-MeC₆H₄SO₂N
 R¹= Ph, Cy, OEt
 R²= *n*-C₆H₁₃, Ph, TMS, ^tBu, ⁱPr, *o*-MeOC₆H₄
 R³= H, Me, ⁱPr, Ph

Esquema 1.23

Recientemente el grupo de Oshima ha desarrollado una nueva metodología para la síntesis de indoles voluminosos empleando como materiales de partida sulfuros de *P*-alquililfosfina. Concretamente, la reacción, catalizada por paladio, de algunos de ellos con 2-iodoanilinas da lugar a los correspondientes sulfuros de 2-indolilfosfina. Estos últimos compuestos se reducen fácilmente a las correspondientes fosfinas mediante su tratamiento con tris(trimetilsilil)silano en presencia de cantidades catalíticas de AIBN (esquema 1.24).³⁶



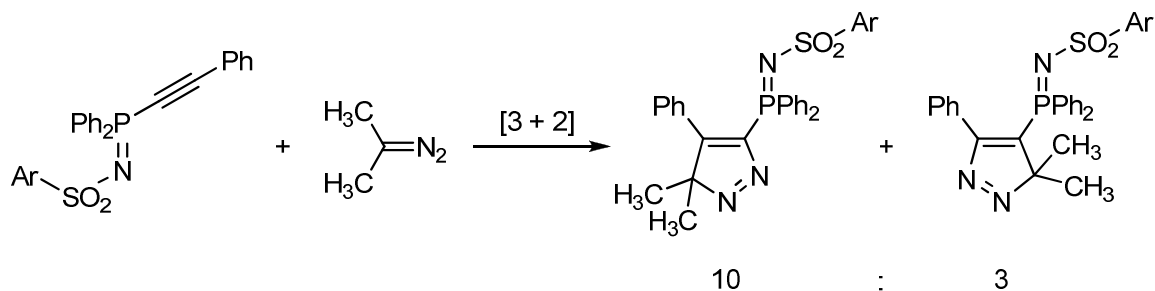
R¹= Me, Et, ⁱPr, Bn
 R²= Ph, ^tBu, *c*-C₆H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *p*-Ac-C₆H₄, *p*-MeOCOC₆H₄,
p-MeOC₆H₄, *o*-MeOC₆H₄, 2-acetiltiofeno

Esquema 1.24

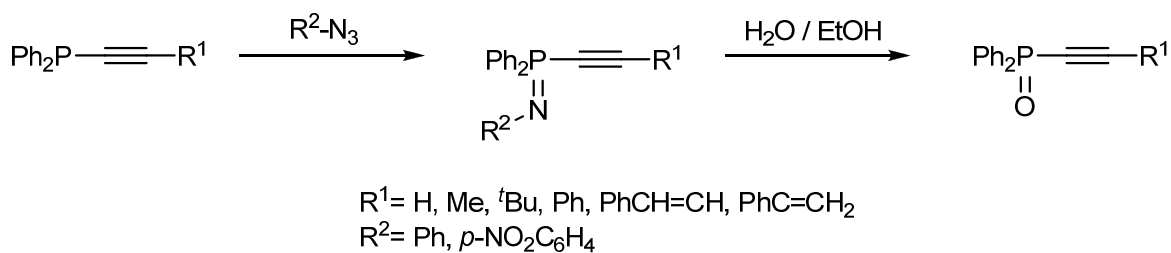
En cuanto a la bibliografía referente a la síntesis y reactividad de los *P*-alquililiminofosforanos hay que decir que es muy escasa. De hecho, sólo se han localizado

³⁶ Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1476.

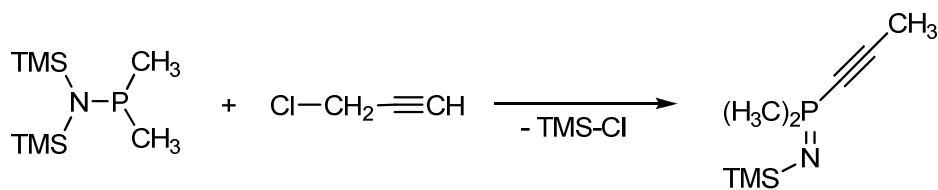
tres publicaciones en las que se describen estos compuestos.³⁷ En una de ellas se estudia su participación en una cicloadición 1,3-dipolar con dimetildiazometano^{37b} (esquema 1.25), en otra su hidrólisis al óxido correspondiente^{37a} (esquema 1.26) y en la última se describe su síntesis a partir a (sililamino)fosfinas con haluros de propargilo^{37c} (esquema 1.27).



Esquema 1.25



Esquema 1.26



Esquema 1.27

³⁷ a) Galishev, V. A.; Chistokletov, V. N.; Petrov, A. A.; Tamm, L. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, 43, 1470. - *Chem. Abstr.* **1973**, 80, 15009. b) Heydt, H.; Regitz, M. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 10, 1766. c) Angelov, C. M.; Neilson, R. H. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2279.

Capítulo 2

Complejos de paladio(II) derivados de ligandos N,N-bidentados portadores de unidades P=N intracíclicas.

2.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe la síntesis y aplicaciones de una serie de complejos de paladio(II) derivados de ligandos *N,N*-bidentados que contienen una unidad iminofosforanilo.

A continuación se presentan, de forma resumida, los aspectos estructurales más relevantes de los complejos metálicos que contienen dicha unidad P=N.

Los estudios de densidad de carga realizados en torno a los átomos que integran una agrupación iminofosforano muestran la alta polarización de su doble enlace P=N.³⁸ Este hecho, junto con la presencia de un par de electrones localizado sobre el átomo de nitrógeno, hace que estas especies se puedan comportar como muy buenos ligandos formando complejos estables con metales de transición (figura 2.1).^{39,40}

³⁸ Kocher, N.; Leusser, D.; Murso A.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3622.

³⁹ Bibliografía anterior al año 2005: a) Abel, E. W.; Mucke, J. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 107. b) Imhoff, P.; Elsevier, C. J.; Stam, C. H. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 209. c) Imhoff, P.; Nefkens, S. C. A.; Elsevier, C. J.; Goubitz, K.; Stam, C. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 1421. d) Dehnicke, K.; Krieger, M.; Massa, W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19. e) LePichon, L.; Stephan, D. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3827. f) Said, M.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2844. g) Steiner, A.; Zacchini, S.; Richards, P. I. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193. h) LePichon, L.; Stephan, D. W.; Gao, X.; Wang, Q. *Organometallics* **2002**, *21*, 1362. i) Vicente, J.; Abad, J.-A.; Clemente, R.; López-Serrano, J.; Ramírez de Arellano, M.-C.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 4248. j) Wang, Z.-X.; Li, Y.-X. *Organometallics* **2003**, *22*, 4900. k) Katie, T. K.; Chan, K. T. K.; Spencer, L. P.; Masuda, J. D.; McCahill, J. S. J.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 381.

⁴⁰ Bibliografía desde el año 2005: a) Fei, Z.; Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2056. b) Bielsa, R.; Larrea, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1724. c) Bielsa, R.; Navarro, R.; Urriolabeitia, E. P.; Lledós, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10113. d) Aguilar, D.; Aznárez, F.; Bielsa, R.; Falvello, L. R.; Navarro, R.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 6397. e) Bielsa, R.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Dalton Trans.* **2008**, 1203. f) Shaik, N.; Martínez, A.; Augustin, I.; Giovinazzo, H.; Varela-Ramírez, A.; Sanaú, M.; Aguilera R. J.; Contel, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1577. g) Kilpin, K. J.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3669. h) Kilpin, K. J.; Jarman, B. P.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 810.

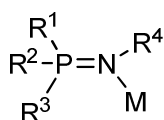


Figura 2.1

Cuando los iminofosforanos se encuentran funcionalizados por un segundo centro dador se forman metalaciclos, en los que el metal actúa de puente entre los dos centros dadores. Muchos de estos complejos son derivados de ligandos homobidentados del tipo bis(iminofosforano) que, a su vez, presentan diferencias estructurales considerables en función de que las dos unidades P=N estén conectadas por los átomos de nitrógeno (estructuras del tipo **I** en la figura 2.2)⁴¹ o por los de fósforo⁴² (estructuras del tipo **II**). De este conjunto, los complejos más ampliamente estudiados son los derivados del bis(iminofosforanil)metano (tipo **II**, donde los dos átomos de fósforo se encuentran unidos por un grupo metileno).

⁴¹ a) Appel, R.; Volz, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 45. b) Tardif, O.; Donnadieu, B.; Réau, R. C. R. *Acad. Sci. Paris* **1998**, *1*, II, 661. c) Reetz, M. T.; Bohres, E.; Goddard, R. *Chem. Commun.* **1998**, 935. d) Sauthier, M.; Leca, F.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L. F. T.; Toupet, L.; Réau, R. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 630. e) Buchard, A.; Heuclin, H.; Auffrant, A.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2009**, 1659. f) Cao, T.-P.-A.; Labouille, S.; Auffrant, A.; Jean, Y.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10029.

⁴² a) Katti, K. V.; Seseke, U.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 814. b) Katti, K. V.; Roesky, H. W.; Rietzel, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 123. c) Imhoff, P.; Elsevier, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61. d) Elsevier, C. J.; Imhoff, P. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49-50*, 405. e) Imhoff, P.; van Asselt, R.; Elsevier, C. J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *184*, 73. f) Avis, M. W.; Vrieze, K.; Kooijman, H.; Spek, L.; Elsevier, C. J.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4092. g) Avis, M. W.; Elsevier, C. J.; Veldman, N.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1518. h) Avis, M. W.; van der Boom, M. E.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 263. i) Molina, P.; Arques, A.; García, A.; Ramírez de Arellano, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7613. j) Cavell, R. G.; Babu, R. P. K.; Kasani, A.; McDonald, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5802. k) Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 3775. l) Ong, C. M.; McKarns, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 4197. m) Aparna, K.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 4241.

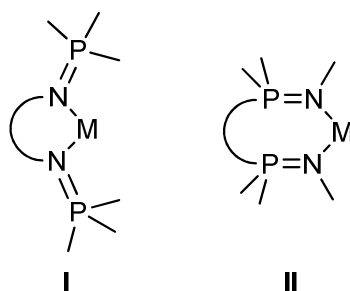


Figura 2.2

En los metalociclos derivados de bis(iminofosforanos) simétricos no existe diferencia alguna en el carácter dador de los dos centros del ligando bidentado, ya que los dos átomos de nitrógeno pertenecen a grupos iminofosforanilo equivalentes. Sin embargo, en los ligandos hetero-bidentados (:X~Y:) hay diferencias en la capacidad dadora de los dos centros, que viene dada por la propia naturaleza de los átomos implicados en la coordinación. Un grupo de complejos donde se pone de manifiesto esa diferencia en la capacidad dadora es el de aquellos que derivan de ligandos fosfino-iminofosforano^{16,41e,43,44} o tioéter-iminofosforano⁴⁵ (figura 2.3).

⁴³ Bibliografía anterior al año 2005: a) Katti, K. V.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1988**, *7*, 2236. b) Katti, K. V.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 413. c) Katti, K. V.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3033. d) Katti, K. V.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1989**, *8*, 2147. e) Katti, K. V.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 808. f) Katti, K. V.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 539. g) Saravanamuthu, A.; Ho, D. M.; Kerr, M. E.; Fitzgerald, C.; Bruce, M. R. M.; Bruce, A. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2202. h) Katti, K. V.; Santarsiero, B. D.; Pinkerton, A. A.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5919. i) Balakrishna, M. S.; Santarsiero, B. D.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3079. j) Liu, C. Y.; Chen, D. Y.; Cheng, M. C.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *Organometallics* **1995**, *14*, 1983. k) Reed, R. W.; Santarsiero, B. D.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4292. l) Li, J.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 1033. m) Molina, P.; Arques, A.; García, A.; Ramírez de Arellano, M. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1359. n) Crociani, L.; Tisato, F.; Refosco, F.; Bandoli, G.; Corain, B.; Venanzi, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2973. ñ) Pandurangi, R. S.; Katti, K. V.; Sillwell, L.; Barnes, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11364. o) Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 4544. p) Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726. q) Arques, A.; Molina, P.; Auñón, D.; Vilaplana, M. J.; Velasco, M. D.; Martínez, F.; Bautista, D.; Lahoz, F. J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 329. r) Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 32. s) Arques, A.; Auñón, D.; Molina, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4337.

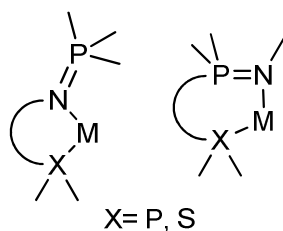


Figura 2.3

Otro grupo de complejos bien estudiados son aquellos que derivan de ligandos hetero-bidentados del tipo amino-iminofosforano (figura 2.4).^{17,18a-d,18f-g,46} En estos casos, la diferencia entre la capacidad dadora de los dos centros del ligando es menos marcada que en los ejemplos representados en la figura anterior. Aún así, y aunque se trate de dos átomos de nitrógeno, es evidente que su naturaleza diferente marcará una

⁴⁴ Bibliografía desde el año 2005: a) Boubekeur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Demange, M.; Auffrant, A.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 3091. b) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; Gimeno, J.; Rubio-García, J. *Dalton Trans.* **2008**, 5737. c) Buchard, A.; Komly, B.; Auffrant, A.; Le Goff, X.; Le Floch, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 4380. d) Cadierno, V.; García-Álvarez, J. "Ruthenium: Properties, Production and Applications" (Ed.: Watson, D. B.), Nova Science Publishers, New York, **2010**, p. 189. e) Buchard, A.; Payet, E.; Auffrant, A.; Le Goff, X.; Le Floch, P. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2943.

⁴⁵ a) Dapporto, P.; Denti, G.; Dolcetti, G.; Ghedini, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 779. b) Fourquet, J. L.; Leblanc, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3241. c) Pandurangi, R. S.; Katti, K. V.; Kuntz, R. R.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3716. d) Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brès, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247. e) Masuda, J. D.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2003**, 3500. f) Masuda, J. D.; Walsh, D. M.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 1819. g) Welch, G. C.; Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1811.

⁴⁶ a) Vollmerhaus, R.; Shao, P.; Taylor, N. J.; Collins, S. *Organometallics* **1999**, *18*, 2731. b) Wu, H.-R.; Liu, Y.-H.; Peng S.-M.; Liu, S.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3152. c) Spencer, L. P.; Altwer, R.; Wei, P.; Gelmini, L.; Gauld, J.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 3841. d) Boubekeur, L.; Ulmer, S.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 315. e) Wang, L.; Wang, Z.-X. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4335. f) Conroy, K. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 834. g) Wang, D.; Li, S.; Liu, X.; Gao, W.; Cui, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 6531. h) Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2009**, 8005. i) Liu, B.; Liu, X.; Cui, D.; Liu, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 1453. j) Wallis, C. J.; Kraft, I. L.; Murphy, J. N.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 3889. k) Picot, A.; Dyer, H.; Buchard, A.; Auffrant, A.; Vendier, L.; Le Floch, P.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1310.

fortaleza diferente de sus enlaces con el átomo metálico.

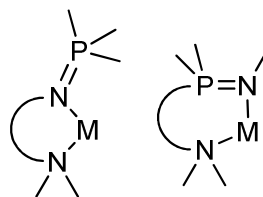
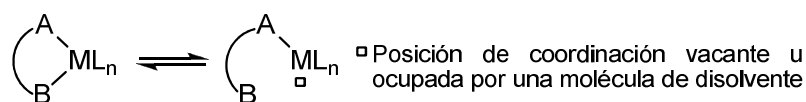


Figura 2.4

La química de la coordinación de los ligandos heterodifuncionalizados, y más concretamente la de los hemilábiles (que son aquellos en los que una de las posiciones coordinativas con el metal enlaza más débilmente que la otra),⁴⁷ posee un interés especial sobre todo por sus posibles aplicaciones en catálisis.

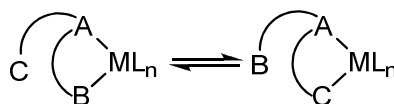
Dada la diferente fortaleza de las interacciones átomo dador-metal, cuando se produzca la ruptura de una de ellas, ésta será selectiva y, obviamente, involucrará a la interacción más débil del ligando con el metal (enlace B-M en los esquemas sucesivos). Esta ruptura puede ocurrir bajo tres circunstancias diferentes:

- (a) debido a la apertura espontánea del complejo quelato (esquema 2.1).



Esquema 2.1

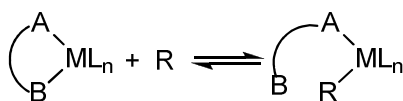
- (b) por competición intramolecular con otro grupo dador en el ligando (esquema 2.2).



Esquema 2.2

⁴⁷ Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 680.

(c) debido a la participación de un reactivo externo que se coordina al metal desplazando a uno de los extremos del ligando bidentado (esquema 2.3).

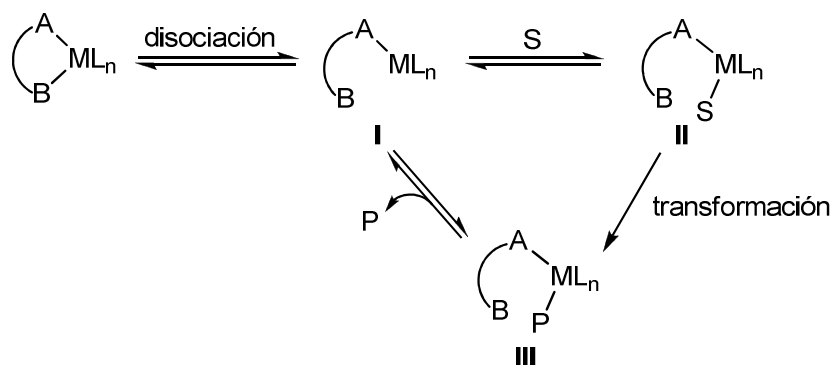


Esquema 2.3

La reversibilidad de la formación/ruptura de la interacción B-M implica que la diferencia de energía entre las dos situaciones de estructura "abierta" y "cerrada" en complejos con ligandos hemilábiles debe ser relativamente pequeña.

La disociación reversible de uno de los brazos del ligando al metal ofrece considerables posibilidades para la formación de catalizadores homogéneos, ya que lleva consigo la formación de una especie reactiva con una posición vacante en la esfera de coordinación del metal. El esquema 2.4 representa un proceso de catálisis en el que se usa un quelato derivado de un ligando hemilábil. En el ciclo catalítico, un sustrato (S) puede unirse al metal a través de la posición coordinativa libre en **I** formando una nueva especie (**II**). Por adición de diferentes reactivos a **II** pueden ocurrir diversas transformaciones típicas de la química organometálica (adiciones oxidativas, eliminaciones reductivas, disociaciones, migraciones...) que lo convierten en la especie **III**, en la que un nuevo producto (P) se encuentra soportado sobre el complejo metálico. La disociación del producto de reacción (P) del complejo portador regenera el intermedio reactivo **I** que puede entonces intervenir de nuevo en el ciclo catalítico o bien retornar a la forma del quelato precursor inicial.^{43a,48}

⁴⁸ a) Ly, T. Q.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451. b) Cardieno, V.; Crochet, P.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; García-Granda, S.; Gimeno, J.; Rodríguez, M. A. *Dalton Trans.* **2003**, 3240.



Esquema 2.4

A pesar de que se ha logrado sintetizar un número considerable de complejos derivados de iminofosforanos mono y bidentados, en realidad han sido muy pocos a los que se les ha examinado su potencial como catalizadores. Las reacciones donde se les ha encontrado una mayor aplicación son las de oligomerización/polimerización,^{39h,41d,46c,g} ciclopropanación,^{41c} hidrogenación^{44e,46k} y acoplamiento carbono-carbono.^{43e,s}

Algunas de las reacciones anteriores se han realizado con éxito en su versión asimétrica por el uso de complejos derivados de ligandos enantioméricamente enriquecidos. Estos ligandos deben su quiralidad a la presencia de un centro quiral en la cadena que actúa de puente entre la función iminofosforano y amino o fosfino (figura 2.5).

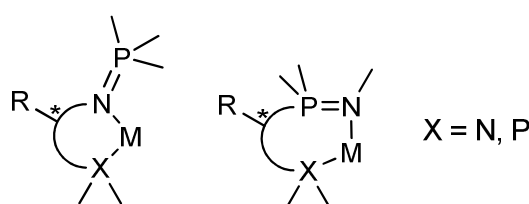


Figura 2.5

En principio, en el proceso de catálisis, donde hay etapas de coordinación y descoordinación de alguno de los centros dadores, no se debería ver alterada la quiralidad inicial del complejo, a no ser que otras causas provocasen la racemización del centro quiral.

La quiralidad también puede residir en el heteroátomo (X), pero hay una gran diferencia de estabilidad configuracional en función de que se trate de un átomo de nitrógeno o de fósforo. El proceso de inversión de la configuración en un átomo de nitrógeno es tan rápido ($5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ a 25 °C)⁴⁹ que impide la resolución en sus dos especies enantioméricas de la correspondiente amina libre; sin embargo, la mayor barrera de inversión del átomo de fósforo sí ha permitido la preparación y resolución de muchos ligandos *P*-quirales y la formación de complejos con utilidad en catálisis asimétrica.^{29g,50}

En aquellos ligandos donde uno de los centros dadores es un átomo de nitrógeno de una función amino se puede adquirir una situación de estabilidad configuracional mediante un proceso de cuaternización de dicho átomo, y esto en definitiva es un hecho similar a la complejación a un metal (figura 2.6).

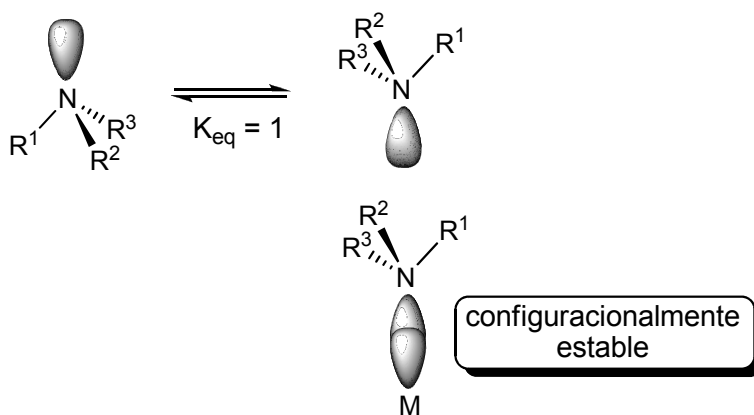


Figura 2.6

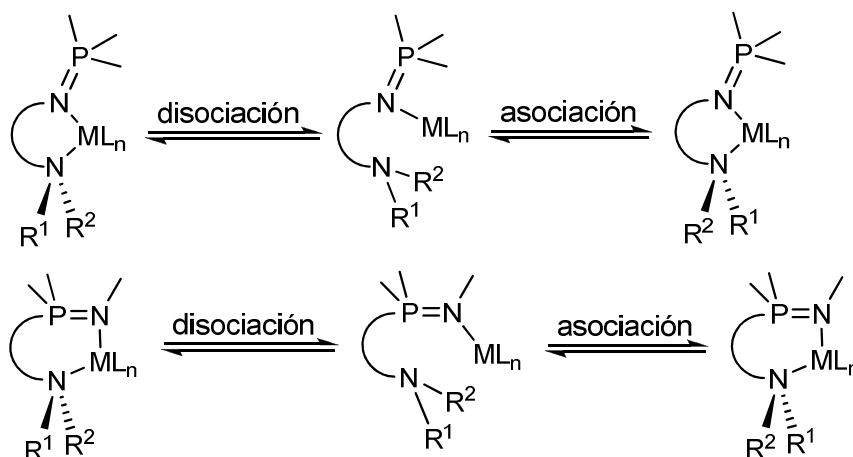
En este sentido hay que destacar que una de las áreas más atractivas dentro de la química de coordinación es el desarrollo de nuevos catalizadores para síntesis asimétrica que posean interacciones metal-ligando cuya estereoquímica sea metaestable,⁵¹ es decir que la estereoquímica del ligando sea sólo una y además sea debida exclusivamente a la coordinación con el metal.

⁴⁹ Saunders, M.; Yamada, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1882.

⁵⁰ Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. “*Stereochemistry of Organic Compounds*”, (Ed.: John Wiley and Sons), Wiley, New York, **1994**.

⁵¹ Walsh, P. J.; Lurain, A. E.; Balsells, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3297.

El esquema 2.5 quiere reflejar un equilibrio fácil entre dos parejas de complejos enantiómeros y plantear el reto que supondría usar como catalizadores en síntesis asimétrica complejos quirales derivados de ligandos amino-iminofosforano cuya quiralidad residiera en el átomo de nitrógeno del grupo amino. En estos complejos sería muy difícil que se mantuviera la quiralidad durante el proceso de coordinación/descoordinación del átomo de nitrógeno al metal.



Esquema 2.5

En este sentido hay que decir que se han descrito algunos complejos derivados de aminas en los que durante el proceso mencionado de coordinación/descoordinación existe intercambio enantiomérico⁵² y otros donde, por el contrario, persiste la quiralidad en el átomo de nitrógeno.⁵³

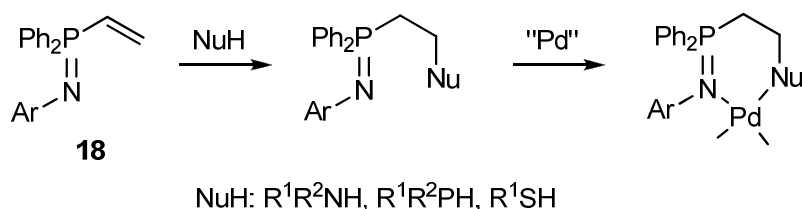
2.2 OBJETIVOS.

Como se ha comentado en el capítulo de introducción, en el grupo de investigación al que pertenezco y en el contexto de la síntesis de nuevos ligandos, se prepararon varias series de complejos de paladio con ligandos bidentados coordinados

⁵² Díez, V.; Cuevas, J. V.; García-Herbosa, G.; Aullón, G.; Charmant, J. P. H.; Carbayo, A.; Muñoz, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 568.

⁵³ Pelz, K. A.; White, P. S.; Gagné, M. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 3210.

de forma $\sigma N, \sigma N$, $\sigma N, \sigma P$ y $\sigma N, \sigma S$, con una unidad iminofosforano y otra amino, fosfino o sulfuro, respectivamente.^{16,17} Los correspondientes ligandos se sintetizaron por reacciones de adición nucleófila 1,4 de aminas, fosfinas (secundarias tanto unas como otras) y tioles al doble enlace C=C de los *P*-viniliminofosforanos **18** (esquema 2.6).



Esquema 2.6

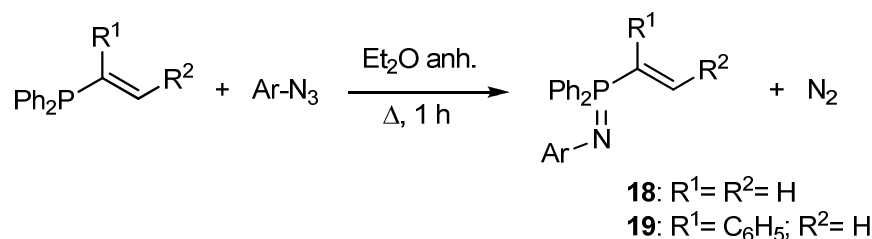
Cabe destacar que entre los ejemplos *N,N*-coordinados que se prepararon sólo había uno cuyo nitrógeno inicialmente amínico fuera quiral. El objetivo experimental que se me propuso, y que más tarde conformaría este capítulo, consistió en extender el procedimiento sintético a otros ligandos bidentados del tipo *N=P~NH*, su posibilidad de coordinación a paladio, el estudio de la estabilidad conformacional y configuracional de los complejos resultantes y su posible aplicación como catalizadores.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.3.1 PREPARACIÓN DE *N*-ARIL-*P*-(2-AMINO)ETIL-*P,P*-DIFENIL IMINOFOSFORANOS.

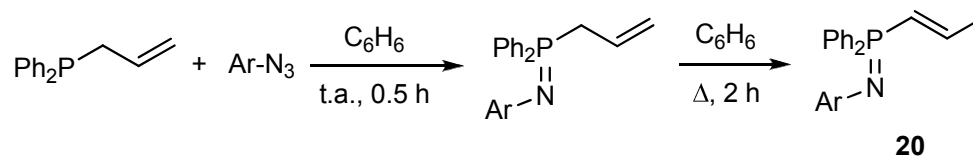
La síntesis de los iminofosforanos **18** y **19** se realizó mediante la reacción de iminación de Staudinger² de difenilvinilfosfina y difenil(1-fenilvinil)fosfina,⁵⁴ respectivamente, con una serie de aril azidas (esquema 2.7).

⁵⁴ Kazankova, M. A.; Efimova, I. V.; Kochetkov, A. N.; Afanas`ev, V. V.; Beletskaya, I. P.; Dixneuf, P. H. *Synlett* **2001**, 497.



Esquema 2.7

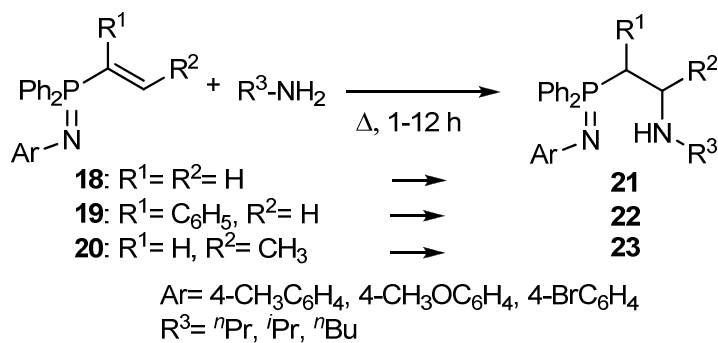
Los iminofosforanos **20** se prepararon a partir de alildifenilfosfina mediante su reacción con aril azidas y posterior isomerización del doble enlace C=C de los *P*-alil iminofosforanos intermedios (esquema 2.8).^{8,55}



Esquema 2.8

La adición conjugada de aminas primarias al doble enlace C=C de los iminofosforanos **18-20** condujo a una serie de ligandos *N,N*-bidentados **21-23** en rendimientos casi cuantitativos (esquema 2.9, tabla 2.1). Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura de reflujo de la propia amina, utilizándola como disolvente de reacción (10 equivalentes; con *n*-propilamina a 40 °C, con isopropilamina a 34 °C y con *n*-butilamina a 78 °C). El tiempo de reacción dependió del grado de sustitución del doble enlace C=C *P*-vinílico. Así, en el caso de los iminofosforanos **18** fue suficiente 1 hora de reacción mientras que para los **19** y **20** se necesitaron 12 horas para su total conversión. Finalizada cada reacción se eliminó el exceso de amina a presión reducida y el crudo de la reacción se lavó con *n*-hexano. Los *P*-(2-amino)etil iminofosforanos **21-23** resultaron ser aceites que no requirieron una mayor purificación ya que su análisis de RMN mostró un alto grado de pureza y se pudieron utilizar directamente en la siguiente etapa de reacción.

⁵⁵ Baechler, R. D.; Blohm, M.; Rocco, K. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5353.



Esquema 2.9

Tabla 2.1. *N*-Arl-*P*-(2-amino)etil-*P,P*-difenil iminofosforanos **21-23**.

Compuesto	Ar	R ¹	R ²	R ³	Rdto (%)
21a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	<i>n</i> Pr	93
21b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	<i>i</i> Pr	95
21c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	<i>n</i> Bu	98
21d^a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	<i>n</i> Pr	97
21e	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	<i>n</i> Bu	97
21f	4-BrC ₆ H ₄	H	H	<i>i</i> Pr	92
22a^a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	<i>n</i> Pr	95
22b	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	<i>n</i> Pr	96
22c	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	<i>i</i> Pr	98
22d	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	<i>n</i> Bu	97
23a^a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	<i>n</i> Pr	97
23b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	<i>n</i> Bu	92
23c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	<i>n</i> Pr	93
23d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	<i>n</i> Bu	92

^aVéase la referencia 17.

En la tabla 2.2 se muestran algunos datos de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P de los compuestos **21**. La desaparición total de las señales del grupo vinilo en sus espectros de RMN de ¹H y ¹³C así como la aparición de las señales correspondientes al nuevo fragmento etilénico son un claro signo del curso de la reacción. En sus espectros de RMN de protón se observan dos dobles tripletes, uno en el rango 2.54-2.67 ppm con una

constante de acoplamiento con el átomo de fósforo (${}^2J_{\text{HP}}$) de 11.1-11.4 Hz asignado a los protones *P*-metilénicos, y el otro en el intervalo 2.85-2.89 ppm con una constante de acoplamiento ${}^3J_{\text{HP}}$ con un valor de 11.8-12.5 Hz atribuido a los protones *N*-metilénicos. Además estos protones, *P*- y *N*-metilénicos presentan una constante de acoplamiento entre ellos ${}^3J_{\text{HH}}$ de 7.1-7.3 Hz. En general, estas constantes se han determinado con la ayuda de espectros de RMN de protón desacoplado de fósforo.

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(2-amino)etil iminofosforanos **21**.

Compuesto	RMN ${}^1\text{H}$		RMN ${}^{13}\text{C}$		RMN ${}^{31}\text{P}$
	$\delta_{\text{CH}_2\text{P}}$ (${}^2J_{\text{HP}}, {}^3J_{\text{HH}}$)	$\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$ (${}^3J_{\text{HP}}, {}^3J_{\text{HH}}$)	$\delta_{\text{CH}_2\text{P}}$ (${}^1J_{\text{CP}}$)	$\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$ (${}^2J_{\text{CP}}$)	δ_{P}
21a	2.65 (11.4, 7.1)	2.86 (12.0, 7.1)	28.60 (72.7)	43.01 (2.2)	6.16
21b	2.62 (11.2, 7.2)	2.85 (12.4, 7.2)	28.94 (73.1)	40.67 (1.8)	5.77
21c	2.65 (11.1, 7.1)	2.86 (11.8, 7.1)	28.59 (72.4)	43.14 (1.5)	6.13
21d^a	2.67 (11.3, 7.1)	2.89 (12.3, 7.1)	28.64 (72.0)	43.17 (1.3)	5.80
21e	2.64 (11.3, 7.3)	2.86 (11.9, 7.3)	28.48 (71.9)	43.07	5.61
21f	2.54 (11.3, 7.2)	2.85 (12.5, 7.2)	28.84 (73.5)	40.46 (2.3)	7.77

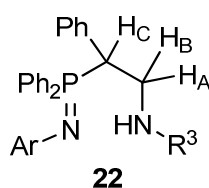
^aVéase la referencia 17.

Para confirmar estas asignaciones se realizaron espectros bidimensionales de correlación ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$, que muestran que el multiplete que se observa a mayor frecuencia corresponde al grupo CH_2N , mientras que el que aparece a una frecuencia menor pertenece al grupo CH_2P . En los espectros de ${}^{13}\text{C}$ de los iminofosforanos **21** se observan dos señales en la zona alifática, una en el intervalo 28.48-28.94 ppm, con una constante de acoplamiento ${}^1J_{\text{CP}}$ de 71.9-73.5 Hz, y la otra en el intervalo 40.46-43.17 ppm, con una ${}^2J_{\text{CP}}$

de 0-2.3 Hz, que corresponden a los carbonos de los metilenos CH₂P y CH₂N, respectivamente. Estas asignaciones están de acuerdo con los datos que aparecen en la bibliografía sobre compuestos de P(V) con sustituyentes alquilo, que atribuyen valores de 60-70 Hz para constantes de acoplamiento a un enlace (¹J_{CP}), mientras que los valores de dichas constantes a dos enlaces (²J_{CP}) son muy pequeñas o, incluso no se observan.²⁰ La adición de aminas al resto P-vinílico de **18** ocasiona que la señal correspondiente al átomo de fósforo de la agrupación Ph₂P=NAr en el espectro de RMN de ³¹P de las especies resultantes **21** aparezca a mayor frecuencia (Δδ = 4.71-6.57).

La naturaleza quiral de los ligandos **22** y **23**, debida a sus carbonos quirales respectivos, se manifiesta por la inequivalencia de las señales correspondientes a los protones de sus grupos metilénicos en su espectro de RMN de ¹H y por la de los carbonos de los fenilos de cada resto Ph₂P en su espectro de RMN de ¹³C. En los espectros de RMN de ¹H de estos compuestos, los protones del grupo metileno, que aparecen como diastereotópicos, junto con el protón metínico y el átomo de fósforo constituyen un sistema ABMX. En el caso de los compuestos **22**, los espectros de RMN-¹H muestran dos señales muy claras con forma de doblete de doblete de doblete (3.22-3.42 ppm, ²J_{HH}= 12.0-12.1 Hz, ³J_{HH}= 4.1-6.2 y 8.2-9.9 Hz y ³J_{HP}= 7.6-8.5 y 7.6-9.8 Hz) para los protones de su grupo metileno (tabla 2.3).

Tabla 2.3. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ¹H de los iminofosforanos quirales **22**.



Compuesto	δ _{HA}	δ _{HB}	δ _{HC}	² J _{HAHB}	³ J _{HAHC}	³ J _{HBHC}	³ J _{HAP}	³ J _{HBP}	³ J _{HCP}
22a ^a	3.23	3.42	3.84	12.1	4.5	9.9	7.6	7.6	11.2
22b	3.22	3.41	3.95	12.1	4.7	9.3	7.8	9.5	- ^b
22c	3.23	3.36	3.80	12.0	4.1	9.7	8.5	9.3	- ^b
22d	3.22	3.42	3.99	12.1	6.2	8.2	7.9	9.8	- ^b

^aVéase la referencia 17. ^bNo se ha podido determinar.

En los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **23** se observa un multiplete complejo para cada uno de los protones metilénicos entre 2.19 y 2.67 ppm. El protón metínico también aparece como multiplete en el rango 2.79-2.89 ppm.

En los espectros de RMN de ^{13}C de los ligandos **22** y **23** se observan dos señales bien diferenciadas para cada uno de los carbonos de los fenilos del resto Ph_2P (tabla 2.4).

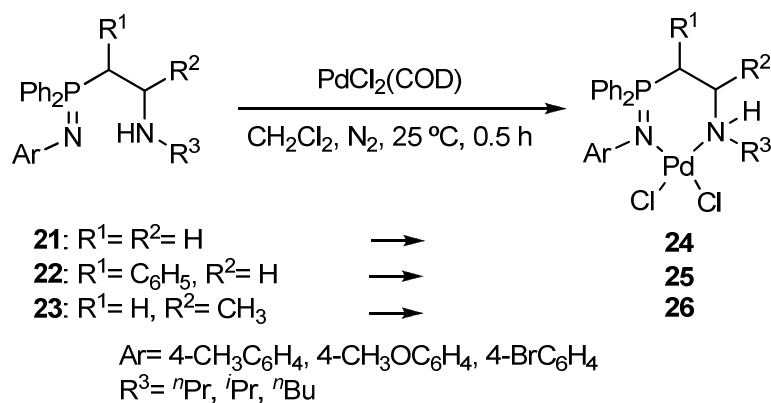
Tabla 2.4. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de RMN de ^{13}C de las señales correspondientes a los carbonos del resto Ph_2P de los iminofosforanos quirales **22** y **23**.

Compuesto	δ_{C_i} ($^1J_{\text{CP}}$)	δ_{C_o} ($^2J_{\text{CP}}$)	δ_{C_m} ($^3J_{\text{CP}}$)	δ_{C_p} ($^4J_{\text{CP}}$)
22a ^a	128.62 (87.2)	132.49 (8.4)	127.99 (11.3)	131.27 (2.8)
	130.11 (78.8)	132.52 (8.5)	128.82 (10.8)	131.76 (2.8)
22b	127.32 (86.7)	132.44 (8.6)	128.18 (11.9)	131.70 (2.6)
	129.27 ^b	132.60 (8.5)	128.98 (11.1)	132.14 (2.6)
22c	127.42 ^c	132.45 (8.8)	128.19 (11.3)	131.62 (2.6)
	129.74 ^b	132.54 (9.4)	128.99 (11.1)	132.09 (2.7)
22d	127.11 (85.5)	132.49 (8.6)	128.22 (11.8)	131.79 (2.6)
	129.15 ^b	132.69 (8.5)	129.02 (11.1)	132.21 (2.7)
23a ^a	130.45 (78.7)	131.33 (9.3)	128.78 (11.4)	131.65 (3.2)
	131.47 (85.2)	131.94 (9.0)	128.85 (11.1)	
23b	129.95 ^c	131.16 (9.1)	128.47 (11.3)	131.45 (2.5)
	131.86 ^b	131.60 (8.8)	128.54 (11.1)	
23c	129.82 ^c	131.43 (9.4)	128.61 (11.1)	131.55 (3.9)
	131.70 (85.0)	131.95 (9.1)	128.69 (11.0)	
23d	130.85 (92.3)	131.37 (9.0)	128.67 (11.3)	131.50 (2.7)
	131.80 (85.2)	131.79 (8.9)	128.76 (11.1)	

^aVéase la referencia 17. ^bSeñal a mayor frecuencia de un doblete. ^cSeñal a menor frecuencia de un doblete.

2.3.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO DERIVADOS DE LIGANDOS *N,N*-BIDENTADOS.

La reacción de los ligandos bidentados **21-23** con cantidades equimoleculares de dicloro(1,5-ciclooctadieno)paladio(II) en diclorometano a temperatura ambiente, condujo a la formación de los complejos $\sigma N, \sigma N$ **24-26** en rendimientos elevados (94-98%) (esquema 2.10, tabla 2.5).



Esquema 2.10

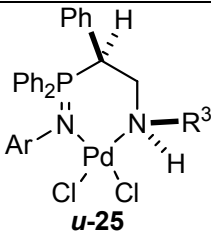
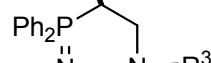
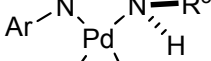
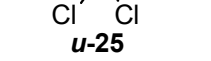
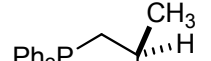
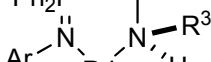
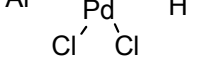
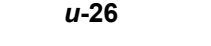
Tabla 2.5. Complejos dicloro-[*N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(2-amino)alquiliminofosforano-*N,N*]paladio(II) **24-26**.

Compuesto	Ar	R ¹	R ²	R ³	Rdto (%)
24a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	ⁿ Pr	97
24b ^a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	ⁿ Pr	97
24c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	ⁿ Bu	97
24d	4-BrC ₆ H ₄	H	H	ⁱ Pr	95
25a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	ⁿ Pr	98
25b	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	ⁿ Pr	95
25c	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	ⁱ Pr	96
25d	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	ⁿ Bu	98
26a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	ⁿ Pr	94
26b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	ⁿ Bu	96
26c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	ⁿ Pr	95
26d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	ⁿ Bu	97

^aVéase la referencia 17.

Los compuestos **25** y **26**, con dos centros quirales (átomos de carbono y nitrógeno), se aislaron como mezclas de dos diastereoisómeros. Las proporciones de dichas mezclas, que van desde 1:1 a 8.5:1, se determinaron mediante la integración de algunas señales tanto de los espectros de RMN de protón como de fósforo-31. Tras sucesivas recristalizaciones de cada una de las mezclas de diclorometano/éter etílico se aisló el componente mayoritario (diastereoisómero *u*) en buenos rendimientos (83-87%) (tabla 2.6).

Tabla 2.6. Diastereoisómeros mayoritarios *u*-**25** y *u*-**26**.

Compuesto	Ar	R ³	Rdto (%)	
	<i>u</i> - 25a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	ⁿ Pr	87
	<i>u</i> - 25b	4-BrC ₆ H ₄	ⁿ Pr	83
	<i>u</i> - 25c	4-BrC ₆ H ₄	ⁱ Pr	86
	<i>u</i> - 25d	4-BrC ₆ H ₄	ⁿ Bu	85
	<i>u</i> - 26a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	ⁿ Pr	84
	<i>u</i> - 26b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	ⁿ Bu	83
	<i>u</i> - 26c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	ⁿ Pr	86
	<i>u</i> - 26d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	ⁿ Bu	84

Los espectros de masas de los complejos **24-26**, realizados a través de la técnica de ionización por electrospray, no muestran ningún pico a un valor de masa correspondiente al ión molecular, sin embargo sí se ha observado en todos ellos la presencia del pico [M-Cl]⁺. Esta observación es bastante frecuente en espectros de masas de complejos de paladio análogos.⁵⁶

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 es especialmente útil para el seguimiento de estas reacciones, ya que el átomo de fósforo de las funciones iminofosforanilo es muy sensible a su entorno químico. Cuando esta función participa en

⁵⁶ Mogorosi, M. M.; Mahamo, T.; Moss, J. R.; Mapolie, S. F.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Smith, G. S. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3585.

una coordinación a un metal,^{45g,46e,57} las señales correspondientes experimentan un notable desplazamiento a frecuencias mayores.⁵⁸ De hecho, los espectros muestran una única señal en el rango δ 23.97-24.45 ppm para los complejos **24**, una entre δ 28.18 y 29.93 ppm en los compuestos **25** y otra en el intervalo δ 22.18-23.05 ppm en **26**, observándose un menor apantallamiento que en los correspondientes ligandos **21** ($\Delta\delta= 16.28-18.84$), **22** ($\Delta\delta= 18.99-20.81$) y **23** ($\Delta\delta= 16.27-17.87$), respectivamente.

La obtención de monocristales adecuados de **24a** por evaporación lenta del disolvente de una disolución en diclorometano/éter etílico, permitió estudiar su estructura cristalina por difracción de rayos-X (figura 2.7 y tablas 1-4 del apéndice 3). Dicho complejo cristalizó conteniendo una molécula de diclorometano en su sistema cristalino tetragonal.

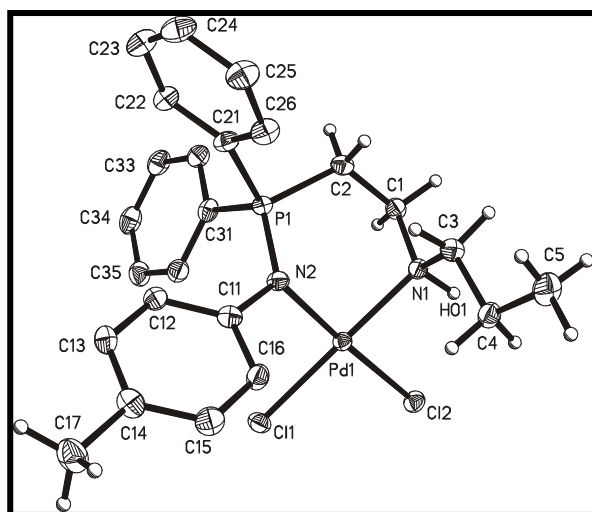


Figura 2.7. Estructura de rayos X del complejo **24a**.

En la estructura cristalina del complejo **24a** se observa que el ligando dador-bidentado se coordina de una manera $\sigma N, \sigma N$, formando un quelato cíclico de seis eslabones cuya conformación es de silla. La geometría en torno al metal es *cis* con una estructura plano-cuadrada casi perfecta, ya que la desviación promedio del plano que

⁵⁷ a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 158. b) Courtenay, S.; Walsh, D.; Hawkeswood, S.; Wei, P.; Das, A. K.; Stephan, D. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3623. c) Zhu, D.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2699.

⁵⁸ Wheaton, C. A.; Ireland, B. J.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1282.

determinan los átomos de Pd, N(1), N(2), Cl(1) y Cl(2) es 0.0384 Å, y el ángulo de bocado de los átomos N(1)-Pd-N(2) es de 89.89(10)°, muy cercano al valor ideal de 90°. También se observa que las longitudes de los enlaces Pd-Cl [2.3077(7) Å y 2.3053(7) Å] son muy similares, lo que sugiere que la llamada influencia *trans*⁵⁹ de los dos átomos de nitrógeno, químicamente diferentes, es muy parecida.

Por su parte, el átomo de nitrógeno amínico tiene una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada. Debido a la coordinación con el centro metálico, la longitud del enlace P=N [1.618(3) Å] es considerablemente más larga que la de un ligando iminofosforano libre (próxima a 1.550 Å) y se encuentra en el rango de valores descritos en la bibliografía (1.60-1.64 Å).^{17,43j,46c,f}

Otra observación que se extrae de su estudio por difracción de rayos-X es la existencia de interacciones por puente de hidrógeno entre el NH de una molécula y el átomo de Cl(2) de otra (figura 2.8). Dichas interacciones se pueden considerar débiles según la clasificación de Jeffrey,⁶⁰ presentando longitudes de enlace muy próximas a 2.50 Å.

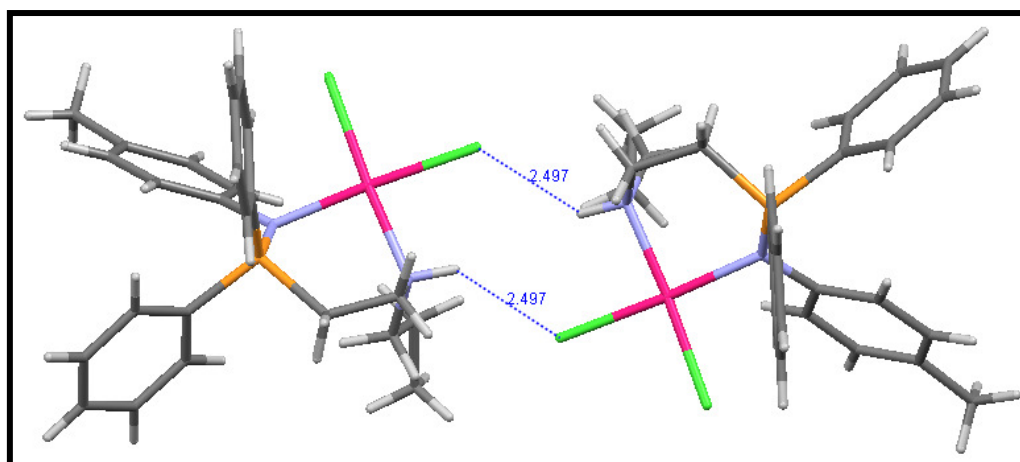


Figura 2.8. Estructura de rayos X del complejo **24** mostrando los puentes de hidrógeno existentes entre dos moléculas.

⁵⁹ La influencia *trans* es un fenómeno comúnmente encontrado en complejos metálicos plano-cuadrados y pseudo-octaédricos por el cual un ligando fuertemente enlazado al metal debilita y alarga el enlace metal-ligando del ligando situado *trans* a él mismo. a) Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335. b) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. “*Inorganic Chemistry*”, Prentice Hall, Harlow, **2001**.

⁶⁰ a) Jeffrey, G. A. “*An Introduction to Hydrogen Bonding*”, Oxford University Press, Oxford, **1997**. b) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.

La quiralidad de los complejos **24** es debida a que la complejación de los ligandos convierte al átomo de nitrógeno amínico en un centro quiral. Dicho fenómeno se pone de manifiesto en sus espectros de RMN de ^1H por la no equivalencia de los hidrógenos de los metilenos PCH_2 y NCH_2 (figura 2.9). Los espectros de RMN bidimensional de correlación ^1H - ^{13}C HMQC de los compuestos **24** muestran que los multipletes centrados a δ 2.76 y 3.45 ppm se deben a cada uno de los hidrógenos del metileno PCH_2 mientras que los multipletes centrados a δ 3.00 y 3.24 ppm corresponden al grupo CH_2N . Nótese la mayor anisocronía que se observa para los hidrógenos metilénicos de la unidad PCH_2 ($\Delta\delta = 0.61$ - 0.85 ppm) respecto a la de los correspondientes del CH_2N ($\Delta\delta = 0.05$ - 0.42 ppm), debido al desplazamiento a una frecuencia mayor de la señal asignada al hidrógeno $\text{PCH}_{\text{axial}}$ respecto a la posición que en la que aparecía en el ligando sin complejar.

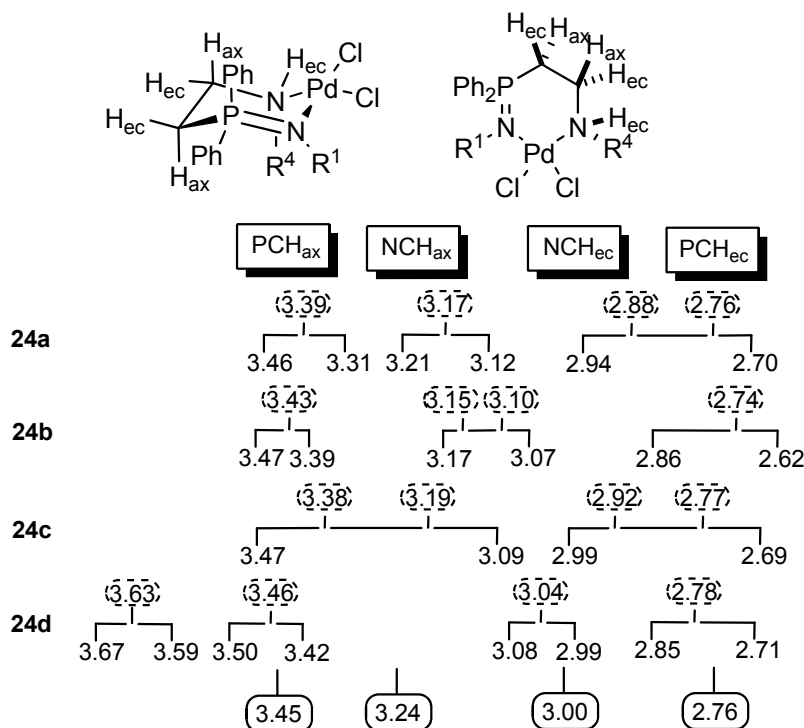


Figura 2.9

En los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **24** también se manifiesta su quiralidad, quedando ésta patente por la presencia de señales para cada uno de los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de los dos fenilos diastereotópicos sobre el átomo de fósforo (tabla 2.7).

Tabla 2.7. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de RMN de ^{13}C de las señales correspondientes a los carbonos del resto Ph_2P de los complejos *N*-quirales **24**.

Compuesto	δ_{C_i} ($^1J_{\text{CP}}$)	δ_{C_o} ($^2J_{\text{CP}}$)	δ_{C_m} ($^3J_{\text{CP}}$)	δ_{C_p} ($^4J_{\text{CP}}$)
24a	124.29 (87.2)	132.95 (9.3)	129.67 (11.9)	133.78 (2.8)
	126.53 (89.2)	133.90 (10.6)	129.89 (12.7)	134.19 (3.1)
24b^a	124.18 (87.3)	132.59 (8.9)	129.22 (10.9)	133.11 (sa)
	127.22 (89.0)	132.52 (10.7)	129.44 (11.3)	133.41 (sa)
24c	124.38 (87.6)	133.13 (9.1)	129.72 (11.7)	133.84 (2.5)
	127.13 (89.5)	134.01 (10.6)	130.02 (12.6)	134.23 (2.9)
24d	123.46 (87.5)	132.86 (9.3)	129.89 (11.8)	134.03 (2.5)
	125.39 (87.9)	133.92 (10.5)	129.96 (12.5)	134.31 (2.1)

^aVéase la referencia 17.

Una aproximación a la estructura tridimensional de **24a** en disolución se pudo estimar con ayuda de un espectro de RMN bidimensional de correlación ^1H - ^1H (NOESY). Concretamente, para estudiar su conformación se analizaron los efectos NOE de los protones de los grupos CH_2P , CH_2N y NH . Uno de esos efectos implica al hidrógeno ecuatorial (H_{ec}) del metileno CH_2P y al hidrógeno axial (H_{ax}) del metileno CH_2N (véase la conformación representada en la figura 2.9). También se observa NOE entre el hidrógeno axial del CH_2P y el hidrógeno ecuatorial del CH_2N . Además, es claro el efecto NOE entre el protón amínico y el hidrógeno axial del grupo CH_2N . Las áreas relativas de los picos de cruce están en concordancia con las distancias observadas en la estructura cristalina [$\text{H}_{\text{ec}}(\text{CH}_2\text{P})$ - $\text{H}_{\text{ax}}(\text{CH}_2\text{N})$: 2.343 Å, $\text{H}_{\text{ax}}(\text{CH}_2\text{P})$ - $\text{H}_{\text{ec}}(\text{CH}_2\text{N})$: 2.292 Å y $\text{H}_{\text{ec}}(\text{NH})$ - $\text{H}_{\text{ax}}(\text{CH}_2\text{N})$: 2.369 Å] y sugieren que el quelato conserva la conformación de silla estática en disolución de CDCl_3 . En esta situación el grupo alquilo R^4 parece mostrar una clara preferencia por la disposición axial, evitando así mayores interacciones estéricas con el puente Cl-Pd-Cl .

Otro hecho destacable en los complejos **24** es que en sus espectros de RMN de ^1H se distinguen señales diferentes para los hidrógenos de los dos fenilos del grupo Ph_2P , lo que indica que dichos sustituyentes sobre el fósforo adoptan posiciones claramente diferentes en el anillo de seis eslabones. Las señales que se observan para los diez hidrógenos son cinco multipletes, cada uno de ellos centrado a δ 7.4 ppm (para 2 H_o y 2 H_m), 7.6 ppm (para 1 H_o), 7.7 ppm (para 2 H_m), 7.8 ppm (para 1 H_o) y 8.3 ppm (para 2 H_p).

Esta distribución de señales es indicativa no sólo de la rigidez conformacional del quelato cíclico sino también de la rotación impedida de uno de los anillos de fenilo. Estos resultados nos llevaron a realizar espectros de protón a diferentes temperaturas (entre 298 K y 376 K) pero no se observaron cambios sustanciales, lo que se puede interpretar como una situación no dinámica donde cada átomo de hidrógeno tiene un entorno químico determinado. Podemos afirmar por tanto que, hasta la temperatura alcanzada, los complejos **24** presentan una gran estabilidad conformacional y, a su vez, configuracional en su átomo de nitrógeno.

El diastereoisómero mayoritario de cada una de las mezclas de complejos **25** se obtuvo puro por cristalización fraccionada. Para el compuesto **25b** se consiguieron monocristales de una disolución diclorometano/éter etílico y se le realizó un estudio por difracción de rayos-X, confirmandose su estructura y por ende su configuración relativa, que resultó ser *unlike* (figura 2.10 y tablas 5-8 del apéndice 3). Las longitudes y ángulos de enlace más significativos alrededor del átomo de paladio de **25b** son muy similares a las de **24a**, sin embargo su conformación es muy diferente. En este caso, el quelato de seis eslabones adopta la forma de bote retorcido.

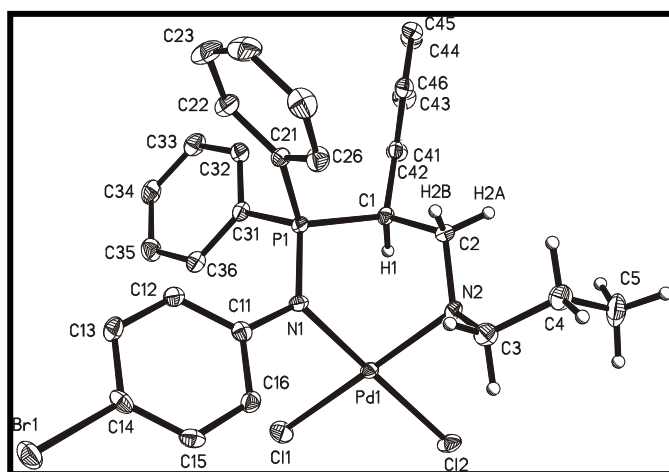


Figura 2.10. Estructura de rayos X del complejo **25b**.

Los espectros de RMN de protón a temperatura ambiente de los complejos **25** muestran dos multipletes complejos para los átomos de hidrógeno de su grupo metileno (CH_2N) y un doble doblete muy bien resuelto para el hidrógeno metínico (CHP) del quelato cíclico (figura 2.11, tabla 2.8).

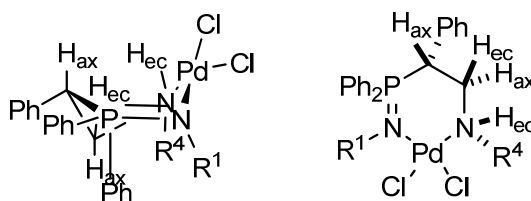


Figura 2.11

Tabla 2.8. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de RMN de ^1H de las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos CHP y CH_2N de los complejos **25**.

$\delta(\text{CH}_{\text{ax}}\text{P})$	$^2J_{\text{HP}}$	$^3J_{\text{H}_{\text{ax}}(\text{CHP})\text{H}_{\text{ax}}(\text{CH}_2\text{N})}$	$\delta(\text{CH}_{\text{ax}}\text{N})$	$\delta(\text{CH}_{\text{ec}}\text{N})$
5.47	13.9	11.0	11.0	11.0
5.47	14.6	11.2	11.2	11.2
5.57	15.2	10.9	10.9	10.9
5.44	13.0	10.6	10.6	10.6

La señal correspondiente al protón metínico presenta constantes de acoplamiento muy diferentes con cada uno de los protones del metileno vecino. La mayor, en el rango de 10.6 a 11.2 Hz, corresponde al acoplamiento con el núcleo que resuena a una frecuencia mayor, $\text{CH}_{\text{ax}}\text{N}$, mientras que la que tiene un valor casi nulo es la que se corresponde con el núcleo que resuena a una frecuencia menor, $\text{CH}_{\text{ec}}\text{N}$. Estos valores están de acuerdo con los calculados mediante la ecuación de Karplus para constantes de acoplamiento a tres enlaces ($^3J_{\text{HH}}$) utilizando los valores de los ángulos diedros de la conformación de bote de los quelatos cíclicos (figura 2.11). Del estudio por difracción de rayos-X de la estructura cristalina del complejo **25b** se extrae un valor de 157.80° para el ángulo diedro $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(\text{P})\text{-C}(\text{N})\text{-H}_{\text{ax}}$, que resultaría en valores de $^3J_{\text{HH}}$ cercanos al máximo según la ecuación de Karplus, mientras que el ángulo diedro $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(\text{P})\text{-C}(\text{N})\text{-H}_{\text{ec}}$ es de 84.40° , que resultaría en valores de $^3J_{\text{HH}}$ cercanos a cero según la ecuación de Karplus. Un experimento NOESY del complejo **25b** muestra efectos NOE que implican al protón metínico y al protón metilénico en posición ecuatorial ($\text{CH}_{\text{ec}}\text{N}$). Sin embargo, el efecto observado entre los protones CHP y $\text{CH}_{\text{ax}}\text{N}$ es muy débil. Además no hay un claro efecto NOE entre el $\text{CH}_{\text{ax}}\text{N}$ y el protón amínico (etiquetado como NH_{ec} en la figura 2.11).

Por su parte, la configuración relativa del diastereoisómero mayoritario de cada una de las mezclas de los complejos **26** se determinó, de forma complementaria, mediante un

estudio por difracción de rayos-X y por medio de experimentos de RMN bidimensional NOESY, y resultó ser *unlike*. La figura 2.12 (resultado de los datos que se recogen en las tablas 9-12 del apéndice 3) es una representación ORTEP del complejo **26b** en la que se observa que la conformación de silla es muy similar a la que presentaba **24a**. El espectro NOESY de **26b** muestra dos efectos NOE importantes en los que participan los protones del grupo metilo, uno con el protón en disposición ecuatorial del metileno (multiplete centrado a δ 3.3 ppm) y otro con el protón amínico (en posición ecuatorial).

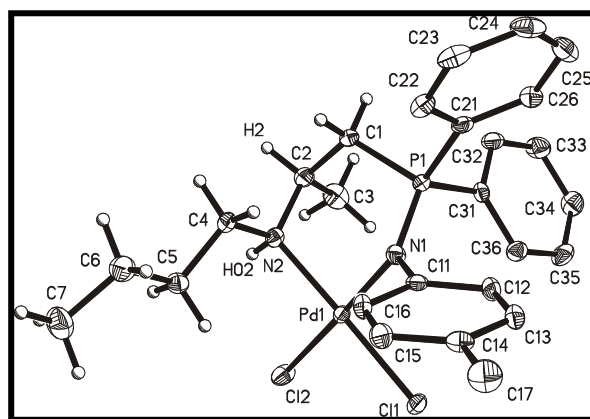


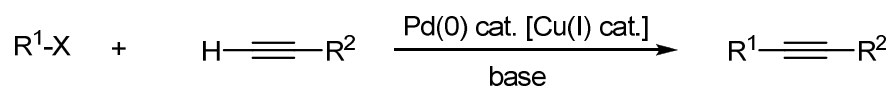
Figura 2.12. Estructura de rayos X del complejo **26b**.

En consonancia con el resto de los complejos analizados, también con **26b** se realizaron espectros de RMN a temperaturas que variaron entre 243 y 376 K y no se observaron cambios apreciables. Una vez más, este hecho es indicativo de un alto grado de rigidez conformacional y de una gran estabilidad configuracional del átomo de nitrógeno quiral. Cualquier proceso de ruptura del enlace HN-Pd, ya fuera por pura disociación o incluso por una ruptura asociativa, podría dar lugar a la formación del diastereoisómero *like*, y este producto no se detectó. Este hecho, la persistencia de la quiralidad del átomo de nitrógeno, también se ha observado en complejos de paladio derivados de 1,2-diaminas.⁵³

2.3.3 COMPLEJOS DE PALADIO DERIVADOS DE LIGANDOS *N,N*-BIDENTADOS COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE SONOGASHIRA.

En la actualidad existe un gran número de reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por metales de transición que constituyen uno de los principales pilares en el

campo de la síntesis orgánica.⁶¹ Entre ellas cabe destacar la reacción de Sonogashira o de acoplamiento Csp²-Csp, catalizada por paladio, que se produce entre haluros o triflatos de arilo o alqueno y alquinos terminales. Esta reacción, que normalmente se da en presencia de un cocatalizador de Cu(I), es uno de los métodos más importantes para preparar arilalquinos y eninos conjugados (esquema 2.11), los cuales, a su vez, son precursores de productos naturales, farmacéuticos y materiales orgánicos moleculares.⁶²



R¹= aril, heteroaril, vinil.

R²= aril, heteroaril, alquenoil, alquil, SiR₃.

X= I, Br, Cl, OTf.

Esquema 2.11

La adición de sales de cobre como cocatalizadores en la reacción de acoplamiento de Sonogashira tiene sus inconvenientes, y es que introduce en el medio de reacción un gran enemigo medioambiental y dificulta la recuperación del reactivo. Además, la generación *in situ* de acetiluros de cobre en estas condiciones de reacción y bajo la exposición de agentes oxidativos o aire, genera productos de homoacoplamiento del

⁶¹ a) Tsuji, J. “*Palladium Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*”, Wiley, Chichester, **1995**. b) Cornils, B.; Herrmann, W. A. “*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*”, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**. c) Miyaura, N. “*Cross-Coupling Reactions*”, Springer, Berlín, **2002**. d) Negishi, E.; De Meijere, A. “*Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*”, Wiley, New York, **2002**. e) Zapf, A.; Beller, M. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101. f) Tucker, C. E.; De Vries, J. G. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 111. g) Bräse, S.; Kirchhoff, J. H.; Köbberling, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 885. h) Diederich, F.; De Meijere, A. “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*” 2nd Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. i) Beller, M.; Bolm, C. “*Transition Metals for Organic Synthesis; Building Block and Fine Chemicals*” 2nd Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. j) Van de Weghe, P. *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 113.

⁶² a) Sonogashira, K. “*Comprehensive Organic Synthesis*”, (Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.), Pergamon, Oxford, **1991**, Vol. 3, p 521. b) Rossi, R.; Carpita, A.; Bellina, F. *Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27*, 127. c) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46. d) Brandsma, L. “*Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*”, Elsevier, Oxford, **2004**, p 293.

alquino terminal (llamado también acoplamiento de Glaser)⁶³ junto con el producto principal de reacción. Esta característica de la reacción es especialmente problemática cuando el acetileno terminal es difícil de obtener o es muy caro. Aunque se ha demostrado que tanto la presencia de una atmósfera reductora⁶⁴ como la adición lenta del acetileno⁶⁵ pueden disminuir el homoacoplamiento, lo que se pretende actualmente es desarrollar este acoplamiento en ausencia total de sales de cobre. Normalmente estos procesos libres de cobre implican el uso de un exceso de amina (actuando normalmente como base y como disolvente), con lo que nuevamente se disminuyen las ventajas medioambientales y económicas de la metodología. Avanzando hacia una clara mejora, durante los últimos años se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar métodos que permitan la eliminación tanto del cobre como de las aminas en el acoplamiento cruzado de Sonogashira.

Respecto a la naturaleza de R¹-X se puede establecer con carácter general el siguiente orden de reactividad: yoduro de vinilo ≥ triflato de vinilo > bromuro de vinilo > cloruro de vinilo > yoduro de arilo > triflato de arilo ≥ bromuro de arilo >> cloruro de arilo; además, si el haluro orgánico está activado, es decir, es pobre en electrones, la situación es más favorable.⁶⁶

Aunque el mecanismo exacto de la reacción de Sonogashira sin cobre no está del todo establecido, se postula que consista en el ciclo catalítico que se representa *a grosso modo* en el esquema 2.12.⁶⁷ La primera etapa parece tratarse claramente de la adición oxidativa del haluro R¹-X a un complejo de paladio(0), formado por reducción del complejo inicial de Pd(II) bajo las condiciones de reacción empleadas. A continuación podría complejarse el alquino, previo desplazamiento de un ligando L, para dar otro complejo intermedio del tipo (η^2 -R²-C≡CH)-PdXLR¹.⁶⁸ En esta situación el resto alquínico

⁶³ a) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632. b) Kotora, M.; Takahashi, T. “*Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*”, Wiley-Interscience, New York, **2002**, p. 973.

⁶⁴ Elangovan, A.; Wang, Y.-H.; Ho, T.-I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841.

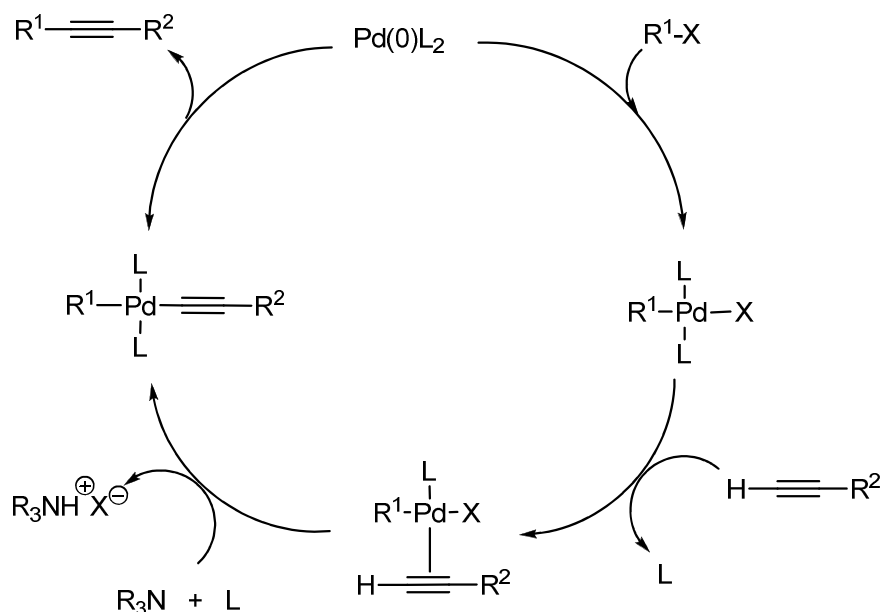
⁶⁵ Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.

⁶⁶ Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.

⁶⁷ a) Corbet, J.-P.; Mignani, G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651. b) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874. c) Vlaar, T.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 809.

⁶⁸ Soheilli, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4191.

terminal podría ser desprotonado por una base formando un nuevo complejo $R^1Pd-(C\equiv C-R^2)L_2$, que daría el producto de acoplamiento $R^1-C\equiv C-R^2$ por eliminación reductiva.



Esquema 2.12

En la figura 2.13 se representan algunos complejos de paladio usados con éxito en reacciones de acoplamiento de Sonogashira libres de cobre, como por ejemplo los derivados de dipirimidil-paladio **27**⁶⁹, dipiridil-paladio **28**⁷⁰ y **29**,^{70c} bis-imidazolil-paladio **30**,⁷¹ bis-oxazolinil-paladio **31**⁷² o el líquido iónico bis-pirazolil-paladio **32**.⁷³

⁶⁹ Buchmeiser, M. R.; Schareina, T.; Kempe, R.; Wurst, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 39.

⁷⁰ a) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karström, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1451. b) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4073. c) Gil-Moltó, J.; Karström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, 61, 12168. d) Trilla, M.; Pleixats, R.; Man, M. W. C.; Bied, C.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 577. e) Lu, N.; Chen, Y.-C.; Chen, W.-S.; Chen, T.-L.; Wu, S.-J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 278.

⁷¹ a) Park, S. B.; Alper, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1306. b) Li, F.; Hor, T. S. A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2391.

⁷² a) Gossage, R. A.; Jenkins, H. A.; Yadav, P. N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7689. b) Eisnor, C. R.; Gossage, R. A.; Yadav, P. N. *Tetrahedron* **2006**, 62, 3395.

⁷³ Wang, R.; Piekarski, M. M.; Shreeve, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1878.

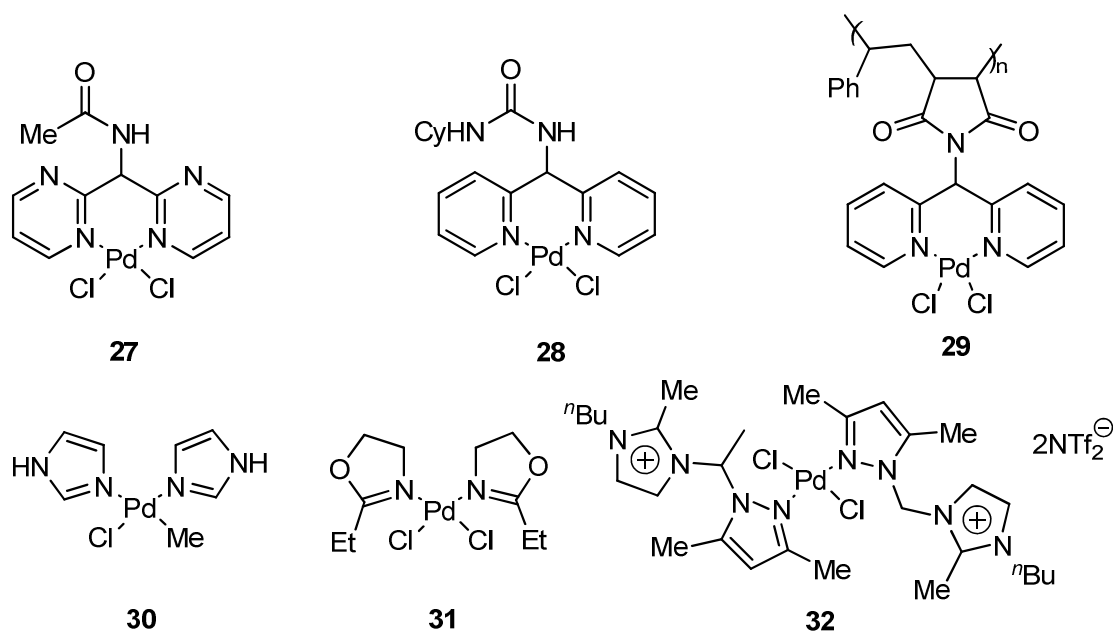
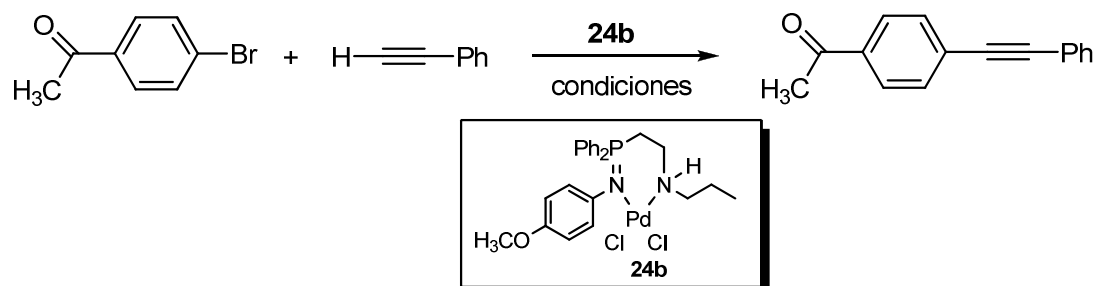


Figura 2.13

En este contexto, se procedió a estudiar la actividad catalítica del complejo **24b** en la reacción de acoplamiento de Sonogashira.

Para llevar a cabo una optimización preliminar de las condiciones de reacción, se comenzó estudiando la reacción de 4-bromoacetofenona y fenilacetileno (esquema 2.13) en presencia de un 2% molar del complejo **24b** en relación al bromuro de arilo. Los primeros ensayos se llevaron a cabo a 110 °C en el seno de diferentes disolventes, concretamente acetonitrilo, dimetilformamida y tolueno (tabla 2.9). El grado de conversión mayor se obtuvo cuando la reacción se hizo en dimetilformamida, aunque en acetonitrilo también fue alto.



Esquema 2.13

Tabla 2.9. Efecto del disolvente en la reacción de Sonogashira.

Disolvente	Conversión (%) ^a
Tolueno	3
CH ₃ CN	75
DMF	100

Condiciones de reacción: 0.5 mmol de 4-bromoacetofenona, 0.6 mmol de fenilacetileno, 1.5 mmol de TBAF, 0.01 mmol de complejo **24b**, 110 °C, 6 h. ^aDeterminado por cromatografía de gases (error \pm 5%).

Dado que la reacción de Sonogashira puede realizarse en presencia o en ausencia de una base, el paso siguiente consistió en estudiar el efecto que tenía esta variable en nuestra reacción. Para ello se seleccionaron las bases que se recogen en la tabla 2.10. Sorprendentemente, las comúnmente usadas en este tipo de acoplamientos, aquí no daban resultados positivos ya que después de 24 horas a 110 °C prácticamente no se observaba producto de reacción. Este hecho nos llevó a plantearnos realizar la reacción en ausencia de base, tal y como está descrito en la bibliografía para algunos casos.^{43s,74}

⁷⁴ a) Alonso, D. A.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9365. b) Cheng, J.; Sun, Y.; Wang, F.; Guo, M.; Xu, J.-H.; Pan, Y.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5428. c) Urgaonkar, S.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5752. d) Liang, B.; Dai, M.; Chen, J.; Yang, Z. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 391. e) Li, J.-H.; Liang, Y.; Xie, Y.-X. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4393. f) Liang, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 379. g) Ruiz, J.; Cutillas, N.; López, F.; López, G.; Bautista, D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5768. h) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 891.

Tabla 2.10. Efecto de la base en la reacción de Sonogashira.

Disolvente	Conversión (%) ^a
DIPA	4
DIPEA	2
DBU	2
DABCO	2
HMDS	0
Piperidina	2
NMP	3
(TMS) ₂ NK	2
Cs ₂ CO ₃	1
DMAP	0
Et ₃ N	4

Condiciones de reacción: 0.5 mmol de 4-bromoacetofenona, 0.6 mmol de fenilacetileno, 1.5 mmol de TBAF, 0.01 mmol de complejo **24b**, DMF, 110 °C, 24 h. ^aDeterminado por cromatografía de gases (error ± 5%).

También estudiamos la necesidad o no de usar yoduro de cobre como cocatalizador. En este sentido, llevamos a cabo dos ensayos en las mismas condiciones de reacción (6 horas a 110 °C), uno empleando 0.5% mol de CuI y el otro en su ausencia. Se observa cómo el rendimiento de la reacción decae en presencia de CuI (un 10% frente a un 45%), por lo que decidimos no incluirlo en el sistema catalítico.

Buchwald y sus colaboradores ya encontraron que el empleo de yoduro de cobre como cocatalizador puede tener un efecto negativo en la reacción deseada,⁷⁵ ya que puede dar lugar a la formación in situ de acetiluros de Cu(I) que, a su vez, pueden experimentar reacciones de homoacoplamiento del alquino. De hecho, éste es el principal problema de las reacciones de Sonogashira catalizadas por el sistema Pd(II)/Cu(I).^{66a,76}

A comienzos del siglo XXI, Mori y sus colaboradores describieron el efecto beneficioso de utilizar cantidades estequiométricas de sales de amonio cuaternarias, como

⁷⁵ Gelman, D.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993.

⁷⁶ a) Li, J.-H.; Liang, Y.; Zhang, X.-D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1903. b) Li, J.-H.; Liang, Y.; Wang, D.-P.; Liu, W.-J.; Xie, Y.-X.; Yin, D.-L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2832.

por ejemplo fluoruro o hidróxido de tetrabutilamonio (TBAF o TBAOH), en lugar de emplear las de cobre(I).⁷⁷ Teniendo en cuenta estos resultados decidimos estudiar el empleo de TBAF en la reacción de 4-bromoacetofenona con fenilacetileno catalizada por el complejo **24b** en ausencia de aminas y de sales de cobre, obteniendo los resultados que se resumen en la tabla 2.11. Encontramos que utilizando 2 o 3 equivalentes de TBAF se obtenían grados de conversión altos tanto en acetonitrilo como en dimetilformamida.

Tabla 2.11. Efecto de la cantidad de TBAF en la reacción de Sonogashira.

Disolvente	TBAF	% [Pd]	Conversión (%) ^a
CH ₃ CN	1	1	50
CH ₃ CN	1	2	55
CH ₃ CN	2	1	85
CH ₃ CN	2	2	88
CH ₃ CN	3	1	97
CH ₃ CN	3	2	100
DMF	1	1	80
DMF	1	2	82
DMF	2	1	97
DMF	2	2	99
DMF	3	1	98
DMF	3	2	100

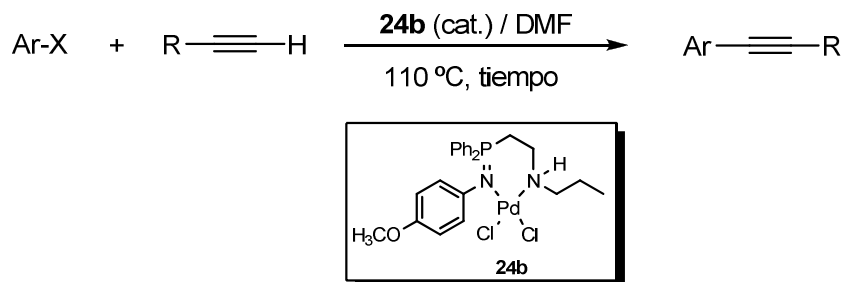
Condiciones de reacción: 0.5 mmol de 4-bromoacetofenona, 0.6 mmol de fenilacetileno, 1.5 mmol de TBAF, 0.01 mmol de complejo **24b**, 110 °C, 6 h. ^aDeterminado por cromatografía de gases (error \pm 5%).

Sin embargo, cuando se usó el bromuro en lugar del fluoruro de tetrabutilamonio no tuvo lugar reacción alguna o si la tuvo el grado de conversión fue mínimo (13%).

Con una selección de las mejores condiciones de reacción se ensayaron los ejemplos que se recogen en la tabla 2.12. Todos ellos se realizaron tomando como referencia el haluro de arilo, con un ligero exceso de alquino (1.2 equivalentes), un mayor

⁷⁷ a) Mori, A.; Kawashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935. b) Mori, A.; Shimada, T.; Kondo, T.; Sekiguchi, A. *Synlett* **2001**, 649.

exceso del fluoruro de tetrabutilamonio (3 equivalentes) y un 2% molar del complejo **24b**, en dimetilformamida a 110 °C (esquema 2.14). Finalmente, el tiempo de cada reacción se determinó por cromatografía de gases y fue el necesario para alcanzar un grado de conversión mayor del 95%.



Esquema 2.14

Tabla 2.12. Ejemplos de reacción de acoplamiento ensayados.

producto				
Ar	X	R	tiempo (h)	Rdto (%)
4-CH ₃ COC ₆ H ₄	I	C ₆ H ₅	1	98
4-CNC ₆ H ₄	I	2-NH ₂ C ₆ H ₄	5	96
4-CH ₃ C ₆ H ₄	I	C ₆ H ₅	4	97
4-CH ₃ C ₆ H ₄	I	2-NH ₂ C ₆ H ₄	8	90
4-CH ₃ C ₆ H ₄	I	HOCH ₂ (CH ₂) ₃	6	96
4-CH ₃ C ₆ H ₄	I	CH ₃ (CH ₂) ₅	8	90
4-CH ₃ COC ₆ H ₄	Br	2-NH ₂ C ₆ H ₄	36	85
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Br	HOCH ₂ (CH ₂) ₃	32	87
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Br	CH ₃ (CH ₂) ₅	38	89
4- ^t BuC ₆ H ₄	Br	C ₆ H ₅	32	79

Condiciones de reacción: 0.5 mmol de 4-bromoacetofenona, 0.6 mmol de fenilacetileno, 1.5 mmol de TBAF, 0.01 mmol de complejo **24b**, DMF, 110 °C.

2.4 PARTE EXPERIMENTAL.

En este apartado, así como en el correspondiente de capítulos sucesivos, se detallan los procedimientos experimentales de preparación de los materiales de partida necesarios para llevar a cabo los diferentes ensayos. Además, se proporcionan los datos espectroscópicos y analíticos de los productos nuevos que se han sintetizado, así como los de aquellos que, aun no siendo nuevos, sus datos son de difícil acceso (publicados en patentes o revistas poco habituales) o están publicados de manera incompleta. Para los que se han caracterizado previamente se cita la referencia bibliográfica pertinente.

La numeración que aparece en las representaciones de los productos que se muestran corresponde a la utilizada para la asignación de los datos de resonancia magnética nuclear de protón y carbono. En algunos casos, ésta difiere de la numeración de los localizadores usada para nombrarlos según la IUPAC.

2.4.1 Preparación de aril azidas.

Sobre una disolución de la correspondiente anilina (33 mmol) en agua (42 ml) y ácido sulfúrico concentrado (7.3 ml) se adiciona, a 0 °C, una disolución de nitrito de sodio (3.3 g, 48 mmol) en agua (30 ml). Tras media hora, se añade, gota a gota, con agitación y a 0 °C una disolución de azida de sodio (4.4 g, 68 mmol) en agua (25 ml). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. El producto obtenido se extrae con éter etílico y se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice.

Siguiendo este procedimiento⁷⁸ se han preparado las siguientes azidas:

4-Tolilazida.

Rendimiento: 88%.

4-Metoxifenilazida.

Rendimiento: 75%.

⁷⁸ a) Smolinsky, G. J. *Org. Chem.* **1961**, 26, 4106. b) Llamas Lorente, P., Tesis Doctoral “Nuevas aplicaciones sintéticas de P-alquenil iminofosforanos y aminofosfinas”, Universidad de Murcia, 2005.

4-Bromofenilazida.

Rendimiento: 84%.

2.4.2 Preparación de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-vinil iminofosforanos 18.^{17,78b}

A una disolución de difenilvinilfosfina (0.3 g, 1.41 mmol) en éter etílico (10 ml) se adiciona a 0 °C y bajo atmósfera de nitrógeno una disolución de la azida correspondiente (1.41 mmol) en éter etílico (10 ml). A los 10 minutos, se deja que se alcance la temperatura ambiente y la mezcla se agita durante 1 hora. En los casos en que se forme un precipitado en el medio de reacción, éste se filtra y se lava con éter etílico (5 ml). En el resto, se elimina el disolvente y el residuo se trata con *n*-hexano obteniendo así el iminofosforano correspondiente precipitado.

Por este procedimiento se han preparado los siguientes iminofosforanos:

***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difeníl-*P*-viniliminofosforano (18a).**

Rendimiento: 92%.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-viniliminofosforano (18b).**

Rendimiento: 79%.

***N*-4-Bromofenil-*P,P*-difeníl-*P*-viniliminofosforano (18c).**

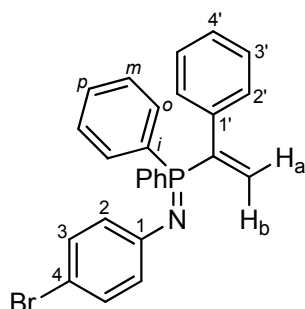
Rendimiento: 94%.

2.4.3 Preparación de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(1-fenil)viniliminofosforanos 19.

A una disolución de difenil-(1-fenil)vinilfosfina (0.3 g, 1.04 mmol) en éter etílico (15 ml) se adiciona una disolución de la azida correspondiente (1.04 mmol) en el mismo disolvente (5 ml). La disolución se agita a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora aproximadamente. Se elimina el disolvente y el residuo se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(1-feníl)viniliminofosforano (19a).**^{54,78b}

Rendimiento: 91%.

***N*-4-Bromofeníl-*P,P*-difeníl-*P*-(1-feníl)viniliminofosforano (19b).** $R_f = 0.35$ [Éter etílico/*n*-hexano 1:1 (v/v)].

Aceite amarillo.

Rendimiento: 70%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{26}H_{22}BrNP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 458.0668.

Encontrado: 458.0674.

IR (neto) ν : 1576 (s), 1482 (vs), 1437 (s), 1339 (s), 1255 (w), 1171 (w), 1106 (m), 1071 (w), 1025 (w), 999 (w), 824 (m), 725 (m), 695 (s) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 6.09 (d, 1H, $^3J_{HaP} = 19.1$ Hz, H_a), 6.34 (d, 1H, $^3J_{HbP} = 39.3$ Hz, H_b), 6.78 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.14 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.19-7.20 (m, 3H, Ph), 7.33-7.50 (m, 8H, 2 Ph + 6 Ph_2), 7.74-7.77 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 109.43 (C_4), 124.89 (d, $^3J_{CP} = 17.9$ Hz, C_2), 128.17 (C_4'), 128.21 (d, $^3J_{CP} = 4.3$ Hz, C_2'), 128.36 (C_3'), 128.59 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 129.68 (d, $^1J_{CP} = 101.7$ Hz, C_i), 131.43 (C_3), 131.79 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, C_p), 132.40 (d, $^2J_{CP} = 9.4$ Hz, C_o), 133.11 (d, $^2J_{CP} = 8.8$ Hz, $C=CH_2$), 137.64 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, C_1'), 142.28 (d, $^1J_{CP} = 81.2$ Hz, $C=CH$), 150.56 (d, $^2J_{CP} = 2.1$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 4.15 ppm.

2.4.4 Preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-1-propenil iminofosforanos 20.^{55,78b}

A una disolución de la azida correspondiente (0.88 mmol) en benceno anhidro (15 ml) se adiciona alildifenílfosfina (0.2 g, 0.88 mmol) bajo atmosfera de nitrógeno. La disolución se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y, a continuación, se calienta a la temperatura de reflujo durante 2 horas. Tras dejarla enfriar, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano, empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v).

***N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-1-propeniliminofosforano (20a).**¹⁸

Rendimiento: 72%.

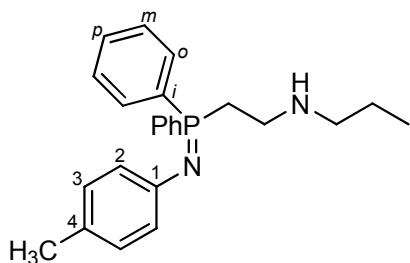
***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difeníl-*P*-1-propeniliminofosforano (20b).**^{78b}

Rendimiento: 72%.

2.4.5 Preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-(2-amino)etil iminofosforanos 21-23.

A cada uno de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-vinil iminofosforanos **18-20** (0.2 mmol) se le añaden 10 equivalentes de la amina correspondiente (2 mmol). La mezcla se agita bajo atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 1 hora si se trata de los iminofosforanos **18** o 12 horas si la reacción se lleva a cabo con los iminofosforanos **19** o **20**. La conversión total de cada *P*-vinil iminofosforano **18-20** en el correspondiente **21-23** se controló por cromatografía en capa fina usando gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano como fase estacionaria y acetato de etilo como eluyente. El exceso de amina se elimina a presión reducida, formándose un aceite amarillo.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(2-propilamino)etiliminofosforano (21a).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 93%.

Análisis elemental para C₂₄H₂₉N₂P (376.21)

Calculado (%): C, 76.57; H, 7.76; N, 7.44.

Encontrado (%): C, 76.71; H, 7.54; N, 7.23.

IR (neto) ν : 3278 (w), 1603 (m), 1501 (vs), 1483 (m), 1438 (m), 1321 (s), 1262 (w), 1177 (w), 1107 (s), 1040 (m), 1026 (m), 994 (w), 910 (m), 822 (m), 734 (s), 692 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.83 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃CH₂CH₂), 1.37 (sext, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃CH₂CH₂), 1.67 (sa, 1H, NH), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.44 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃CH₂CH₂), 2.65 (dt, 2H, ²J_{HP} = 11.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, PCH₂), 2.86 (dt, 2H, ³J_{HP} = 12.0 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₂N), 6.62 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 6.82 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.42-7.54 (m, 6H, Ph₂), 7.74-7.81 (m, 4H, Ph₂) ppm.

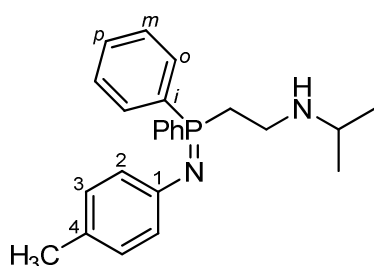
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 11.57 (CH₃CH₂CH₂), 20.33 (CH₃), 22.93 (CH₃CH₂CH₂), 28.60 (d, ¹J_{CP} = 72.7 Hz, PCH₂), 43.01 (d, ²J_{CP} = 2.2 Hz, CH₂N), 51.37

(CH₃CH₂CH₂), 122.52 (d, ³J_{CP}= 18.5 Hz, C₂), 125.94 (C₄), 128.61 (d, ³J_{CP}= 11.4 Hz, C_m), 129.16 (d, ⁴J_{CP}= 1.5 Hz, C₃), 130.78 (d, ¹J_{CP}= 88.6 Hz, C_i), 131.43 (d, ²J_{CP}= 8.9 Hz, C_o), 131.45 (d, ⁴J_{CP}= 2.9 Hz, C_p), 148.37 (d, ²J_{CP}= 3.4 Hz, C₁) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 6.16 ppm.

EM m/e (%): 377 (M⁺ + 1, 35), 376 (M⁺, 41), 317 (99), 289 (99), 222 (100), 201 (99), 132 (96), 107 (95), 85 (96), 77 (96).

N-4-Tolil-P,P-difenil-P-(2-isopropilamino)etiliminofosforano (21b).



Aceite amarillo.

Rendimiento: 95%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₄H₃₀N₂P [M + H]⁺:

Calculado: 377.2141.

Encontrado: 377.2144.

IR (neto) v: 3277 (vs), 1601 (vs), 1499 (vs), 1438 (vs), 1377 (s), 1324 (vs), 1258 (s), 1176 (m), 1111 (vs), 1074 (m), 1021 (s), 997 (w), 948 (w), 813 (m), 776 (w), 694 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.93 [d, 6H, ³J_{HH}= 6.2 Hz, CH(CH₃)₂], 1.46 (sa, 1H, NH), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.62 (dt, 2H, ²J_{HP}= 11.2 Hz, ³J_{HH}= 7.2 Hz, PCH₂), 2.67 [sept, 1H, ³J_{HH}= 6.2 Hz, CH(CH₃)₂], 2.85 (dt, 2H, ³J_{HP}= 12.4 Hz, ³J_{HH}= 7.2 Hz, CH₂N), 6.62 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.0 Hz, H_{Ar}), 6.81 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.43-7.53 (m, 6H, Ph₂), 7.75-7.80 (m, 4H, Ph₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ: 20.49 (CH₃), 22.74 [CH(CH₃)₂], 28.94 (d, ¹J_{CP}= 73.1 Hz, PCH₂), 40.67 (d, ²J_{CP}= 1.8 Hz, CH₂N), 48.29 [CH(CH₃)₂], 122.65 (d, ³J_{CP}= 18.6 Hz, C₂), 126.13 (C₄), 128.78 (d, ³J_{CP}= 11.3 Hz, C_m), 129.33 (d, ⁴J_{CP}= 1.5 Hz, C₃), 130.91 (d, ¹J_{CP}= 89.5 Hz, C_i), 131.60 (d, ²J_{CP}= 9.0 Hz, C_o), 131.63 (d, ⁴J_{CP}= 2.9 Hz, C_p), 148.50 (d, ²J_{CP}= 3.5 Hz, C₁) ppm.

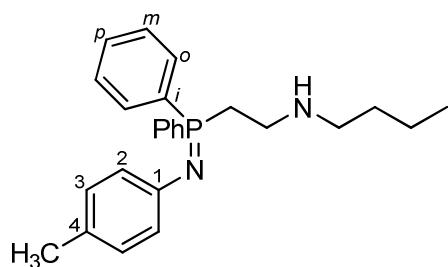
RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 5.77 ppm.

N-4-Tolil-P,P-difenil-P-(2-butilamino)etiliminofosforano (21c).

Aceite amarillo.

Rendimiento: 98%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₅H₃₂N₂P [M + H]⁺:



Calculado: 391.2298.

Encontrado: 391.2303.

IR (neto) ν : 3278 (w), 1601 (vs), 1555 (w), 1501 (vs), 1480 (s), 1433 (vs), 1322 (vs), 1262 (m), 1179 (m), 1108 (vs), 1073 (w), 1040 (s), 1026 (s), 1001 (w), 822 (s), 740 (s), 711 (vs), 693 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.85 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.25-1.33 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.46 (sa, 1H, NH), 2.18 (s, 3H, CH_3), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.65 (dt, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, PCH_2), 2.86 (dt, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2N), 6.62 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.43-7.53 (m, 6H, Ph_2), 7.75-7.81 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.91 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.33 (CH_3), 20.43 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.59 (d, $^1J_{\text{CP}} = 72.4$ Hz, PCH_2), 32.02 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 43.14 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, CH_2N), 49.29 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122.62 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.5$ Hz, C_2), 126.13 (C_4), 128.73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_m), 129.28 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, C_3), 130.89 (d_{drcha} , C_i), 131.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, C_o), 131.58 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 148.42 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 6.13 ppm.

***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-propilamino)etiliminofosforano (21d).¹⁷**

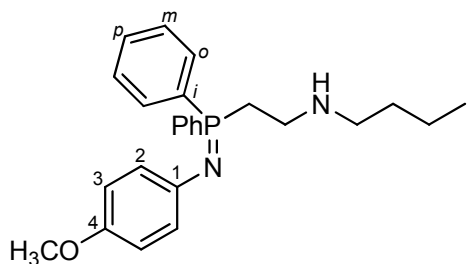
Rendimiento: 97%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OP}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$:

Calculado: 393.2090.

Encontrado: 393.2091.

***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-butilamino)etiliminofosforano (21e).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 97%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OP}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$:

Calculado: 407.2247.

Encontrado: 407.2252.

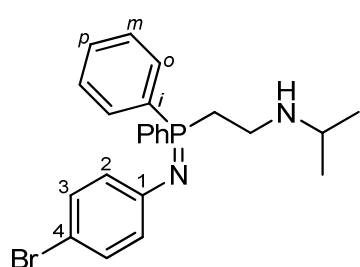
IR (neto) ν : 3297 (w), 1500 (vs), 1462 (m), 1434 (s), 1332 (s), 1266 (s), 1230 (s), 1176 (w), 1103 (m), 1046 (m), 1021 (w), 997 (w), 825 (m), 743 (w), 715 (m), 693 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.85 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.18-1.38 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.61 (sa, 1H, NH), 2.47 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.64 (dt, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 2.86 (dt, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2N), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 6.50 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, H_{Ar}), 6.60 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, H_{Ar}), 7.42-7.54 (m, 6H, Ph_2), 7.74-7.81 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.83 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.25 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.48 (d, $^1J_{\text{CP}} = 71.9$ Hz, PCH_2), 31.95 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 43.07 (CH_2N), 49.21 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 55.39 (OCH_3), 114.18 (C_3), 123.18 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, C_2), 128.64 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, C_m), 130.98 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.3$ Hz, C_i), 131.45 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C_o), 131.48 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 144.51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_1), 151.67 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 5.61 ppm.

***N*-4-Bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-isopropilamino)etiliminofosforano (21f).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 92%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{P}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$:

Calculado: 441.1090.

Encontrado: 441.1092.

IR (neto) ν : 3284 (m), 1572 (vs), 1539 (m), 1476 (vs), 1432 (vs), 1321 (vs), 1247 (m), 1173 (s), 1107 (vs), 1074 (s), 1015 (s), 945 (m), 823 (s), 746 (s), 694 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.93 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.51 (sa, 1H, NH), 2.54 (dt, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, PCH_2), 2.61 [sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.85 (dt, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2N), 6.56 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.06 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.44-7.57 (m, 6H, Ph_2), 7.69-7.79 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 22.64 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.84 (d, $^1J_{\text{CP}} = 73.5$ Hz, PCH_2), 40.46 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, CH_2N), 48.18 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 109.08 (C_4), 124.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz, C_2), 128.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_m), 129.58 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.0$ Hz, C_i), 131.32 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, C_3), 131.44 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, C_o), 131.81 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 150.50 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, C_1) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 7.77 ppm.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(1-feníl-2-propilamino)etiliminofosforano (22a).**^{78b}

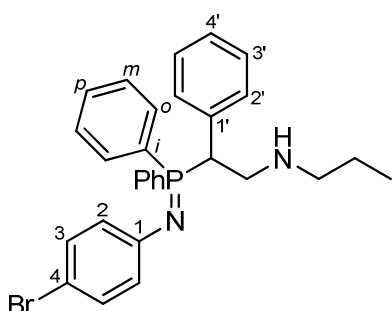
Rendimiento: 95%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₃₀H₃₄N₂P [M + H]⁺:

Calculado: 453.2454.

Encontrado: 453.2459.

***N*-4-Bromofeníl-*P,P*-difeníl-*P*-(1-feníl-2-propilamino)etiliminofosforano (22b).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 96%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₉H₃₁BrN₂P [M + H]⁺:

Calculado: 517.1403.

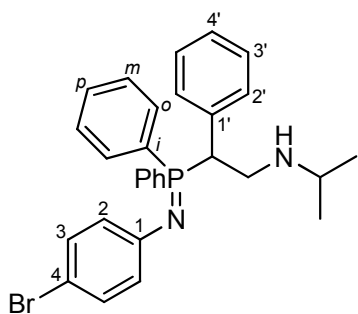
Encontrado: 517.1406.

IR (neto) ν: 3350 (m), 1569 (s), 1548 (w), 1483 (vs), 1454 (m), 1436 (s), 1344 (s), 1256 (w), 1173 (w), 1105 (m), 1073 (w), 1035 (w), 999 (w), 911 (w), 822 (w), 734 (s), 698 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.79 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂), 1.37 (sext, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂), 2.42-2.55 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 3.22 (ddd, 1H, ²J_{HH} = 12.1 Hz, ³J_{HP} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, CH_AH_B), 3.41 (ddd, 1H, ²J_{HH} = 12.1 Hz, ³J_{HP} = 9.5 Hz, ³J_{HH} = 9.3 Hz, CH_AH_B), 3.95 (sa, 1H, PCH), 6.50 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H_{Ar}), 7.02 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H_{Ar}), 7.07-7.22 (m, 9H, Ph + Ph₂), 7.36-7.39 (m, 1H, Ph₂), 7.49-7.59 (m, 3H, Ph₂), 7.80-7.85 (m, 2H, Ph₂) ppm. No se observa la resonancia del hidrógeno NH.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 11.62 (CH₃CH₂CH₂), 22.72 (CH₃CH₂CH₂), 47.39 (d, ¹J_{CP} = 76.8 Hz, PCH), 49.60 (CH₂N), 51.13 (CH₃CH₂CH₂), 109.16 (C₄), 124.75 (d, ³J_{CP} = 18.0 Hz, C₂), 127.32 (d, ¹J_{CP} = 86.7 Hz, C_i), 127.62 (d, ⁵J_{CP} = 2.8 Hz, C_{4'}), 128.18 (d, ³J_{CP} = 11.9 Hz, C_m), 128.25 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, C_{3'}), 128.98 (d, ³J_{CP} = 11.1 Hz, C_m), 129.27 (d_{izda}, C_i), 130.13 (d, ³J_{CP} = 5.4 Hz, C₂), 131.26 (C₃), 131.70 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, C_p), 132.14 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, C_p), 132.44 (d, ²J_{CP} = 8.6 Hz, C_o), 132.60 (d, ²J_{CP} = 8.5 Hz, C_o), 134.22 (d, ²J_{CP} = 5.5 Hz, C_{1'}), 150.55 (d, ²J_{CP} = 1.6 Hz, C₁) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 81 MHz) δ: 9.80 ppm.

N-4-Bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-isopropilamino)etiliminofosforano (22c).

Aceite amarillo.

Rendimiento: 98%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₉H₃₁BrN₂P [M + H]⁺:

Calculado: 517.1403.

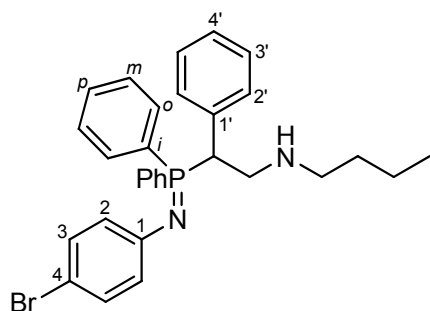
Encontrado: 517.1404.

IR (neto) ν : 3350 (s), 1573 (s), 1548 (w), 1479 (vs), 1450 (s), 1438 (s), 1340 (s), 1254 (w), 1172 (m), 1103 (m), 1070 (w), 1033 (m), 997 (w), 911 (w), 821 (m), 739 (m), 698 (m), 633 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.88 [d, 3H, ³J_{HH}= 6.6 Hz, CH(CH₃)₂], 0.90 [d, 3H, ³J_{HH}= 6.5 Hz, CH(CH₃)₂], 2.69 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 3.23 (ddd, 1H, ²J_{HH}= 12.0 Hz, ³J_{HP}= 8.5 Hz, ³J_{HH}= 4.1 Hz, CH_AH_B), 3.36 (ddd, 1H, ²J_{HH}= 12.0 Hz, ³J_{HH}= 9.7 Hz, ³J_{HP}= 9.3 Hz, CH_AH_B), 3.80 (sa, 1H, PCH), 6.50 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.6 Hz, H_{Ar}), 7.03 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.6 Hz, H_{Ar}), 7.10-7.22 (m, 9H, Ph + Ph₂), 7.35-7.38 (m, 1H, Ph₂), 7.49-7.60 (m, 3H, Ph₂), 7.80-7.85 (m, 2H, Ph₂) ppm. No se observa la resonancia del NH.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 22.66 [CH(CH₃)₂], 22.84 [CH(CH₃)₂], 47.40 (CH₂N), 48.02 (d, ¹J_{CP}= 77.9 Hz, PCH), 48.14 [CH(CH₃)₂], 109.03 (C₄), 124.90 (d, ³J_{CP}= 18.0 Hz, C₂), 127.42 (d_{drcha}, C_i), 127.61 (d, ⁵J_{CP}= 2.9 Hz, C_{4'}), 128.19 (d, ³J_{CP}= 11.3 Hz, C_m), 128.29 (d, ⁴J_{CP}= 2.4 Hz, C_{3'}), 128.99 (d, ³J_{CP}= 11.1 Hz, C_m), 129.74 (d_{izda}, C_i), 130.24 (d, ³J_{CP}= 5.3 Hz, C_{2'}), 131.28 (d, ⁴J_{CP}= 1.0 Hz, C₃), 131.62 (d, ⁴J_{CP}= 2.6 Hz, C_p), 132.09 (d, ⁴J_{CP}= 2.7 Hz, C_p), 132.45 (d, ²J_{CP}= 8.8 Hz, C_o), 132.54 (d, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C_o), 134.50 (d, ²J_{CP}= 5.6 Hz, C_{1'}), 150.70 (d, ²J_{CP}= 4.2 Hz, C₁) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 81 MHz) δ : 9.12 ppm.

N-4-Bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-butilamino)etiliminofosforano (22d).

Aceite amarillo.

Rendimiento: 97%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₃₀H₃₃BrN₂P [M + H]⁺:

Calculado: 531.1559.

Encontrado: 531.1559.

IR (neto) ν : 3293 (w), 1577 (m), 1488 (w), 1456 (s), 1341 (s), 1252 (w), 1173 (w), 1105 (m), 1069 (w), 1037 (w), 1022 (w), 999 (w) cm⁻¹.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.83 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.42-1.50 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.47-2.59 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.71 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.22 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH_AH_B), 3.42 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_AH_B), 3.99 (sa, 1H, CHP), 6.49 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.02 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.14-7.24 (m, 9H, Ph + Ph₂), 7.37-7.41 (m, 1H, Ph₂), 7.50-7.61 (m, 3H, Ph₂), 7.81-7.84 (m, 2H, Ph₂) ppm. No se observa la resonancia del NH.

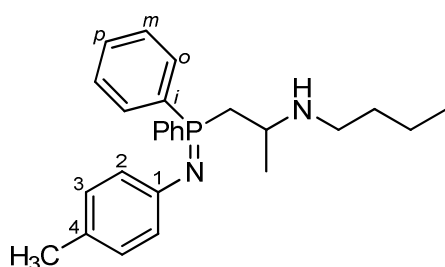
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.89 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.32 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.62 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47.17 (d, $^1J_{\text{CP}} = 76.7$ Hz, PCH), 48.97 (CH_2N), 49.65 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 109.30 (C_4), 124.72 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, C_2), 127.11 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.5$ Hz, C_i), 127.67 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_4'), 128.22 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, C_m), 128.29 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_3'), 129.02 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C_m), 129.15 (*d_{izda}*, C_i), 130.13 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C_2'), 131.30 (C_3), 131.79 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p), 132.21 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 132.49 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, C_o), 132.69 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, C_o), 134.13 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C_1'), 150.21 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 81 MHz) δ : 10.73 ppm.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difenil-*P*-(2-propilamino)propiliminofosforano (23a).**^{78b}

Rendimiento: 97%.

***N*-4-Tolil-*P,P*-difenil-*P*-(2-butilamino)propiliminofosforano (23b).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 92%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺:

Calculado: 405.2454.

Encontrado: 405.2457.

IR (neto) ν : 3417 (w), 1614 (vs), 1504 (vs), 1438 (s), 1315 (s), 1183 (m), 1108 (m), 1056 (m), 1028 (s), 820 (w), 751 (m), 716 (w), 698 (m) cm^{-1} .

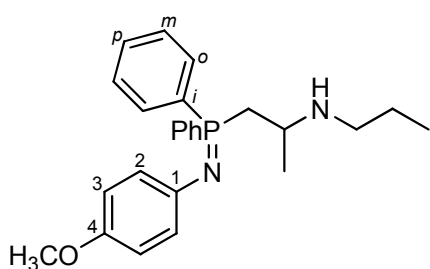
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.77 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.96 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, CH_3CH), 1.13-1.26 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75 (s, 3H, CH_3), 2.17-2.25 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.36-2.42 (m, 1H, PCH), 2.56-2.65 (m, 1H, PCH), 2.79-2.89 (m, 1H, CHN), 6.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 6.71 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} =$

8.4 Hz, H_{Ar}), 7.35-7.42 (m, 6H, Ph_2), 7.65-7.72 (m, 4H, Ph_2) ppm. No se observa la resonancia del hidrógeno NH.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 13.77 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 20.20 (CH_3), 20.32 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 22.41 (d, $^3J_{CP}$ = 12.5 Hz, CH_3CH), 31.92 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 35.24 (d, $^1J_{CP}$ = 74.5 Hz, PCH_2), 48.09 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 48.65 (d, $^2J_{CP}$ = 3.3 Hz, CH_3CH), 122.39 (d, $^3J_{CP}$ = 19.0 Hz, C_2), 125.68 (C_4), 128.47 (d, $^3J_{CP}$ = 11.3 Hz, C_m), 128.54 (d, $^3J_{CP}$ = 11.1 Hz, C_m), 129.03 (d, $^4J_{CP}$ = 1.1 Hz, C_3), 129.95 (d_{drcha} , C_i), 131.16 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, C_o), 131.45 (d, $^4J_{CP}$ = 2.5 Hz, 2 C_p), 131.60 (d, $^2J_{CP}$ = 8.8 Hz, C_o), 131.86 (d_{izda} , C_i), 148.24 (d, $^2J_{CP}$ = 3.7 Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : 5.13 ppm.

***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-propilamino)propiliminofosforano (23c).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 93%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{25}H_{32}N_2OP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 407.2247.

Encontrado: 407.2251.

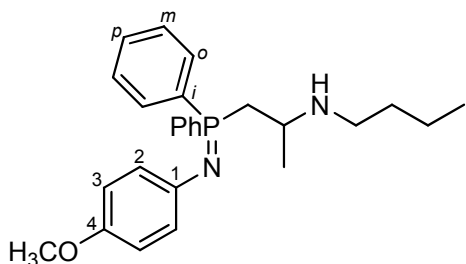
IR (neto) v: 3258 (w), 1614 (vs), 1500 (vs), 1438 (s), 1314 (s), 1264 (s), 1233 (s), 1181 (m), 1111 (m), 1048 (m), 998 (w), 826 (m), 747 (m), 716 (m), 697 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0.77 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $CH_3CH_2CH_2$), 0.98 (dd, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^4J_{HP}$ = 1.3 Hz, CH_3CH), 1.21-1.33 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2$), 2.18-2.26 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2$), 2.56-2.66 (m, 2H, PCH_2), 2.85-2.87 (m, 1H, CHN), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 6.52-6.55 (m, 4H, H_{Ar}), 7.38-7.46 (m, 6H, Ph_2), 7.66-7.71 (m 4H, Ph_2) ppm. NH en $DMSO-d_6$, 400 MHz: 8.30 ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz) δ : 11.84 ($CH_3CH_2CH_2$), 22.53 (d, $^3J_{CP}$ = 12.7 Hz, CH_3CH), 23.09 ($CH_3CH_2CH_2$), 35.30 (d, $^1J_{CP}$ = 74.1 Hz, PCH_2), 48.74 (d, $^2J_{CP}$ = 3.2 Hz, CH_3CH), 49.01 ($CH_3CH_2CH_2$), 55.42 (OCH_3), 114.17 (C_3), 123.08 (d, $^3J_{CP}$ = 18.5 Hz, C_2), 128.61 (d, $^3J_{CP}$ = 11.1 Hz, C_m), 128.69 (d, $^3J_{CP}$ = 11.0 Hz, C_m), 129.82 (d_{drcha} , C_i), 131.43 (d, $^2J_{CP}$ = 9.4 Hz, C_o), 131.55 (d, $^4J_{CP}$ = 3.9 Hz, 2 C_p), 131.70 (d, $^1J_{CP}$ = 85.0 Hz, C_i), 131.95 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, C_o), 144.51 (d, $^2J_{CP}$ = 3.7 Hz, C_1), 151.55 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : 4.60 ppm.

***N*-4-Metoxifenil-*P,P*-difeníl-*P*-(2-butilamino)propiliminofosforano (23d).**



Aceite amarillo.

Rendimiento: 92%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{26}H_{34}N_2OP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 421.2403.

Encontrado: 421.2407.

IR (neto) ν : 3418 (m), 1614 (s), 1512(s), 1500 (vs), 1438 (s), 1316 (m), 1263 (w), 1238 (s), 1180 (w), 1118 (w), 1050 (m), 1028 (s), 1008 (w), 826 (w), 750 (w), 717 (w), 698 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0.78 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 0.97 (dd, 3H, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, $^4J_{HP} = 1.3$ Hz, CH_3CH), 1.13-1.27 (m, 4H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.19-2.26 (m, 3H, PCH + $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.57-2.67 (m, 1H, PCH), 2.81-2.89 (m, 1H, CHN), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 6.50-6.56 (m, 4H, H_{Ar}), 7.35-7.44 (m, 6H, Ph_2), 7.66-7.73 (m 4H, Ph_2) ppm. NH en $DMSO-d_6$, 400 MHz: 8.30 ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 13.96 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 20.47 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 22.60 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, CH_3CH), 32.13 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 35.32 (d, $^1J_{CP} = 73.5$ Hz, PCH₂), 48.33 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 48.85 (d, $^2J_{CP} = 2.8$ Hz, CH_3CH), 55.49 (OCH_3), 114.24 (d, $^4J_{CP} = 1.2$ Hz, C_3), 123.16 (d, $^3J_{CP} = 18.5$ Hz, C_2), 128.67 (d, $^3J_{CP} = 11.3$ Hz, C_m), 128.76 (d, $^3J_{CP} = 11.1$ Hz, C_m), 130.85 (d, $^1J_{CP} = 92.3$ Hz, C_i), 131.37 (d, $^2J_{CP} = 9.0$ Hz, C_o), 131.50 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, 2 C_p), 131.79 (d, $^2J_{CP} = 8.9$ Hz, C_o), 131.80 (d, $^1J_{CP} = 85.2$ Hz, C_i), 144.56 (d, $^2J_{CP} = 3.6$ Hz, C_1), 151.63 (C_4) ppm.

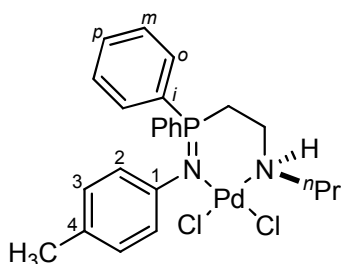
RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : 4.53 ppm.

2.4.6 Preparación de los complejos 24-26.

A una disolución del *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(2-amino)etil iminofosforano **21-23** correspondiente (0.2 mmol) en diclorometano anhidro (10 ml) se le adiciona 1 equivalente de $PdCl_2(COD)$ (0.057 g, 0.2 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo resultante se trata con éter etílico seco, obteniéndose un sólido naranja correspondiente al complejo dicloro- $[N$ -aril-*P,P*-difeníl-*P*-(2-amino)alquil iminofosforano-*N,N*] paladio(II) **24-26** que se filtra, se seca a vacío y se cristaliza de la

mezcla adecuada de disolventes. En aquellos casos en los que es posible una mezcla de diastereoisómeros, solo se ha podido obtener puro el diastereoisómero mayoritario mediante cristalizaciones sucesivas de diclorometano/éter etílico.

Dicloro-[N-4-tolil-P,P-difenil-P-(2-propilamino)etiliminofosforano-N,N]paladio(II) (24a).



Rendimiento: 97%.

Punto de fusión: 149-151 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{24}H_{29}Cl_2N_2PPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 517.0792.

Encontrado: 517.0783.

IR (nújol) ν : 3440 (w), 1601 (w), 1503 (s), 1438 (vs), 1250 (m), 1111 (m), 1025 (w), 1009 (w), 999 (w), 841 (w), 805 (w), 734 (m), 727 (m), 694 (m) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.10 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $CH_3CH_2CH_2$), 2.10 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2$), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.70-2.94 (m, 3H, PCH + CHN + NCH), 3.12-3.21 (m, 1H, CHN), 3.31-3.46 (m, 2H, PCH + NCH), 4.45 (sa, 1H, NH), 6.82 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, H_{Ar}), 7.14 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, H_{Ar}), 7.41-7.44 (m, 4H, Ph_2), 7.56-7.61 (m, 1H, Ph_2), 7.73-7.78 (m, 2H, Ph_2), 7.81-7.85 (m, 1H, Ph_2), 8.28-8.31 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 11.46 ($CH_3CH_2CH_2$), 20.74 (CH_3), 22.41 ($CH_3CH_2CH_2$), 31.48 (d, $^1J_{CP} = 83.6$ Hz, PCH₂), 43.36 (d, $^2J_{CP} = 7.8$ Hz, CH₂N), 56.88 ($CH_3CH_2CH_2$), 124.29 (d, $^1J_{CP} = 87.2$ Hz, C_i), 126.53 (d, $^1J_{CP} = 89.2$ Hz, C_i), 126.57 (d, $^3J_{CP} = 11.5$ Hz, C₂), 128.92 (C₃), 129.67 (d, $^3J_{CP} = 11.9$ Hz, C_m), 129.89 (d, $^3J_{CP} = 12.7$ Hz, C_m), 131.52 (C₄), 132.95 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 133.78 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, C_p), 133.90 (d, $^2J_{CP} = 10.6$ Hz, C_o), 134.19 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, C_p), 145.33 (d, $^2J_{CP} = 1.4$ Hz C₁) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 23.97 ppm.

Dicloro-[N-4-metoxifenil-P,P-difenil-P-(2-propilamino)etiliminofosforano-N,N]paladio(II) (24b).¹⁷

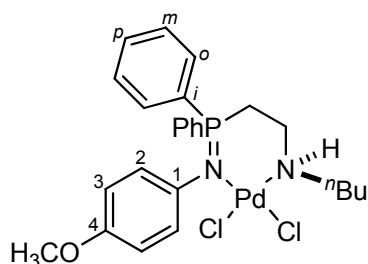
Rendimiento: 96%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{24}H_{29}Cl_2N_2OPPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 533.0747.

Encontrado: 533.0752.

Dicloro-[*N*-4-metoxifenil-*P,P*-difeníl-*P*-(2-butilamino)etiliminofosforano-*N,N*] paladio(II) (24c).



Rendimiento: 97%.

Punto de fusión: 148-150 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{25}H_{31}ClN_2OPPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 547.0897.

Encontrado: 547.0910.

IR (nújol) ν : 3412 (w), 1598 (w), 1499 (s), 1440 (vs), 1234 (m), 1107 (w), 1029 (w), 986 (w), 845 (w), 723 (m), 691 (w) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 200 MHz) δ : 1.06 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 1.51 (sext, 2H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 1.98-2.23 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.69-2.99 (m, 3H, PCH + CHN + NCH), 3.09-3.47 (m, 3H, PCH + CHN + NCH), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 4.48 (sa, 1H, NH), 6.56 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.13 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.35-7.44 (m, 4H, Ph₂), 7.53-7.63 (m, 1H, Ph₂), 7.71-7.82 (m, 3H, Ph₂), 8.29-8.39 (m, 2H, Ph₂) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 14.06 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 20.66 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 31.03 (d, $^1J_{CP} = 83.0$ Hz, PCH₂), 31.12 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 43.73 (d, $^2J_{CP} = 7.8$ Hz, CH₂N), 54.87 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 55.66 (OCH₃), 113.70 (C₃), 124.38 (d, $^1J_{CP} = 87.6$ Hz, C_i), 127.13 (d, $^1J_{CP} = 89.5$ Hz, C_i), 128.10 (d, $^3J_{CP} = 10.8$ Hz, C₂), 129.72 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz, C_m), 130.02 (d, $^3J_{CP} = 12.6$ Hz, C_m), 133.13 (d, $^2J_{CP} = 9.1$ Hz, C_o), 133.84 (d, $^4J_{CP} = 2.5$ Hz, C_p), 134.01 (d, $^2J_{CP} = 10.6$ Hz, C_o), 134.23 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 140.82 (C₁), 155.34 (C₄) ppm.

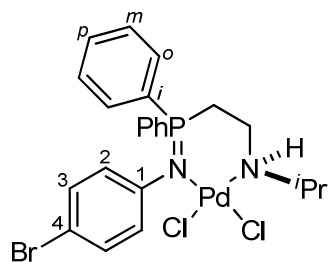
RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : 24.45 ppm.

Dicloro-[*N*-4-bromofeníl-*P,P*-difeníl-*P*-(2-isopropilamino)etiliminofosforano-*N,N*] paladio(II) (24d).

Rendimiento: 95%.

Punto de fusión: 185-187 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.



Masa exacta (ESI) m/e para $C_{23}H_{26}BrClN_2PPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 580.9740.

Encontrado: 580.9731.

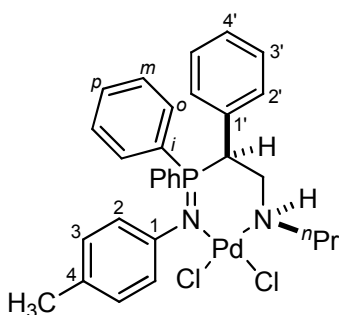
IR (nújol) v: 3444 (w), 1579 (m), 1481 (vs), 1437 (vs), 1256 (s), 1160 (w), 1109 (s), 1074 (m), 999 (s), 997 (s), 847 (w), 820 (w), 722 (s), 691 (s), 659 (w) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.51 [d, 3H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 1.69 [d, 3H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 2.71-2.85 [m, 2H, $CH(CH_3)_2 + PCH$], 2.99-3.08 (m, 1H, CHN), 3.42-3.50 (m, 1H, CHN), 3.59-3.67 (m, 1H, PCH), 4.63 (sa, 1H, NH), 7.08 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.17 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.42-7.49 (m, 4H, Ph_2), 7.60-7.65 (m, 1H, Ph_2), 7.70-7.74 (m, 2H, Ph_2), 7.79-7.83 (m, 1H, Ph_2), 8.28-8.33 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 20.20 [$CH(CH_3)_2$], 23.36 [$CH(CH_3)_2$], 31.27 (d, $^1J_{CP} = 83.3$ Hz, PCH_2), 38.53 (d, $^2J_{CP} = 7.5$ Hz, CH_2N), 53.62 [$CH(CH_3)_2$], 114.06 (C_4), 123.46 (d, $^1J_{CP} = 87.5$ Hz, C_i), 125.39 (d, $^1J_{CP} = 87.9$ Hz, C_i), 128.13 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, C_2), 129.89 (d, $^3J_{CP} = 11.8$ Hz, C_m), 129.96 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, C_m), 130.88 (C_3), 132.86 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 133.92 (d, $^2J_{CP} = 10.5$ Hz, C_o), 134.03 (d, $^4J_{CP} = 2.5$ Hz, C_p), 134.31 (d, $^4J_{CP} = 2.1$ Hz, C_p), 147.69 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 24.05 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-tolil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-propilamino)etiliminofosforano-*N,N*] paladio(II) (25a).**



Rendimiento: 87%.

Punto de fusión: 169-171 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{30}H_{33}ClN_2PPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 593.1105.

Encontrado: 593.1114.

IR (nújol) v: 3463 (m), 1607 (w), 1504 (s), 1278 (w), 1255 (m), 1107 (m), 1018 (w), 998 (w), 955 (w), 780 (w), 747 (w), 722 (w), 701 (m) cm^{-1} .

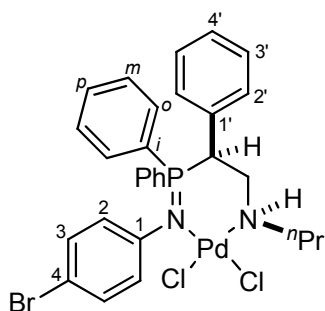
RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.07 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH_3CH_2CH_2$), 1.94-2.12 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2$), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.82-2.93 (m, 1H, CH_2N), 3.08-3.27 (m, 2H, CHN + NCH), 3.48-3.58 (m, 1H, NCH), 4.96 (sa, 1H, NH), 5.47 (t, 1H, $^2J_{HP} = ^3J_{HH} = 12.6$

Hz, PCH), 6.53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{Ar}), 6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{Ar}), 7.11 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H_3), 7.26-7.37 (m, 7H, Ph_2), 7.59-7.66 (m, 3H, Ph_2), 7.73-7.76 (m, 1H, Ph_2), 8.19-8.24 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 11.54 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.78 (CH_3), 22.43 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, CH_2N), 50.14 (d, $^1J_{\text{CP}} = 76.9$ Hz, PCH), 58.18 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 120.19 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.3$ Hz, C_i), 124.93 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.6$ Hz, C_i), 126.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C_2), 128.79 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C_3), 128.92 (C_3), 129.03 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C_4), 129.24 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C_m), 129.48 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, C_m), 130.75 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, C_2), 131.16 (C_4 o C_1), 131.85 (C_4 o C_1), 133.97 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 134.07 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 134.80 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_o), 135.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C_o), 146.37 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 28.18 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-propilamino)etiliminofosforano-*N,N*]paladio(II) (25b).**



Rendimiento: 84%.

Punto de fusión: 161-163 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{PPd}$ [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$:

Calculado: 657.0053.

Encontrado: 657.0055.

IR (nújol) ν : 3158 (m), 1578 (w), 1482 (vs), 1439 (s), 1273 (m), 1253 (s), 1106 (s), 1073(w), 997 (m), 959 (w), 840 (w), 824 (w), 751 (m), 723 (m), 700 (s) cm^{-1} .

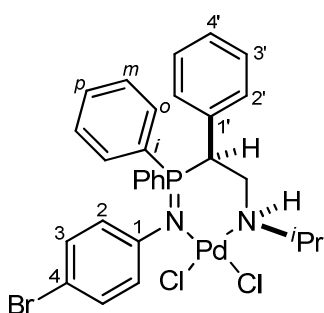
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.07 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.94-1.98 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.04-2.07 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.84-2.93 (m, 1H, CH_2N), 3.06-3.24 (m, 2H, $\text{NCH} + \text{CHN}$), 3.48-3.55 (m, 1H, NCH), 4.93 (sa, 1H, NH), 5.44-5.50 (m, 1H, PCH), 6.53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{Ar}), 7.09-7.14 (m, 4H, $2H_{\text{Ar}} + 2\text{Ph}_2$), 7.25-7.30 (m, 5H, Ph_2), 7.36-7.40 (m, 2H, Ph_2), 7.62-7.67 (m, 3H, Ph_2), 7.75-7.78 (m, 1H, Ph_2), 8.17-8.21 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 11.41 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.35 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, CH_2N), 50.14 (d, $^1J_{\text{CP}} = 78.0$ Hz, PCH), 58.11 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 114.09 (C_4), 119.43 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.2$ Hz, C_i), 124.00 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.6$ Hz, C_i), 127.90 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, C_2), 128.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, C_3), 129.15 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C_4), 129.42 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz,

C_m), 129.58 (d, $^3J_{CP}$ = 12.2 Hz, C_m), 130.67 (d, $^3J_{CP}$ = 5.5 Hz, $C_{2'}$), 131.03 (C_3), 131.44 ($C_{1'}$), 134.20 (d, $^4J_{CP}$ = 2.4 Hz, C_p), 134.32 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_p), 134.68 (d, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, C_o), 134.95 (d, $^2J_{CP}$ = 8.0 Hz, C_o), 148.52 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 29.33 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-isopropilamino)etiliminofosforano-*N,N*]paladio(II) (25c).**



Rendimiento: 86%.

Punto de fusión: 165-167 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{29}H_{30}BrCl_2N_2PPd$:

Calculado: 657.0053.

Encontrado: 657.0054.

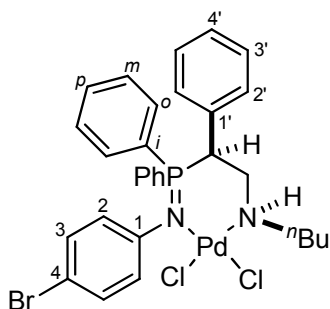
IR (nújol) ν : 3151 (s), 1578 (w), 1483 (vs), 1440 (s), 1300 (w), 1253 (vs), 1166 (w), 1111 (m), 991 (s), 951 (w), 819 (m), 811 (w), 771 (w), 750 (m), 725 (s), 700 (vs), 691 (s) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ : 1.61 [d, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $CH(CH_3)_2$], 1.71 [d, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $CH(CH_3)_2$], 2.65-2.79 (m, 1H, CHN), 3.11-3.29 (m, 1H, CHN), 3.79-3.90 [sept, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $CH(CH_3)_2$], 4.84 (sa, 1H, NH), 5.57 (dd, 1H, $^2J_{HP}$ = 15.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.9 Hz, PCH), 6.53 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, H_{Ar}), 7.09 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, H_{Ar}), 7.12-7.17 (m, 2H, Ph_2), 7.24-7.31 (m, 5H, Ph_2), 7.38-7.46 (m, 2H, Ph_2), 7.61-7.69 (m, 3H, Ph_2), 7.74-7.80 (m, 1H, Ph_2), 8.16-8.23 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ : 20.75 [$CH(CH_3)_2$], 23.40 [$CH(CH_3)_2$], 44.31 (d, $^2J_{CP}$ = 4.7 Hz, CH_2N), 50.07 (d, $^1J_{CP}$ = 76.6 Hz, PCH), 55.65 [$CH(CH_3)_2$], 113.81 (C_4), 118.43 (d, $^1J_{CP}$ = 86.5 Hz, C_i), 122.76 (d, $^1J_{CP}$ = 84.2 Hz, C_i), 127.25 (d, $^3J_{CP}$ = 13.5 Hz, C_2), 129.02 ($C_{3'}$), 129.61 (d, $^3J_{CP}$ = 11.9 Hz, $2C_m$), 130.44 (d, $^4J_{CP}$ = 5.2 Hz, $C_{2'}$), 130.65 ($C_{1'}$), 131.03 (C_3), 134.32-134.65 (m, $2C_o$ + $2C_p$), 147.47 (d, $^2J_{CP}$ = 2.6 Hz, C_1) ppm. No se observa la resonancia del carbono C_4 .

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 29.93 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-bromofenil-*P,P*-difenil-*P*-(1-fenil-2-butilamino)etiliminofosforano-*N,N*]paladio(II) (25d).**



Rendimiento: 85%.

Punto de fusión: 159-161 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{30}H_{32}BrClN_2PPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 671.0210.

Encontrado: 671.0202.

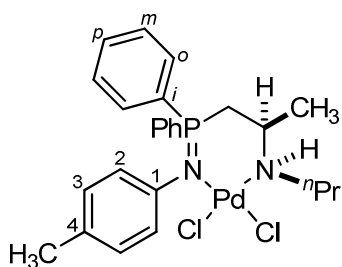
IR (nújol) ν : 3161 (m), 1581 (w), 1482 (vs), 1440 (s), 1270 (s), 1259 (s), 1103 (s), 997 (m), 841 (w), 727 (s), 699 (vs) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.04 (t, 3H, $^3J_{HH}= 7.4$ Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 1.47-1.53 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 1.86-2.00 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.83-2.94 (m, 1H, CHN), 3.11-3.26 (m, 2H, NCH + CHN), 3.59-3.65 (m, 1H, NCH), 4.72 (sa, 1H, NH), 5.44 (dd, 1H, $^2J_{HP}= 13.0$ Hz, $^3J_{HH}= 10.6$ Hz, PCH), 6.53 (d, 2H, $^3J_{HH}= 6.7$ Hz, H_{Ar}), 7.10-7.14 (m, 4H, $2H_{Ar} + 2Ph_2$), 7.23-7.30 (m, 5H, Ph_2), 7.36-7.41 (m, 2H, Ph_2), 7.55-7.68 (m, 3H, Ph_2), 7.38-7.82 (m, 1H, Ph_2), 8.16-8.21 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 13.88 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 20.34 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 31.04 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 49.15 (d, $^2J_{CP}= 5.0$ Hz, CH_2N), 50.37 (d, $^1J_{CP}= 77.6$ Hz, PCH), 56.32 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 114.14 (C_4), 119.33 (d, $^1J_{CP}= 85.8$ Hz, C_i), 123.90 (d, $^1J_{CP}= 85.1$ Hz, C_i), 127.86 (d, $^3J_{CP}= 12.4$ Hz, C_2), 128.88 (d, $^4J_{CP}= 2.6$ Hz, $C_{3'}$), 129.23 (d, $^5J_{CP}= 3.2$ Hz, $C_{4'}$), 129.46 (d, $^3J_{CP}= 11.7$ Hz, C_m), 129.60 (d, $^3J_{CP}= 12.3$ Hz, C_m), 130.62 (d, $^3J_{CP}= 5.4$ Hz, C_2), 131.07 (C_3), 131.35 ($C_{1'}$), 134.27 (d, $^4J_{CP}= 3.1$ Hz, C_p), 134.37 (d, $^4J_{CP}= 2.7$ Hz, C_p), 134.68 (d, $^2J_{CP}= 9.4$ Hz, C_o), 134.96 (d, $^2J_{CP}= 8.1$ Hz, C_o), 148.41 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 29.72 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(2-propilamino)propiliminofosforano-*N,N*]paladio (II) (26a).**



Rendimiento: 84%.

Punto de fusión: 140-142 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{25}H_{31}ClN_2PPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 531.0948.

Encontrado: 531.0950.

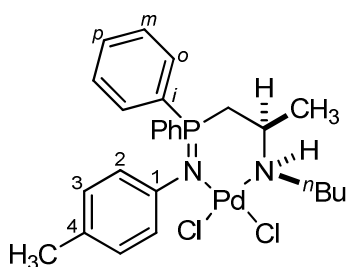
IR (nújol) ν : 3261 (s), 1606 (w), 1504 (s), 1438 (s), 1298 (m), 1259 (s), 1113 (s), 1041 (m), 1020 (m), 997 (w), 848 (w), 819 (m), 746 (s), 727 (s), 708 (s), 693 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.16 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.52 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.16-2.21 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.55-2.63 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.71-2.80 (m, 2H, PCH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.96-3.06 (m, 1H, CHCH_3), 3.25-3.34 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.42-3.50 (m, 1H, PCH), 4.08 (sa, 1H, NH), 6.78 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.05 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.41-7.45 (m, 4H, Ph_2), 7.55-7.59 (m, 1H, Ph_2), 7.71-7.76 (m, 2H, Ph_2), 7.78-7.82 (m, 1H, Ph_2), 8.29-8.34 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 50 MHz) δ : 11.86 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.80 (CH_3), 22.58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, CHCH_3), 23.31 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 38.48 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.9$ Hz, PCH₂), 53.69 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, CHCH_3), 56.57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 123.91 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, C_i), 126.37 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_2), 127.19 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.6$ Hz, C_i), 128.99 (C_3), 129.80 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, C_m), 130.05 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, C_m), 131.46 (C_4), 133.14 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C_o), 133.86 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 133.88 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_o), 134.21 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 145.35 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 81 MHz) δ : 23.05 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(2-butilamino)propiliminofosforano-*N,N*]paladio (II) (26b).**



Rendimiento: 83%.

Punto de fusión: 137-139 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPd}$ $[\text{M} - \text{Cl}]^+$:

Calculado: 545.1105.

Encontrado: 545.1129.

IR (nújol) ν : 3187 (m), 1644 (w), 1504 (m), 1437 (vs), 1259 (m), 1169 (w), 1111 (m), 1021 (w), 846 (w), 819 (w), 723 (vs), 693 (s) cm^{-1} .

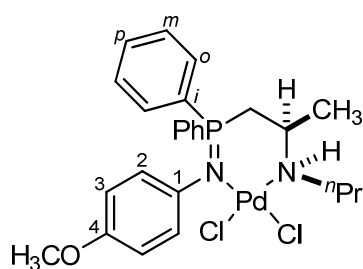
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ : 1.17 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.54 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CHCH_3), 1.56-1.68 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.17-2.24 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.61-2.83 (m, 3H, PCH + NCH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.00-3.10 (m, 1H, CHCH_3), 3.28-3.39 (m, 1H, NCH), 3.44-3.55 (m, 1H, PCH), 4.08 (sa,

1H, NH), 6.80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.08 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 7.42-7.46 (m, 4H, Ph_2), 7.56-7.62 (m, 1H, Ph_2), 7.72-7.85 (m, 3H, Ph_2), 8.30-8.37 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 50 MHz) δ : 13.99 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.68 (CH_3), 20.80 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.49 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, CHCH_3), 31.64 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 38.24 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.3$ Hz, PCH_2), 53.66 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, CHCH_3), 54.48 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 123.78 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, C_i), 126.26 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, C_2), 127.06 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz, C_i), 128.83 (C_3), 129.67 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, C_m), 129.93 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 131.69 (C_4), 133.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C_o), 133.75 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 133.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_o), 134.07 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 145.25 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 23.00 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-metoxifenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-propilamino)propiliminofosforano-*N,N*] paladio(II) (26c).**



Rendimiento: 86%.

Punto de fusión: 138-140 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPPd} [\text{M} - \text{Cl}]^+$:

Calculado: 547.0897.

Encontrado. 547.0912.

IR (nújol) ν : 3215 (m), 1588 (w), 1503 (vs), 1438 (s), 1237 (s), 1177 (w), 1111 (s), 1038 (m), 998 (m), 845 (w), 826 (w), 746 (m), 716 (m), 693 (m) cm^{-1} .

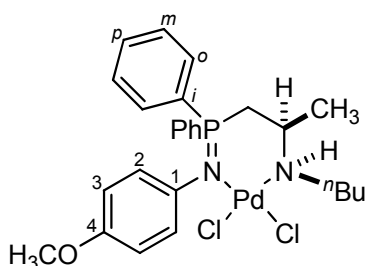
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.07 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.45 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.07-2.15 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.48-2.56 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.62-2.74 (m, 2H, $\text{NCH} + \text{PCH}$), 2.93-3.00 (m, 1H, CHCH_3), 3.21-3.30 (m, 2H, $\text{PCH} + \text{NCH}$), 3.56 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (sa, 1H, NH), 6.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 6.95 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.31-7.34 (m, 4H, Ph_2), 7.44-7.50 (m, 1H, Ph_2), 7.65-7.69 (m, 2H, Ph_2), 7.71-7.74 (m, 1H, Ph_2), 8.24-8.29 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 11.88 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.61 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, CHCH_3), 23.29 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 37.76 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.2$ Hz, PCH_2), 53.92 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, CHCH_3), 55.62 (OCH_3), 56.44 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 113.67 (C_3), 123.92 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.4$ Hz, C_i), 127.71 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.0$ Hz, C_i), 127.78 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C_2), 129.74 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, C_m),

130.11 (d, $^3J_{CP}$ = 12.6 Hz, C_m), 133.19 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, C_o), 133.88 (d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz, C_p), 133.90 (d, $^2J_{CP}$ = 10.7 Hz, C_o), 134.19 (d, $^4J_{CP}$ = 3.0 Hz, C_p), 140.74 (C_1), 155.23 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 22.18 ppm.

***u*-Dicloro-[*N*-4-metoxifenil-*P,P*-difenil-*P*-(2-butilamino)propiliminofosforano-*N,N*] paladio(II) (26d).**



Rendimiento: 84%.

Punto de fusión: 152-154 °C (descompone).

Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{26}H_{33}Cl_2N_2OPPd [M - Cl]^+$:

Calculado: 561.1054.

Encontrado: 561.1067.

IR (nújol) ν : 3145 (m), 1658 (w), 1501 (vs), 1439 (s), 1253 (m), 1237 (vs), 1168 (w), 1111 (m), 1083 (w), 1039 (w), 1018 (m), 998 (w), 820 (m), 752 (m), 728 (m), 712 (m), 691 (s) cm^{-1} .

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 1.02 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 1.46 (d, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $CHCH_3$), 1.47-1.55 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.02-2.12 (m, 1H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.51-2.65 (m, 2H, NCH + $CH_3CH_2CH_2CH_2$), 2.70-2.75 (m, 1H, PCH), 2.91-3.02 (m, 1H, $CHCH_3$), 3.22-3.31 (m, 2H, PCH + NCH), 3.56 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (sa, 1H, NH), 6.43 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, H_{Ar}), 6.95 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, H_{Ar}), 7.30-7.34 (m, 4H, Ph_2), 7.45-7.49 (m, 1H, Ph_2), 7.64-7.69 (m, 2H, Ph_2), 7.70-7.74 (m, 1H, Ph_2), 8.24-8.29 (m, 2H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ : 14.12 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 20.93 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 22.64 (d, $^3J_{CP}$ = 8.1 Hz, $CHCH_3$), 31.73 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 37.64 (d, $^1J_{CP}$ = 82.1 Hz, PCH₂), 54.00 (d, $^2J_{CP}$ = 7.2 Hz, $CHCH_3$), 54.45 ($CH_3CH_2CH_2CH_2$), 55.61 (OCH_3), 113.62 (C_3), 123.91 (d, $^1J_{CP}$ = 88.4 Hz, C_i), 127.72 (d, $^1J_{CP}$ = 87.8 Hz, C_i), 127.78 (d, $^3J_{CP}$ = 11.0 Hz, C_2), 129.73 (d, $^3J_{CP}$ = 11.7 Hz, C_m), 130.10 (d, $^3J_{CP}$ = 12.6 Hz, C_m), 133.16 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, C_o), 133.89 (d, $^2J_{CP}$ = 10.6 Hz, C_o), 134.17 (d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz, C_p), 140.76 (C_1), 155.18 (C_4) ppm. No se observa un C_p , está solapado con C_o .

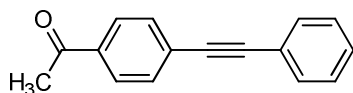
RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 162 MHz) δ : 22.21 ppm.

2.4.7 Preparación de alquinos disustituidos mediante la reacción de Sonogashira.

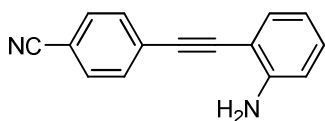
Todas las reacciones se llevaron a cabo en un carrusel Radleys® adaptado para trabajar en atmósfera inerte.

A una mezcla desgasificada del haluro de arilo correspondiente (0.5 mmol) y dimetilformamida (6 ml), se le añade el catalizador de paladio **24b** (0.006 g, 0.01 mmol) y fluoruro de tetrabutilamonio (1.5 ml, 1.5 mmol). La mezcla resultante se calienta a 110 °C durante 30 minutos y mientras se añade lentamente el correspondiente alquino (0.6 mmol). A continuación se mantiene a esta temperatura el tiempo necesario hasta que, por cromatografía de gases, se determina una conversión mayor del 95% (el tiempo de cada una de las reacciones está expresado en la tabla 2.12 del apartado 2.3.3). A continuación, el crudo de reacción se pasa a través de celita, se diluye con agua (10 ml), se extrae con acetato de etilo (3 x 10 ml) y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. Se filtra, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se cromatografía en columna de gel de sílice.

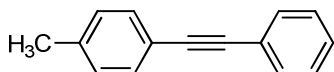
4-(feniletinil)acetofenona:⁷⁹



4-[(2-aminofenil)etnil]benzonitrilo:⁸⁰



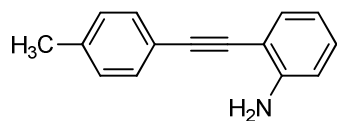
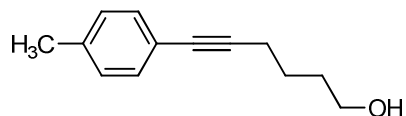
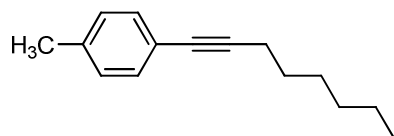
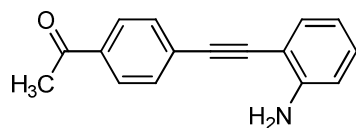
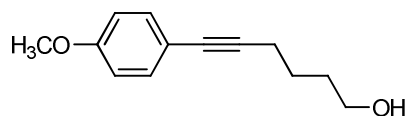
4-(feniletinil)tolueno:⁸¹



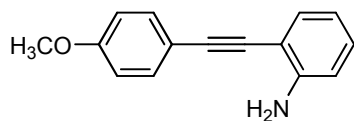
⁷⁹ Mori, A.; Mohamed Ahmed, M. S.; Sekiguchi, A.; Masui, K.; Koike, T. *Chem. Lett.* **2002**, 756.

⁸⁰ Kojiro, H.; Noritsugu, M.; Takashi, J.; Shigetoshi, T. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6243.

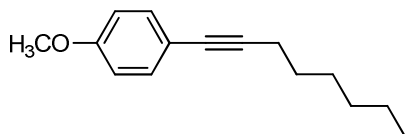
⁸¹ Gholap, A. R.; Venkatesan, K.; Pasricha, R.; Daniel, T.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4869.

2-(4-toliletinil)anilina:⁸²**6-(4-tolil)hex-5-in-1-ol:**⁸³**4-(1-octinil)tolueno:**⁸⁴**4-[(2-aminofenil)etinil]acetofenona:**⁸⁵**6-(4-metoxifenil)hex-5-in-1-ol:**⁸⁶⁸² Brand, J. P.; Chevalley, C.; Waser, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 565.⁸³ Mino, T.; Shirae, Y.; Saito, T.; Sakamoto, M.; Fujita, T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9499.⁸⁴ Yang, D.; Li, B.; Yang, H.; Fu, H.; Hu, L. *Synlett* **2011**, 702.⁸⁵ Tyrrell, E.; Whiteman, L.; Williams, N. *Synthesis* **2009**, *5*, 829.⁸⁶ Wan, S.; Wang, S. R.; Lu, W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4349.

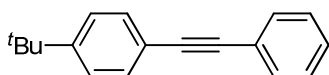
2-[(4-metoxifenil)etnil]anilina:⁸¹



1-metoxi-4-(1-octinil)benceno:⁸⁷



1-terc-butil-4-(feniletinil)benceno:⁸⁸



⁸⁷ Wang, S.; Wang, M.; Wang, L.; Wang, B.; Li, P.; Yang, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4800.

⁸⁸ Moon, J.; Jeong, M.; Nam, H.; Ju, J.; Moon, J. H.; Jung, H. M.; Lee, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 945.

Capítulo 3

*Reacciones de inserción de
arinos en enlaces $P=N$.*

3.1 INTRODUCCIÓN.

Los arinos⁸⁹ son intermedios muy reactivos derivados de la pérdida formal de dos sustituyentes en posiciones adyacentes de un areno, de manera que dos electrones se distribuyen entre dos orbitales pertenecientes a carbonos vecinos. El miembro principal de esta familia de compuestos es el bencino (*orto*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno), cuya estructura puede ser interpretada como un cicloalquino (**33**),⁹⁰ un dirradical (**34**),^{89a} un “zwitterion” (**35**)⁹¹ o un ciclohexatetraeno (**36**)⁹² (figura 3.1).

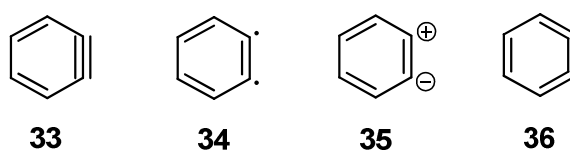


Figura 3.1

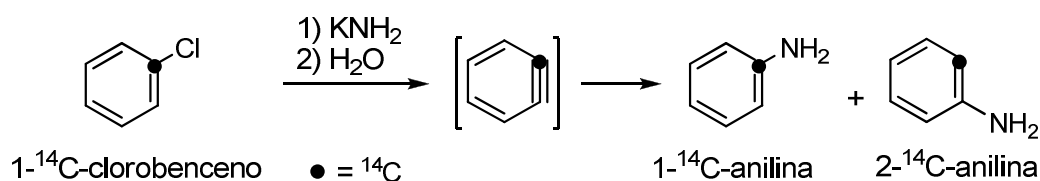
⁸⁹ Revisiones y monografías de arinos: a) Bunnet, J. F. *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 278. b) Heaney, H. *Chem. Rev.* **1962**, 62, 81. c) Wittig, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 731. d) Kauffmann, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 543. e) Hoffmann, R. W. “*Dehydrobenzene and Cycloalkynes*”, Academic Press, New York, **1967**. f) Bryce, M. R.; Vernon, J. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, 28, 183. g) Reinecke, M. G. *Tetrahedron* **1982**, 38, 427. h) Gilchrist, T. L. “*The Chemistry of Functional Groups*”, Suppl C; (Eds.: Patai, S.; Rappoport, Z.), Wiley, Chichester, **1983**, p 383. i) Kessar, S. V. “*Comprehensive Organic Synthesis*”, (Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.), Pergamon, New York, **1991**, Vol. 4. p 483. j) Hart, H. “*The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*”, Suppl. C2; (Ed.: Patai, S.), Wiley, Chichester, **1994**; p 1017. k) Chen, Y.; Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 502. l) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, 701. m) Dyke A. M.; Hester, A. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Synthesis* **2006**, 4093. n) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Heterocycles* **2007**, 74, 89. ñ) Sanz, R. *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, 40, 215. o) Larock, R. C. “*Arylation Reactions Involving the Formation of Arynes, Modern Arylation Methods*”, (Ed.: Ackermann, L.), Wiley-VCH, New York, **2009**, Cap. 12, p 401. p) Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3550.

⁹⁰ a) Chapman, O. L.; Mattes, K.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J.; Calder, G. V.; Orr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6134. b) Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Rodler, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1296.

⁹¹ Wittig, G. *Naturwiss.* **1942**, 30, 696.

⁹² Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347.

La primera vez que se sugirió la existencia del bencino como intermedio de reacción fue al inicio del siglo XX,⁹³ pero realmente fue en 1942 cuando Wittig proporcionó argumentos sólidos sobre su formación, al explicar el proceso de síntesis de bifenilos por reacción de haluros de arilo y fenil litio.⁹¹ La existencia del bencino fue confirmada definitivamente en 1953 por Roberts con sus experimentos de marcaje isotópico, comprobando que en la sustitución nucleófila aromática del 1-¹⁴C-clorobenceno por reacción con amiduro de potasio se obtenía una mezcla equimolecular de las anilinas marcadas en posición 1 y 2 (esquema 3.1).⁹⁴



Esquema 3.1

Un estudio experimental del bencino, y de los arinos en general, es muy complicado debido a su extremada reactividad y tiempos de vida muy cortos (por ejemplo: $t_{1/2} = 205$ segundos a -75 °C en la cavidad de un hemicarcerando).⁹² Por esta razón, los estudios teóricos realizados sobre la estructura del bencino son de especial importancia y sugieren una estructura predominante del tipo **33** con un triple enlace formal, aunque con cierto carácter dirradicalario **34**.⁹⁵ Se postula un triple enlace algo más largo (1.269 Å) que el típico asignable a un alquino convencional (1.21 Å), en el que la segunda nube π

⁹³ Stoermer, R.; Kahlert, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1633.

⁹⁴ Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughn, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3290.

⁹⁵ a) Scheiner, A. C.; Schaefer III, H. F.; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3118. b) Radziszewski, J. G.; Hess, Jr. B. A.; Zahradnik, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 52. c) Wierschke, S. G.; Nash, J. J.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11958. d) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4929. e) Jiao, H.; Schleyer, P. von R.; Beno, B. R.; Houk, K. N.; Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2761. f) Cioslowski, J.; Piskorz, P.; Moncrieff, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1695. g) Beno, B. R.; Sheu, C.; Houk, K. N.; Warmuth, R.; Cram, D. *J. Chem. Commun.* **1998**, 301. h) Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2188. i) Taskinen, E. *Struct. Chem.* **2000**, 11, 293. j) Clark, A. E.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10691.

proviene de un solapamiento imperfecto de los orbitales híbridos sp^2 (no paralelos) (figura 3.2).

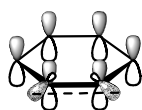
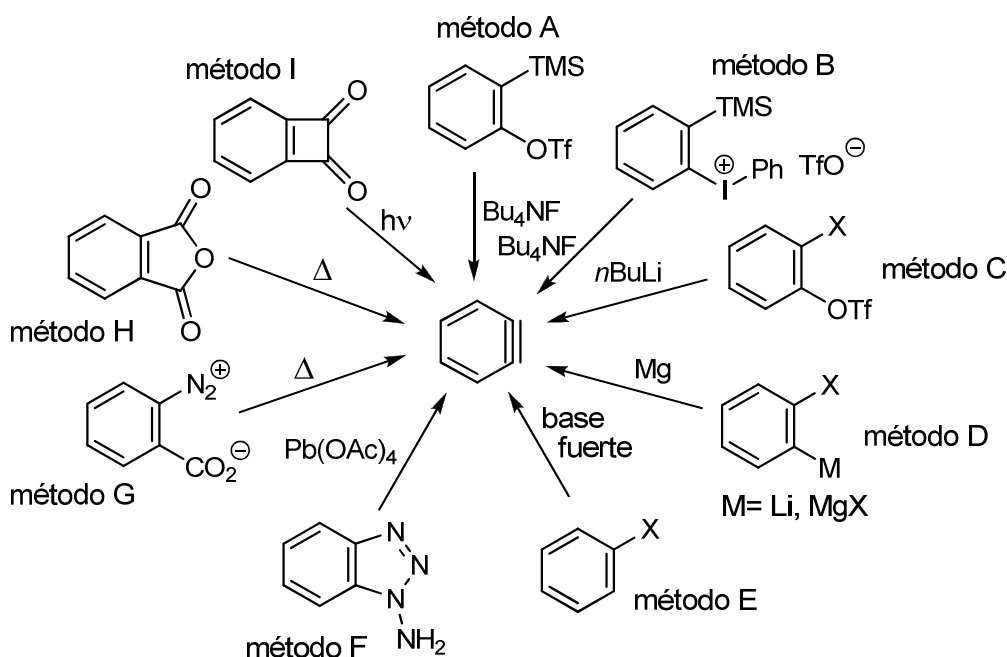


Figura 3.2

Sin embargo, la interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear en disolución en condiciones criogénicas,⁹² sugiere que el benceno podría tener cierto carácter cumulénico (**35**) contradiciendo la mayoría de los cálculos computacionales que, como se ha comentado anteriormente, destacan una contribución poco significativa de esta forma resonante. En este sentido hay que hacer notar que aunque la discusión sobre la naturaleza de la estructura del benceno sigue abierta, la comunidad científica acepta la estructura **33** como la representación más habitual en los esquemas de reacción. Dicha representación será la que se utilice también en esta memoria.

Los arinos, debido a su extremada reactividad, se han de generar en el medio de reacción. Los métodos más utilizados para su formación se basan en la generación de un anión aromático que posea en la posición *orto* un muy buen grupo saliente (métodos A-E del esquema 3.2).⁹⁶ El procedimiento E presenta el inconveniente de la presencia en el medio de reacción de una base fuerte, que también puede actuar como nucleófilo frente al propio benceno.

⁹⁶ Método A: a) Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211. Método B: b) Kitamura, T.; Yamane, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 983. Método C: c) Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Katsuki, M.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6735. Método D: d) véase referencia 89e. Método E: e) Caubère, P. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2317.



Esquema 3.2

El tratamiento de 1-aminobenzotriazoles con tetraacetato de plomo conduce a bencinos con rendimientos buenos, aunque es incompatible con sustratos susceptibles de ser oxidados (método F, esquema 3.2).⁹⁷ Otros métodos se basan en la descomposición de una sal de diazonio por tratamiento térmico o con luz ultravioleta (método G).

El bencino también se ha generado por fragmentación de sistemas cíclicos, siendo un ejemplo ilustrativo la descomposición térmica del anhídrido ftálico (método H, esquema 3.2)⁹⁸ o la descomposición fotoquímica de la benzociclobutanodiona (método I).⁹⁹

Dada la utilidad sintética del bencino y sus derivados no sorprende la plétora de procedimientos que, durante algo más de un siglo, se ha desarrollado para su generación (evidentemente, en el esquema 3.2 no se expresan todos los descritos en la bibliografía).

Una búsqueda retrospectiva (hasta el año 1953) realizada en la base de datos SciFinder® (Chemical Abstract Service), a finales julio de 2011, utilizando los tópicos "benzyne" o "aryne" dio como resultado 3669 entradas de documentos que contenían estos términos. La figura 3.3 es un diagrama de barras donde cada una representa el número de

⁹⁷ Del Mazza, D.; Reinecke, M. G. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5799.

⁹⁸ Wentrup, C.; Blanch, R.; Briehl, H.; Gross, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1874.

⁹⁹ Simon, J. G. G.; Muenzel, N.; Schweig, A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 187.

artículos publicados por año. Como se puede observar, a partir del año 2000 hay un incremento considerable del número de publicaciones. Las 89 entradas recogidas entre enero y julio de 2011 (no representadas en la figura 3.3) parecen indicar que este incremento, como mínimo, se vaya a mantener.

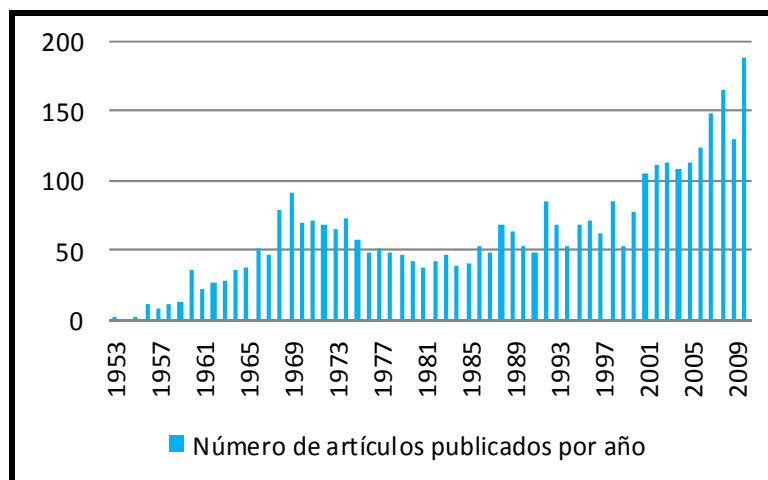


Figura 3.3

Si los mismos resultados se analizan por décadas (figura 3.4, donde la primera barra recoge los resultados de ocho años solamente) se concluye que en la última década la producción de publicaciones en esta área de la química orgánica se ha incrementado 2.4 veces, respecto a la media de las cuatro décadas anteriores.

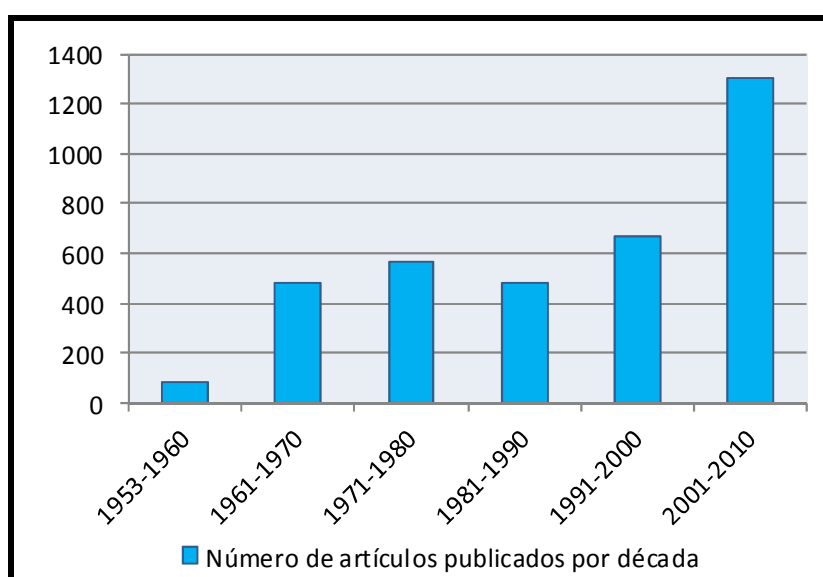


Figura 3.4

Por último, la figura 3.5 recoge lo más llamativo de este estudio: sólo en los últimos diez años se ha publicado la tercera parte del conjunto de documentos aparecidos en la bibliografía de sesenta años aproximadamente. Este resultado pone de manifiesto un “resurgir de la química del bencino”.

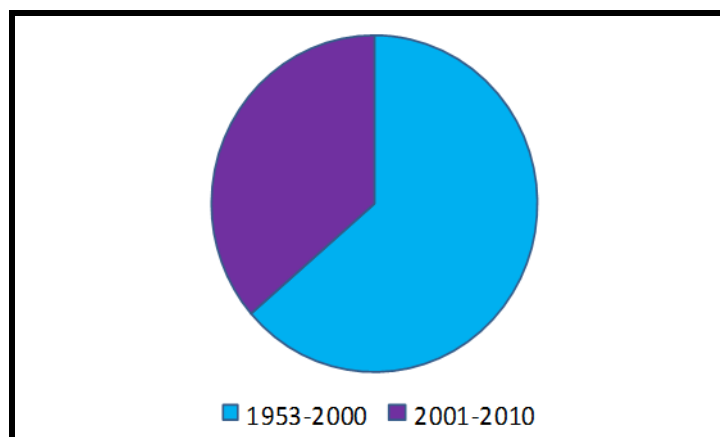
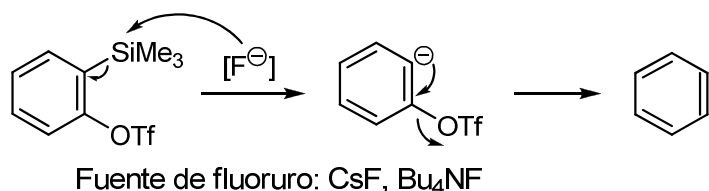


Figura 3.5

Sin duda este hecho responde a la comercialización relativamente reciente del triflato de 2-trimetilsililfenilo, material de partida incluido en el método A del esquema 3.2. En la actualidad, la inmensa mayoría de las publicaciones relacionadas con las aplicaciones sintéticas del bencino incluyen esta vía para su generación. Inicialmente el triflato de 2-trimetilsililfenilo se trata con una "fuente" de anión fluoruro, cuya afinidad por el átomo de silicio es tal que impulsa la formación de fluoruro de trimetilsililo (gas a temperatura ambiente) con la consiguiente generación del anión feniluro. La eliminación del anión triflato conduce finalmente al bencino en condiciones muy suaves (esquema 3.3). Ésta es una reacción muy elegante que ha servido de verdadero trampolín de la química del bencino.



Esquema 3.3

De la misma forma que se ha hecho al tratar los métodos de generación de bencino, los siguientes párrafos sobre su reactividad no recogen de manera exhaustiva toda la bibliografía al respecto. Suponen una introducción a la química que se pretende describir en este capítulo.

El bencino, y en general los arinos, muestran normalmente la reactividad que cabría esperar para un acetileno extraordinariamente reactivo. Cálculos teóricos de los orbitales frontera del bencino, comparados con los del 2-butino, muestran que el LUMO presenta unos valores de energía inferiores a los del 2-butino, mientras que los valores energéticos del HOMO (figura 3.6) son del mismo orden, lo que confiere al bencino un **marcado carácter electrófilo**.¹⁰⁰

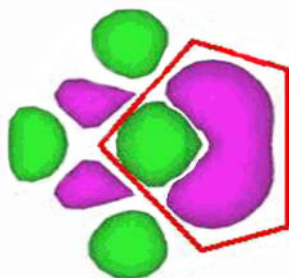
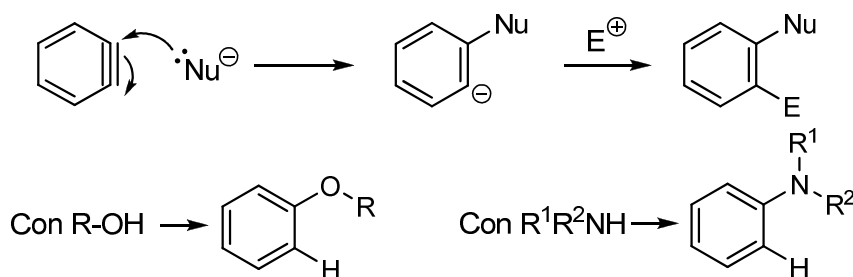


Figura 3.6

La mayoría de las reacciones comienzan con la adición de un nucleófilo al bencino para dar un carbanión aromático y se completan con la actuación de un electrófilo, usualmente un protón (esquema 3.4). Los ejemplos más típicos son las reacciones de *O*- y *N*-arilación de alcoholes y aminas, respectivamente.^{89e,h,101}

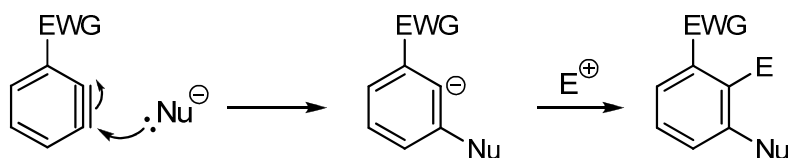
¹⁰⁰ Rondan, N. G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3237.

¹⁰¹ a) Bergstrom, F. W.; Horning, C. H. *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 334. b) Iida, H.; Aoyagi, S.; Kibyashi, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 2502. c) Jamart-Gregoire, B.; Leger, C.; Caubere, P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7599. d) Wickhman, P. P.; Hazen, K. H.; Guo, H.; Jones, G.; Reuter, K. H.; Scott, W. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2045. e) Reuter, K. H.; Scott, W. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4722. f) Yoshida, H.; Sugiura, S.; Kunai, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2767. g) Liu, Z.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4673. h) Liu, Z.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 99.



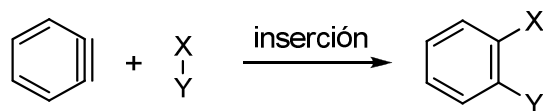
Esquema 3.4

En general, las reacciones de adición de nucleófilos a arinos presentan un alto grado de regioselectividad cuando la posición adyacente al triple enlace se encuentra ocupada por un grupo atrayente de electrones (EWG) dada la posibilidad de estabilización de la carga negativa generada (esquema 3.5).



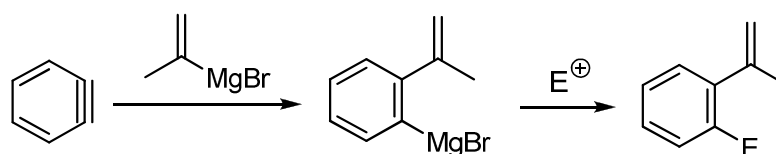
Esquema 3.5

Cuando nucleófilo y electrófilo forman parte de la misma molécula y además los grupos que actúan como tales se encuentran unidos por un enlace σ , la reacción con bencino se puede considerar globalmente como una inserción formal de dicho bencino en el enlace X-Y (esquema 3.6). Así, las reacciones del esquema 3.4 las podemos encontrar clasificadas como inserciones de bencino en los enlaces O-H y N-H de alcoholes y aminas, respectivamente.



Esquema 3.6

Desde un punto de vista sintético también son de interés las reacciones en las que se utiliza un nucleófilo carbonado. Como ejemplo sirva la adición de bromuro de 2-propenilmagnesio a bencino seguido de tratamiento con un electrófilo (esquema 3.7).¹⁰²



Esquema 3.7

Otros ejemplos de reacciones de inserción de bencino implican la participación de enlaces carbono-hidrógeno,¹⁰³ carbono-carbono,¹⁰⁴ carbono-heteroátomo,¹⁰⁵ heteroátomo-heteroátomo¹⁰⁶ o heteroátomo-hidrógeno.^{101h}

¹⁰² Hart, H.; Saednya, A. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 749.

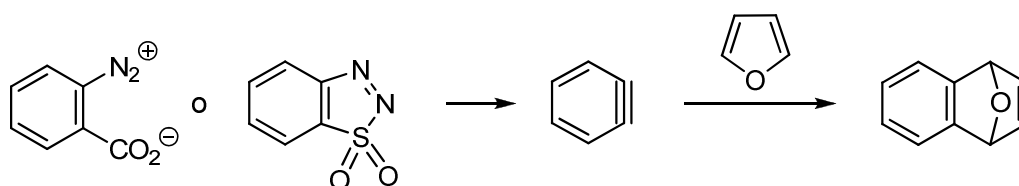
¹⁰³ a) Biju, A. T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9761. b) Truong, T.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4243.

¹⁰⁴ a) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2005**, 3292. b) Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340. c) Tambar, U. K.; Ebner, D. C.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11752. d) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Morishita, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2007**, 1505. e) Huang, X.; Xue, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3965. f) Yoshida, H.; Kishida, T.; Watanabe, M.; Ohshita, J. *Chem. Commun.* **2008**, 5963. g) Krishnan, S.; Bagdanoff, J. T.; Ebner, D. C.; Ramtohl, Y. K.; Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13745. h) Liu, Y.-L.; Liang, Y.; Pi, S.-F.; Li, J. H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5691. i) Zhang, T.; Huang, X.; Xue, J.; Sun, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1290. j) Yoshida, H.; Morishita, T.; Ohshita, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 508. k) Tadross, P. M.; Virgil, S. C.; Stoltz, B. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1612.

¹⁰⁵ a) Yoshida, H.; Honda, Y.; Shirakawa, E.; Hiyama, T. *Chem. Commun.* **2001**, 1880. b) Yoshida, H.; Shirakawa, E.; Honda, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3247. c) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1538. d) Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13112. e) Yoshida, H.; Mimura, Y.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2007**, 2405. f) Cant, A. A.; Bertrand, G. H. V.; Henderson, J. L.; Roberts, L.; Greaney, M. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5199. g) Morishita, T.; Yoshida, H.; Ohshita, J. *Chem. Commun.* **2010**, 640. h) Yoshida, H.; Okada, K.; Kawashima, S.; Tanino, K.; Ohshita, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1763. i) Kivrak, A.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7381. j) Pintori, D. G.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 168. k) Laczowski, K. Z.; García, D.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2010**, *13*, 960.

¹⁰⁶ a) Yoshida, H.; Ikadai, J.; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6638. b) Yoshida, H.; Tereyama, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2004**, 1980. c) Yoshida, H.; Tanino,

La participación de los arinos en reacciones pericíclicas constituye otro campo de aplicación importante de estos intermedios. La cicloadición de Diels-Alder por ejemplo, se usa no sólo desde un punto de vista sintético sino también como una forma de detección de arinos en procesos donde se supone su formación como intermediarios de reacción. Así fue como Wittig¹⁰⁷ y posteriormente Huisgen¹⁰⁸ postularon el paso por un intermedio bencino al hacer reaccionar furano con el 2-carboxilato de bencenodiazonio o con el 1,1-dioxobenzotiadiazol para dar el cicloaducto correspondiente (esquema 3.8).



Esquema 3.8

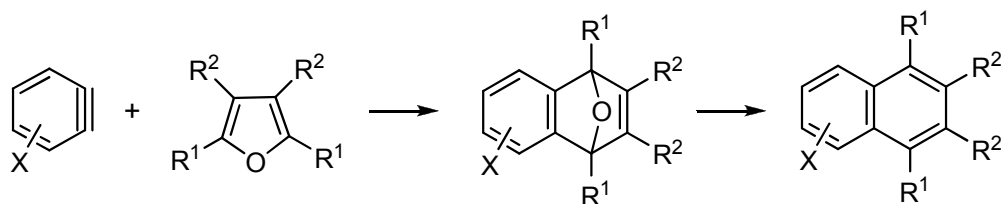
La reacción de bencinos con diferentes heterociclos aromáticos conduce a los cicloaductos [4+2] correspondientes de manera eficaz.^{89f} Los dienos más utilizados han sido los derivados del furano, no sólo por la posibilidad de interceptar fácilmente arinos sino por la utilidad sintética de los cicloaductos resultantes, ya que pueden derivar en naftalenos por eliminación del átomo de oxígeno cabeza de puente por acción de diferentes ácidos (esquema 3.9).¹⁰⁹

K.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2005**, 5678. d) Raminelli, C.; Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4689. e) Toledo, F. T.; Marques, H.; Comasseto, J. V.; Raminelli, C. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8125. f) Chen, J.; Murafuji, T.; Tsunashima, R. *Organometallics* **2011**, *30*, 4532.

¹⁰⁷ Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348.

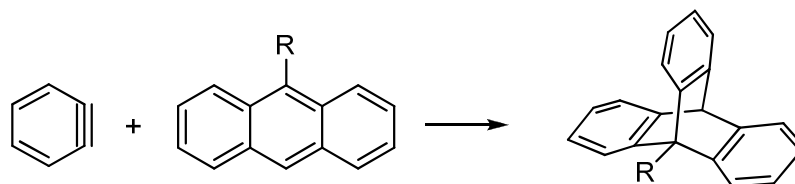
¹⁰⁸ Huisgen, R.; Knorr, R. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 1017.

¹⁰⁹ a) Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879. b) Sims, C. G.; Wege, D. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1983. c) Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3568. d) Tobe, Y.; Ishii, H.; Saiki, S.; Kakiuchi, K.; Naemura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11604. e) Hosoya, T.; Takashiro, E.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1004. f) Kitamura, T.; Fukatsu, N.; Fujiwara, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8579. g) Caster, K. C.; Keck, C. G.; Walls, R. D. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2932. h) Schlosser, M.; Catagnetti, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3991. i) Xie, C.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 781. j) Webster, R.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4688. k) Garr, A. N.; Luo, D.; Brown, N.; Cramer, C. J.; Buszek, K. R.; VanderVelde, D. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 96.



Esquema 3.9

Dado el carácter electrófilo de los arinos, éstos son capaces de reaccionar con dos de los dobles enlaces conjugados de un sistema bencénico particularmente reactivo, como el anillo central de un antraceno (esquema 3.10).^{96b,110}



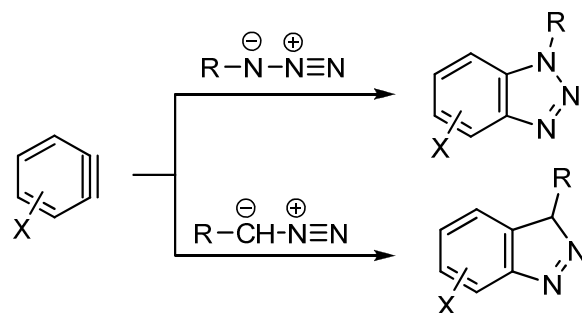
Esquema 3.10

Otro conjunto de reacciones ampliamente estudiado lo constituyen las cicloadiciones de arinos a compuestos 1,3-dipolares. Algunos de los ejemplos más representativos de estos procesos suponen la reacción de arinos con azidas para dar benzotriazoles^{109f,111} o con diazoalcanos para dar indazoles¹¹² (esquema 3.11).

¹¹⁰ Kornfeld, E. C.; Barney, P.; Blankley, J.; Faul, W. *J. Med. Chem.* **1965**, 8, 342.

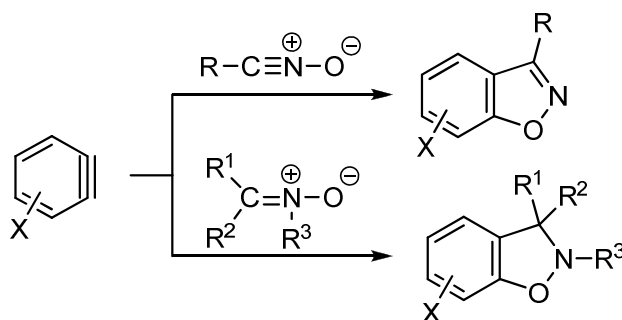
¹¹¹ a) Wittig, G.; Hoffmann, R. *W. Chem. Ber.* **1962**, 95, 2718. b) Reynolds, G. A. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3733. c) Huisgen, R.; Knorr, R.; Moebius, L.; Szeimies, G. *Chem. Ber.* **1965**, 98, 4014. d) Mitechell, G.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 403. e) Kitamura, T.; Tokada, M.; Shin-machi, I.; Fujiwara, Y. *Heterocycl. Commun.* **1998**, 4, 205. f) Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2409. g) Zhang, F.; Moses, J. E. *Org. Lett.* **2009**, 11, 1587. h) Ankati, H.; Biehl, E. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4677.

¹¹² a) Huisgen, R.; Knorr, R. *Naturwiss.* **1961**, 48, 716. b) Jin, T.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3323. c) Liu, Z. J.; Shi, F.; Martinez, P. D. G.; Raminelli, C. R.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 219. d) Wu, C.; Fang, Y.; Larock, R. C.; Shi, F. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2234.



Esquema 3.11

Otras cicloadiciones 1,3-dipolares con arinos muy estudiadas son aquellas en las que participan óxidos de nitrilo¹¹³ y nitronas,¹¹⁴ que conducen a la formación de los sistemas heterocíclicos benzoisoxazoles y dihidrobenzoisoxazoles, respectivamente (esquema 3.12).

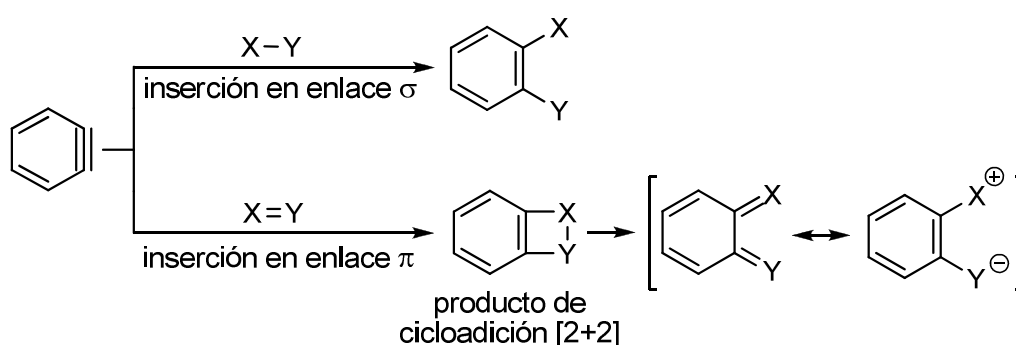


Esquema 3.12

¹¹³ a) Minisci, F.; Quilico, A. *Chim. Ind. (Milan)* **1964**, *46*, 428. b) Sasaki, T.; Yoshioka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 826. c) Black, D. St. C.; Crozier, R. F.; Davis, V. C. *Synthesis* **1975**, 205. d) Yamamori, T.; Hiramatsu, Y.; Adachi, I. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 347. e) Spiteri, C.; Sharma, P.; Zhang, F.; Macdonald, S. J. F.; Keeling, S.; Moses, J. E. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1272. f) Dubrovskiy, A. V.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1180. g) Crossley, J. A.; Browne, D. L. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2271.

¹¹⁴ a) Hart, H.; Ok, D. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 979. b) Matsumoto, T.; Sohma, T.; Hatazaki, S.; Suzuki, K. *Synlett* **1993**, 843. c) Hamura, T.; Arisawa, T.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6842. d) Ashraf, A. A.; Henning, H.; Ludger, E.; Ina, D.; Peter, G. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3001. e) Dar, M.; Danishefsky, S. J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6613. f) Wu, K.; Chen, Y.; Lin, Y.; Cao, W.; Zhang, M.; Chen, J.; Lee, A. W. M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 578. g) Ren, H.; Luo, Y.; Ye, S.; Wu, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2552.

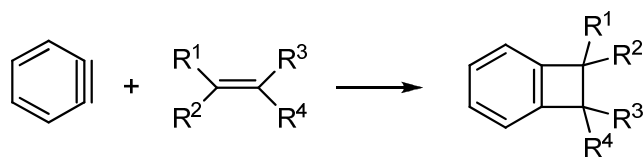
En el esquema 3.6, y en los inmediatamente posteriores, de esta introducción a la química de los arinos, se ha representado la reacción de inserción de bencino en un enlace σ (X-Y). A continuación, se resumen las reacciones descritas de bencinos con compuestos que contienen dobles enlaces (X=Y, esquema 3.13). En este caso, la inserción en el enlace π supone la formación de un anillo de cuatro miembros que es, en realidad, el producto de una cicloadición [2+2] formal (de hecho, en la bibliografía aparecen los dos términos indistintamente). En algunos casos estos aductos evolucionan, por apertura del anillo, hacia otros productos de reacción.



Esquema 3.13

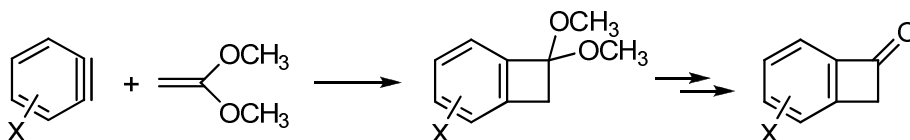
El bencino reacciona con una amplia variedad de olefinas para dar benzociclobutenos (esquema 3.14).¹¹⁵

¹¹⁵ a) Stevens, R. V.; Bisacchi, G. S. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2393. b) Liebeskind, L. S.; Lescosky, L. J.; McSwain Jr, C. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1435. c) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177. d) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3377. e) Gokhale, A.; Schiess, P. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 251. f) Hosoya, T.; Hamura, T.; Kuriyama, Y.; Miyamoto, M.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **2000**, 520. g) Maurin, P.; Ibrahim-Ouali, M.; Santelli, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8147. h) Maurin, P.; Ibrahim-Ouali, M.; Santelli, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5789. i) Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Uekusa, H.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3534. j) Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Uekusa, H.; Matsumoto, T.; Siegel, J. S.; Baldrige, K. K.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10032. k) Feltenberger, J. B.; Hayashi, R.; Tang, Y.; Babiash, E. S. C.; Hsung, R. P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3666. l) Kraus, G. A.; Wu, T. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 569.



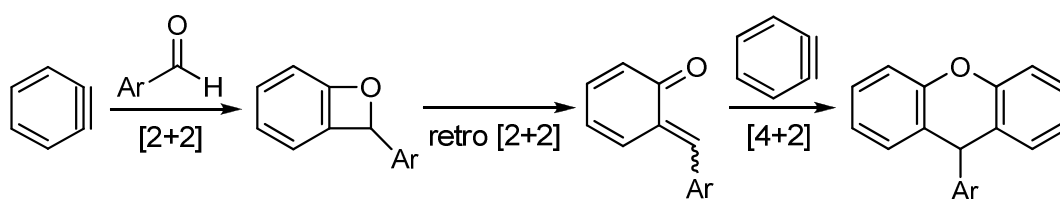
Esquema 3.14

Como era de esperar, las reacciones ocurren mejor con dobles enlaces C=C sustituidos por grupos dadores electrónicos. Por ejemplo, la inserción de bencinos en el doble enlace del dimetoxietileno conduce con buenos rendimientos a los cicloaductos correspondientes, intermediarios, a su vez, de benzociclobutenonas (esquema 3.15).^{115a,b,e,h}



Esquema 3.15

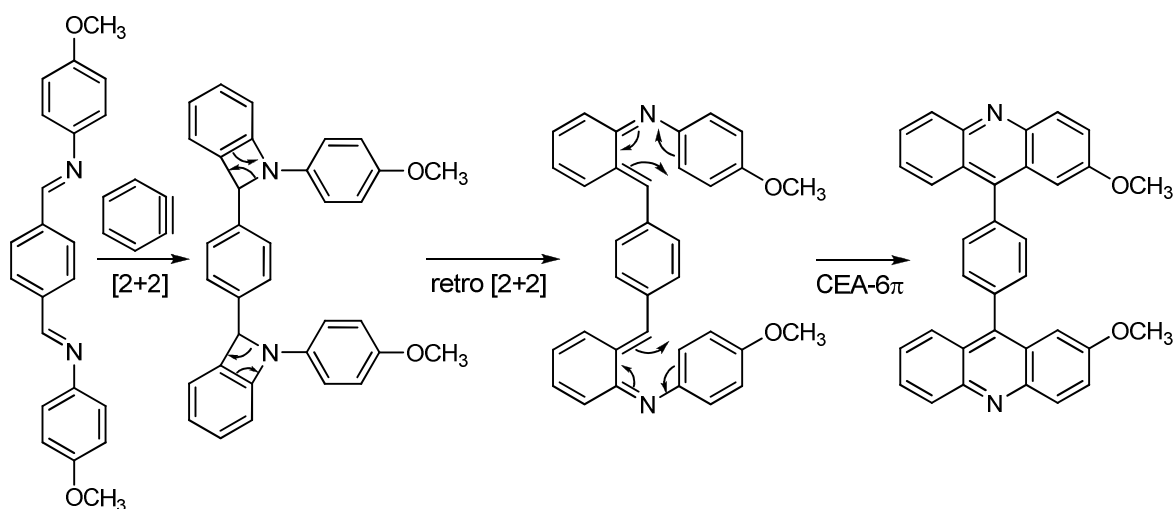
También se han estudiado, aunque con menor profusión, reacciones de inserción en dobles enlaces carbono-heteroátomo. Como ejemplo de las que tienen lugar con aldehídos¹¹⁶ se ha seleccionado la llevada a cabo por Yoshida y sus colaboradores.^{116e} En ella se forma el cicloaducto [2+2] que experimenta apertura del anillo de cuatro miembros para dar un intermedio *orto*-quinoide que, a su vez, evoluciona reaccionando con otra molécula de bencino hasta el correspondiente xanteno (esquema 3.16).



Esquema 3.16

¹¹⁶ a) Heaney, H.; Jablonski, J. M. *Chem. Commun.* **1968**, 1139. b) Heaney, H.; McCarty, C. T. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 123. c) Nakayama, J.; Yoshida, M.; Simamura, O. *Chem. Lett.* **1973**, 451. d) Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 2043. e) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4049.

El doble enlace C=N de las iminas también experimenta la reacción de inserción de bencino.¹¹⁷ En el ejemplo que se representa en el esquema 3.17 una diimina sufre la doble cicloadición [2+2] para dar el aducto correspondiente. En una siguiente etapa éste sufre apertura de anillo y cierre electrocíclico 6π para dar finalmente el 1,4-bis(2-metoxiacridin-10-il)benzeno.^{117b}



Esquema 3.17

Otros ejemplos donde intervienen dobles enlaces carbono-heteroátomo son las reacciones de bencinos con amidas (C=O),¹¹⁸ tionas y tioureas (C=S),¹¹⁹ selonas (C=Se)¹²⁰ y alquilidénfosforanos (C=P).¹²¹

En el contexto de las inserciones de bencino en enlaces π (o cicloadiciones [2+2] formales) conviene destacar que hasta el momento de redacción de esta memoria no se encontraron descritas reacciones de arinos con compuestos donde estuvieran implicados dobles enlaces heteroátomo-heteroátomo.

¹¹⁷ a) Nair, V.; Kim, K. H. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3784. b) Aly, A. A.; Mohamed, N. K.; Hassan, A. A.; Mourad, A.-F. E. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1111.

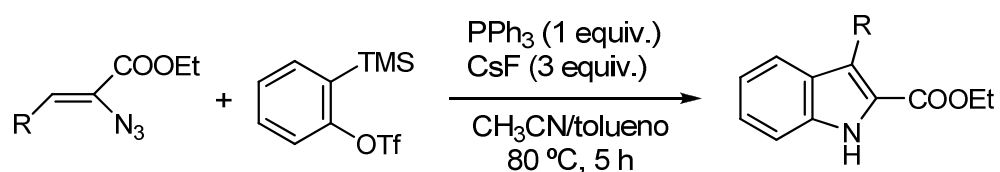
¹¹⁸ Yoshioka, E.; Kohtani, S.; Miyabe, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1956.

¹¹⁹ a) Okuma, K.; Shiki, K.; Shioji, K. *Chem. Lett.* **1998**, 79. b) Okuma, K.; Sonoda, S.; Koga, Y.; Shioji, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2997. c) Biswas, K.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4946.

¹²⁰ Okuma, K.; Okada, A.; Koga, Y.; Yokomori, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7166.

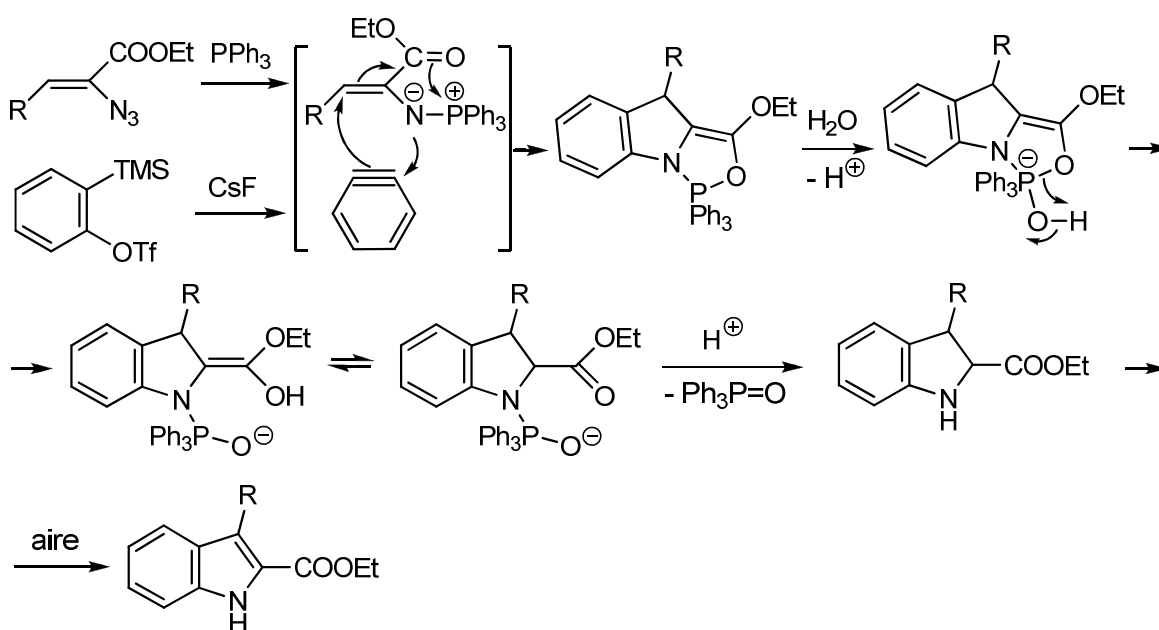
¹²¹ Zbiral, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 3963.

El objetivo principal de la búsqueda bibliográfica resumida en las páginas anteriores consistía, de un modo general, en conocer los últimos avances de la química del bencino y, de otro particular, en saber si se había realizado algún experimento que implicara la participación del doble enlace P=N característico de los iminofosforanos. En este sentido hay que decir que recientemente se ha descrito la reacción de bencino con *N*-vinil iminofosforanos, generados *in situ* a partir de las azidas correspondientes, para dar una serie de indoles sustituidos (esquema 3.18).¹²²



Esquema 3.18

Como mecanismo se propone el expresado en el esquema 3.19, que supone la inicial adición nucleófila del átomo de nitrógeno del iminofosforano al bencino y el consiguiente movimiento electrónico, representado por flechas.



Esquema 3.19

¹²² Hong, D.; Chen, Z.; Lin, X.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4608.

3.2 OBJETIVOS.

En la introducción general de esta memoria se ha expresado la considerable *N*-nucleofilia que presentan los iminofosforanos dado su carácter ilúrico.^{1c,d} Además en el capítulo 2 de esta memoria y en trabajos anteriores¹⁶⁻¹⁸ de nuestro grupo de investigación se ha puesto de manifiesto la capacidad de los *P*-vinil iminofosforanos de participar en procesos de adición conjugada al doble enlace C=C (figura 3.7).

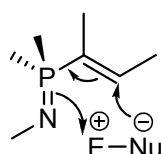
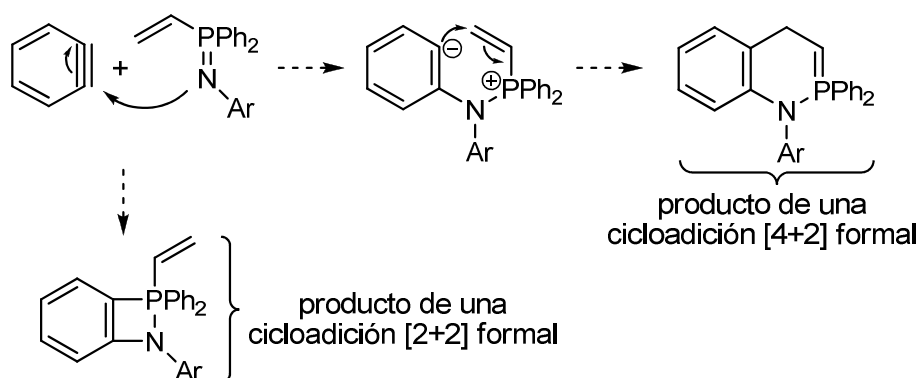


Figura 3.7

Combinando estos antecedentes con los descritos en la bibliografía sobre la reactividad del bencino se planteó llevar a cabo la reacción de *P*-vinil iminofosforanos con bencino, esperando que se formara el producto de una cicloadición [4+2] formal (esquema 3.20). Este producto podría ser el resultado de un mecanismo por etapas que implicara en primer lugar la actuación del átomo de nitrógeno del iminofosforano como nucleófilo frente al bencino y a continuación una ciclación por adición 1,4 sobre el resto *P*-vinilo, provocada por el anión generado en la etapa anterior. También hay que decir que, a priori, no se podría descartar la posible formación de un aducto que implicara la cicloadición [2+2] entre el resto iminofosforanilo y el triple enlace del bencino.

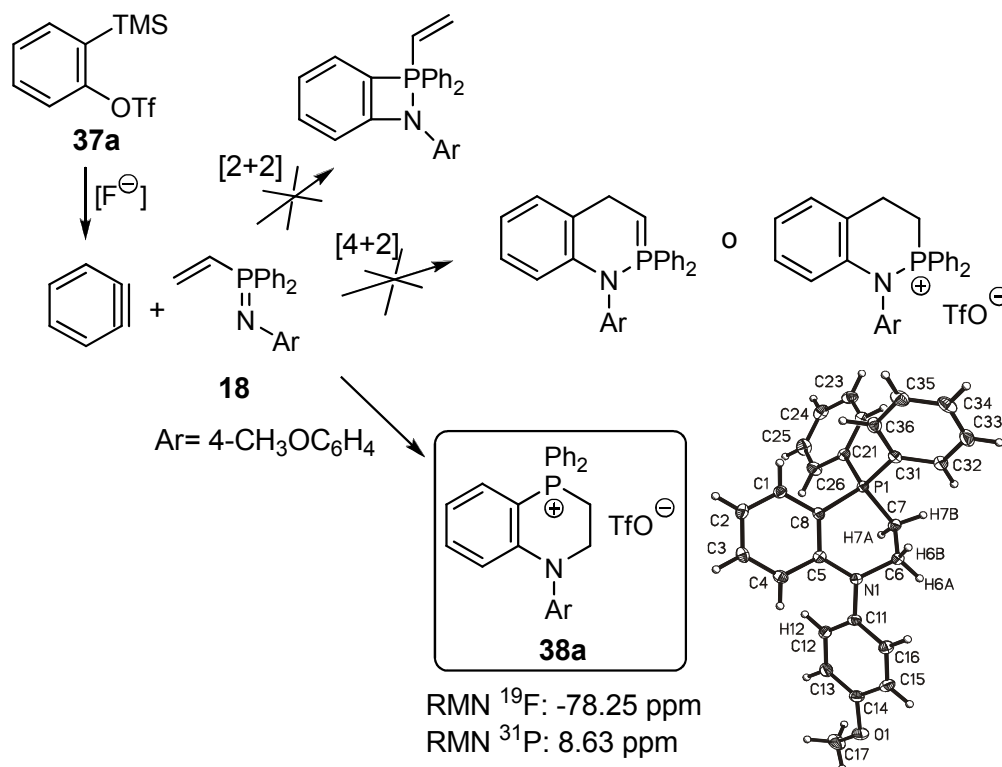


Esquema 3.20

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.3.1 REACTIVIDAD DE *P*-VINIL IMINOFOSFORANOS CON ARINOS.

Como modelo para establecer las condiciones óptimas se eligió la reacción entre el *N*-(4-metoxifenil)-*P,P*-difenil-*P*-viniliminofosforano (**18a**) y el bencino, que se generó a partir del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**37a**) y fluoruro de cesio. Las primeras reacciones llevadas a cabo tuvieron en común la formación de un producto, en mayor o menor extensión, cuyos datos espectroscópicos indicaron la ausencia del resto vinilo, por lo que aunque no se descartó posibilidad de una cicloadición [2+2] entre el bencino y el resto P=N sí se ponía en cuestión que esta fuera la única transformación ocurrida (esquema 3.21). En base a dichos datos se determinó que el producto de reacción se trataba de un triflato de fosfonio y que poseía el fragmento P-CH₂-CH₂-N en lugar del esperado CH₂-CH₂-P-N, procedente de una cicloadición [4+2] y posterior protonación. Un estudio por difracción de rayos X (tablas 12-16 del apéndice 3) de un monocristal obtenido por cristalización de una mezcla de diclorometano/éter etílico, permitió establecer su estructura como la del triflato de benzazafosforinio **38a**.



Esquema 3.21

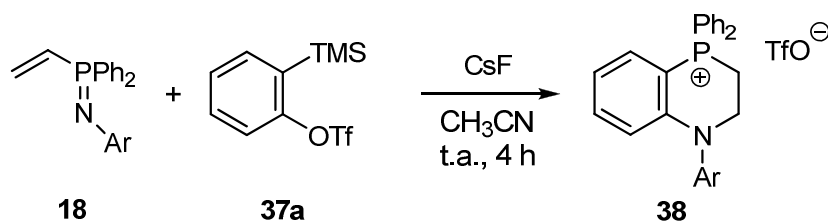
Compatibilizando con la determinación estructural de **38a** se llevaron a cabo los diferentes ensayos que se recogen en la tabla 3.1, que supusieron el cambio de alguna de las variables siguientes: cantidad de equivalente sintético de bencino, cantidad de generador de aniones fluoruro, disolvente, temperatura y tiempo.

Tabla 3.1. Optimización de las condiciones de reacción.

Entrada	Equiv. 37a	Equiv. CsF	Disolvente	T (°C)	t (h)	Rdto (%) ^a
1	3	4	1,4-dioxano	t.a.	12	0
2	3	4	1,4-dioxano	reflujo	10	18
3	3	4	CH ₃ CN	t.a.	2	61
4	3	4	CH ₃ CN	t.a.	5	42
5	3	4	CH ₃ CN	reflujo	1	54
6	3	4	CH ₃ CN	reflujo	2	32
7	3	3	CH ₃ CN	t.a.	5	56
8	1.2	2	CH ₃ CN	t.a.	4	90
9	1.2	2	CH ₃ CN	reflujo	2	75

^aRendimiento del producto purificado.

De los resultados anteriores se concluyó que la utilización de acetonitrilo como disolvente proporcionaba mejores rendimientos y menores tiempos de reacción que cuando se usaba 1,4-dioxano (compárese la entrada 1 con la 3 y la 2 con la 5). Una vez elegido el acetonitrilo como disolvente, se constató que un aumento de la temperatura no mejoraba el rendimiento de la reacción sino todo lo contrario (compárese la entrada 3 con la 6 y la 8 con la 9). Por otra parte, con un pequeño exceso de generador de bencino (1.2 equivalentes) y 2 equivalentes de fluoruro de cesio respecto al *P*-vinil iminofosforano (entradas 8 y 9, tabla 3.1) se consiguieron mejores resultados que cuando se utilizaron cantidades mayores de aquellos reactivos. Con todos estos datos se determinaron las condiciones óptimas como las recogidas en la entrada 8 y se usaron para varios *N*-aril-*P*-viniliminofosforanos dando lugar a una serie de triflatos de 1-aril-4,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (**38**) (esquema 3.22 y tabla 3.2). Estos triflatos se aislaron por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano y se purificaron por cristalización.



Esquema 3.22

Tabla 3.2. Triflatos de 1-aryl-4,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (**38**).

Compuesto	Ar	Rdto (%)
38a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	90
38b	C ₆ H ₅	80
38c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	85
38d	2- ⁱ PrC ₆ H ₄	95
38e	4-BrC ₆ H ₄	75
38f	2-CH ₃ -5-NO ₂ C ₆ H ₃	70
38g	2-CF ₃ C ₆ H ₄	68

Las sales de fosfonio **38** se identificaron con la ayuda de sus datos espectroscópicos (infrarrojo, RMN de ¹H, de ¹H {³¹P}, de ¹³C, de ³¹P, de ¹⁹F y RMN bidimensional ¹H-¹³C HMQC) y de espectrometría de masas de alta resolución, además de la difracción de rayos X para **38a**.

En la zona alifática de sus espectros de RMN de protón se distinguen las señales del fragmento etilénico, que aparecen como dos multipletes en los intervalos de desplazamiento químico de 3.37-3.72 y 3.78-4.12 ppm correspondientes a los protones metilénicos CH₂P y CH₂N, respectivamente. La asignación de las señales, así como sus constantes de acoplamiento, atribuibles al resto del sistema heterocíclico se muestra en la figura 3.8.

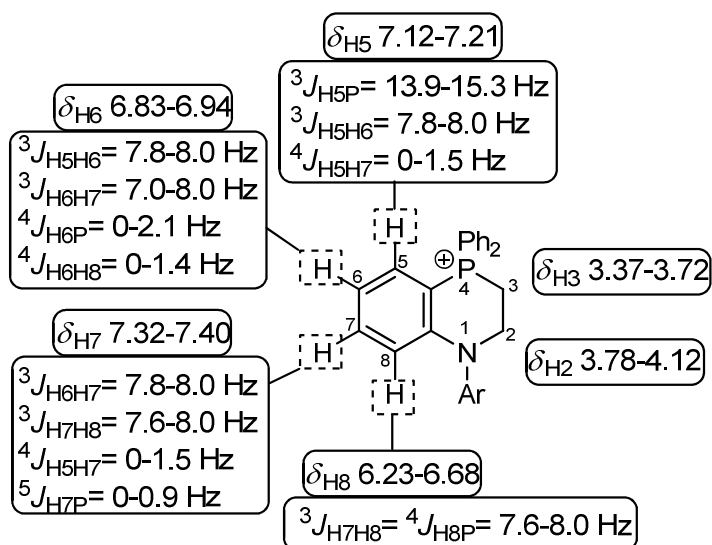


Figura 3.8

Los espectros de RMN de ^{31}P muestran una única señal en el rango δ 8.30-9.11 ppm, desplazamientos muy similares a los descritos para otras sales de fosfonio cíclicas de estructura comparable.¹²³

En cuanto a los espectros de RMN de ^{19}F se observa una señal a δ -78.26(\pm 0.01) ppm que es totalmente coincidente con lo descrito en la bibliografía para el anión triflato.¹²⁴

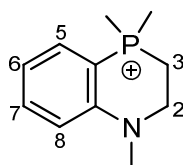
En los espectros de RMN de ^{13}C es significativa la señal que aparece como un cuádruplete a δ 120.74-120.85 ppm ($^1J_{\text{CF}}$ = 320.6-320.7 Hz), asignable al carbono del grupo trifluorometilo del anión acoplado con flúor.¹²⁴ Este fue un dato más que dio información sobre la estructura salina de **38**. La asignación de las señales representativas de los carbonos del núcleo heterocíclico resultó ser de cierta complejidad ya que todas ellas muestran acoplamiento con el átomo de fósforo. Se realizó con la ayuda de espectros bidimensionales de RMN de ^1H - ^{13}C (HMQC) quedando como se muestra en la tabla 3.3. De ellas merecen destacarse las correspondientes a los dos metilenos (CH_2P : δ 18.50-19.07 ppm, $^1J_{\text{CP}}$ = 53.5-54.0 Hz y CH_2N : δ 45.77-46.76 ppm, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.2-7.4 Hz) y a los dos carbonos cuaternarios (C4a: δ 94.11-95.98 ppm, $^1J_{\text{CP}}$ = 89.6-90.2 Hz y C8a: δ 151.14-

¹²³ Huang Z.-G.; Jiang, B.; Cheng, K.-J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 1609.

¹²⁴ Véase por ejemplo: Hayashida, T.; Kondo, H.; Terasawa, J.; Kirchner, K.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 382.

153.05 ppm, $^2J_{CP}$ = 3.5-4.0 Hz), observándose un notable desplazamiento a frecuencias bajas de aquellas que corresponden a los carbonos directamente unidos al átomo de fósforo.

Tabla 3.3. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los carbonos más representativos de los triflatos **38**.



Comp.	δ_{C2}	δ_{C3}	δ_{C4a}	δ_{C5}	δ_{C6}	δ_{C7}	δ_{C8}	δ_{C8a}
	$^2J_{CP}$	$^1J_{CP}$	$^1J_{CP}$	$^2J_{CP}$	$^3J_{CP}$	$^4J_{CP}$	$^3J_{CP}$	$^2J_{CP}$
38a	46.76	18.83	94.48	133.76	118.73	136.00	117.50	153.05
	7.3	53.7	90.0	7.0	11.7	1.8	7.1	3.8
38b	46.72	19.07	95.38	133.83	119.10	135.96	117.91	152.71
	7.2	53.5	89.6	6.9	11.7	-	7.1	3.7
38c	46.66	18.97	94.88	133.78	118.93	135.96	117.75	152.84
	7.4	53.7	89.8	7.0	12.0	-	7.2	3.9
38d	46.33	18.50	94.11	134.74	118.66	136.20	117.11	152.71
	7.4	53.8	90.2	7.1	11.8	-	7.1	4.0
38e	46.60	19.05	95.98	133.95	119.70	136.15	117.82	152.18
	7.3	53.7	89.8	7.0	11.6	1.3	7.2	3.6
38f	45.77	18.81	95.69	134.32	119.83	136.76	116.47	151.14
	7.4	53.8	89.6	6.9	11.6	-	7.1	3.6
38g	46.74	18.85	95.35	133.75	119.37	136.06	117.59	152.59
	7.3	54.0	89.9	6.6	11.7	-	7.0	3.5

Tabla 3.4. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de RMN de ^{13}C de las señales correspondientes a los carbonos del resto Ph_2P .

Comp.	$\delta_{\text{Ci}}, {}^1J_{\text{CP}}$	$\delta_{\text{Co}}, {}^2J_{\text{CP}}$	$\delta_{\text{Cm}}, {}^3J_{\text{CP}}$	$\delta_{\text{Cp}}, {}^4J_{\text{CP}}$
38a	119.28, 88.9	133.54, 10.7	130.59, 13.1	135.25, 2.9
38b	119.27, 88.6	133.62, 10.7	130.61, 13.1	135.26, 2.8
38c	119.28, 88.5	133.56, 10.7	130.60, 12.9	135.25, 2.9
38d	118.83, 89.0	133.48, 9.9	130.58, 13.1	135.32, 2.6
	119.04, 88.9	133.58, 10.3	130.64, 12.9	-
38e	119.01, 88.6	133.55, 10.7	130.65, 13.2	135.36, 3.1
38f	118.51, 87.6	133.55, 10.8	130.75, 13.1	135.54, 3.0
	118.71, 89.8	-	-	-
38g	118.16, 88.9	133.37, 10.8	130.55, 13.1	135.31, 3.0
	119.52, 88.8	133.80, 10.7	130.78, 13.2	135.42, 2.9

Las señales correspondientes a los carbonos de los dos fenilos sobre el átomo de fósforo siguen el patrón esperado para sustituyentes aromáticos de un fósforo tetravalente.¹²⁵ Todas ellas aparecen como un doblete acoplado a fósforo a desplazamientos que varían entre el correspondiente al carbono *ipso* y el *para* (tabla 3.4).

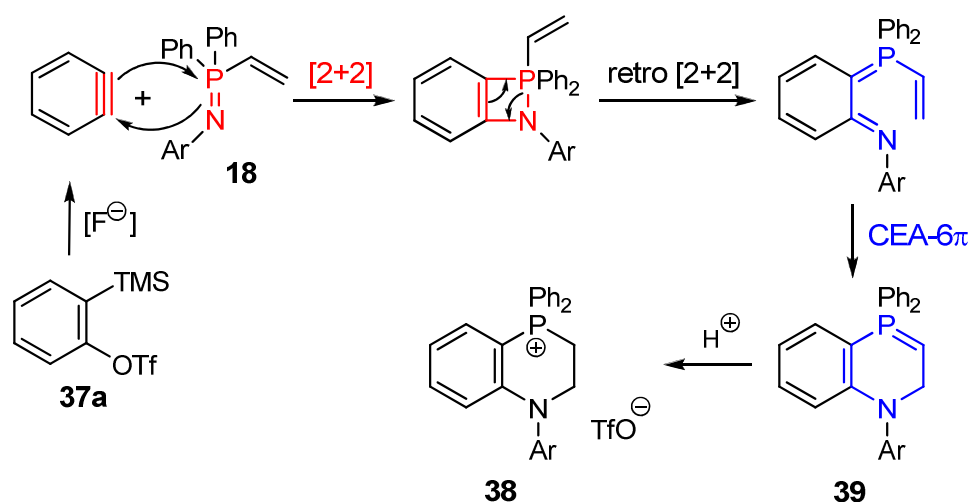
Como se puede observar en la tabla 3.4, en los ejemplos **38d** (donde Ar= 2- $^i\text{PrC}_6\text{H}_4$), **38f** (donde Ar= 2- CH_3 -5- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y **38g** (donde Ar= 2- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) se observan señales diferentes para los carbonos de los dos fenilos unidos al átomo de fósforo, lo que, a falta de cualquier otro elemento de asimetría, parece indicar un cierto grado de rotación impedida del enlace N-Ar, que provoca a su vez la suficiente rigidez conformacional como para diferenciar los sustituyentes sobre el átomo de fósforo.

Todos los espectros de masas de alta resolución de las sales **38** realizados en modo positivo, muestran como pico base el correspondiente al catión molecular. A su vez, todos los espectros de masas de alta resolución en modo negativo confirman la presencia del anión triflato.

En el esquema 3.23 se propone un mecanismo para explicar la formación de los triflatos de 1-aryl-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (**38**). En una primera etapa, el

¹²⁵ Albright, T. A.; Gordon, M. D.; Freeman, W. J.; Schweizer, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6249.

iminofosforano correspondiente **18** reaccionaría con el bencino, generado *in situ*, para dar el producto de cicloadición [2+2], ya fuera por etapas o mediante un mecanismo concertado asincrónico. A continuación una retrocicloadición [2+2], seguida de un cierre electrocíclico de anillo 6 π conduciría a la formación del alquilidenfosforano cíclico correspondiente (**39**). La protonación de estos intermedios por parte del acetonitrilo conduciría finalmente a las sales **38**. Esta última etapa, en la que el acetonitrilo actúa como fuente de protones, es bastante usual en reacciones con bencino.^{105f,126}

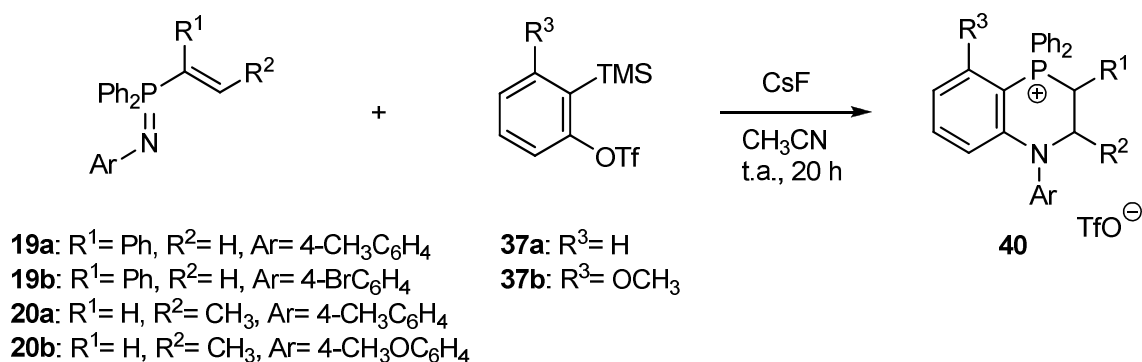


Esquema 3.23

A continuación la reacción se extendió, por una parte, a otros *P*-alquénil iminofosforanos^{8,16-18,54,127} como los derivados *P*-1-fenilvinil **19** y los *P*-1-propenil **20** y, por otra parte, al metoxibencino [generado a partir del triflato de 3-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**37b**)] (esquema 3.24). Las reacciones se llevaron a cabo utilizando las mismas condiciones que para la síntesis de los triflatos **38** con la única variación del tiempo de reacción. En estos casos, los reactivos, con un mayor grado de sustitución, necesitaron 20 horas de reacción para la efectiva formación de los triflatos **40** (tabla 3.5).

¹²⁶ a) Jegannmohan, M.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.* **2006**, 2454. b) Rémond, E.; Tessier, A.; Leroux, F. R.; Bayardon J.; Jugé, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1568.

¹²⁷ a) Baechler, R. D.; Blohm, M.; Rocco, K. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5353.



Esquema 3.24

Tabla 3.5. Triflatos de 1-aryl-4,4-difenil-1,2,3,4-tetrahydrobenzazafosforinio **40**.

Prod.	Ar	R ¹	R ²	R ³	Rdto (%)
40a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	76
40b	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	59
40c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	81
40d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	H	94
40e	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	OCH ₃	66
40f	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	OCH ₃	57
40g	4-BrC ₆ H ₄	H	H	OCH ₃	76
40h	2-CH ₃ -5-NO ₂ C ₆ H ₃	H	H	OCH ₃	57

Hay que destacar que en los casos donde se utiliza el 3-metoxibenceno como material de partida sólo se obtiene un regioisómero de los dos posibles (**40** y **41**, figura 3.9). Si bien es cierto que los rendimientos de los productos **40** son moderados, un estudio de los crudos de reacción por RMN de ¹H y ³¹P reveló la ausencia del otro posible regioisómero (**41**).

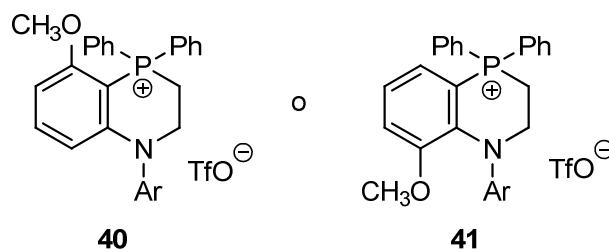


Figura 3.9

La determinación estructural de las sales **40** se realizó teniendo como patrón los datos de las anteriormente descritas **38**.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran las diferencias esperadas, consecuencia de la sustitución en los carbonos 2, 3 o 5 del sistema heterocíclico. En la figura 3.10 se muestran las asignaciones realizadas para las señales correspondientes a los grupos metileno y metino de la parte catiónica de los compuestos **40a-d** en sus correspondientes espectros de RMN de ^1H . Como se puede observar la diastereotopicidad de los protones metilénicos de estas especies se manifiesta considerablemente más en los espectros de **40a** y **40b** que en los de **40c** y **40d**. En las primeras se distingue una señal para cada hidrógeno metilénico con constantes de acoplamiento que se pueden medir sin dificultad, mientras que en las segundas dichos hidrógenos aparecen muy próximos en forma de multiplete. La proximidad al entorno del fósforo del grupo fenilo sobre el carbono quiral en **40a** y **40b**, a diferencia de **40c** y **40d**, podría conllevar una mayor rigidez conformacional del anillo y por tanto una mayor anisocronía de los hidrógenos metilénicos.

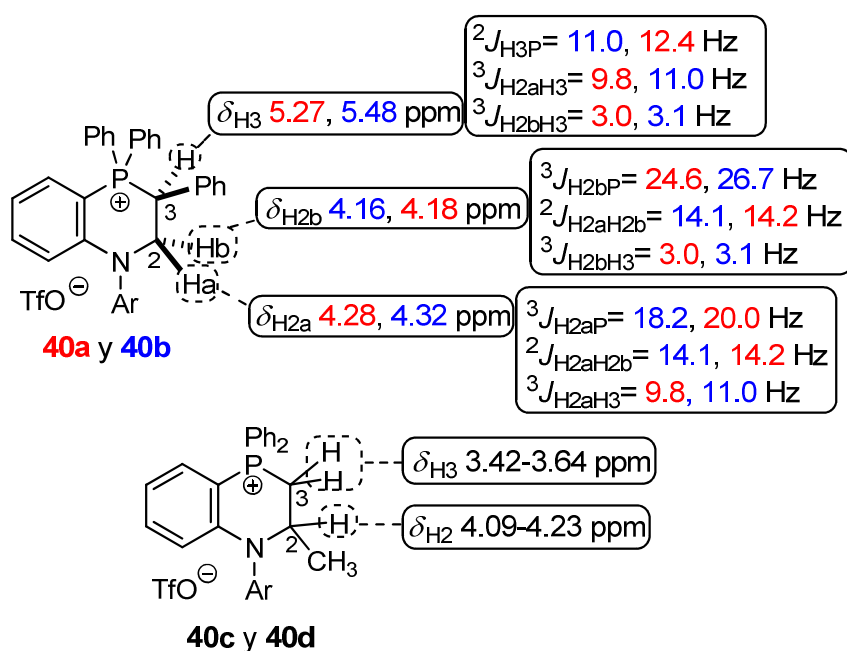
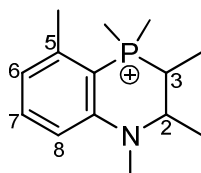


Figura 3.10

Los espectros de RMN de ^{13}C de los triflatos **40** muestran, respecto a los **38**, las variaciones esperadas en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los carbonos con un mayor grado de sustitución (tabla 3.6).

Tabla 3.6. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^{13}C de los triflatos **40**.



Comp.	$\delta_{\text{C}2}$	$\delta_{\text{C}3}$	$\delta_{\text{C}4\text{a}}$	$\delta_{\text{C}5}$	$\delta_{\text{C}6}$	$\delta_{\text{C}7}$	$\delta_{\text{C}8}$	$\delta_{\text{C}8\text{a}}$
	$^2J_{\text{CP}}$	$^1J_{\text{CP}}$	$^1J_{\text{CP}}$	$^2J_{\text{CP}}$	$^3J_{\text{CP}}$	$^4J_{\text{CP}}$	$^3J_{\text{CP}}$	$^2J_{\text{CP}}$
40a	51.96	34.47	94.80	134.17	119.35	136.10	117.45	152.74
	4.8	46.9	86.4	6.6	11.4	1.3	7.3	4.2
40b	51.72	34.41	96.00	134.26	119.88	136.13	117.36	152.09
	4.7	46.7	86.0	7.3	11.4	1.6	7.4	4.1
40c	52.08	25.55	94.01	133.78	118.69	135.98	118.59	152.62
	6.1	52.4	89.7	6.8	11.5	-	7.8	4.2
40d	51.85	25.26	93.50	133.65	118.52	135.91	118.18	152.71
	6.1	52.4	90.2	6.9	11.8	1.2	7.7	4.3
40e	46.34	21.29	85.35	162.36	100.40	137.52	110.53	153.98
	7.0	55.7	93.4	-	5.2	-	7.2	2.1
40f	46.44	21.21	85.08	162.36	100.13	137.52	110.36	154.27
	7.1	55.6	93.6	-	5.6	-	7.2	2.1
40g	46.30	21.25	86.13	162.44	101.07	137.73	110.51	153.35
	7.0	55.6	93.2	-	5.6	-	7.3	1.8
40h	45.55	21.42	86.08	162.73	101.49	138.35	109.37	152.51
	7.0	55.6	92.7	-	5.5	-	7.3	1.9

Al igual que ocurría en los espectros de RMN de ^1H , en los de ^{13}C la quiralidad de los triflatos **40a-d** se hace patente por la presencia de señales bien diferenciadas para los núcleos de los ligandos diastereotópicos, que en este caso se trata de los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de cada uno de los fenilos unidos al fósforo (tabla 3.7). En el resto de

ejemplos, excepto **40h** donde debe de haber cierta rotación impedida del enlace N-Ar, cada señal responde a la resonancia de parejas de carbonos C_i , C_o , C_m y C_p equivalentes.

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^{13}C de los carbonos del resto Ph_2P .

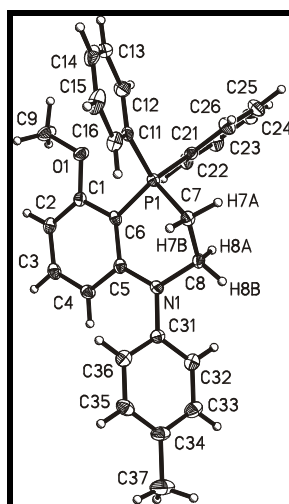
Comp.	$\delta_{C_i}, ^1J_{CP}$	$\delta_{C_o}, ^2J_{CP}$	$\delta_{C_m}, ^3J_{CP}$	$\delta_{C_p}, ^4J_{CP}$
40a	115.98, 86.7	134.01, 10.2	129.59, 12.6	135.25, 2.9
	118.53, 87.2	135.41, 9.5	130.90, 12.9	-
40b	115.73, 86.2	134.16, 10.5	129.59, 12.6	135.40, 3.0
	118.20, 87.5	135.52, 9.6	130.83, 12.9	135.46, 2.4
40c	119.23, 88.8	133.30, 10.8	130.54, 13.0	135.04, 3.1
	120.16, 89.1	-	-	135.11, 3.0
40d	119.05, 88.0	133.12, 10.7	130.39, 13.0	134.95, 3.1
	119.90, 88.9	-	130.45, 13.1	134.98, 2.1
40e	119.90, 92.1	133.07, 11.1	130.00, 13.4	134.51, 3.1
40f	119.85, 92.2	133.11, 11.2	130.00, 13.4	134.51, 3.1
40g	119.66, 92.1	133.15, 11.2	130.05, 13.5	134.62, 3.0
40h	119.31, 92.3	133.02, 10.9	130.08, 13.3	134.70, 3.0
	119.52, 92.4	133.20, 11.2	130.21, 13.3	134.82, 3.1

La anisocronía mostrada por estos carbonos en **40a-d** es mayor en los casos **40a** y **40b** que en **40c** o **40d** (tabla 3.8), hecho que está de acuerdo con lo observado en los espectros de RMN de ^1H . En la tabla se ha incluido el ejemplo **40h**, que aunque no contiene ningún centro quiral sí presenta alguna rigidez conformacional puesto que muestra en sus espectros señales diferentes para los carbonos de cada fenilo del resto Ph_2P . Si se compara ahora **40h** con **38f**, cuya diferencia estriba en tener un grupo metoxilo o no en la posición 5 del sistema benzoanulado, se concluye que dicho grupo incrementa (obviamente, en la medida esperable) la congestión estérica alrededor del átomo de fósforo, lo que se traduce en una mayor anisocronía para cada par de carbonos.

Tabla 3.8. Diferencia de desplazamientos para los carbonos fenílicos de los triflatos **40**.

Comp.	$\Delta\delta_{Ci}$	$\Delta\delta_{Co}$	$\Delta\delta_{Cm}$	$\Delta\delta_{Cp}$
40a	2.55	1.4	1.31	0
40b	2.47	1.36	1.24	0.06
40c	0.93	0	0	0.07
40d	0.85	0	0.06	0.03
40h	0.21	0.18	0.13	0.12
40f	0.2	0	0	0

Para completar el estudio estructural de **40e-h** y descartar definitivamente la posibilidad de formación del regioisómero **41** se llevó a cabo una correlación bidimensional ^1H - ^1H NOESY, donde se pudo observar claramente la interacción NOE entre el grupo metoxilo y los hidrógenos correspondientes a los fenilos de la agrupación PPh_2 . Además, se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X de uno de los ejemplos, concretamente de **40e** (figura 3.11 y tablas 17-20 del apéndice 3).

**Figura 3.11**

El resultado obtenido está de acuerdo con los antecedentes bibliográficos, que indican, atendiendo a razones electrónicas y estéricas, que la posición *meta* del 3-

metoxibencino es la más susceptible de ser interceptada por un nucleófilo.^{113f,122,128} En nuestro caso, dada la regioselectividad observada, los factores electrónicos deben dominar a los estéricos con producción exclusiva del isómero representado (figura 3.12).

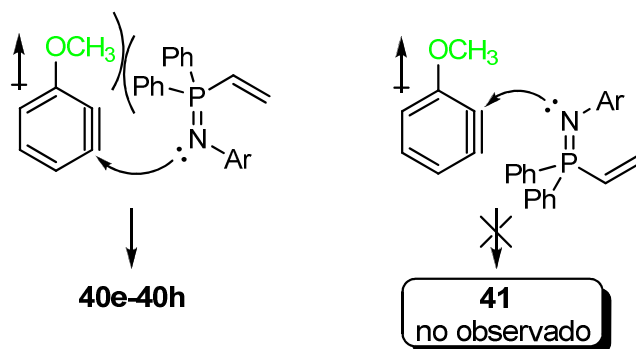
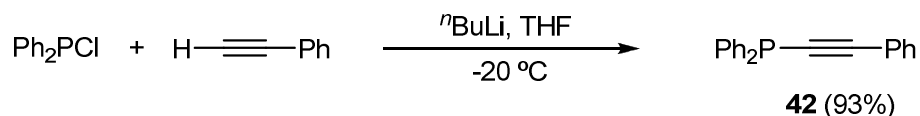


Figura 3.12

3.3.2 REACTIVIDAD DE *P*-ALQUINIL IMINOFOSFORANOS CON ARINOS.

3.3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS *P*-ALQUINIL IMINOFOSFORANOS.

La síntesis de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**), necesaria para su posterior conversión en los diferentes iminofosforanos objeto de estudio, se llevó a cabo por reacción de fenilacetiluro de litio y *P*-cloro-*P,P*-difenílfosfina en las condiciones descritas en la bibliografía (esquema 3.25).¹²⁹

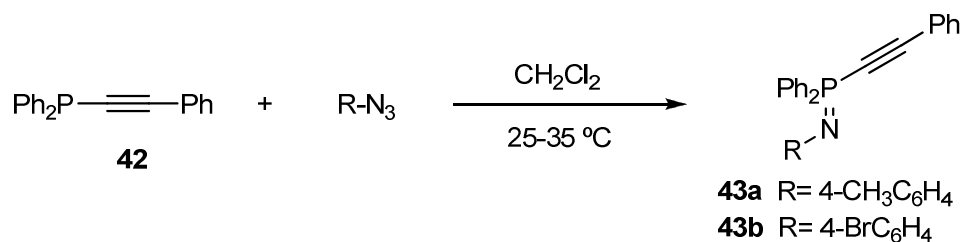


Esquema 3.25

¹²⁸ Cheong, P. H.-Y.; Paton, R. S.; Bronner, S. M.; Im, G.-Y. J.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1267.

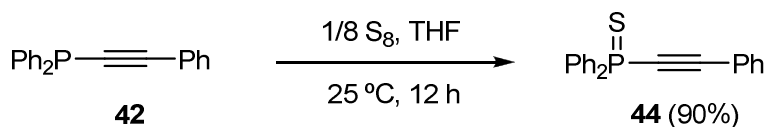
¹²⁹ a) Liu, B.; Wang, K.; Petersen, J. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8503. b) Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099.

La preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletinil iminofosforanos **43** se realizó por reacción de Staudinger de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) con azidas (esquema 3.26).



Esquema 3.26

El tratamiento de la fosfina **42** con azufre elemental proporcionó el sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**44**)¹³⁰ (esquema 3.27).



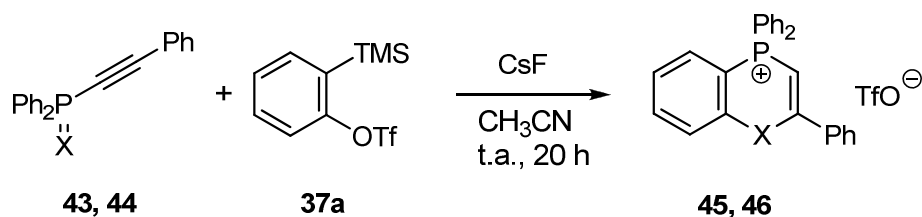
Esquema 3.27

3.3.2.2 REACCIÓN DE *P*-ALQUINIL IMINOFOSFORANOS CON BENCINO.

Teniendo en cuenta la similitud entre los *P*-vinil y *P*-alquinil iminofosforanos, nos planteamos la posibilidad de que la reacción de estos últimos con arinos transcurriera de manera análoga a como lo hacen los *P*-vinil, dando lugar a las correspondientes sales de fosfonio. Con este fin, se llevó a cabo la reacción de bencino con diferentes *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-feniletinil iminofosforanos (**43**) en acetonitrilo a temperatura ambiente para dar los correspondientes triflatos de 1-aril-2,4,4-trifenil-1,4-dihidrobenzazafosforinio (**45**) en rendimientos moderados (esquema 3.28, tabla 3.9). También se ensayó la reacción con el sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**44**) obteniéndose el triflato 2,4,4-trifenil-1,4-dihidro-1,4-benzotiafosforinio (**46**) en un 82% de rendimiento. Este resultado implica una

¹³⁰ Issleib, K.; Harzfeld, G. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 268.

reacción de inserción de bencino en un doble enlace P=S como primera etapa en la formación de **46**.



Esquema 3.28

Tabla 3.9. Triflatos de 1-aryl-2,4,4-trifenil-1,4-dihidrobenzazafosforinio (**45**) y triflato de 2,4,4-trifenil-1,4-dihidro-1,4-benzotiafosforinio (**46**).

Compuesto	X	Rdto (%)
45a	4-CH ₃ C ₆ H ₄ N	69
45b	4-BrC ₆ H ₄ N	65
45c	2-CH ₃ -5-NO ₂ C ₆ H ₃ N	59
46	S	82

En la figura 3.13 se muestran los datos más representativos de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P de los triflatos **45** y **46**. Como se puede observar, el simple cambio en el sistema heterocíclico de un átomo de nitrógeno (en **45**) por uno de azufre (en **46**) provoca diferencias notables en las resonancias de algunos núcleos.

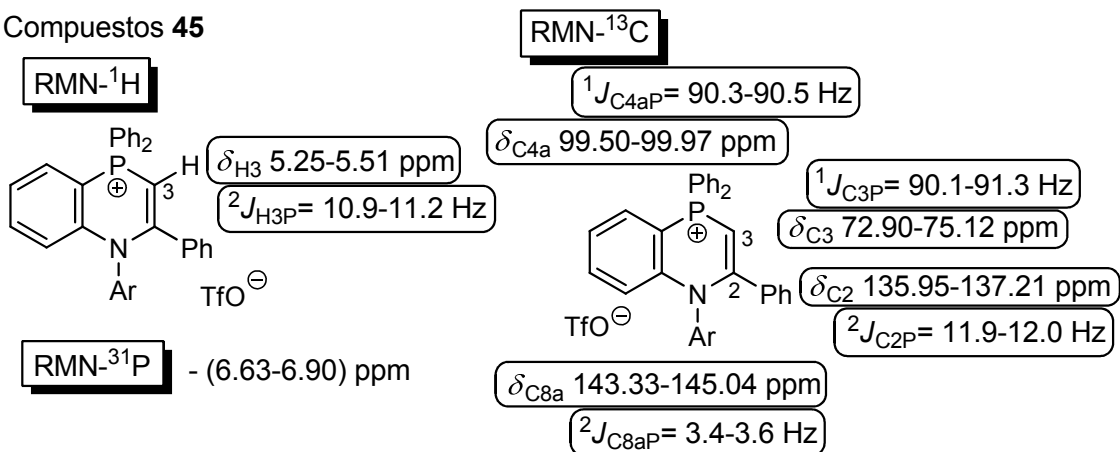
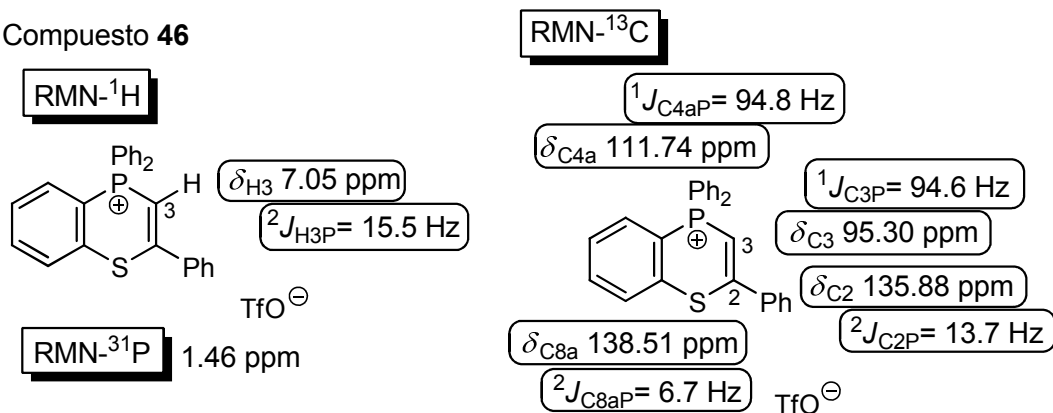
Compuestos **45**Compuesto **46**

Figura 3.13

Los espectros de masas de alta resolución de las sales **45** y **46**, realizados en modo positivo, muestran como pico base el correspondiente a la masa del catión.

Como complemento a la determinación estructural de los triflatos **45**, se realizó un estudio por difracción de rayos X de los monocristales de **45c**, obtenidos por evaporación lenta de una mezcla de diclorometano/éter etílico (figura 3.14 y tablas 21-24 del apéndice 3).

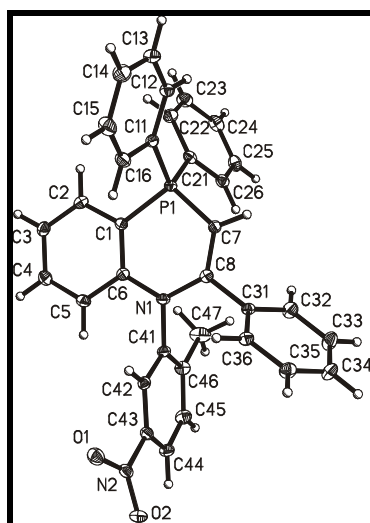


Figura 3.14

3.3.2.3 REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DE LOS TRIFLATOS DE FOSFONIO 38 Y 45.

Como se ha comentado en las primeras páginas de los resultados que integran este capítulo, se llevaron a cabo diferentes ensayos preliminares para conseguir las condiciones de reacción óptimas entre el *N*-(4-metoxifenil)-*P,P*-difeníl-*P*-viniliminofosforano (**18a**) y el bencino (**37a**). El estudio de los crudos de reacción por RMN de ^{31}P indicó la formación de otros compuestos entre los que destacaban dos, cuyas resonancias aparecían sobre 20 y sobre 30 ppm. En los espectros de protón de estos crudos se intuía que al menos uno de ellos presentaba una estructura heterocíclica similar a la del triflato **38a**; parecía que pudiera tratarse de un óxido derivado de la hidrólisis de dicho triflato.

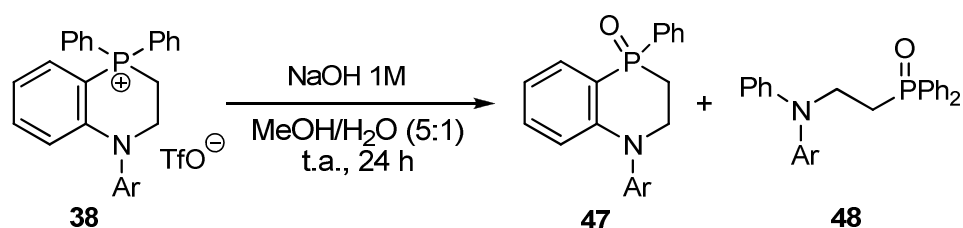
Con el fin de estudiar la naturaleza de los posibles productos de hidrólisis de los triflatos de benzazafosforinio **38** se llevó a cabo su reacción con hidróxido sódico acuoso.^{123,131}

Los tratamientos de **38a** y **38c** con NaOH 1M dieron lugar a mezclas de los óxidos **47** y **48**, derivados de las rupturas de los enlaces P-C(Ph) exocíclico y P-C(Ar) endocíclico,

¹³¹ Para protocolos de hidrólisis básica de sales de fosfonio relacionadas, véanse: a) Warren, S.; Wyatt, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 249. b) Wyatt, P.; Warren, S.; McPartlin, M.; Woodroffe, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 279.

respectivamente (esquema 3.29, tabla 3.10). Las mezclas se separaron por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano. Los óxidos cíclicos **47** se obtuvieron en forma de aceite, mientras que los de estructura abierta **48** son sólidos y se purificaron posteriormente por cristalización.

Las mismas condiciones de reacción aplicadas a **38e** y **38f** condujeron exclusivamente a la formación de los óxidos **48c** y **48d**, respectivamente (esquema 3.29, tabla 3.10).



Esquema 3.29

Tabla 3.10. Óxidos de fosfina cíclicos **47** y óxidos de fosfina acíclicos **48**.

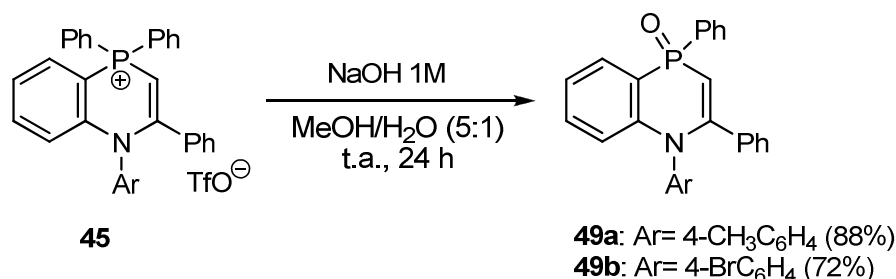
Triflato 38	Ar	Rdto 47 (%)	Rdto 48 (%)
38a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	28	60
38c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	24	54
38e	4-BrC ₆ H ₄	-	75
38f	2-CH ₃ -5-NO ₂ C ₆ H ₃	-	90

Hay que destacar que en ningún caso se observa la ruptura del enlace P-CH₂, hecho que está de acuerdo con los antecedentes bibliográficos sobre la mayor facilidad de ruptura de un enlace *P*-arilo frente a un *P*-alquilo (alil-bencil > aril > alquil).¹³² También hay antecedentes bibliográficos sobre reacciones de hidrólisis de sales de 2-(dialquilamino)fenil fosfonio (fragmento en común con **38**), que indican la ruptura preferencial del enlace ⁺P-C₆H₄(NR₂-2) con independencia de cuál de los cuatro enlaces sea el más lábil.¹³³

¹³² Cristau, H. J.; Plenat, F. “*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*”, Vol. 3, (Eds.: Hartley, R. F.; Patai, S.), John Wiley and Sons, Chichester, **1994**, Cap. 2, p. 111.

¹³³ a) Cairns, S. W.; McEwen, W. E. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4829. b) Cairns, S. W.; McEwen, W. E. *Heteroatom Chem.* **1990**, 1, 9.

A diferencia de los casos anteriores donde se forma mayoritaria o exclusivamente el óxido de cadena abierta, cuando se realiza la hidrólisis alcalina de **45a** o **45b** se obtiene solamente el óxido cíclico **49** correspondiente (esquema 3.30).



Esquema 3.30

Comparando los dos esquemas anteriores (sobre todo los resultados de las reacciones de **38f** y **45b**) se puede concluir que las características del enlace C₂-C₃ endocíclico (sencillo o doble) determinan cuál será la posición más favorable para la entrada del nucleófilo OH⁻ y por tanto, qué enlace P-C(Ph) o P-C(Ar) será el que se rompa predominantemente.

La determinación estructural de los productos de hidrólisis resultó sencilla. En la comparación de los espectros de RMN de ¹³C de **47** con los de **48** se aprecia una clara diferencia en la intensidad de las señales correspondientes a los carbonos C_i, C_o, C_m y C_p desdobladas por el acoplamiento con fósforo. Este indicio se confirma con los espectros de RMN de ¹H, donde la integración de las señales correspondientes a los hidrógenos del fenilo o fenilos unidos al fósforo, en **47** suma un valor relativo de 5 mientras que en **48** suma 10. Además, en el correspondiente espectro de ¹H de **47** se distinguen los acoplamientos de los hidrógenos H₅ y H₈ con fósforo (³J_{H5P}= 13.6 Hz y ⁴J_{H8P}= 6.5 Hz).

En la figura 3.15 se recogen algunos datos espectroscópicos significativos de los óxidos cíclicos **47** y los acíclicos **48**.

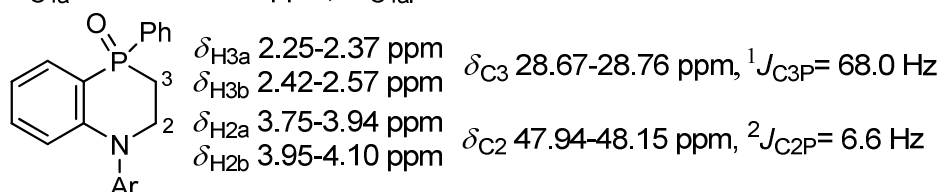
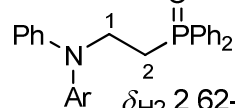
Compuestos **47** δ_P 20.47-20.90 ppm δ_{C4a} 114.05-114.64 ppm, $^2J_{C4aP}$ = 100.0-100.2 Hz δ_{C8a} 151.17-151.59 ppm, $^2J_{C8aP}$ = 4.6-4.7 HzCompuestos **48** δ_{C1} 45.07-45.47 ppm δ_{H1} 3.95-4.10 ppm δ_P 29.71-30.19 ppm

Figura 3.15

La estructura definitiva de los óxidos acíclicos **48** se confirmó mediante un análisis por difracción de rayos X del ejemplo **48a** (Ar= 4-CH₃OC₆H₄, figura 3.16 y tablas 25-28 del apéndice 3).

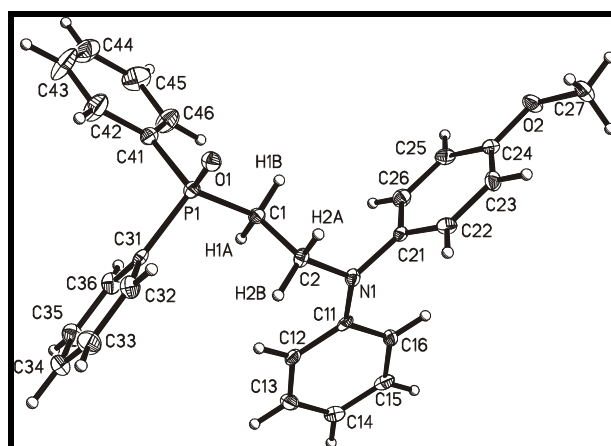


Figura 3.16

Respecto a la determinación estructural de los óxidos **49**, decir que en los espectros de RMN de ¹H y de ¹³C las señales correspondientes al anillo bencénico fusionado

responden a un patrón análogo al que seguían las de los óxidos **47**. La diferencia, como era de esperar, viene marcada por los desplazamientos y constantes de acoplamiento con fósforo de los carbonos 2 y 3, así como del hidrógeno sobre el C₃ del sistema heterocíclico (para **49a**: δ_{C2} 139.34 ppm, $^2J_{C2P}$ 11.4 Hz, δ_{H3} 5.34 ppm, $^2J_{H3P}$ 5.7 Hz, δ_{C3} 93.17 ppm, $^1J_{C3P}$ 104.9 Hz y para **49b**: δ_{C2} 138.77 ppm, $^2J_{C2P}$ 11.5 Hz, δ_{H3} 5.39 ppm, $^2J_{H3P}$ 5.8 Hz, δ_{C3} 93.65 ppm, $^1J_{C3P}$ 103.8 Hz). Los espectros de RMN de ^{31}P presentan una única señal a δ 2.70 ppm y δ 2.79 ppm para **49a** y **49b**, respectivamente.

La cristalización adecuada de una muestra de **49a** permitió la realización del estudio de su estructura por difracción de rayos X (figura 3.17 y tablas 29-32 del apéndice 3).

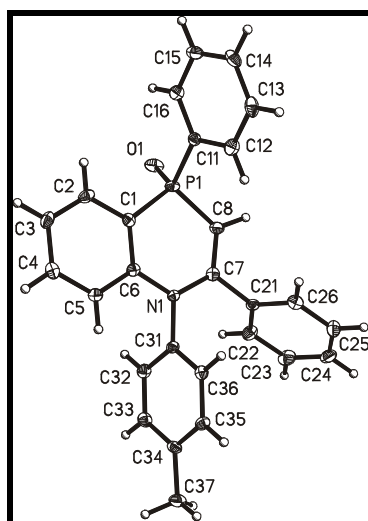


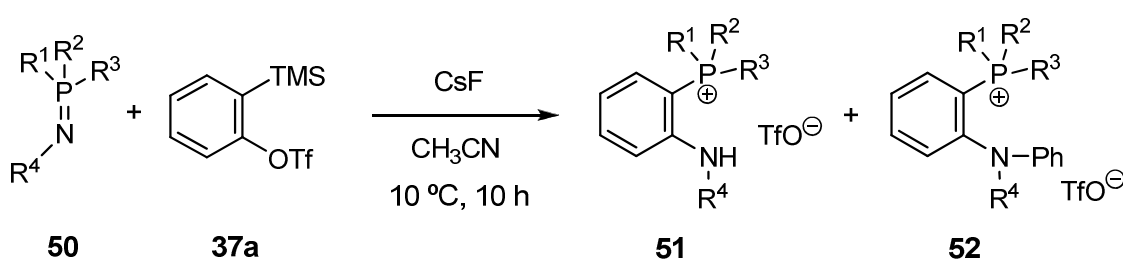
Figura 3.17

3.3.3 REACCIÓN DE *P*-ARIL(ALQUIL) IMINOFOSFORANOS CON BENCINO.

Con el fin de intentar comprobar que la reacción del bencino con los *P*-vinil iminofosforanos **18** comienza por una cicloadición [2+2], se llevaron a cabo reacciones de diferentes *P*-aril(alquil) iminofosforanos **50** con dicho intermedio reactivo. Las reacciones que se describen a continuación no tienen mucha utilidad desde un punto de vista sintético pues sus rendimientos son muy bajos. Sin embargo, desde un punto de vista mecanístico sí

son interesantes, ya que la naturaleza de los productos parece confirmar que, efectivamente, la reacción entre un iminofosforano y el bencino procede a través de una cicloadición [2+2] como primera etapa de reacción.

Las reacciones entre los *N*-bencil y *N*-aril-*P,P,P*-trifeniliminofosforanos **50a-c** y bencino, utilizando la estequiometría de las reacciones análogas anteriores (1.2 equivalentes del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo, **37a**, y 3 equivalentes de fluoruro de cesio) y condiciones de reacción más suaves (10 horas a 10 °C), dieron lugar a la formación de los triflatos de 2-aminofenilfosfonio **51a-c** (esquema 3.31).



- 50a:** R¹= R²= R³= Ph, R⁴= C₆H₅CH₂
50b: R¹= R²= R³= Ph, R⁴= 4-CH₃C₆H₄
50c: R¹= R²= R³= Ph, R⁴= 4-CH₃OC₆H₄
50d: R¹= R²= Ph, R³= CH₃, R⁴= 4-CH₃OC₆H₄
50e: R¹= R²= Ph, R³= CH₃, R⁴= 4-BrC₆H₄
50f: R¹= R²= CH₃, R³= Ph, R⁴= 4-CH₃C₆H₄
50g: R¹= R²= CH₃, R³= Ph, R⁴= 4-CH₃OC₆H₄
50h: R¹= R²= CH₃, R³= Ph, R⁴= 2,6-(CH₃)₂C₆H₃
50i: R¹= R²= CH₃, R³= Ph, R⁴= 4-BrC₆H₄
50j: R¹= R²= CH₃, R³= Ph, R⁴= 4-NO₂C₆H₄

Esquema 3.31

En las entradas 1-3 de la tabla 3.11 se aprecia que los rendimientos de estas reacciones son especialmente bajos (20-50%) y que tampoco mejoran duplicando la cantidad de bencino (entrada 4). Cuando estas reacciones se llevan a cabo a temperaturas inferiores a 10 °C se observa, mediante un análisis de los crudos por resonancia magnética nuclear de protón y fósforo-31, que junto con los materiales de partida están presentes otros cuatro compuestos de fósforo de naturaleza muy variada (δ : -2.36, 21.35, 21.90 y 29.89 ppm), además de **51** que se encuentra en igual o menor proporción que los demás. Cuando se incrementa la temperatura en cinco experiencias diferentes (a 25, 40, 50, 60 y

82 °C), los crudos de reacción son todavía más complicados, llegando a aparecer hasta siete señales en sus espectros de fósforo-31.

Tabla 3.11. Triflatos de 2-aminofenilfosfonio **51** y **52**.

Entrada	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Equiv.	Rdto (%)	
					37a	51^a	52^a
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	1.3	51a , 50	-
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1.3	51b , 20	-
3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1.3	51c , 30	-
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	2.6	51c , 32	-
5	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	2.6	-	52d , 40
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	4-BrC ₆ H ₄	2.6	-	52e , 60
7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1.3	51f , 54	52f , 30
8	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1.3	51g , 56	52g , 31
9	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	1.3	51h , 75	-
10	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-BrC ₆ H ₄	2.6	-	52i , 76
11	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	2.6	-	52j , 69

^aSegún la denotación utilizada para los códigos de los compuestos (un número seguido de una letra), **51i,j**, **52a-c** y **52h** no se han aislado de las correspondientes reacciones.

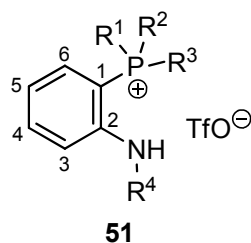
Las reacciones de los *P,P*-difeníl-*P*-metil iminofosforanos **50d,e** con bencino (1.3 equiv.) condujeron a mezclas de los triflatos de fosfonio **51** y **52**, producto este último de una adición nucleófila de **51** sobre una segunda unidad de bencino. En los crudos de estas reacciones se observa además la presencia del iminofosforano de partida. Este hecho hace suponer que habiendo bencino en el medio la segunda adición nucleófila sobre dicho bencino, donde participa un átomo de nitrógeno amínico, es más rápida que la primera, en la que participa un nitrógeno iminofosforánico. Incluso cuando se utilizaron 0.9 equivalentes del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**37a**) en lugar de 1.3, se obtuvieron los mismos resultados. La utilización de 2.6 equivalentes de generador de bencino (entradas 5 y 6, tabla 3.11) dirige la reacción a la formación exclusiva del triflato **52**, aunque en rendimientos bajos.

Resultados análogos a los expresados en el párrafo anterior se obtienen con *P*-fenil-*P,P*-dimetil iminofosforanos (entradas 7-11), excepto para el caso de utilizar el derivado en el que el átomo de nitrógeno está sustituido por un grupo 2,6-dimetilfenilo (entrada 9) donde se obtiene exclusivamente el correspondiente triflato **51**.

La caracterización de estas sales de fosfonio se ha realizado en base a sus datos espectroscópicos. Lo más destacable de sus espectros de protón es la señal correspondiente al hidrógeno amínico que se observa a 1.84 ppm para el derivado *N*-bencílico **51a** y entre 4.81 y 5.91 ppm para el resto de los ejemplos. En la tabla 3.12 se muestran los desplazamientos químicos en sus espectros de fósforo-31 y los más relevantes de sus espectros de carbono-13, concretamente los utilizados para hacer las asignaciones correspondientes a los carbonos del anillo bencénico *orto*-disustituido. Además en estos últimos espectros también se observan las señales que se atribuyen al carbono del anión triflato (δ 120.67-120.97 ppm, $^1J_{CF} = 320.1-320.4$ Hz) y a los carbonos de los otros tres sustituyentes sobre el átomo de fósforo, ya sean fenilo (C_i : δ 117.07-121.50 ppm, $^1J_{CP} = 88.3-89.3$ Hz, C_o : δ 131.21-134.24 ppm, $^2J_{CP} = 10.4-10.6$ Hz, C_m : δ 130.37-131.15 ppm, $^3J_{CP} = 12.6-12.9$ Hz, C_p : δ 134.33-135.75 ppm, $^4J_{CP} = 2.7-3.0$ Hz) o metilo (δ 8.43-9.99 ppm, $^1J_{CP} = 58.2-58.3$ Hz).

Por otra parte, sus espectros de masas de alta resolución realizados en modo positivo, muestran como pico base el correspondiente al catión molecular. A su vez, los espectros de masas de alta resolución en modo negativo confirman la presencia del anión triflato.

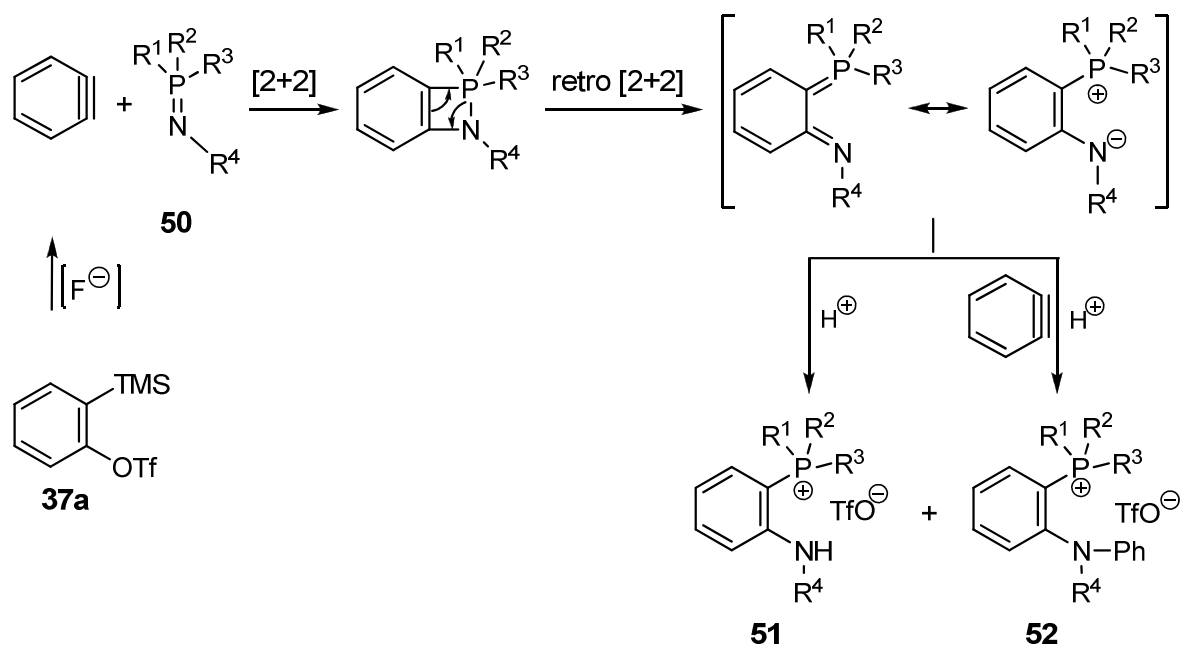
Una vez realizada la determinación estructural de los triflatos de 2-(arilamino)fenilfosfonio **51** y tomándolos como patrón, la de los correspondientes derivados *N,N*-diaril **52** fue sencilla. La ausencia de la señal correspondiente al hidrógeno amínico en sus espectros de protón, así como la aparición de las señales correspondientes a una unidad de *N*-fenilo en los de protón y carbono-13, fueron determinantes para establecer su estructura. Por lo demás, los datos registrados en los espectros de fósforo-31 y los referentes al anillo bencénico *orto*-disustituido en los espectros de carbono-13 de los triflatos **52** muestran que estas especies presentan una gran analogía estructural con los triflatos **51** (véase parte experimental).

Tabla 3.12. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^{13}C y ^{31}P de los triflatos **51**.

Comp.	RMN ^{13}C						RMN ^{31}P
	δ_{C1} $^1J_{\text{CP}}$	δ_{C2} $^2J_{\text{CP}}$	δ_{C3} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C4} $^4J_{\text{CP}}$	δ_{C5} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C6} $^2J_{\text{CP}}$	δ_{P}
51a	97.51	151.09	113.92	137.78	118.93	136.02	20.54
	91.4	5.1	7.9	-	13.2	10.5	
51b	104.97	149.54	120.80	137.45	123.04	136.05	20.65
	91.7	4.4	7.7	-	12.9	10.5	
51c	102.76	150.47	119.23	137.44	122.01	135.94	20.89
	91.7	4.5	7.5	-	13.0	10.4	
51f	115.27	149.03	126.58	136.47	125.57	133.80	18.00
	91.0	4.4	7.5	-	12.8	10.3	
51g	113.26	149.82	125.00	136.46	124.67	133.71	18.28
	90.7	4.4	7.6	1.6	12.9	10.1	
51h	102.78	149.05	115.91	136.98	121.25	133.64	18.40
	88.6	4.5	7.6	2.2	12.6	9.5	

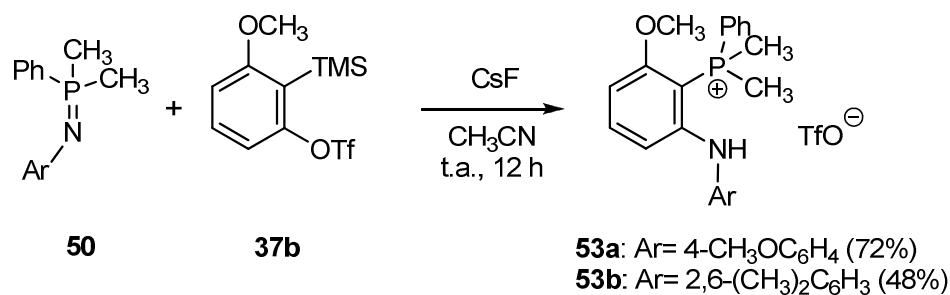
Como se ha comentado anteriormente, estos resultados parecen confirmar que la reacción entre un iminofosforano y el bencino procede de manera que la primera etapa consiste en una cicloadición [2+2] formal.

En el caso concreto de la formación de los triflatos **51** y **52**, tras una retrocicloadición [2+2] el átomo de nitrógeno actuaría como base y nucleófilo, bien frente a un protón (procedente del acetonitrilo) para dar **51**, bien frente a una nueva molécula de bencino para dar **52** (esquema 3.32).



Esquema 3.32

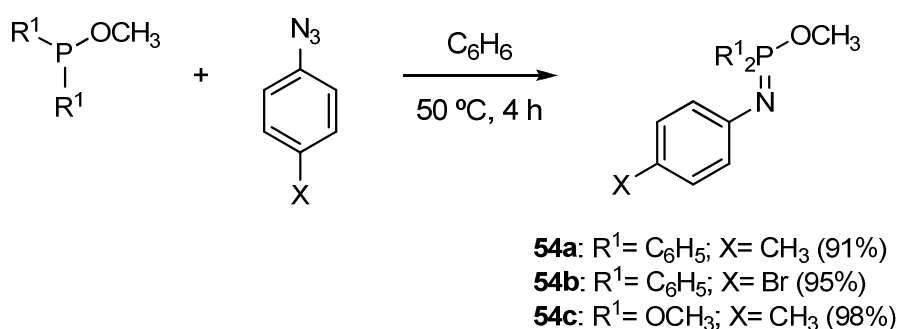
Por último, se llevó a cabo la reacción de los *N*-aril-*P*-fenil-*P,P*-dimetiliminofosforanos **50g,h** con el triflato de 2-(trimetilsilil)-3-metoxifenilo (**37b**) con el fin de comprobar la regioselectividad de la reacción. Tal y como se esperaba, el único regioisómero obtenido de cada una de las reacciones fue el triflato de *P*-{[2-(arilamino)-6-metoxi]fenil}-*P*-fenil-*P,P*-dimetilfosfonio **53** (esquema 3.33).



Esquema 3.33

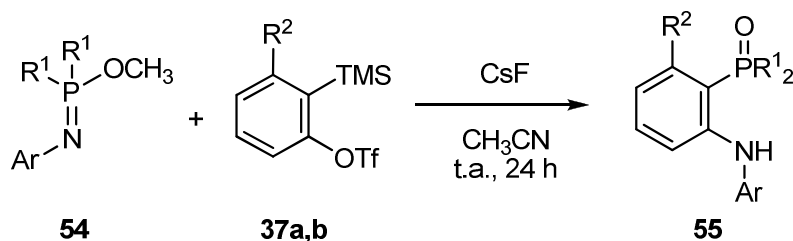
3.3.4 REACCIÓN DE *N*-ARIL-*P*-METOXI IMINOFOSFORANOS CON ARINOS.

La síntesis de los *N*-aril-*P*,*P*-difeníl-*P*-metoxi iminofosforanos **54a,b** y el *N*-4-metilfenil-*P*,*P*,*P*-trimetoxiiminofosforano (**54c**) se realizó por reacción de Staudinger de difenilfosfinito de metilo y fosfito de trimetilo, respectivamente, con la correspondiente azida (esquema 3.34). La reacción se llevó a cabo en benceno a 50 °C durante 4 horas y proporcionó rendimientos bastante elevados de **54a-c**.¹³⁴



Esquema 3.34

Cuando el átomo de fósforo de un iminofosforano se encuentra sustituido al menos por un grupo metoxilo, la naturaleza del producto resultante es muy diferente a la de los descritos en el apartado anterior. De hecho, la reacción de los *P*,*P*-difeníl-*P*-metoxi y *P*,*P*,*P*-trimetoxi iminofosforanos **54** con 1.2 equivalentes del generador de bencino conduce a la formación de los óxidos de fosfina **55** (esquema 3.35, tabla 3.13).



Esquema 3.35

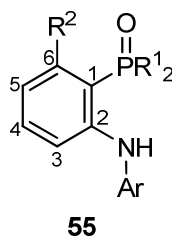
¹³⁴ Gilyarov, V. A.; Kudryavtsev, R. V.; Kabachnik, M. I. *Zh. Obshch. Khim.* **1966**, *36*, 708.

Tabla 3.13. Óxidos de *P*-[(2-amilamino)fenil]-*P,P*-difeníl fosfina **55**.

Compuesto	R ¹	Ar	R ²	Rdto (%)
55a	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	90
55b	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	H	86
55c	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	OCH ₃	42
55d	OCH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	45

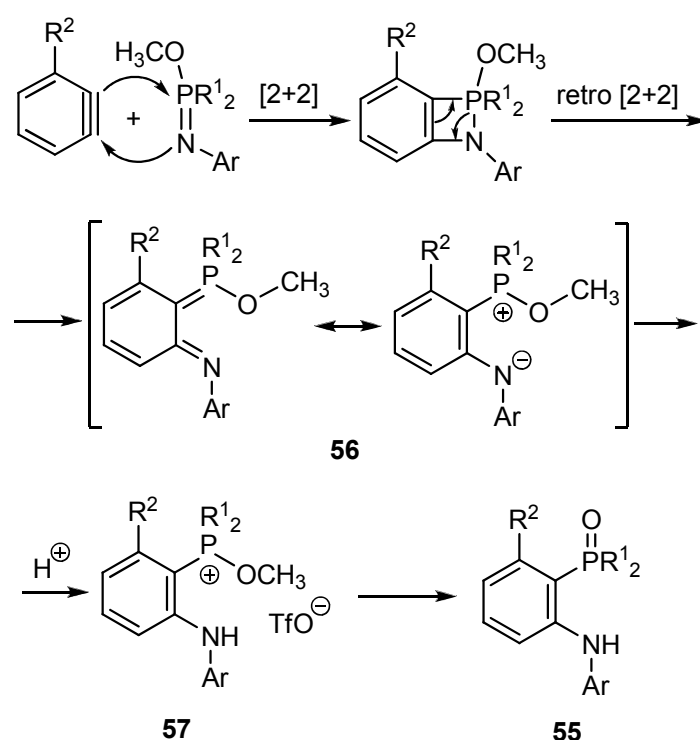
Los óxidos **55a-c** y el fosfonato **55d** se han caracterizado por las técnicas habituales de espectroscopías de IR y RMN y espectrometría de masas. De los espectros de protón de los compuestos **55a**, **55b** y **55d** cabe destacar la señal correspondiente al hidrógeno arílico en posición 6 que resuena como un doblete de doblete de doblete a 6.85-7.50 ppm con unos valores de constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{HP}} = 14.4\text{-}15.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{-}7.8$ Hz y $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{-}1.4$ Hz. En la tabla 3.14 se muestran algunos datos de RMN de ^{13}C y ^{31}P de los compuestos **55**.

Tabla 3.14. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^{13}C y ^{31}P de los óxidos de fosfina **55**.



Comp.	RMN ^{13}C						RMN ^{31}P
	δ_{C1} $^1J_{\text{CP}}$	δ_{C2} $^2J_{\text{CP}}$	δ_{C3} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C4} $^4J_{\text{CP}}$	δ_{C5} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C6} $^2J_{\text{CP}}$	δ_{P}
55a	114.06	150.45	114.69	133.13	117.49	133.66	36.25
	104.5	4.0	7.7	1.7	12.9	11.2	
55b	116.01	149.22	116.04	133.34	118.94	133.91	36.23
	103.0	2.8	7.6	1.6	12.7	10.9	
55c	100.01	161.75	101.15	134.60	108.30	152.37	38.74
	103.2	2.7	5.6	-	7.9	-	
55d	108.71	149.52	114.36	133.99	117.83	133.54	24.45
	183.2	8.3	11.9	1.6	14.0	6.8	

El mecanismo de reacción que se propone para racionalizar la formación de los óxidos **55** implica, como en todos los casos anteriores, una cicloadición [2+2] seguida de una retrocicloadición [2+2] para dar el intermedio **56** (esquema 3.36). Llegados a este punto caben varias posibilidades mecanísticas, aunque teniendo en cuenta el conjunto de los resultados recogidos en este capítulo, parece que lo más plausible sería pensar en una protonación como siguiente etapa de reacción para dar la sal de fosfonio **57**. Dicha sal podría sufrir hidrólisis para dar **55** por ruptura del enlace sencillo P-OCH₃, tal y como está descrito en la bibliografía que ocurre en otras sales de alcoxifosfonio.¹³⁵

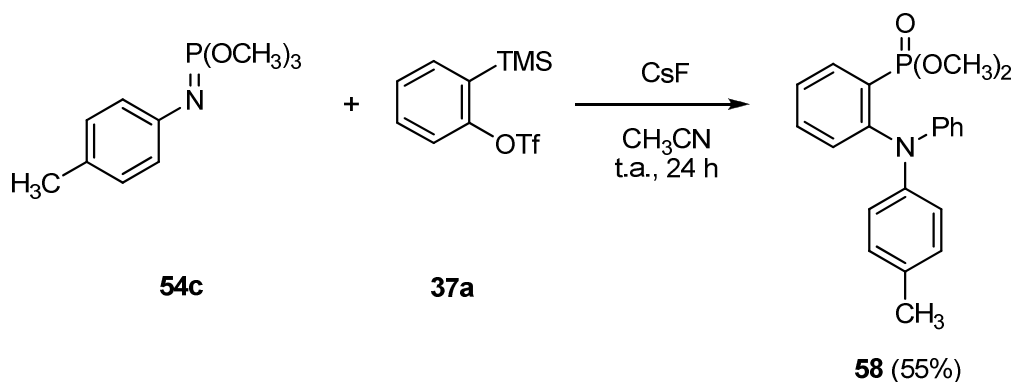


Esquema 3.36

Como parte del estudio estructural y mecanístico de este proceso, se realizaron diferentes análisis de los crudos de reacción por cromatografía de gases acoplada a masas y de espectroscopía de RMN de ¹H y ³¹P. En ellos se detectó la presencia de un producto secundario que suponía la incorporación de una nueva molécula de bencino sobre el

¹³⁵ a) De'ath, N. J.; Ellis, K.; Smith, D. J. H.; Trippett, S. *Chem. Commun.* **1971**, 714. b) DeBruin, K. E.; Petersen J. R. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2272. c) DeBruin, K. E.; Johnson, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4675. d) Marsi, K. L. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1779.

producto principal de la reacción (**55**). De hecho, cuando se llevó a cabo la reacción del *N*-4-metilfenil-*P,P,P*-trimetoxiiminofosforano (**54c**) con dos equivalentes de generador de bencino se obtuvo la triarilamina **58** en un rendimiento moderado (esquema 3.37).

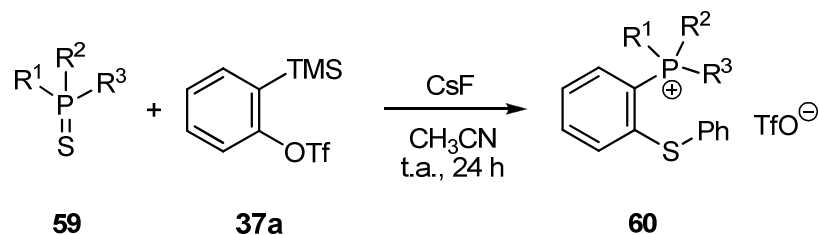


Esquema 3.37

3.3.5 REACCIÓN DE LOS SULFUROS DE ARIL(ALQUIL)FOSFINA CON BENCINOS.

En el apartado 3.3.2 de este capítulo se ha descrito que el sulfuro de etinilfosfina (**44**) es capaz de experimentar, como primera etapa de reacción, la inserción de bencino en el doble enlace P=S. Teniendo en cuenta este hecho, nos planteamos llevar a cabo la reacción de cada uno de los sulfuros de trifenil-, difenilmetil- y fenildimetilfosfina (**59**) con bencino. Aplicando las condiciones usadas para el caso del sulfuro **44**, se encontró que la reacción entre el sulfuro de trifenilfosfina (**59a**) y el bencino conducía a la formación de una sal de fosfonio en bajo rendimiento y que después de 30 horas había todavía una cantidad considerable de material de partida (sulfuro). Un espectro de RMN de ³¹P del crudo de reacción mostraba la señal del sulfuro de partida (δ_p 43.89 ppm)¹³⁶ y otra que se atribuyó al triflato **60a** (δ_p 22.01 ppm). A partir de este dato, las reacciones se realizaron con 2.4 equivalentes de generador de bencino, obteniéndose el triflato correspondiente **60** en rendimientos moderados (esquema 3.38, tabla 3.15).

¹³⁶ Baccolini, G.; Boga, C.; Mazzacurati, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4774.



Esquema 3.38

Tabla 3.15. Triflatos de 2-feniltiofosfonio **60**.

Compuesto	R ¹	R ²	R ³	Rdto (%)
60a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70
60b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	87
60c	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	73

En ninguno de los crudos (analizados por RMN) de las reacciones que se llevaron a cabo se observó la presencia del triflato **61** (figura 3.18), correspondiente a la monoación de bencino al sulfuro **59**.

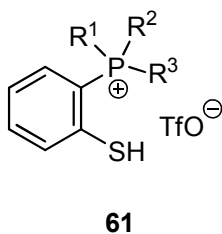


Figura 3.18

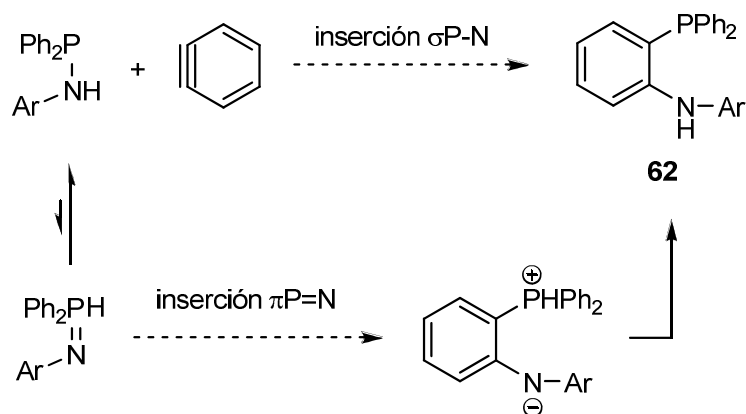
La determinación estructural de las sales **60** se realizó utilizando las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales. En la tabla 3.16 se recogen los datos de RMN de ¹³C más significativos del anillo bencénico *orto*-disustituido.

Tabla 3.16. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los carbonos del anillo bencénico *orto*-disustituido, obtenidos en los espectros de RMN de ^{13}C de los triflatos de fosfonio **60**.

Comp.	RMN ^{13}C					
	δ_{C1} $^1J_{\text{CP}}$	δ_{C2} $^2J_{\text{CP}}$	δ_{C3} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C4} $^4J_{\text{CP}}$	δ_{C5} $^3J_{\text{CP}}$	δ_{C6} $^2J_{\text{CP}}$
60a	118.47	143.46	135.08	136.34	129.16	137.49
	94.2	7.1	8.7	2.6	12.6	11.9
60b	120.74	141.87	135.74	135.95	129.10	136.56
	93.0	7.3	8.7	2.3	12.6	12.0
60c	121.89	140.67	135.92	135.76	129.47	135.21
	91.5	7.1	8.6	2.4	12.1	11.2

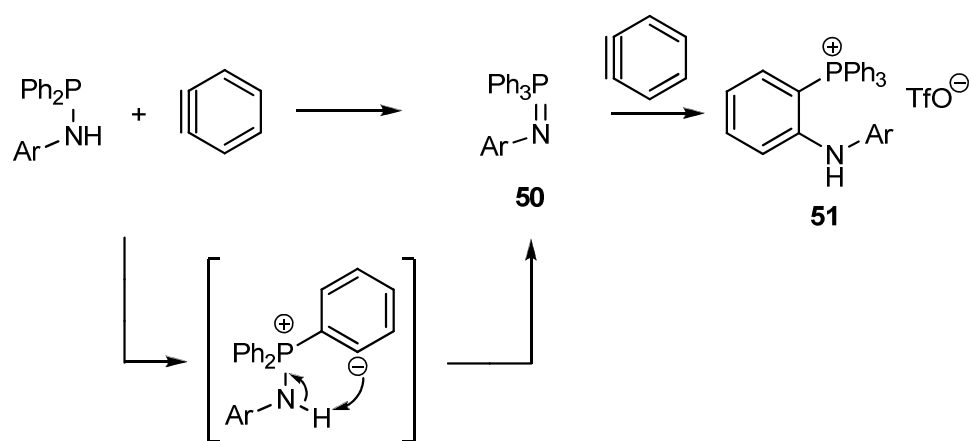
3.3.6 REACCIÓN DE AMINOFOSFINAS CON ARINOS.

Como se ha resumido en apartados anteriores, los iminofosforanos reaccionan con benceno, ocurriendo fácilmente la inserción de este último en el doble enlace P=N. Siguiendo con el estudio de las posibles reacciones de inserción de benceno en enlaces PN, nos pareció oportuno chequear la posible reacción entre una aminofosfina (con un enlace sencillo P-N) y el benceno. El producto que esperábamos de este proceso era la 2-arilaminofosfina **62** (esquema 3.39) resultado de la inserción del benceno en un enlace P-N, o bien en el enlace π de la forma tautómera P-H iminofosforano:



Esquema 3.39

Las reacciones entre diferentes *N*-arilamino-*P,P*-difenílfosfinas con bencino se llevaron a cabo en condiciones similares a las empleadas para el caso de los iminofosforanos, es decir, se realizaron en acetonitrilo, a temperatura ambiente y empleando entre 1.2 y 2 equivalentes de bencino. Cuando se emplearon 1.2 equivalentes de bencino, el producto que se aisló fue el correspondiente *N*-aril-*P,P,P*-trifenil iminofosforano **50** (69%), cuya formación se puede interpretar como el resultado de la adición nucleófila del átomo de fósforo de la aminofosfina al bencino y posterior transferencia del hidrógeno amínico al carbono *orto* (esquema 3.40). El empleo de 2 equivalentes de bencino condujo a la formación de la sal de aminofosfonio **51**, resultado de la adición de bencino al iminofosforano **50** (esquema 3.40).



Esquema 3.40

En resumen, en este capítulo hemos descrito un método de preparación de sales de 1,4-benzazafosforinio por reacción del bencino con *P*-alquénil y *P*-alquínil iminofosforanos. Estas reacciones implicaron la inserción π del bencino en el doble enlace P=N, seguido de una retro-cicloadición [2+2] y cierre electrocíclico 6π con posterior protonación. Este es el primer ejemplo descrito de inserción de un bencino en un doble enlace P=N.

3.4 PARTE EXPERIMENTAL.

3.4.1 Preparación de aril azidas.

Estas azidas se han preparado según el procedimiento descrito en el capítulo 2.

2,6-Dimetilfenilazida.¹³⁷

Rendimiento: 83%.

IR ν_{\max} : 2082 cm^{-1} .

4-Nitrofenilazida.^{78a}

Rendimiento: 82%.

IR ν_{\max} : 2112 cm^{-1} .

2-Isopropilfenilazida.¹³⁸

Rendimiento: 79%.

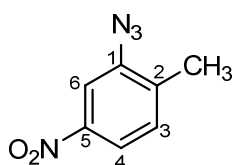
IR ν_{\max} : 2120 cm^{-1} .

2-(Trifluorometil)fenilazida.^{78a}

Rendimiento: 85%.

IR ν_{\max} : 2131 cm^{-1} .

2-Metil-5-nitrofenilazida.



Sólido amarillo.

Rendimiento: 95%.

Análisis elemental para $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (178.05)

Calculado (%): C, 47.19; H, 3.39; N, 31.45.

Encontrado (%): C, 47.25; H, 3.21; N, 31.56.

IR (nújol) ν : 2120 (s), 1526 (s), 1491 (w), 1349 (s), 1293 (m), 1216 (s), 1149 (w), 878 (w), 814 (w), 756 (vs), 669 (m) cm^{-1} .

¹³⁷ Wu, H-R.; Liu, Y-H.; Peng, S-M.; Liu, S-T. *Eur. Inorg. Chem.* **2003**, 3152.

¹³⁸ Quchi, A.; Awen, B. Z. S.; Luo, H.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* **2006**, 238.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.30 (s, 3H, CH_3), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_3), 7.89 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_4), 7.96 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_6) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 17.69 (CH_3), 112.87 (C_6), 119.56 (C_4), 131.67 (C_3), 137.34 (C_1 o C_2 o C_5), 140.08 (C_1 o C_2 o C_5), 147.11 (C_1 o C_2 o C_5) ppm.

3.4.2 Preparación del triflato de 3-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (37b).¹³⁹

3.4.2.1 Preparación de (3-metoxifenoxi)trimetilsilano.

Se calienta una mezcla de 3-metoxifenol (2.19 ml, 20 mmol) y HMDS (2.52 ml, 12 mmol) a 70 °C durante 45 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se somete a presión reducida obteniéndose el producto deseado como un aceite incoloro.

Rendimiento: cuantitativo.

3.4.2.2 Preparación de (2-metoxi-6-trimetilsililoxifenil)trimetilsilano.

A una disolución de LDA, preparada *in situ* desde $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ (1.74 ml, 13.23 mmol) y $^n\text{BuLi}$ (5.48 ml, 2.2 M, 12.12 mmol) a -78 °C, se le añade gota a gota una disolución de (3-metoxifenoxi)trimetilsilano (2.16 g, 11.02 mmol) en tetrahidrofurano (15 ml). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 90 minutos y se enfría otra vez a -78 °C. A continuación se añade TMSCl recién destilado (1.68 ml, 13.23 mmol) y se deja alcanzar la temperatura ambiente agitándose durante 12 horas. Se le añade una disolución acuosa saturada de NH_4Cl (40 ml) y se separan las fases orgánica y acuosa, extrayéndose esta última con éter etílico (3 x 30 ml). Los extractos orgánicos se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentran a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía “flash” en diclorometano/*n*-hexano 1:3 (v/v) para dar un aceite incoloro ($R_f = 0.76$) en un 92% de rendimiento.

3.4.2.3 Preparación del triflato de 3-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (37b).

A una disolución de (2-metoxi-6-trimetilsililoxifenil)trimetilsilano (0.67 g, 2.49 mmol) en éter etílico (30 ml) a 0 °C, se le añade gota a gota $^n\text{BuLi}$ (1.2 ml, 2.1 M, 2.61 mmol). La mezcla se deja alcanzar la temperatura ambiente, 4 horas más tarde se enfría otra vez a 0 °C y se añade Tf_2O (1.21 ml, 4.98 mmol) y se deja agitar a temperatura

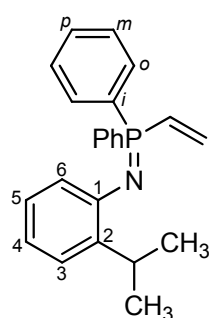
¹³⁹ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

ambiente durante 18 horas. Se añade lentamente una disolución de NaHCO_3 (20 ml, 5% en agua) y la mezcla resultante se extrae con éter etílico (3 x 10 ml). Los extractos orgánicos se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentran a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía “flash” en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano 1:2 (v/v) para dar **37b** ($R_f = 0.67$) como un aceite incoloro en un 93% de rendimiento.

3.4.3 Preparación de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-vinil iminofosforanos **18**.^{17,78b}

Estos compuestos se han preparado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo 2 (página 57).

N-2-Isopropilfenil-*P,P*-difeníl-*P*-viniliminofosforano (**18d**).



Sólido blanco.

Rendimiento: 87%.

Punto de fusión: 97-99 °C.

Prismas incoloros en cloroformo/*n*-hexano.

Masa exacta (ESI) *m/e* para $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NP}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$:

Calculado: 346.1719.

Encontrado: 346.1728.

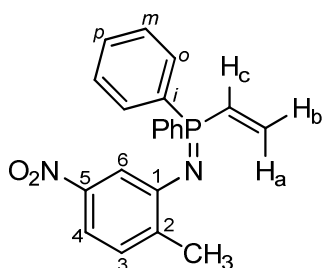
IR (nújol) ν : 1586 (w), 1480 (s), 1438 (m), 1350 (m), 1321 (m), 1216 (vs), 1113 (m), 1050 (w), 1024 (w), 756 (vs), 668 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.32 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.91 [sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.13-6.37 (m, 2H, CH_2), 6.47-6.50 (m, 1H, H_{Ar}), 6.68-6.93 (m, 3H, $\text{PCH} + 2\text{H}_{\text{Ar}}$), 7.17-7.20 (m, 1H, H_{Ar}), 7.45-7.53 (m, 6H, $\text{H}_m + \text{H}_p$), 7.77-7.85 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 22.93 (CH_3), 28.12 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 117.55 (C_3), 121.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_6), 125.04 (C_4 o C_5), 125.42 (C_4 o C_5), 128.73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_m), 129.80 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz, PCH), 130.74 (d_{drcha} , C_i), 131.60 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p), 132.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_o), 134.61 (CH_2), 142.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 21.6$ Hz, C_2), 148.14 (C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 3.00 ppm.

N-2-Metil-5-nitrofenil-P,P-difenil-P-viniliminofosforano (18f).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 92%.

Punto de fusión: 107-109 °C.

Prismas amarillos en cloroformo/*n*-hexano.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₁H₂₀N₂O₂P [M + H]⁺:

Calculado: 363.1257.

Encontrado: 363.1259.

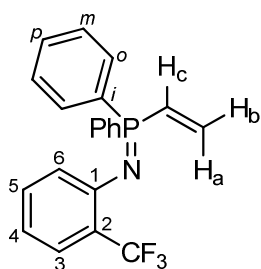
IR (nújol) ν : 1529 (vs), 1481 (s), 1437 (m), 1412 (s), 1340 (vs), 1295 (m), 1113 (m), 1047 (w), 907 (w), 805 (w), 728 (m), 693 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.50 (s, 3H, CH₃), 6.26 (ddd, 1H, ³J_{HaP}= 22.0 Hz, ³J_{HaHc}= 18.2 Hz, ²J_{HaHb}= 1.6 Hz, H_a), 6.37 (ddd, 1H, ³J_{HbP}= 42.0 Hz, ³J_{HbHc}= 12.4 Hz, ²J_{HaHb}= 1.6 Hz, H_b), 6.82 (ddd, 1H, ³J_{HbHc}= 12.4 Hz, ³J_{HaHc}= 18.2 Hz, ²J_{HcP}= 24.4 Hz, H_c), 7.15-7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21 (d, 1H, ⁴J_{HH}= 1.2 Hz, H₆), 7.41-7.48 (m, 1H, H_{Ar}), 7.49-7.57 (m, 6H, H_m + H_p), 7.75-7.82 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 19.79 (CH₃), 112.19 (C₄), 113.81 (d, ³J_{CP}= 11.4 Hz, C₆), 128.67 (d, ¹J_{CP}= 89.6 Hz, PCH), 128.99 (d, ³J_{CP}= 12.1 Hz, C_m), 129.57 (d, ⁴J_{CP}= 1.9 Hz, C₃), 129.85 (d, ¹J_{CP}= 103.3 Hz, C_i), 131.92 (d, ²J_{CP}= 9.8 Hz, C_o), 132.18 (d, ⁴J_{CP}= 2.7 Hz, C_p), 135.70 (CH₂), 141.29 (d, ³J_{CP}= 22.8 Hz, C₂), 146.64 (C₁), 150.64 (C₅) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 0.48 ppm.

N-2-(Trifluorometil)fenil-P,P-difenil-P-viniliminofosforano (18g)



Sólido amarillo (éter etílico/*n*-hexano).

Rendimiento: 87%.

Punto de fusión: 96-98 °C.

Prismas amarillos en cloroformo/*n*-hexano.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₁H₁₈F₃NP [M + H]⁺:

Calculado: 372.1131.

Encontrado: 372.1131.

IR (nújol) ν : 1600 (s), 1562 (w), 1484 (vs), 1458 (s), 1438 (s), 1359 (s), 1315 (s), 1300 (s), 1245 (m), 1117 (vs), 1062 (s), 1032 (s), 909 (s), 733 (vs), 694 (s), 643 (w), 606 (m) cm⁻¹.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.19-6.41 (m, 2H, $\text{H}_a + \text{H}_b$), 6.59 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_6), 6.67 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_3), 6.72-6.91 (m, 1H, H_c), 7.42-7.59 (m, 9H, $\text{H}_m + \text{H}_p + \text{CH} + \text{H}_5 + \text{H}_4$), 7.83-7.90 (m, 4H, H_o) ppm.

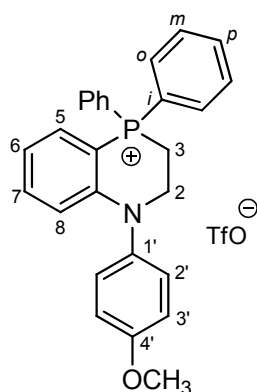
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 115.78 (C_4), 122.76 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, C_6), 126.68 (c, $^3J_{\text{CF}} = 2.2$ Hz, C_3), 127.23 (c, $^2J_{\text{CF}} = 5.2$ Hz, C_2), 128.43 (C_5), 128.60 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.4$ Hz, PCH), 128.68 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, C_m), 130.28 (d, $^1J_{\text{CP}} = 104.1$ Hz, C_i), 131.74 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 131.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, C_o), 135.35 (CH_2), 150.35 (C_1) ppm. No se observa la resonancia del carbono CF_3 .

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 1.16 ppm.

3.4.4 Preparación de los triflatos **38** y **40**.

A una suspensión del *P*-alquenil iminofosforano correspondiente **18** (0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.09 g, 0.6 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se adiciona una disolución del precursor correspondiente del bencino **37** (0.36 mmol) en acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 4 horas (para la formación de **38**) o 20 horas (para la formación de **40**). A continuación, la mezcla se filtra sobre celita y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano, usando una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v) como eluyente. (En esta etapa experimental se requieren volúmenes grandes de eluyente dado que los valores de R_f de los productos están comprendidos entre 0.1 y 0.2).

Triflato de 4,4-difenil-1-(4-metoxifenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (**38a**).



Sólido blanco.

Rendimiento: 90%.

Punto de fusión: 186-188 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NOP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 410.1668.

Encontrado: 410.1673.

IR (nújol) ν : 3080 (w), 1598 (m), 1552 (w), 1510 (s), 1483 (s), 1441

(s), 1263 (s), 1225 (m), 1158 (s), 1112 (m), 1091 (w), 1031 (s), 911 (w), 730 (s), 637 (vs) cm^{-1} .

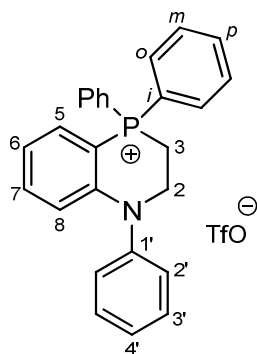
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.46-3.55 (m, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 10.7$ Hz, H_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.94-4.03 (m, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 23.9$ Hz, H_2), 6.59 (ta, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = ^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 8.0$ Hz, H_8), 6.83 (ddt, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = ^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{P}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8} = 0.9$ Hz, H_6), 6.96 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.2$ Hz, H_2), 7.12 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{P}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.5$ Hz, H_5), 7.16 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.2$ Hz, H_3), 7.33 (dt, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.5$ Hz, H_7), 7.68-7.81 (m, 10H, PPh_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 18.83 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.7$ Hz, C_3), 46.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, C_2), 55.64 (OCH_3), 94.48 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.0$ Hz, C_{4a}), 115.83 (C_3'), 117.50 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C_8), 118.73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_6), 119.28 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.9$ Hz, C_i), 120.83 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, CF_3SO_3), 128.60 (C_2'), 130.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 133.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_o), 133.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C_5), 135.25 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 136.00 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, C_7), 137.73 (C_1'), 153.05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C_{8a}), 158.98 (C_4') ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 8.63 ppm.

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 282 MHz) δ : -78.25 ppm.

Triflato de 1,4,4-trifenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 80%.

Punto de fusión: 159-161 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 380.1563.

Encontrado: 380.1565.

IR (nújol) ν : 3067 (w), 1599 (m), 1589 (s), 1551 (m), 1483 (vs), 1440 (vs), 1405 (w), 1336 (m), 1262 (vs), 1225 (s), 1148 (vs), 1111 (s), 1086 (s), 1031 (vs), 993 (m), 907 (s), 730 (vs), 704 (s), 694 (s), 636 (vs) cm^{-1} .

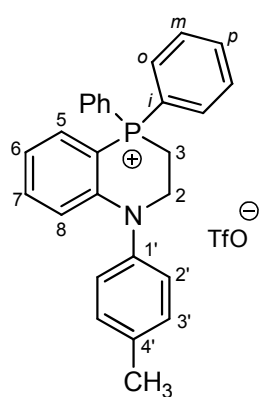
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.58-3.64 (m, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 10.7$ Hz, H_3), 4.03-4.12 (m, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 23.9$ Hz, H_2), 6.68 (ta, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = ^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 7.9$ Hz, H_8), 6.87 (dddd, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{P}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8} = 0.9$ Hz, H_6), 7.16 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{P}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.5$ Hz, H_5), 7.24 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 7.5$ Hz, H_2), 7.32-7.38 (m, 2H,

H₇ + H_{4'}), 7.47 (t, 2H, ³J_{H₂H₃} = ³J_{H₃H₄} = 7.5 Hz, H_{3'}), 7.69-7.74 (m, 4H, H_m), 7.79-7.84 (m, 6H, H_o + H_p) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 19.07 (d, ¹J_{CP} = 53.5 Hz, C₃), 46.72 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, C₂), 95.38 (d, ¹J_{CP} = 89.6 Hz, C_{4a}), 117.91 (d, ³J_{CP} = 7.1 Hz, C₈), 119.10 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, C₆), 119.27 (d, ¹J_{CP} = 88.6 Hz, C_i), 120.85 (c, ¹J_{CF} = 320.6 Hz, CF₃SO₃), 127.11 (C_{2'}), 127.81 (C_{4'}), 130.61 (d, ³J_{CP} = 13.1 Hz, C_m), 130.71 (C_{3'}), 133.62 (d, ²J_{CP} = 10.7 Hz, C_o), 133.83 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, C₅), 135.26 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, C_p), 135.96 (C₇), 145.04 (C₁), 152.71 (d, ²J_{CP} = 3.7 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 8.52 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(4-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38c).



Sólido blanco.

Rendimiento: 85%.

Punto de fusión: 191-193 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₇H₂₅NP [M - OTf]⁺:

Calculado: 394.1719.

Encontrado: 394.1724.

IR (nújol) v: 3070 (m), 1596 (w), 1511 (w), 1483 (w), 1441 (w), 1262 (m), 1216 (s), 1151 (w), 1031 (w), 757 (vs), 669 (m) cm⁻¹.

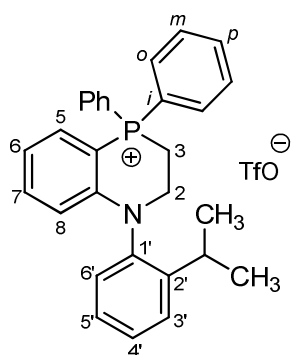
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.37 (s, 3H, CH₃), 3.49-3.55 (m, 2H, H₃), 3.96-4.05 (m, 2H, ³J_{HP} = 23.5 Hz, H₂), 6.64 (ta, 1H, ³J_{H₇H₈} = ⁴J_{H₈P} = 7.6 Hz, H₈), 6.85 (ddt, 1H, ³J_{H₅H₆} = ³J_{H₆H₇} = 7.9 Hz, ⁴J_{H₆P} = 2.1 Hz, ⁴J_{H₆H₈} = 0.9 Hz, H₆), 7.11 (d, 2H, ³J_{H₂H₃} = 8.2 Hz, H_{2'}), 7.14 (ddd, 1H, ³J_{H₅P} = 14.1 Hz, ³J_{H₅H₆} = 7.9 Hz, ⁴J_{H₅H₇} = 1.5 Hz, H₅), 7.25 (d, 2H, ³J_{H₂H₃} = 8.2 Hz, H₃), 7.33 (dddd, 1H, ³J_{H₆H₇} = 7.9 Hz, ³J_{H₇H₈} = 7.6 Hz, ⁴J_{H₅H₇} = 1.5 Hz, ⁵J_{H₇P} = 0.9 Hz, H₇), 7.67-7.72 (m, 4H, H_m), 7.75-7.81 (m, 6H, H_o + H_p) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 18.97 (d, ¹J_{CP} = 53.7 Hz, C₃), 21.15 (CH₃), 46.66 (d, ²J_{CP} = 7.4 Hz, C₂), 94.88 (d, ¹J_{CP} = 89.8 Hz, C_{4a}), 117.75 (d, ³J_{CP} = 7.2 Hz, C₈), 118.93 (d, ³J_{CP} = 12.0 Hz, C₆), 119.28 (d, ¹J_{CP} = 88.5 Hz, C_i), 120.85 (c, ¹J_{CF} = 320.6 Hz, CF₃SO₃), 126.94 (C_{2'}), 130.60 (d, ³J_{CP} = 12.9 Hz, C_m), 131.27 (C_{3'}), 133.56 (d, ²J_{CP} = 10.7 Hz, C_o), 133.78 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, C₅), 135.25 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, C_p), 135.96 (C₇), 137.80 (C_{4'}), 142.43 (C₁), 152.84 (d, ²J_{CP} = 3.9 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 8.51 ppm.

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 282 MHz) δ : -78.27 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(2-isopropilfenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38d).



Sólido blanco.

Rendimiento: 95%.

Punto de fusión: 176-178 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NP}$ $[\text{M} - \text{OTf}]^+$:

Calculado: 422.2032.

Encontrado: 422.2038.

IR (nújol) ν : 3017 (m), 1597 (w), 1552 (w), 1484 (m), 1440 (m), 1266 (s), 1216 (s), 1161 (w), 1030 (m), 756 (vs), 690 (w), 667 (m), 637 (s) cm^{-1} .

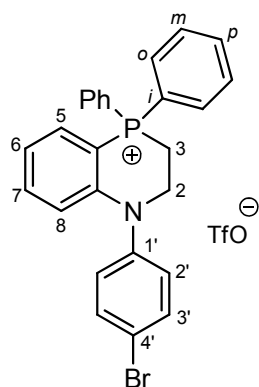
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.12 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.86 [sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.37-3.49 (m, 1H, H_3), 3.62-3.72 (m, 1H, H_3), 3.78-4.00 (m, 2H, H_2), 6.32 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = ^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 7.9$ Hz, H_8), 6.83 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = ^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 7.9$ Hz, H_6), 7.09 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.1$ Hz, H_6), 7.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{P}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.9$ Hz, H_5), 7.28 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 7.1$ Hz, H_3), 7.32 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 7.9$ Hz, H_7), 7.38 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = ^3J_{\text{H}_4\text{H}_5} = 7.1$ Hz, H_4), 7.41 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5} = ^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.1$ Hz, H_5), 7.68-7.77 (m, 6H, $\text{H}_m + 2\text{H}_o$), 7.80-7.85 (m, 4H, $2\text{H}_o + \text{H}_p$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 18.51 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.8$ Hz, C_3), 23.54 (CH_3), 24.26 (CH_3), 28.10 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 46.33 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, C_2), 94.11 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.2$ Hz, C_{4a}), 117.11 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C_8), 118.66 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, C_6), 118.83 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.0$ Hz, C_i), 119.04 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.9$ Hz, C_i), 120.81 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, CF_3SO_3), 127.83 (C_5), 128.25 (C_6), 128.39 (C_3), 129.23 (C_4), 130.58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 130.64 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 133.48 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, C_o), 133.58 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C_o), 133.74 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C_5), 135.32 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, 2C_p), 136.20 (C_7), 141.90 (C_2), 146.69 (C_1), 152.71 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 8.52 ppm.

Triflato de 1-(4-bromofenil)-4,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38e).

Sólido blanco.



Rendimiento: 75%.

Punto de fusión: 196-198 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₆H₂₂BrNP [M - OTf]⁺:

Calculado: 458.0668.

Encontrado: 458.0672.

IR (nújol) v: 3018 (m), 1599 (w), 1554 (w), 1485 (m), 1440 (w),

1275 (m), 1216 (s), 1162 (w), 1112 (w), 1030 (m), 756 (vs), 689 (w),

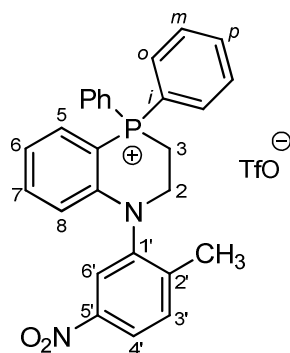
668 (m), 637 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 3.51-3.57 (m, 2H, ²J_{HP}= 12.0 Hz, H₃), 3.99-4.08 (m, 2H, ³J_{HP}= 23.9 Hz, H₂), 6.67 (ta, 1H, ³J_{H7H8}= ⁴J_{H8P}= 7.8 Hz, H₈), 6.90 (t, 1H, ³J_{H5H6}= ³J_{H6H7}= 7.8 Hz, H₆), 7.15 (dd, 1H, ³J_{H5P}= 14.0 Hz, ³J_{H5H6}= 7.8 Hz, H₅), 7.16 (d, 2H, ³J_{H2'H3'}= 8.5 Hz, H_{2'}), 7.33 (t, 1H, ³J_{H6H7}= ³J_{H7H8}= 7.8 Hz, H₇), 7.56 (d, 2H, ³J_{H2'H3'}= 8.5 Hz, H_{3'}), 7.68-7.72 (m, 4H, H_m), 7.75-7.82 (m, 6H, H_o + H_p) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 19.05 (d, ¹J_{CP}= 53.7 Hz, C₃), 46.60 (d, ²J_{CP}= 7.3 Hz, C₂), 95.98 (d, ¹J_{CP}= 89.8 Hz, C_{4a}), 117.82 (d, ³J_{CP}= 7.2 Hz, C₈), 119.01 (d, ¹J_{CP}= 88.6 Hz, C_i), 119.70 (d, ³J_{CP}= 11.6 Hz, C₆), 120.83 (c, ¹J_{CF}= 320.7 Hz, CF₃SO₃), 121.10 (C_{4'}), 128.86 (C_{2'}), 130.65 (d, ³J_{CP}= 13.2 Hz, C_m), 133.55 (d, ²J_{CP}= 10.7 Hz, C_o), 133.80 (C_{3'}), 133.95 (d, ²J_{CP}= 7.0 Hz, C₅), 135.36 (d, ⁴J_{CP}= 3.1 Hz, C_p), 136.15 (d, ⁴J_{CP}= 1.3 Hz, C₇), 144.10 (C_{1'}), 152.18 (d, ²J_{CP}= 3.6 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 8.50 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(2-metil-5-nitrofenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38f).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 70%.

Punto de fusión: 98-100 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₇H₂₄N₂O₂P [M - OTf]⁺:

Calculado: 439.1570.

Encontrado: 439.1575.

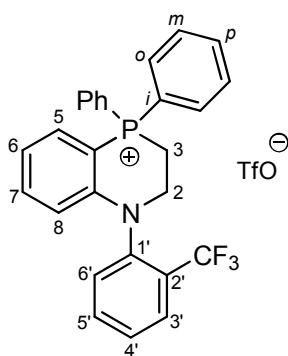
IR (nújol) v: 3014 (w), 1596 (w), 1556 (w), 1483 (s), 1440 (m), 1350 (s), 1271 (vs), 1225 (m), 1156 (m), 1114 (w), 1090 (w), 1030 (s), 741 (m), 690 (w), 665 (w), 637 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.31 (s, 3H, CH₃), 3.62-3.67 (m, 2H, H₃), 3.96-4.05 (m, 2H, ³J_{HP}= 24.8 Hz, H₂), 6.28 (ta, 1H, ³J_{H7H8}= ⁴J_{H8P}= 7.9 Hz, H₈), 6.94 (ddt, 1H, ³J_{H5H6}= ³J_{H6H7}= 7.9 Hz, ⁴J_{H6P}= 2.0 Hz, ⁴J_{H6H8}= 1.4 Hz, H₆), 7.21 (ddd, 1H, ³J_{H5P}= 14.2 Hz, ³J_{H5H6}= 7.9 Hz, ⁴J_{H5H7}= 1.5 Hz, H₅), 7.40 (ta, 1H, ³J_{H6H7}= ³J_{H7H8}= 7.9 Hz, H₇), 7.55 (d, 1H, ³J_{H3'H4'}= 8.5 Hz, H_{3'}), 7.67-7.88 (m, 10H, Ph₂), 8.02 (d, 1H, ⁴J_{H4'H6'}= 2.3 Hz, H_{6'}), 8.14 (dd, 1H, ³J_{H3'H4'}= 8.5 Hz, ⁴J_{H4'H6'}= 2.3 Hz, H_{4'}) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 18.31 (CH₃), 18.81 (d, ¹J_{CP}= 53.8 Hz, C₃), 45.77 (d, ²J_{CP}= 7.4 Hz, C₂), 95.69 (d, ¹J_{CP}= 89.6 Hz, C_{4a}), 116.47 (d, ³J_{CP}= 7.1 Hz, C₈), 118.51 (d, ¹J_{CP}= 87.6 Hz, C_i), 118.71 (d, ¹J_{CP}= 89.8 Hz, C_i), 119.83 (d, ³J_{CP}= 11.6 Hz, C₆), 120.74 (c, ¹J_{CF}= 320.7 Hz, CF₃SO₃), 123.32 (C₄), 123.66 (C₆), 130.75 (d, ³J_{CP}= 13.1 Hz, 2C_m), 133.11 (C_{3'}), 133.55 (d, ²J_{CP}= 10.8 Hz, 2C_o), 134.32 (d, ²J_{CP}= 6.9 Hz, C₅), 135.54 (d, ⁴J_{CP}= 3.0 Hz, 2C_p), 136.76 (C₇), 143.84 (C₂), 145.06 (C_{1'}), 147.73 (C₅), 151.14 (d, ²J_{CP}= 3.6 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 9.10 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(2-trifluorometilfenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (38g).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 68%.

Punto de fusión: 124-126 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₇H₂₂F₃NP [M - OTf]⁺:

Calculado: 448.1436.

Encontrado: 448.1445.

IR (nújol) v: 3014 (m), 1595 (m), 1555 (w), 1485 (s), 1438 (s), 1345 (vs), 1268 (vs), 1225 (m), 1165 (s), 1111 (s), 1032 (vs), 747 (vs), 689 (m), 640 (vs) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 3.12-3.23 (m, 1H, H₃), 3.86-4.04 (m, 3H, H₂ + H₃), 6.23 (t, 1H, ³J_{H7H8}= ⁴J_{H8P}= 8.0 Hz, H₈), 6.89 (t, 1H, ³J_{H5H6}= ³J_{H6H7}= 8.0 Hz, H₆), 7.16 (dd, 1H, ³J_{H5P}= 15.3 Hz, ³J_{H5H6}= 8.0 Hz, H₅), 7.35 (t, 1H, ³J_{H6H7}= ³J_{H7H8}= 8.0 Hz, H₇), 7.47 (d,

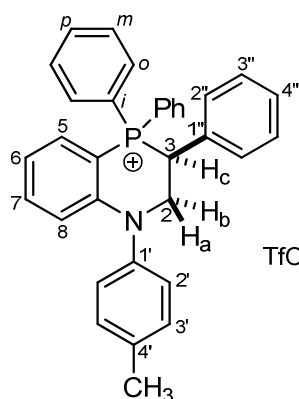
1H, $^3J_{H_3H_4} = 8.1$ Hz, H₃), 7.57-7.63 (m, 3H, H₆ + 2H_o), 7.66-7.70 (m, 3H, 2H_m + H₄), 7.74-7.83 (m, 5H, 2H_m + 2H_p + H₅), 7.91-7.98 (m, 2H, 2H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 18.85 (d, $^1J_{CP} = 54.0$ Hz, C₃), 46.74 (d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz, C₂), 95.35 (d, $^1J_{CP} = 89.9$ Hz, C_{4a}), 117.59 (d, $^3J_{CP} = 7.0$ Hz, C₈), 118.16 (d, $^1J_{CP} = 88.9$ Hz, C_i), 119.37 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz, C₆), 119.52 (d, $^1J_{CP} = 88.8$ Hz, C_i), 120.80 (c, $^1J_{CF} = 320.6$ Hz, CF₃SO₃), 128.20 (c, $^3J_{CF} = 5.0$ Hz, C₃'), 128.92 (c, $^2J_{CF} = 30.2$ Hz, C₂'), 129.29 (C₆'), 130.55 (d, $^3J_{CP} = 13.1$ Hz, C_m), 130.78 (d, $^3J_{CP} = 13.2$ Hz, C_m), 131.40 (C₄'), 133.37 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, C_o), 133.75 (d, $^2J_{CP} = 6.6$ Hz, C₅), 133.80 (d, $^2J_{CP} = 10.7$ Hz, C_o), 135.25 (C₅'), 135.31 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p), 135.42 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 136.06 (C₇), 142.48 (C₁'), 152.59 (d, $^2J_{CP} = 3.5$ Hz, C_{8a}) ppm. No se observa la resonancia del carbono CF₃.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 8.30 ppm.

RMN ^{19}F (CDCl₃, 282 MHz) δ : -78.27 (CF₃SO₃), -61.21 (CF₃) ppm.

Triflato de 3,4,4-trifenil-1-(4-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40a).



Sólido blanco.

Rendimiento: 76%.

Punto de fusión: 112-114 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₃₃H₂₉NP [M - OTf]⁺:

Calculado: 470.2032.

Encontrado: 470.2038.

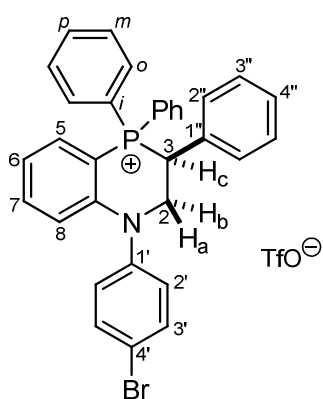
IR (nújol) ν : 3011 (m), 1593 (m), 1552 (w), 1510 (m), 1485 (s), 1438 (s), 1266 (vs), 1225 (s), 1156 (s), 1111 (m), 1029 (vs), 997 (w), 829 (w), 751 (vs), 694 (m), 666 (w), 637 (s) cm⁻¹.

RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.36 (s, 3H, CH₃), 4.18 (ddd, 1H, $^3J_{H_2bP} = 24.6$ Hz, $^2J_{H_2aH_2b} = 14.2$ Hz, $^3J_{H_2bH_3} = 3.0$ Hz, H_{2b}), 4.28 (ddd, 1H, $^3J_{H_2aP} = 20.0$ Hz, $^2J_{H_2aH_2b} = 14.2$ Hz, $^3J_{H_2aH_3} = 9.8$ Hz, H_{2a}), 5.27 (ddd, 1H, $^2J_{H_3P} = 12.4$ Hz, $^3J_{H_2aH_3} = 9.8$ Hz, $^3J_{H_2bH_3} = 3.0$ Hz, H₃), 6.73 (t, 1H, $^3J_{H_7H_8} = ^4J_{H_8P} = 8.0$ Hz, H₈), 6.85 (t, 1H, $^3J_{H_5H_6} = ^3J_{H_6H_7} = 8.0$ Hz, H₆), 6.98-7.30 (m, 12 H, H₅ + H₂' + H₃' + H₂'' + H₃'' + H₄'' + 2H_o), 7.38 (t, 1H, $^3J_{H_6H_7} = ^3J_{H_7H_8} = 8.0$ Hz, H₇), 7.46-7.52 (m, 2H, H_m), 7.73-7.84 (m, 4H, 2H_m + 2H_p), 8.05 (dd, 2H, $^3J_{HP} = 12.9$ Hz, $^3J_{HoHm} = 8.1$ Hz, 2H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.16 (CH_3), 34.47 (d, $^1J_{\text{CP}} = 46.9$ Hz, C_3), 51.96 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C_2), 94.80 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.4$ Hz, C_{4a}), 115.98 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.7$ Hz, C_i), 117.45 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, C_8), 118.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.2$ Hz, C_i), 119.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_6), 120.95 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, CF_3SO_3), 127.24 ($\text{C}_{2'}$), 129.05 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $\text{C}_{2''}$), 129.19 ($\text{C}_{4''}$), 129.25 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $\text{C}_{3''}$), 129.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C_m), 130.29 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, $\text{C}_{1''}$), 130.90 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 131.32 ($\text{C}_{3'}$), 134.01 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, C_o), 134.17 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, C_5), 135.40 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, 2 C_p), 135.41 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_o), 136.10 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C_7), 137.99 ($\text{C}_{4'}$), 142.24 ($\text{C}_{1'}$), 152.74 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 14.16 ppm.

Triflato de 1-(4-bromofenil)-3,4,4-trifenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 59%.

Punto de fusión: 118-120 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{BrNP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 534.0981.

Encontrado: 534.0987.

IR (nújol) ν : 3017 (m), 1599 (w), 1556 (w), 1486 (s), 1441 (m), 1267 (s), 1216 (s), 1216 (s), 1161 (w), 1110 (w), 1030 (m), 1012 (w), 756 (vs), 699 (w), 667 (m), 637 (m) cm^{-1} .

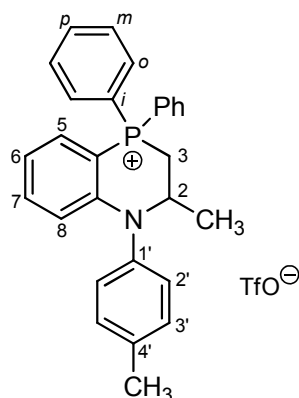
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.16 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_2\text{bP}} = 26.7$ Hz, $^2J_{\text{H}_2\text{aH}_2\text{b}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}_2\text{bH}_3} = 3.1$ Hz, H_{2b}), 4.32 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H}_2\text{aP}} = 18.2$ Hz, $^2J_{\text{H}_2\text{aH}_2\text{b}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}_2\text{aH}_3} = 11.0$ Hz, H_{2a}), 5.48 (dt, 1H, $^2J_{\text{H}_3\text{P}} = ^3J_{\text{H}_2\text{aH}_3} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H}_2\text{bH}_3} = 3.1$ Hz, H_3), 6.71 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = ^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 7.9$ Hz, H_8), 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = ^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 7.9$ Hz, H_6), 6.93 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2''\text{H}_3''} = 7.6$ Hz, $\text{H}_{2''}$), 7.01-7.16 (m, 5H, $\text{H}_5 + \text{H}_{3''} + 2\text{H}_o$), 7.23 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_3''\text{H}_4''} = 7.6$ Hz, $\text{H}_{4''}$), 7.35 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2'\text{H}_3'} = 8.6$ Hz, $\text{H}_{2'}$), 7.38 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 7.9$ Hz, H_7), 7.48-7.57 (m, 2H, 2H_m), 7.56 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2'\text{H}_3'} = 8.6$ Hz, $\text{H}_{3'}$), 7.74-7.80 (m, 4H, $2\text{H}_m + 2\text{H}_p$), 8.08 (dd, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_o\text{H}_m} = 7.2$ Hz, 2H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 34.41 (d, $^1J_{\text{CP}} = 46.7$ Hz, C_3), 51.72 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, C_2), 96.00 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.0$ Hz, C_{4a}), 115.73 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.2$ Hz, C_i), 117.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, C_8), 118.20 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.5$ Hz, C_i), 119.88 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_6), 120.92 (c, $^1J_{\text{CF}} =$

320.8 Hz, CF₃SO₃), 121.28 (C₄), 128.97 (d, ³J_{CP}= 4.9 Hz, C₂'), 129.18 (C₄'), 129.19 (d, ⁴J_{CP}= 2.2 Hz, C₃'), 129.40 (C₂'), 129.59 (d, ³J_{CP}= 12.6 Hz, C_m), 130.05 (d, ²J_{CP}= 6.8 Hz, C₁'), 130.83 (d, ³J_{CP}= 12.9 Hz, C_m), 133.77 (C₃'), 134.16 (d, ²J_{CP}= 10.5 Hz, C_o), 134.26 (d, ²J_{CP}= 7.3 Hz, C₅), 135.40 (d, ⁴J_{CP}= 3.0 Hz, C_p), 135.46 (d, ⁴J_{CP}= 2.4 Hz, C_p), 135.52 (d, ²J_{CP}= 9.6 Hz, C_o), 136.13 (d, ⁴J_{CP}= 1.6 Hz, C₇), 143.90 (C₁'), 152.09 (d, ²J_{CP}= 4.1 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 14.85 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-2-metil-1-(4-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40c).



Sólido blanco.

Rendimiento: 81%.

Punto de fusión: 141-143 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₈H₂₇NP [M - OTf]⁺:

Calculado: 408.1876.

Encontrado: 408.1886.

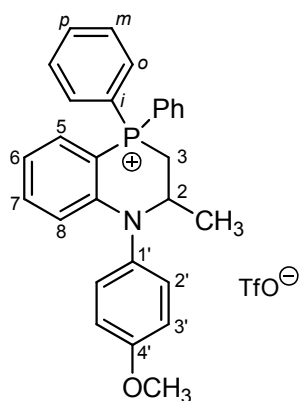
IR (nújol) v: 3019 (m), 1598 (w), 1551 (w), 1511 (w), 1475 (w), 1441 (w), 1273 (m), 1216 (vs), 1163 (w), 1111 (w), 1030 (m), 756 (vs), 668 (s), 638 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.14 (d, 3H, ³J_{HH}= 7.7 Hz, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.42-3.63 (m, 2H, H₃), 4.10-4.23 (m, 1H, H₂), 6.47 (t, 1H, ³J_{H7H8}= ⁴J_{H8P}= 8.0 Hz, H₈), 6.82 (t, 1H, ³J_{H5H6}= ³J_{H6H7}= 8.0 Hz, H₆), 7.04 (d, 2H, ³J_{H2H3}= 8.1 Hz, H₂'), 7.13 (dd, 1H, ³J_{H5P}= 14.0 Hz, ³J_{H5H6}= 8.0 Hz, H₅), 7.25 (d, 2H, ³J_{H2H3}= 8.1 Hz, H₃'), 7.29 (t, 1H, ³J_{H6H7}= ³J_{H7H8}= 8.0 Hz, H₇), 7.66-7.85 (m, 10H, Ph₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 21.11 (d, ³J_{CP}= 8.6 Hz, CH₃), 21.17 (CH₃), 25.55 (d, ¹J_{CP}= 52.4 Hz, C₃), 52.08 (d, ²J_{CP}= 6.1 Hz, C₂), 94.01 (d, ¹J_{CP}= 89.7 Hz, C_{4a}), 118.59 (d, ³J_{CP}= 7.8 Hz, C₈), 118.69 (d, ³J_{CP}= 11.5 Hz, C₆), 119.23 (d, ¹J_{CP}= 88.8 Hz, C_i), 120.16 (d, ¹J_{CP}= 89.1 Hz, C_i), 120.74 (c, ¹J_{CF}= 320.7 Hz, CF₃SO₃), 128.77 (C₂'), 130.54 (d, ³J_{CP}= 13.0 Hz, 2C_m), 131.20 (C₃'), 133.30 (d, ²J_{CP}= 10.8 Hz, 2C_o), 133.78 (d, ²J_{CP}= 6.8 Hz, C₅), 135.04 (d, ⁴J_{CP}= 3.1 Hz, C_p), 135.11 (d, ⁴J_{CP}= 3.0 Hz, C_p), 135.98 (C₇), 138.22 (C₄'), 140.40 (C₁'), 152.62 (d, ²J_{CP}= 4.2 Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 5.00 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-2-metil-1-(4-metoxifenil)-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40d).



Sólido blanco.

Rendimiento: 94%.

Punto de fusión: 89-91 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₈H₂₇NOP [M - OTf]⁺:

Calculado: 424.1825.

Encontrado: 424.1829.

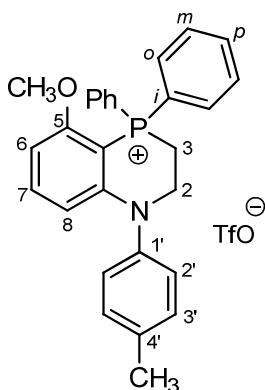
IR (nújol) v: 3012 (m), 1598 (m), 1551 (w), 1509 (s), 1475 (s), 1441 (s), 1262 (vs), 1224 (s), 1156 (s), 1110 (s), 1030 (vs), 912 (w), 832 (w), 747 (s), 691 (m), 666 (w), 637 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.14 (d, 3H, ³J_{HH}= 6.6 Hz, CH₃), 3.43-3.64 (m, 2H, H₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 4.09-4.18 (m, 1H, H₂), 6.47 (ta, 1H, ³J_{H7H8}= ⁴J_{H8P}= 8.1 Hz, H₈), 6.83 (ddt, 1H, ³J_{H5H6}= ³J_{H6H7}= 8.1 Hz, ⁴J_{H6P}= 2.0 Hz, ⁴J_{H6H8}= 0.8 Hz, H₆), 6.97 (d, 2H, ³J_{H2'H3'}= 8.6 Hz, H_{2'}), 7.12 (d, 2H, ³J_{H2'H3'}= 8.6 Hz, H_{3'}), 7.14 (ddd, 1H, ³J_{H5P}= 14.2 Hz, ³J_{H5H6}= 8.1 Hz, ⁴J_{H5H7}= 1.4 Hz, H₅), 7.31 (ta, 1H, ³J_{H6H7}= ³J_{H7H8}= 8.1 Hz, H₇), 7.66-7.84 (m, 10H, Ph₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 21.08 (d, ³J_{CP}= 10.7 Hz, CH₃), 25.26 (d, ¹J_{CP}= 52.4 Hz, C₃), 51.85 (d, ²J_{CP}= 6.1 Hz, C₂), 55.47 (OCH₃), 93.50 (d, ¹J_{CP}= 90.2 Hz, C_{4a}), 115.53 (C_{3'}), 118.18 (d, ³J_{CP}= 7.7 Hz, C₈), 118.52 (d, ³J_{CP}= 11.8 Hz, C₆), 119.05 (d, ¹J_{CP}= 88.0 Hz, C_i), 119.90 (d, ¹J_{CP}= 88.9 Hz, C_i), 120.74 (c, ¹J_{CF}= 320.9 Hz, CF₃SO₃), 130.28 (C_{2'}), 130.39 (d, ³J_{CP}= 13.0 Hz, C_m), 130.45 (d, ³J_{CP}= 13.1 Hz, C_m), 133.12 (d, ²J_{CP}= 10.7 Hz, 2C_o), 133.65 (d, ²J_{CP}= 6.9 Hz, C₅), 134.95 (d, ⁴J_{CP}= 3.1 Hz, C_p), 134.98 (d, ⁴J_{CP}= 2.1 Hz, C_p), 135.33 (C_{1'}), 135.91 (d, ⁴J_{CP}= 1.2 Hz, C₇), 152.71 (d, ²J_{CP}= 4.3 Hz, C_{8a}), 159.00 (C_{4'}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 4.75 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(4-metilfenil)-5-metoxi-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40e).



Sólido blanco.

Rendimiento: 66%.

Punto de fusión: 214-216 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₈H₂₇NOP [M - OTf]⁺:

Calculado: 424.1825.

Encontrado: 424.1830.

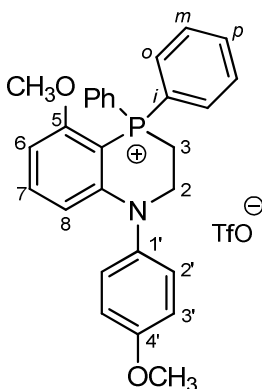
IR (nújol) ν : 3058 (w), 1598 (m), 1558 (m), 1513 (w), 1476 (s), 1440 (m), 1265 (vs), 1224 (w), 1188 (w), 1157 (m), 1114 (m), 1106 (m), 1056 (w), 1031 (s), 998 (w), 863 (w), 782 (w) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.20-3.25 (m, 2H, H₃), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.84-3.93 (m, 2H, H₂), 6.27 (dd, 1H, ³J_{H7H8} = 8.4 Hz, ⁴J_{H8P} = 6.3 Hz, H₈), 6.30 (dd, 1H, ³J_{H6H7} = 8.4 Hz, ⁴J_{H6P} = 3.9 Hz, H₆), 7.13 (d, 2H, ³J_{H2H3} = 8.3 Hz, H₂), 7.24 (d, 2H, ³J_{H2H3} = 8.3 Hz, H₃), 7.30 (t, 1H, ³J_{H6H7} = ³J_{H7H8} = 8.4 Hz, H₇), 7.63-7.68 (m, 4H, H_m), 7.72-7.80 (m, 6H, H_o + H_p) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.10 (CH₃), 21.29 (d, ¹J_{CP} = 55.7 Hz, C₃), 46.34 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, C₂), 55.92 (OCH₃), 85.35 (d, ¹J_{CP} = 93.4 Hz, C_{4a}), 100.40 (d, ³J_{CP} = 5.2 Hz, C₆), 110.53 (d, ³J_{CP} = 7.2 Hz, C₈), 119.90 (d, ¹J_{CP} = 92.1 Hz, C_i), 120.88 (c, ¹J_{CF} = 320.8 Hz, CF₃SO₃), 126.91 (C_{2'}), 130.00 (d, ³J_{CP} = 13.4 Hz, C_m), 131.07 (C_{3'}), 133.07 (d, ²J_{CP} = 11.1 Hz, C_o), 134.51 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz, C_p), 137.52 (C₇), 137.68 (C₄), 142.46 (C_{1'}), 153.98 (d, ²J_{CP} = 2.1 Hz, C_{8a}), 162.36 (C₅) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 6.57 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-5-metoxi-1-(4-metoxifenil)-1,2,3,4-tetrahydrobenzazafosforinio (40f).



Sólido blanco.

Rendimiento: 57%.

Punto de fusión: 229-231 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₈H₂₇NO₂P [M - OTf]⁺:

Calculado: 440.1774.

Encontrado: 440.1778.

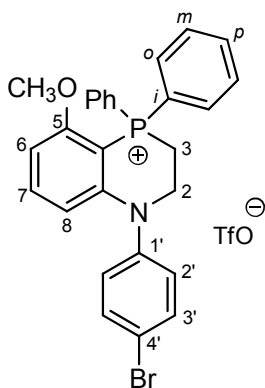
IR (nújol) ν : 3070 (w), 1600 (w), 1558 (w), 1510 (m), 1475 (m), 1440 (w), 1265 (vs), 1153 (m), 1112 (w), 1056 (w), 1031 (s), 833 (w), 740 (vs), 704 (s), 638 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.22-3.27 (m, 2H, H_3), 3.40 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.82-3.91 (m, 2H, H_2), 6.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 6.5$ Hz, H_8), 6.27 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{P}} = 4.2$ Hz, H_6), 6.96 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.8$ Hz, H_2), 7.18 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.8$ Hz, H_3), 7.30 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, H_7), 7.63-7.68 (m, 4H, H_m), 7.73-7.80 (m, 6H, $\text{H}_o + \text{H}_p$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.21 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.6$ Hz, C_3), 46.44 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C_2), 55.63 (OCH_3), 55.90 (OCH_3), 85.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.6$ Hz, C_{4a}), 100.13 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C_6), 110.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, C_8), 115.65 ($\text{C}_{3'}$), 119.85 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.2$ Hz, C_i), 120.87 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF_3SO_3), 128.56 (C_2), 130.00 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C_m), 133.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, C_o), 134.51 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C_p), 137.52 (C_7), 137.78 ($\text{C}_{1'}$), 154.27 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_{8a}), 158.90 ($\text{C}_{4'}$), 162.36 (C_5) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 6.65 ppm.

Triflato de 1-(4-bromofenil)-4,4-difenil-5-metoxi-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40g).



Sólido blanco.

Rendimiento: 76%.

Punto de fusión: 234-236 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrNOP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 488.0773.

Encontrado: 488.0777.

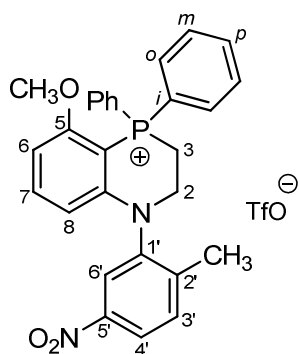
IR (nújol) ν : 3080 (w), 1599 (m), 1584 (w), 1558 (m), 1472 (s), 1440 (m), 1274 (s), 1259 (s), 1224 (w), 1189 (w), 1148 (m), 1111 (m), 1055 (m), 1012 (s), 999 (w), 908 (vs), 782 (w), 731 (vs), 687 (m), 637 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.24-3.29 (m, 2H, H_3), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.87-3.96 (m, 2H, H_2), 6.28 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 6.4$ Hz, H_8), 6.34 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{P}} = 4.2$ Hz, H_6), 7.20 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.5$ Hz, H_2), 7.34 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, H_7), 7.56 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.5$ Hz, H_3), 7.63-7.68 (m, 4H, H_m), 7.71-7.80 (m, 6H, $\text{H}_o + \text{H}_p$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.25 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.6$ Hz, C_3), 46.30 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C_2), 55.98 (OCH_3), 86.13 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.2$ Hz, C_{4a}), 101.07 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C_6), 110.51 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, C_8), 119.66 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.1$ Hz, C_i), 120.84 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF_3SO_3), 121.09 ($\text{C}_{4'}$), 128.99 ($\text{C}_{2'}$), 130.05 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, C_m), 133.15 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, C_o), 133.63 ($\text{C}_{3'}$), 134.62 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 137.73 (C_7), 144.08 ($\text{C}_{1'}$), 153.35 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, C_{8a}), 162.44 (C_5) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 6.61 ppm.

Triflato de 4,4-difenil-1-(2-metil-5-nitrofenil)-5-metoxi-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio (40h).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 57%.

Punto de fusión: 102-104 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 469.1676.

Encontrado: 469.1680.

IR (nújol) ν : 3067 (w), 1597 (m), 1563 (s), 1523 (s), 1477 (vs), 1460 (m), 1440 (m), 1350 (s), 1264 (vs), 1225 (m), 1187 (m), 1159 (s), 1107 (m), 1057 (w), 1031 (s), 911 (s), 853 (w), 808 (w), 780 (w), 732 (vs), 689 (m), 636 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.34-3.42 (m, 2H, H_3), 3.45 (s, 3H, OCH_3), 3.83-3.95 (m, 2H, H_2), 5.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 6.2$ Hz, H_8), 6.39 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H}_6\text{P}} = 4.1$ Hz, H_6), 7.37 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.4$ Hz, H_7), 7.54 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.5$ Hz, H_3), 7.63-7.83 (m, 10H, Ph_2), 8.03 (d, 1H, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6} = 2.3$ Hz, H_6), 8.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6} = 2.3$ Hz, H_4) ppm.

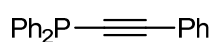
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 18.47 (CH_3), 21.42 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.6$ Hz, C_3), 45.55 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C_2), 56.08 (OCH_3), 86.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.7$ Hz, C_{4a}), 101.49 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, C_6), 109.37 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, C_8), 119.31 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.3$ Hz, C_i), 119.52 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.4$ Hz, C_i), 120.77 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, CF_3SO_3), 123.19 ($\text{C}_{4'}$), 123.47 (C_6), 130.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, C_m), 130.21 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, C_m), 132.97 ($\text{C}_{3'}$), 133.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, C_o), 133.20 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, C_o), 134.70 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 134.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C_p), 138.35

(C₇), 143.99 (C₂), 144.96 (C₁), 147.61 (C₅), 152.51 (d, ²J_{CP}= 1.9 Hz, C_{8a}), 162.73 (C₅) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 6.46 ppm.

3.4.5 Preparación de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**).¹²⁹

A una disolución de fenilacetileno (2.5 g, 25 mmol) en tetrahidrofurano (20 ml) a -20 °C, se adiciona *n*-butil litio (15.6 ml, 25 mmol). La mezcla resultante se agita a esta temperatura durante 30 minutos y a continuación se adiciona *P*-cloro-*P,P*-difenílfosfina (5.1 g, 23 mmol). La reacción se deja ir a temperatura ambiente y se mantiene agitando durante 2 horas. La mezcla de reacción se vierte sobre agua (40 ml), se separan las fases y la fase acuosa se extrae con diclorometano (3 x 30 ml). Las fases orgánicas se secan sobre sulfato magnésico anhidro, se filtran, se elimina el disolvente y el residuo se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano empleando acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v) como eluyente.



Aceite marrón.

R_f = 0.8.

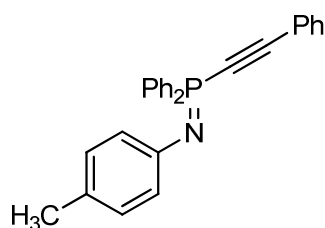
Rendimiento: 93%.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: -32.69 ppm.

3.4.6 Preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletinil iminofosforanos **43**.

A una disolución de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) (0.3 g, 1.05 mmol) en diclorometano anhidro (10 ml) se adiciona la azida correspondiente (1.05 mmol). La mezcla se agita durante 3 horas a 35 °C observándose la desaparición de la banda de azida por espectroscopía de infrarrojo. A continuación se elimina el disolvente bajo presión reducida obteniéndose los compuestos **43** como aceites.

N-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforano (**43a**).



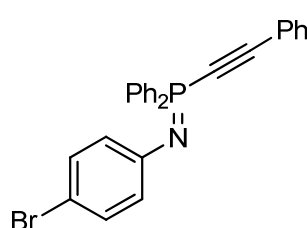
Rendimiento: cuantitativo.

IR (nújol) ν : 2169 (s), 1611 (m), 1507 (vs), 1440 (m), 1329 (s), 1228 (w), 1182 (w), 1115 (m), 1050 (m), 1028 (w), 1004 (w), 846 (m), 825 (m), 760 (m), 725 (m), 699 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ : 2.21 (s, 3H, CH_3), 6.92 (s, 4H, H_{Ar}), 7.30-7.60 (m, 11H, Ph + Ph_2), 7.92-8.04 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 81 MHz) δ : -16.87 ppm.

N-4-Bromofenil-*P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforano (43b).



Rendimiento: cuantitativo.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrNP}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$:

Calculado: 456.0511.

Encontrado: 456.0521.

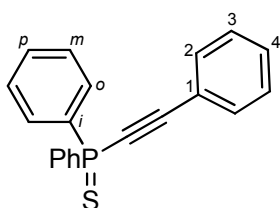
IR (nújol) ν : 2169 (vs), 1577 (s), 1482 (vs), 1438 (s), 1327 (s), 1198 (w), 1120 (m), 1071 (w), 1025 (w), 908 (m), 844 (m), 824 (m), 726 (s), 690 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_{Ar}), 7.19 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_{Ar}), 7.37-7.61 (m, 11H, Ph + Ph_2), 7.96-8.01 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -15.33 ppm.

3.4.7 Preparación del sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (44).¹³⁰

A una disolución de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) (2.0 g, 7.0 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (25 ml), se adiciona azufre elemental (0.22 g, 7.0 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. A continuación se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano empleando como eluyente acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v).



Sólido blanco.

$R_f = 0.68$.

Rendimiento: 90%.

Punto de fusión: 107-109 °C. Agujas incoloras de metanol.

Análisis elemental para $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{PS}$ (318.37)

Calculado (%): C, 75.45; H, 4.75.

Encontrado (%): C, 75.31; H, 4.88.

IR (nújol) ν : 2165 (m), 1099 (m), 855 (w), 848 (w), 756 (m), 723 (vs), 686 (s), 674 (s), 608 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.36-7.53 (m, 9H), 7.58-7.60 (m, 2H), 7.98-8.04 (m, 4H) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 81.97 (d, $^1J_{\text{CP}} = 152.7$ Hz, $\text{PC}\equiv\text{CPh}$), 105.87 (d, $^2J_{\text{CP}} = 26.2$ Hz, $\text{PC}\equiv\text{CPh}$), 120.16 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, C_1), 128.57 (C_2 o C_3), 128.69 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C_m), 130.67 (C_4), 130.88 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, C_o), 131.85 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 132.45 (C_2 o C_3), 133.77 (d, $^1J_{\text{CP}} = 98.7$ Hz, C_i) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 20.98 ppm.

EM m/e (%): 320 ($\text{M}^+ + 2$, 7), 319 ($\text{M}^+ + 1$, 25), 318 (M^+ , 91), 210 (24), 209 (100), 207 (15), 185 (37), 183 (64), 178 (24), 165 (12), 107 (12).

3.4.8 Preparación de los triflatos **45** y **46**.

A una suspensión del *P*-feniletinil iminofosforano correspondiente **43** (0.3 mmol) o el sulfuro de *P,P*-difetil-*P*-feniletinilfosfina (**44**) (0.10 g, 0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.09 g, 0.6 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se le adiciona una disolución del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**37a**) (0.11 g, 0.36 mmol) en acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtra sobre celita y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El producto crudo se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano y usando una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v) como eluyente.

Triflato de 2,4,4-trifenil-1-(4-metilfenil)-1,4-dihidrobenzazafosforinio (**45a**).

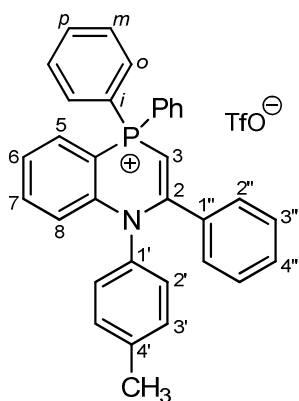
Sólido blanco.

Rendimiento: 69%.

$R_f = 0.28$.

Punto de fusión: 120-122 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.



Masa exacta (ESI) m/e para $C_{33}H_{27}NP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 468.1876.

Encontrado: 468.1879.

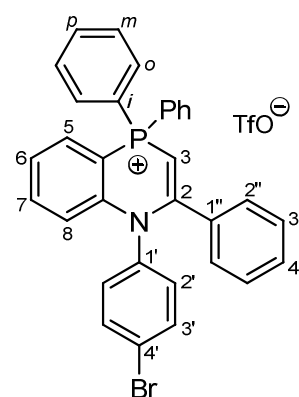
IR (nújol) v: 3060 (w), 1588 (m), 1574 (m), 1539 (w), 1510 (w), 1493 (w), 1442 (s), 1378 (m), 1264 (vs), 1223 (m), 1153 (m), 1109 (m), 1031 (s), 912 (w), 852 (w), 731 (vs), 701 (m), 636 (vs) cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.27 (s, 3H, CH₃), 5.25 (d, 1H, ²J_{H3P} = 11.2 Hz, H₃), 6.89 (dd, 1H, ³J_{H7H8} = 7.7 Hz, ⁴J_{H8P} = 6.9 Hz, H₈), 7.03 (d, 2H, ³J_{H2'H3'} = 8.2 Hz, H_{2'}), 7.12 (d, 2H, ³J_{H2'H3'} = 8.2 Hz, H_{3'}), 7.18-7.24 (m, 5H, H_{2''} + H_{3''} + H_{4''}), 7.45 (t, 1H, ³J_{H5H6} = ³J_{H6H7} = 7.7 Hz, H₆), 7.58 (t, 1H, ³J_{H6H7} = ³J_{H7H8} = 7.7 Hz, H₇), 7.72-7.80 (m, 11H, Ph₂ + H₅) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 21.15 (CH₃), 72.90 (d, ¹J_{CP} = 91.3 Hz, C₃), 99.50 (d, ¹J_{CP} = 90.4 Hz, C_{4a}), 120.31 (d, ³J_{CP} = 6.6 Hz, C₈), 121.01 (c, ¹J_{CF} = 321.1 Hz, CF₃SO₃), 124.00 (d, ¹J_{CP} = 95.1 Hz, C_i), 125.93 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, C₆), 128.21 (C_{2''} o C_{3''}), 128.56 (C_{2''} o C_{3''}), 129.28 (C_{4''}), 129.94 (C₂), 130.44 (d, ³J_{CP} = 13.4 Hz, C_m), 130.73 (C_{3'}), 132.58 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, C₅), 132.94 (d, ²J_{CP} = 11.5 Hz, C_o), 134.77 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, C_p), 135.26 (d, ⁴J_{CP} = 1.2 Hz, C₇), 136.48 (C_{4'}), 137.21 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, C₂), 139.63 (C_{1'}), 145.04 (d, ²J_{CP} = 3.6 Hz, C_{8a}), 161.30 (C_{1''}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: -6.88 ppm.

Triflato de 1-(4-bromofenil)-2,4,4-trifenil-1,4-dihidrobenzazafosforinio (45b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 65%.

R_f = 0.30.

Punto de fusión: 129-131 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{32}H_{24}BrNP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 532.0824.

Encontrado: 532.0828.

IR (nújol) ν : 3062 (m), 1587 (s), 1574 (s), 1542 (m), 1493 (m), 1263 (vs), 1224 (m), 1155 (m), 1110 (m), 1070 (w), 1031 (s), 1014 (w), 956 (w), 911 (w), 854 (w), 731 (s), 711 (s), 690 (w) cm^{-1} .

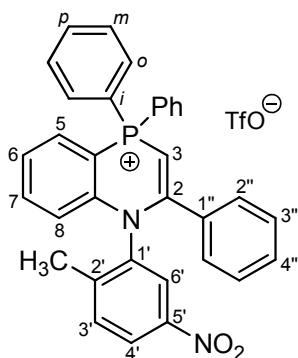
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.29 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 11.1$ Hz, H_3), 6.84 (ta, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = ^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 7.8$ Hz, H_8), 7.15 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.2$ Hz, H_2), 7.22-7.27 (m, 5H, $\text{H}_2'' + \text{H}_3'' + \text{H}_4''$), 7.43-7.48 (m, 3H, $\text{H}_3' + \text{H}_6$), 7.60 (ta, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 7.8$ Hz, H_7), 7.73-7.82 (m, 11H, $\text{Ph}_2 + \text{H}_5$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 73.70 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.1$ Hz, C_3), 99.69 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.5$ Hz, C_{4a}), 120.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, C_8), 120.97 (c, $^1J_{\text{CF}} = 321.2$ Hz, CF_3SO_3), 123.54 (C_4), 123.83 (d, $^1J_{\text{CP}} = 95.3$ Hz, C_i), 126.01 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_6), 128.42 (C_3'' o C_2''), 128.69 (C_3'' o C_2''), 129.51 (C_4''), 130.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C_m), 132.24 (C_2'), 132.75 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C_5), 133.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, C_o), 133.37 (C_3'), 134.79 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 135.39 (C_7), 136.92 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C_2), 138.29 ($\text{C}_{1'}$), 144.69 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, C_{8a}), 160.88 ($\text{C}_{1''}$) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -6.90 ppm.

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 282 MHz) δ : -78.09 ppm.

Triflato de 2,4,4-trifenil-1-(2-metil-5-nitrofenil)-1,4-dihidrobenzazafosforinio (45c).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 59%.

$R_f = 0.32$.

Punto de fusión: 135-137 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 513.1726.

Encontrado: 513.1728.

IR (nújol) ν : 3014 (w), 1585 (m), 1545 (w), 1527 (m), 1493 (w), 1442 (m), 1373 (m), 1352 (m), 1272 (vs), 1220 (s), 1155 (m), 1110 (m), 1030 (s), 884 (w), 845 (w), 795 (w), 755 (vs), 707 (w), 690 (m), 666 (w), 637 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.15 (s, 3H, CH_3), 5.51 (d, 1H, $^2J_{\text{H}_3\text{P}} = 10.9$ Hz, H_3), 6.71 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H}_8\text{P}} = 6.8$ Hz, H_8), 7.22-7.30 (m, 5H, $\text{H}_2'' + \text{H}_3'' + \text{H}_4''$), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_3'\text{H}_4'} = 8.3$ Hz, H_3'), 7.55 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_6\text{H}_5} = 7.9$ Hz, H_6), 7.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} =$

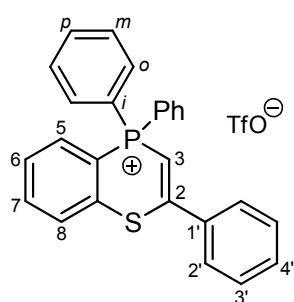
$^3J_{H_7H_8} = 7.9$ Hz, H₇), 7.72-7.85 (m, 10H, Ph₂), 7.86 (ddd, 1H, $^3J_{H_5P} = 14.0$ Hz, $^3J_{H_5H_6} = 7.9$ Hz, $^4J_{H_5H_7} = 1.3$ Hz, H₅), 8.08 (d, 1H, $^3J_{H_3'H_4'} = 8.3$ Hz, H_{4'}), 8.11 (s, 1H, H_{6'}) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 18.06 (CH₃), 75.12 (d, $^1J_{CP} = 90.1$ Hz, C₃), 99.97 (d, $^1J_{CP} = 90.3$ Hz, C_{4a}), 118.84 (d, $^3J_{CP} = 6.6$ Hz, C₈), 120.92 (c, $^1J_{CF} = 320.4$ Hz, CF₃SO₃), 122.81 (d, $^1J_{CP} = 95.9$ Hz, C_i), 123.63 (d, $^1J_{CP} = 95.0$ Hz, C_i), 124.61 (C_{4'}), 126.46 (C_{6'}), 126.72 (d, $^3J_{CP} = 11.5$ Hz, C₆), 127.88 (C_{2''} o C_{3''}), 128.63 (C_{2''} o C_{3''}), 130.11 (C_{4''}), 130.49 (d, $^3J_{CP} = 13.7$ Hz, C_m), 130.71 (d, $^3J_{CP} = 13.6$ Hz, C_m), 132.69 (d, $^2J_{CP} = 11.7$ Hz, C_o), 133.28 (C_{3'}), 133.33 (d, $^2J_{CP} = 6.4$ Hz, C₅), 133.35 (d, $^2J_{CP} = 11.2$ Hz, C_o), 135.00 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 135.08 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p), 135.95 (d, $^2J_{CP} = 11.9$ Hz, C₂), 136.18 (C₇), 138.43 (C_{2'}), 143.33 (d, $^2J_{CP} = 3.4$ Hz, C_{8a}), 144.97 (C_{1'}), 146.59 (C_{5'}), 160.25 (C_{1''}) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : -6.63 ppm.

RMN ^{19}F (CDCl₃, 282 MHz) δ : -78.09 ppm.

Triflato de 2,4,4-trifenil-1,4-dihidro-1,4-benzotiafosforinio (46):



Sólido blanco.

Rendimiento: 82%.

$R_f = 0.15$.

Punto de fusión: 89-91 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₆H₂₀PS [M - OTf]⁺:

Calculado: 395.1018.

Encontrado: 395.1023.

IR (nújol) ν : 3060 (w), 1581 (w), 1563 (w), 1537 (w), 1488 (w), 1440 (m), 1264 (s), 1224 (m), 1156 (m), 1114 (m), 1031 (s), 911 (m), 847 (w), 731 (s), 689 (m), 636 (vs) cm⁻¹.

RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.05 (d, 1H, $^2J_{H_3P} = 15.5$ Hz, H₃), 7.49-7.65 (m, 4H, H₅ + H_{3'} + H_{4'}), 7.66-7.75 (m, 9H, H_o + H_m + H₆), 7.76-7.80 (m, 2H, H_p), 7.81-7.86 (m, 2H, H₇ + H₈), 7.92 (dd, 2H, $^3J_{H_2'H_3'} = 8.1$ Hz, $^4J_{H_2'H_4'} = 1.3$ Hz, H_{2'}) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 94.57 (d, $^1J_{CP} = 95.3$ Hz, C₃), 111.74 (d, $^1J_{CP} = 94.8$ Hz, C_{4a}), 118.81 (d, $^1J_{CP} = 95.0$ Hz, C_i), 120.93 (c, $^1J_{CF} = 321.2$ Hz, CF₃SO₃), 128.27 (C_{3'}), 128.58 (d, $^3J_{CP} = 7.3$ Hz, C₈), 129.57 (C_{2'}), 130.12 (d, $^3J_{CP} = 11.6$ Hz, C₆), 130.60 (d, $^3J_{CP} = 13.7$ Hz, C_m), 132.78 (C_{4'}), 133.45 (d, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, C₅), 133.61 (d, $^2J_{CP} = 11.6$ Hz, C_o),

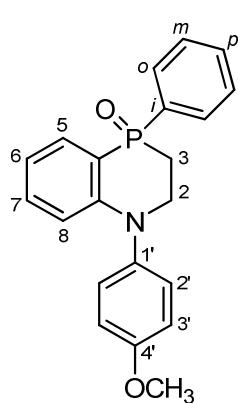
134.57 (d, $^4J_{CP} = 2.0$ Hz, C₇), 135.45 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 135.88 (d, $^2J_{CP} = 13.7$ Hz, C₂), 138.51 (d, $^2J_{CP} = 6.7$ Hz, C_{8a}), 163.30 (C_{1'}) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 1.46 ppm.

3.4.9 Hidrólisis de los triflatos de 1-aril-4,4-difenil-1,2,3,4-tetrahidrobenzazafosforinio **38**:

A una disolución de hidróxido sódico 1M en una mezcla de metanol/agua 5:1 (v/v) (20 ml) se le adiciona el triflato **38** correspondiente (0.3 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se neutraliza con ácido clorhídrico 2N y se extrae con diclorometano (3 x 20 ml). Los extractos orgánicos se secan sobre sulfato sódico anhidro y a continuación se elimina el disolvente hasta sequedad. El residuo se purifica por cromatografía "flash" en gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano usando como eluyente, primero, acetato de etilo y después etanol. Los óxidos **48** están contenidos en las primeras fracciones de la columna eluidas con acetato de etilo y se cristalizan del disolvente adecuado. En subsiguientes fracciones (etanol) eluyen los óxidos **47**.

4-Fenil-1-(4-metoxifenil)-4-oxo-1,2,3,4-tetrahidrobenzo[*b*][1,4]azafosforina (**47a**).



Aceite incoloro.

Rendimiento: 28%.

Eluyente: etanol; $R_f = 0.75$.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₁H₂₁NO₂P [M + H]⁺:

Calculado: 350.1304.

Encontrado: 350.1305.

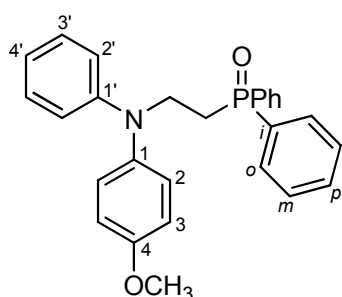
IR (nújol) ν : 3060 (m), 1593 (m), 1511 (vs), 1483 (s), 1434 (s), 1246 (s), 1185 (m), 1111 (m), 1042 (w), 731 (w), 694 (w) cm⁻¹.

RMN 1H (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.27-2.37 (m, 1H, H_{3a}), 2.42-2.53 (m, 1H, H_{3b}), 3.75-3.89 (m, 4H, H_{2a} + OCH₃), 3.98-4.10 (m, 1H, H_{2b}), 6.47 (dd, 1H, $^3J_{H7H8} = 8.5$ Hz, $^4J_{HP} = 6.5$ Hz, H₈), 6.73 (t, 1H, $^3J_{H5H6} = ^3J_{H6H7} = 7.7$ Hz, H₆), 6.96 (d, 2H, $^3J_{H2'H3'} = 8.9$ Hz, H_{2'}), 7.12-7.18 (m, 3H, H₇ + H_{3'}), 7.41 (ddd, 1H, $^3J_{HP} = 13.6$ Hz, $^3J_{H5H6} = 7.7$ Hz, $^3J_{H5H7} = 1.6$ Hz, H₅), 7.42-7.54 (m, 3H, H_m + H_p), 7.72-7.77 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 28.67 (d, $^1J_{\text{CP}} = 68.0$ Hz, C_3), 48.15 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, C_2), 55.55 (OCH_3), 114.05 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100.2$ Hz, C_{4a}), 115.33 ($\text{C}_{3'}$), 116.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, C_8), 118.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C_6), 128.29 (C_2), 128.55 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, C_m), 131.58 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, C_o), 131.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_p), 132.87 (C_7), 132.89 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C_5), 133.51 (d, $^1J_{\text{CP}} = 104.6$ Hz, C_i), 140.04 ($\text{C}_{1'}$), 151.59 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, C_{8a}), 157.96 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ : 20.47 ppm.

Óxido de *P,P*-difeníl-*P*-{[2-(*N*-fenil-*N*-4-metoxifenil)amino]etil}fosfina (48a).



Sólido blanco.

Rendimiento: 60%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.47$.

Punto de fusión: 153-155 °C.

Prismas incoloros en cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$:

Calculado: 428.1774.

Encontrado: 428.1776.

IR (nújol) ν : 3058 (m), 1597 (m), 1508 (vs), 1438 (m), 1243 (s), 1183 (s), 1120 (m), 1034 (w), 909 (w), 731 (s), 695 (m) cm^{-1} .

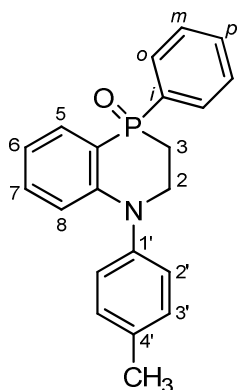
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.62-2.69 (m, 2H, CH_2P), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 3.97-4.03 (m, 2H, NCH_2), 6.64 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.6$ Hz, H_2), 6.75 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 7.3$ Hz, H_4), 6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 9.0$ Hz, H_2), 6.99 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 9.0$ Hz, H_3), 7.12 (dd, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 7.3$ Hz, $\text{H}_{3'}$), 7.42-7.47 (m, 4H, H_m), 7.49-7.54 (m, 2H, H_p), 7.68-7.74 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 27.42 (d, $^1J_{\text{CP}} = 66.9$ Hz, CH_2P), 45.44 (NCH_2), 55.50 (OCH_3), 114.97 (C_3), 116.04 ($\text{C}_{2'}$), 118.70 ($\text{C}_{4'}$), 127.03 (C_2), 128.74 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_m), 129.10 ($\text{C}_{3'}$), 130.66 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_o), 131.91 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 132.72 (d, $^1J_{\text{CP}} = 98.8$ Hz, C_i), 139.69 (C_1), 147.82 ($\text{C}_{1'}$), 156.62 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ : 30.19 ppm.

4-Fenil-1-(4-metilfenil)-4-oxo-1,2,3,4-tetrahidrobenzo[*b*][1,4]azafosforina (47b).

Aceite amarillo.



Rendimiento: 24%.

Eluyente: etanol; $R_f = 0.70$.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{21}H_{21}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 334.1355.

Encontrado: 334.1355.

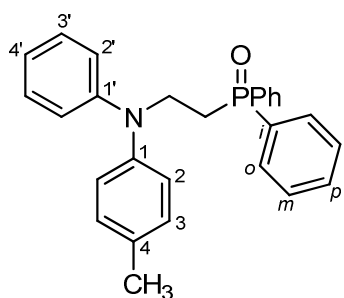
IR (nújol) ν : 2967 (s), 1594 (s), 1557 (w), 1510 (s), 1481 (vs), 1439 (vs), 1268 (m), 1175 (s), 1146 (m), 1113 (s), 1086 (w), 748 (vs), 695 (m) cm^{-1} .

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.25-2.37 (m, 4H, $H_{3a} + CH_3$), 2.42-2.57 (m, 1H, H_{3b}), 3.80-3.94 (m, 1H, H_{2a}), 3.95-4.07 (m, 1H, H_{2b}), 6.57 (dd, 1H, $^3J_{H7H8} = 8.4$ Hz, $^4J_{HP} = 6.5$ Hz, H_8), 6.75 (t, 1H, $^3J_{H5H6} = ^3J_{H6H7} = 7.7$ Hz, H_6), 7.11-7.18 (m, 3H, $H_7 + H_2$), 7.22 (d, 2H, $^3J_{H2'H3'} = 8.4$ Hz, $H_{3'}$), 7.38-7.58 (m, 4H, $H_5 + H_m + H_p$), 7.70-7.77 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.03 (CH_3), 28.76 (d, $^1J_{CP} = 68.0$ Hz, C_3), 47.94 (d, $^2J_{CP} = 6.6$ Hz, C_2), 114.64 (d, $^1J_{CP} = 100.0$ Hz, C_{4a}), 116.70 (d, $^3J_{CP} = 7.0$ Hz, C_8), 118.61 (d, $^3J_{CP} = 10.9$ Hz, C_6), 126.43 (C_2), 128.55 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 130.69 ($C_{3'}$), 131.53 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, C_o), 131.81 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 132.82 (C_7), 132.88 (d, $^2J_{CP} = 7.9$ Hz, C_5), 133.59 (d, $^1J_{CP} = 100.8$ Hz, C_i), 135.91 ($C_{4'}$), 144.59 ($C_{1'}$), 151.17 (d, $^2J_{CP} = 4.6$ Hz, C_{8a}) ppm.

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ : 20.90 ppm.

Óxido de *P,P*-difeníl-*P*-{[2-(*N*-fenil-*N*-4-metilfenil)amino]etil}fosfina (48b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 54%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.53$.

Punto de fusión: 138-140 °C.

Prismas incoloros en cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{27}H_{27}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 412.1825.

Encontrado: 412.1833.

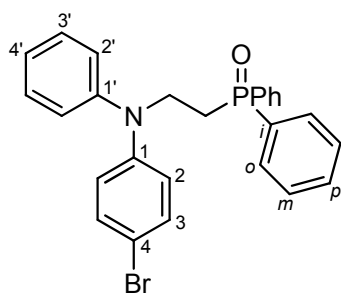
IR (nújol) ν : 3056 (m), 1595 (s), 1510 (vs), 1496 (s), 1437 (s), 1247 (m), 1110 (m), 1070 (w), 751 (s), 695 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.63-2.70 (m, 2H, CH_2P), 4.02-4.07 (m, 2H, NCH_2), 6.80 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= 7.7$ Hz, H_2), 6.85 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}= 7.7$ Hz, H_4), 6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= 8.3$ Hz, H_2), 7.07 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= 8.3$ Hz, H_3), 7.17 (t, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= ^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}= 7.7$ Hz, H_3), 7.44-7.53 (m, 6H, $\text{H}_m + \text{H}_p$), 7.70-7.74 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.79 (CH_3), 27.48 (d, $^1J_{\text{CP}}= 67.5$ Hz, CH_2P), 45.38 (NCH_2), 118.74 (C_2), 120.28 (C_4), 123.12 (C_2), 128.77 (d, $^3J_{\text{CP}}= 11.7$ Hz, C_m), 129.25 (C_3), 130.14 (C_3), 130.71 (d, $^2J_{\text{CP}}= 9.4$ Hz, C_o), 131.95 (d, $^4J_{\text{CP}}= 2.5$ Hz, C_p), 132.56 (C_4), 132.74 (d, $^1J_{\text{CP}}= 98.9$ Hz, C_i), 144.31 (C_1 o $\text{C}_{1'}$), 147.38 (C_1 o $\text{C}_{1'}$) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ : 30.16 ppm.

Óxido de *P,P*-difeníl-*P*-{[2-(*N*-fenil-*N*-4-bromofenil)amino]etil}fosfina (48c).



Sólido blanco.

Rendimiento: 75%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.61$.

Punto de fusión: 147-149 °C.

Prismas incoloros en cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrNOP}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$:

Calculado: 476.0773.

Encontrado: 476.0779.

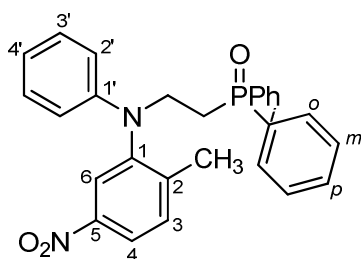
IR (nújol) ν : 3058 (w), 1605 (m), 1583 (s), 1489 (vs), 1437 (s), 1370 (m), 1277 (m), 1247 (m), 1187 (s), 1120 (s), 909 (m), 731 (vs), 695 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.63-2.69 (m, 2H, CH_2P), 4.05-4.10 (m, 2H, NCH_2), 6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= 8.8$ Hz, H_2), 6.97 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}= 8.2$ Hz, H_2), 7.04 (t, 1H, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}= 8.2$ Hz, H_4), 7.27-7.31 (m, 4H, $\text{H}_3 + \text{H}_3$), 7.47-7.52 (m, 4H, H_m), 7.54-7.59 (m, 2H, H_p), 7.71-7.76 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 27.48 (d, $^1J_{\text{CP}}= 67.6$ Hz, CH_2P), 45.47 (NCH_2), 113.18 (C_4), 121.19 (C_2), 122.48 (C_2), 123.01 (C_4), 128.86 (d, $^3J_{\text{CP}}= 11.8$ Hz, C_m), 129.66 (C_3), 130.69 (d, $^2J_{\text{CP}}= 9.4$ Hz, C_o), 132.08 (d, $^4J_{\text{CP}}= 2.6$ Hz, C_p), 132.19 (C_3), 132.61 (d, $^1J_{\text{CP}}= 84.6$ Hz, C_i), 146.26 (C_1 o $\text{C}_{1'}$), 146.48 (C_1 o $\text{C}_{1'}$) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ : 30.00 ppm.

Óxido de *P,P*-difeníl-*P*-{[2-(*N*-fenil-*N*-2-metil-5-nitrofenil)amino]etil}fosfina (48d).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 90%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.44$.

Punto de fusión: 151-153 °C.

Prismas amarillos en cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{27}H_{26}N_2O_3P$ $[M + H]^+$:

Calculado: 457.1676.

Encontrado: 457.1683.

IR (nújol) ν : 3060 (w), 1597 (m), 1520 (vs), 1499 (s), 1438 (m), 1349 (s), 1186 (s), 1120 (m), 909 (s), 733 (vs), 695 (s), 644 (m) cm^{-1} .

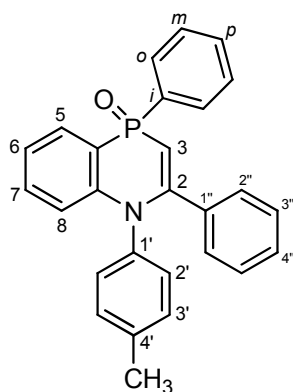
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.09 (s, 3H, CH_3), 2.67-2.74 (m, 2H, CH_2P), 3.95-4.00 (m, 2H, NCH_2), 6.48 (d, 2H, $^3J_{H_2H_3} = 7.9$ Hz, H_2), 6.80 (t, 1H, $^3J_{H_3H_4} = 7.3$ Hz, H_4), 7.14 (dd, 2H, $^3J_{H_2H_3} = 7.9$ Hz, $^3J_{H_3H_4} = 7.3$ Hz, $H_{3'}$), 7.39 (d, 1H, $^3J_{H_3H_4} = 8.4$ Hz, H_3), 7.46-7.57 (m, 6H, $H_m + H_p$), 7.72-7.78 (m, 4H, H_o), 7.96 (d, 1H, $^3J_{H_4H_6} = 2.3$ Hz, H_6), 8.01 (dd, 1H, $^3J_{H_3H_4} = 8.4$ Hz, $^4J_{H_4H_6} = 2.3$ Hz, H_4) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 18.71 (CH_3), 27.81 (d, $^1J_{CP} = 67.0$ Hz, CH_2P), 45.07 (NCH_2), 115.04 ($C_{2'}$), 119.37 ($C_{4'}$), 121.08 (C_4), 123.18 (C_6), 128.93 (d, $^3J_{CP} = 11.8$ Hz, C_m), 129.52 ($C_{3'}$), 130.67 (d, $^2J_{CP} = 9.4$ Hz, C_o), 132.20 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 132.35 (d, $^1J_{CP} = 99.3$ Hz, C_i), 132.50 (C_3), 145.08 (C_1 o C_2 o C_5 o $C_{1'}$), 145.71 (C_1 o C_2 o C_5 o $C_{1'}$), 146.71 (C_1 o C_2 o C_5 o $C_{1'}$), 147.37 (C_1 o C_2 o C_5 o $C_{1'}$) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, $CDCl_3$) δ : 29.71 ppm.

3.4.10 Hidrólisis de los triflatos de 1-aryl-4,4-difenil-1,4-dihidro benzazafosforinio 45:

A una disolución de hidróxido sódico 1M en una mezcla de metanol/agua 5:1 (v/v) (20 ml) se le adiciona el triflato **45** correspondiente (0.3 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se neutraliza con ácido clorhídrico 2N y se extrae con diclorometano (3 x 20 ml). Los extractos orgánicos se secan sobre sulfato sódico anhidro y a continuación se elimina el disolvente hasta sequedad. El producto crudo se purifica por cromatografía "flash" en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano y usando acetato de etilo como eluyente.

4-Fenil-1-(4-metilfenil)-4-oxo-1,4-dihidrobenzo[*b*][1,4]azafosforina (49a).

Sólido blanco.

Rendimiento: 88%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.32$.

Punto de fusión: 202-204 °C.

Prismas incoloros en diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{27}H_{23}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 408.1512.

Encontrado: 408.1519.

IR (nújol) ν : 3058 (w), 1598 (m), 1558 (s), 1513 (m), 1475 (s), 1440 (s), 1390 (w), 1264 (vs), 1224 (m), 1188 (m), 1155 (s), 1106 (s), 1055 (m), 1030 (s), 739 (vs), 703 (s), 689 (m), 639 (vs) cm^{-1} .

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.27 (s, 3H, CH_3), 5.34 (d, 1H, $^2J_{HP} = 5.7$ Hz, H_3), 6.62 (dd, 1H, $^3J_{H_7H_8} = 8.6$ Hz, $^4J_{HP} = 6.1$ Hz, H_8), 6.98 (d, 2H, $^3J_{H_2H_3} = 8.1$ Hz, H_2), 7.06 (d, 2H, $^3J_{H_2H_3} = 8.1$ Hz, H_3), 7.09-7.16 (m, 6H, $H_6 + H_2'' + H_3'' + H_4''$), 7.26 (dd, 1H, $^3J_{H_7H_8} = 8.6$ Hz, $^3J_{H_6H_7} = 6.8$ Hz, H_7), 7.46-7.48 (m, 3H, $H_m + H_p$), 7.72 (dd, 1H, $^3J_{HP} = 13.1$ Hz, $^3J_{H_5H_6} = 7.7$ Hz, H_5), 7.83-7.89 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.16 (CH_3), 93.17 (d, $^1J_{CP} = 104.9$ Hz, C_3), 117.03 (d, $^1J_{CP} = 100.4$ Hz, C_{4a}), 118.08 (d, $^3J_{CP} = 5.8$ Hz, C_8), 122.18 (d, $^3J_{CP} = 10.6$ Hz, C_6), 127.59 ($C_{2''}$ o $C_{3''}$), 127.84 ($C_{4''}$), 128.20 (d, $^3J_{CP} = 12.7$ Hz, C_m), 128.93 ($C_{2''}$ o $C_{3''}$), 130.16 (C_2), 130.59 ($C_{3'}$), 131.05 (d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz, C_p), 131.49 (C_7), 132.06 (d, $^2J_{CP} = 5.5$ Hz, C_5), 132.31 (d, $^2J_{CP} = 10.6$ Hz, C_o), 136.65 (d, $^1J_{CP} = 118.2$ Hz, C_i), 138.23 ($C_{1'}$ o $C_{4'}$), 138.43 ($C_{1'}$ o $C_{4'}$), 139.34 (d, $^2J_{CP} = 11.4$ Hz, C_2), 144.71 (d, $^2J_{CP} = 3.6$ Hz, C_{8a}), 155.35 ($C_{1''}$) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.70 ppm.

1-(4-Bromofenil)-4-fenil-4-oxo-1,4-dihidrobenzo[*b*][1,4]azafosforina (49b).

Sólido blanco.

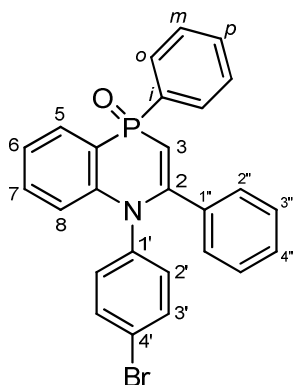
Rendimiento: 72%.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.40$.

Punto de fusión: 220-222 °C.

Prismas incoloros en diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{26}H_{20}BrNOP$ $[M + H]^+$:



Calculado: 472.0460.

Encontrado: 472.0466.

IR (nújol) ν : 3059 (m), 1588 (vs), 1551 (m), 1492 (s), 1439 (vs), 1368 (vs), 1226 (s), 1167 (s), 1140 (m), 1112 (s), 1069 (m), 1014 (m), 909 (m), 731 (vs), 698 (m), 643 (m), 600 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.39 (d, $^2J_{\text{HP}} = 5.8$ Hz, 1H, H₃), 6.58 (dd, $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 6.0$ Hz, 1H, H₈), 7.01 (d, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.5$ Hz, 2H, H₂), 7.10-7.18 (m, 6H, H₆ + H_{2''} + H_{3''} + H_{4''}), 7.29 (dt, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = ^3J_{\text{H}_7\text{H}_8} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.5$ Hz, H₇), 7.41 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.5$ Hz, H₃), 7.46-7.52 (m, 3H, H_m + H_p), 7.72 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.5$ Hz, H₅), 7.80-7.90 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 93.65 (d, $^1J_{\text{CP}} = 103.8$ Hz, C₃), 116.97 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100.7$ Hz, C_{4a}), 117.81 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C₈), 122.35 (C_{4'}), 123.15 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C₆), 127.89 (C_{2''} o C_{3''}), 128.26 (C_{4'}), 128.28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_m), 128.85 (C_{2''} o C_{3''}), 131.28 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 131.76 (C₇), 132.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, C₅), 132.30 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C_o), 132.60 (C_{2'} o C_{3'}), 132.85 (C_{2'} o C_{3'}), 135.91 (d, $^1J_{\text{CP}} = 119.6$ Hz, C_i), 138.77 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C₂), 140.13 (C_{1'}), 144.25 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C_{8a}), 154.93 (C_{1''}) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ : 2.79 ppm.

3.4.11 Preparación de los *P*-aril(alquil) iminofosforanos **50**.

A una disolución de trifenilfosfina, *P,P*-difenil-*P*-metilfosfina o *P*-fenil-*P,P*-dimetilfosfina (1.41 mmol) en éter etílico (10 ml) se adiciona a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno una disolución de la azida correspondiente (1.41 mmol) en éter etílico (10 ml). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. El disolvente se elimina bajo presión reducida obteniéndose los iminofosforanos **50** en un alto grado de pureza.

Siguiendo este procedimiento se han obtenido los siguientes compuestos:

N-Bencil-*P,P,P*-trifeniliminofosforano (**50a**).¹⁴⁰

Rendimiento: cuantitativo.

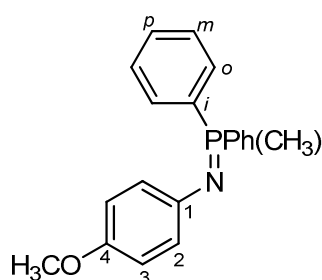
¹⁴⁰ Bielsa, R.; Navarro, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10133.

N-4-Metilfenil-*P,P,P*-trifeniliminofosforano (50b).¹⁴¹

Rendimiento: 94%.

N-4-Metoxifenil-*P,P,P*-trifeniliminofosforano (50c).^{1d}

Rendimiento: 91%.

N-4-Metoxifenil-*P,P*-difetil-*P*-metiliminofosforano (50d).

Aceite.

Rendimiento: 93%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₀H₂₁NOP [M + H]⁺:

Calculado: 322.1355.

Encontrado: 322.1360.

IR (nújol) ν : 1633 (w), 1500 (vs), 1465 (m), 1437 (s), 1414 (w), 1315 (s), 1264 (s), 1234 (vs), 1180 (s), 1111 (m), 1046 (s), 999 (w), 909 (m), 883 (s), 827 (s), 740 (vs), 695 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.09 (d, 3H, ²J_{HP}= 12.4 Hz, PCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 6.62 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.8 Hz, H_{Ar}), 6.68 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.8 Hz, H_{Ar}), 7.45-7.51 (m, 6H, H_m + H_p), 7.73-7.75 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 15.16 (d, ¹J_{CP}= 75.0 Hz, PCH₃), 55.54 (OCH₃), 114.30 (C₃), 123.33 (d, ³J_{CP}= 17.9 Hz, C₂), 128.78 (d, ³J_{CP}= 11.6 Hz, C_m), 131.38 (d, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C_o), 131.63 (d, ⁴J_{CP}= 2.7 Hz, C_p), 131.95 (d, ¹J_{CP}= 93.6 Hz, C_i), 144.62 (d, ²J_{CP}= 3.7 Hz, C₁), 151.83 (C₄) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 4.41 ppm.

N-4-Bromofenil-*P,P*-difetil-*P*-metiliminofosforano (50e).

Aceite.

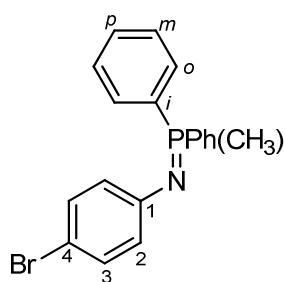
Rendimiento: 95%.

Masa exacta (ESI) m/e para C₁₉H₁₈BrNP [M + H]⁺:

Calculado: 370.0364.

Encontrado: 370.0364.

¹⁴¹ Adib, M.; Sheikhi, E.; Deljoush, A. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4137.



IR (nújol) v: 1577 (s), 1481 (vs), 1321 (vs), 1255 (w), 1173 (w), 1112 (s), 1071 (w), 1036 (m), 1023 (m), 999 (w), 907 (vs), 867 (w), 825 (s), 779 (w), 730 (vs), 694 (s), 642 (w) cm^{-1} .

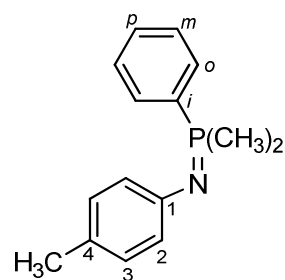
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.08 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, PCH_3), 6.60 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_2), 7.07 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_3), 7.41-7.47 (m, 4H, H_m), 7.48-7.53 (m, 2H, H_p), 7.69-7.76 (m, 4H,

H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.98 (d, $^1J_{\text{CP}} = 75.4$ Hz, PCH_3), 109.06 (C_4), 124.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz, C_2), 128.82 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, C_m), 130.90 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.4$ Hz, C_i), 131.19 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_o), 131.33 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C_3), 131.81 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 150.64 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 6.25 ppm.

N-4-Metilfenil-P-fenil-P,P-dimetiliminofosforano (50f).



Aceite.

Rendimiento: 97%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NP}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$:

Calculado: 244.1250.

Encontrado: 244.1253.

IR (nújol) v: 1606 (m), 1504 (vs), 1437 (w), 1316 (s), 1262 (w), 1180 (w), 1113 (m), 1035 (m), 932 (w), 912 (w), 863 (w), 745 (w), 695 (w) cm^{-1} .

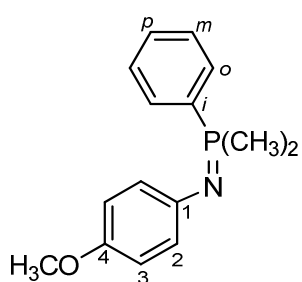
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.85 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 2.19 (s, 3H, CH_3), 6.61 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_3), 6.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_{Ar}), 7.45-7.49 (m, 3H, $\text{H}_m + \text{H}_p$), 7.67-7.73 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 15.43 [d, $^1J_{\text{CP}} = 73.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 20.39 (CH_3), 122.22 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19.3$ Hz, C_2), 126.01 (C_4), 128.90 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C_m), 129.42 (C_3), 130.17 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, C_o), 131.52 (C_p), 132.76 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80.6$ Hz, C_i), 148.65 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 8.08 ppm.

N-4-Metoxifenil-P-fenil-P,P-dimetiliminofosforano (50g).

Aceite.



Rendimiento: 91%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{15}H_{19}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 260.1199.

Encontrado: 260.1204.

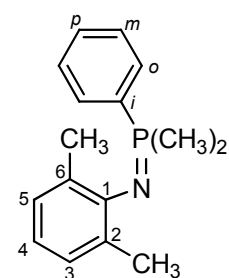
IR (nújol) ν : 1500 (vs), 1464 (m), 1437 (s), 1316 (vs), 1264 (vs), 1233 (vs), 1179 (m), 1113 (s), 1048 (vs), 931 (s), 910 (s), 863 (m), 827 (s), 805 (w), 730 (vs), 695 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 1.79 [d, 6H, $^2J_{HP} = 12.6$ Hz, $P(CH_3)_2$], 3.64 (s, 3H, OCH_3), 6.56-6.63 (m, 4H, H_{Ar}), 7.37-7.46 (m, 3H, $H_m + H_p$), 7.63-7.70 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 15.41 [d, $^1J_{CP} = 73.5$ Hz, $P(CH_3)_2$], 55.40 (OCH_3), 114.30 (C_3), 122.83 (d, $^3J_{CP} = 18.6$ Hz, C_2), 128.81 (d, $^3J_{CP} = 11.0$ Hz, C_m), 130.09 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 131.41 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 132.93 (d, $^1J_{CP} = 81.1$ Hz, C_i), 144.76 (d, $^2J_{CP} = 4.5$ Hz, C_1), 151.56 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 7.27 ppm.

N-2,6-Dimetilfenil-P-fenil-P,P-dimetiliminofosforano (50h).



Aceite.

Rendimiento: 94%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{16}H_{21}NP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 258.1406.

Encontrado: 258.1414.

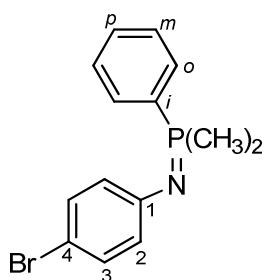
IR (nújol) ν : 1630 (m), 1475 (vs), 1437 (s), 1292 (m), 1178 (s), 1119 (s), 931 (s), 909 (m), 862 (m), 731 (vs), 695 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 1.79 [d, 6H, $^2J_{HP} = 12.0$ Hz, $P(CH_3)_2$], 2.15 (s, 6H, CH_3), 6.66 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H_4), 6.95 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H_3), 7.45-7.54 (m, 3H, $H_m + H_p$), 7.73-7.83 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 17.95 [d, $^1J_{CP} = 68.6$ Hz, $P(CH_3)_2$], 20.51 (CH_3), 118.68 (d, $^5J_{CP} = 3.8$ Hz, C_4), 127.53 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_3), 128.61 (d, $^3J_{CP} = 11.5$ Hz, C_m), 129.60 (d, $^2J_{CP} = 9.1$ Hz, C_o), 131.07 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 132.64 (d, $^3J_{CP} = 7.3$ Hz, C_2), 135.26 (d, $^1J_{CP} = 99.6$ Hz, C_i), 147.73 (d, $^2J_{CP} = 3.4$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -2.54 ppm.

N-4-Bromofenil-P-fenil-P,P-dimetiliminofosforano (50i).



Sólido blanco.

Rendimiento: 96%.

Punto de fusión: 73-75 °C.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₁₄H₁₆BrNP [M + H]⁺:

Calculado: 308.0198.

Encontrado: 308.0209.

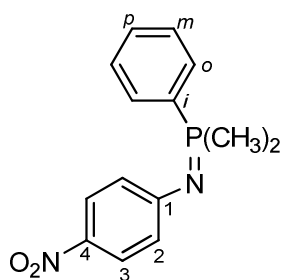
IR (nújol) ν : 1577 (m), 1482 (vs), 1437 (m), 1322 (s), 1173 (w), 1114 (m), 1038 (m), 932 (w), 910 (m), 862 (w), 825 (m), 739 (m), 694 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.84 [d, 6H, ²J_{HP}= 12.6 Hz, P(CH₃)₂], 6.52 (d, 2H, ³J_{HH}= 7.2 Hz, H₂), 7.08 (d, 2H, ³J_{HH}= 7.2 Hz, H₃), 7.43-7.51 (m, 3H, H_m + H_p), 7.63-7.69 (m, 2H, H_o) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 15.37 [d, ¹J_{CP}= 73.3 Hz, P(CH₃)₂], 109.11 (C₄), 124.00 (d, ³J_{CP}= 19.6 Hz, C₂), 129.12 (d, ³J_{CP}= 11.1 Hz, C_m), 130.15 (d, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C_o), 131.55 (C₃), 131.86 (d, ¹J_{CP}= 80.8 Hz, C_i), 131.90 (d, ⁴J_{CP}= 2.3 Hz, C_p), 150.67 (d, ²J_{CP}= 4.1 Hz, C₁) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 9.72 ppm.

N-4-Nitrofenil-P-fenil-P,P-dimetiliminofosforano (50j).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 90%.

Punto de fusión: 97-99 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₁₄H₁₆N₂O₂P [M + H]⁺:

Calculado: 275.0944.

Encontrado: 275.0945.

IR (nújol) ν : 1625 (w), 1601 (m), 1504 (w), 1470 (w), 1333 (m), 1312 (s), 1180 (w), 1113 (m), 908 (vs), 732 (vs), 650 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.93 [d, 6H, ²J_{HP}= 12.9 Hz, P(CH₃)₂], 6.53 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.9 Hz, H₂), 7.47-7.57 (m, 3H, H_m + H_p), 7.63-7.70 (m, 2H, H_o), 7.90 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.9 Hz, H₃) ppm.

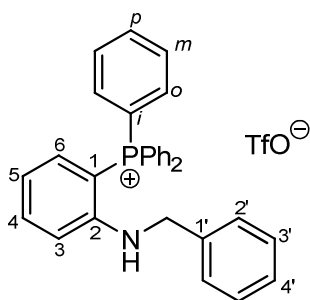
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 15.41 [d, $^1J_{\text{CP}} = 73.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 55.40 (OCH_3), 114.30 (C_3), 122.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz, C_2), 128.81 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C_m), 130.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C_o), 131.41 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p), 132.93 (d, $^1J_{\text{CP}} = 81.1$ Hz, C_i), 144.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C_1), 151.56 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 7.27 ppm.

3.4.12 Preparación de los triflatos 2-aminofenilfosfonio 51.

A una suspensión del iminofosforano correspondiente **50** (0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.14 g, 0.9 mmol) en acetonitrilo (3 ml) a 0 °C se le adiciona lentamente una disolución del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo **37a** (0.10 g, 0.33 mmol) en acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantiene a 0 °C durante 4 horas y se deja a 10 °C durante 12 horas. El crudo de reacción se filtra sobre celita y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El producto de reacción se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice usando una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v) como eluyente.

Triflato de *P*-[2-(bencilamino)fenil]-*P,P,P*-trifenilfosfonio (**51a**).



Sólido blanco.

Rendimiento: 40%.

$R_f = 0.19$.

Punto de fusión: 196-198 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 444.1876.

Encontrado: 444.1881.

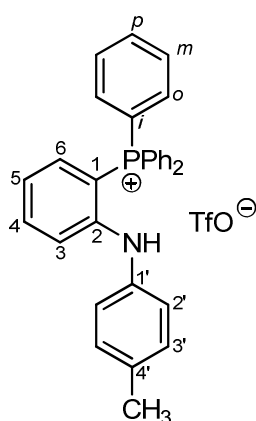
IR (nújol) ν : 3414 (w), 1596 (m), 1566 (w), 1509 (w), 1440 (m), 1264 (s), 1161 (m), 1107 (m), 1031 (m), 908 (vs), 733 (vs), 650 (s), 635 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.84 (s, 1H, NH), 4.19 (s, 2H, CH_2), 6.75-6.77 (m, 2H, H_2 o H_3), 6.84-6.99 (m, 3H, $\text{H}_5 + \text{H}_6 + \text{H}_3$), 7.13-7.19 (m, 3H, H_2 o $\text{H}_3 + \text{H}_4$), 7.62-7.69 (m, 7H, $\text{H}_o + \text{H}_4$), 7.72-7.77 (m, 6H, H_m), 7.85-7.89 (m, 3H, H_p) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 47.96 (CH_2), 97.51 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.4$ Hz, C_1), 113.92 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, C_3), 117.07 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.8$ Hz, C_i), 118.93 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, C_5), 127.18 (C_2' o C_3'), 127.79 (C_4'), 128.76 (C_2' o C_3'), 130.99 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 134.24 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C_o), 135.75 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 136.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_6), 136.75 ($\text{C}_{1'}$), 137.78 (C_4), 151.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, C_2) ppm. No se observa la resonancia del carbono CF_3SO_3 .

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 20.54 ppm.

Triflato de *P,P,P*-trifenil-*P*-[2-(4-metilfenilamino)fenil]fosfonio (51b).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 10%.

$R_f = 0.23$.

Punto de fusión: 163-165 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NP}$ [M - OTf] $^+$:

Calculado: 444.1876.

Encontrado: 444.1897.

IR (nújol) ν : 3397 (s), 1589 (w), 1513 (s), 1439 (s), 1275 (vs), 1224 (m), 1156 (m), 1109 (m), 1030 (s), 997 (w), 752 (m), 723 (m), 690 (w) cm^{-1} .

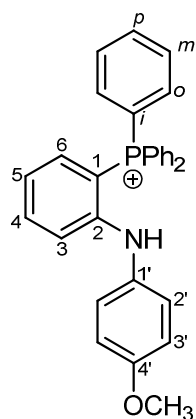
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.24 (s, 3H, CH_3), 5.19 (s, 1H, NH), 6.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.10-7.15 (m, 2H, $\text{H}_4 + \text{H}_6$), 7.36 (m, 1H, H_3), 7.61-7.72 (m, 1H, H_5), 7.73-7.80 (m, 12H, $\text{H}_o + \text{H}_m$), 7.85-7.88 (m, 3H, H_p) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 20.82 (CH_3), 104.97 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.7$ Hz, C_1), 117.45 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.6$ Hz, C_i), 120.56 (C_2'), 120.80 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, C_3), 120.97 (c, $^1J_{\text{CF}} = 321.1$ Hz, CF_3SO_3), 123.04 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_5), 130.24 (C_3'), 131.04 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 134.14 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C_o), 134.59 ($\text{C}_{1'}$), 135.67 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 136.05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_6), 137.45 (C_4), 149.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, C_2) ppm. No se observa la resonancia del carbono C_4' .

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 20.65 ppm.

Triflato de *P,P,P*-trifenil-*P*-[2-(4-metoxifenilamino)fenil]fosfonio (51c).

Sólido amarillo.



Rendimiento: 20%.

$R_f = 0.21$.

Punto de fusión: 178-180 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{31}H_{27}NOP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 460.1825.

Encontrado: 460.1847.

IR (nújol) ν : 3493 (w), 1598 (m), 1552 (w), 1511 (s), 1483 (s), 1440 (s), 1262 (vs), 1225 (m), 1160 (m), 1112 (m), 1090 (w), 1031 (s), 910 (m), 731 (vs), 690 (w), 636 (s) cm^{-1} .

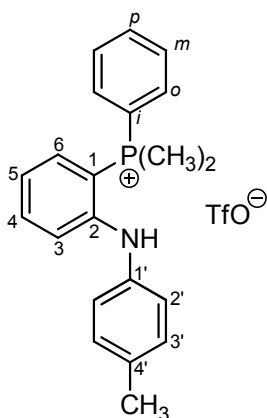
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.74 (s, 3H, OCH₃), 5.15 (s, 1H, NH), 6.58 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, H_{Af}), 6.75 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, H_{Af}), 7.03-7.08 (m, 2H, H₄ + H₆), 7.15-7.19 (m, 1H, H₃), 7.60-7.65 (m, 1H, H₅), 7.70-7.85 (m, 12H, 6H_o + 6H_m), 7.86-7.90 (m, 3H, H_p) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 55.64 (OCH₃), 102.76 (d, ¹J_{CP} = 91.7 Hz, C₁), 115.06 (C₃), 117.42 (d, ¹J_{CP} = 89.3 Hz, C_i), 119.23 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz, C₃), 122.01 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, C₅), 123.82 (C₂), 131.07 (d, ³J_{CP} = 12.9 Hz, C_m), 132.42 (C_{1'}), 134.21 (d, ²J_{CP} = 10.4 Hz, C_o), 135.60 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, C_p), 135.94 (d, ²J_{CP} = 10.4 Hz, C₆), 137.44 (C₄), 150.47 (d, ²J_{CP} = 4.5 Hz, C₂), 157.90 (C_{4'}) ppm. No se observa la resonancia del carbono CF₃SO₃.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 20.89 ppm.

RMN ¹⁹F (CDCl₃, 282 MHz) δ : -86.27 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P,P*-dimetil-*P*-[2-(4-metilfenilamino)fenil]fosfonio (51f).



Sólido blanco.

Rendimiento: 50%.

$R_f = 0.24$.

Punto de fusión: 101-103 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{21}H_{23}NP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 320.1563.

Encontrado: 320.1576.

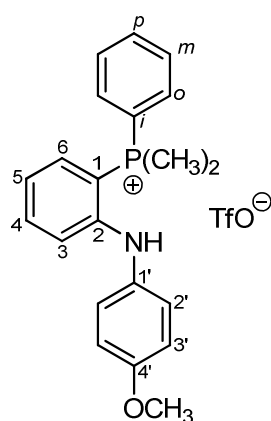
IR (nújol) ν : 2921 (m), 1591 (w), 1513 (m), 1477 (w), 1440 (w), 1258 (vs), 1225 (m), 1162 (m), 1128 (w), 1031 (s), 910 (s), 733 (vs), 637 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.22 (s, 3H, CH_3), 2.52 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 5.91 (s, 1H, NH), 6.52 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_2), 6.93 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_3), 7.31-7.35 (m, 2H, $\text{H}_4 + \text{H}_6$), 7.56-7.73 (m, 7H, $2\text{H}_m + \text{H}_p + \text{H}_5 + 2\text{H}_o + \text{H}_3$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.99 [d, $^1J_{\text{CP}} = 58.3$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 20.64 (CH_3), 115.27 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.0$ Hz, C_1), 117.92 (C_2), 120.67 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.1$ Hz, CF_3SO_3), 121.50 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.4$ Hz, C_i), 125.57 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_5), 126.58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C_3), 129.99 (C_3'), 130.37 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_m), 131.21 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_o), 131.44 (C_4'), 133.80 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C_6), 134.33 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 136.47 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_4), 141.37 (C_1'), 149.03 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 18.00 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P,P*-dimetil-*P*-[2-(4-metoxifenilamino)fenil]fosfonio (51g).



Sólido blanco.

Rendimiento: 51%.

$R_f = 0.19$.

Punto de fusión: 155-157 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NOP} [\text{M} - \text{OTf}]^+$:

Calculado: 336.1512.

Encontrado: 336.1516.

IR (nújol) ν : 3017 (m), 1590 (w), 1511 (vs), 1441 (m), 1257 (vs), 1226 (s), 1166 (s), 1117 (w), 1031 (s), 956 (w), 930 (m), 826 (w), 755 (vs), 667 (w), 638 (s) cm^{-1} .

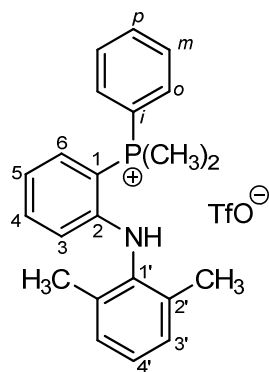
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.53 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 13.8$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 3.71 (s, 3H, OCH_3), 5.85 (s, 1H, NH), 6.59 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H_2), 6.69 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H_3), 7.18-7.30 (m, 2H, $\text{H}_4 + \text{H}_6$), 7.53-7.75 (m, 7H, $\text{H}_m + \text{H}_3 + \text{H}_5 + \text{H}_o + \text{H}_p$) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.92 [d, $^1J_{\text{CP}} = 58.2$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 55.63 (OCH_3), 113.26 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.7$ Hz, C_1), 114.84 (C_3'), 120.44 (C_2), 120.69 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.4$ Hz, CF_3SO_3), 121.40 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.3$ Hz, C_i), 124.67 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_5), 125.00 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, C_3), 130.38 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_m), 131.26 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_o), 133.71 (d, $^2J_{\text{CP}} =$

10.1 Hz, C₆), 134.38 (d, ⁴J_{CP}= 2.7 Hz, C_p), 136.46 (d, ⁴J_{CP}= 1.6 Hz, C₄), 136.62 (C_{1'}), 149.82 (d, ²J_{CP}= 4.4 Hz, C₂), 155.39 (C_{4'}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ: 18.28 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P,P*-dimetil-*P*-[2-(2,6-dimetilfenilamino)fenil]fosfonio (**51h**).



Sólido blanco.

Rendimiento: 70%.

R_f = 0.14.

Punto de fusión: 195-197 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₂H₂₅NP [M - OTf]⁺:

Calculado: 334.1719.

Encontrado: 334.1719.

IR (nújol) v: 3060 (w), 1601 (w), 1570 (w), 1493 (w), 1449 (m), 1310 (w), 1266 (vs), 1225 (w), 1152 (m), 1118 (w), 1030 (s), 943 (w), 738 (vs), 703 (m), 638 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.78 (s, 6H, CH₃), 2.67 [d, 6H, ²J_{HP}= 14.0 Hz, P(CH₃)₂], 4.81 (s, 1H, NH), 6.38 (dd, 1H, ³J_{HH}= 8.3 Hz, ⁴J_{HP}= 6.1 Hz, H₃), 7.02-7.08 (m, 3H, H_{3'} + H_{4'}), 7.15 (t, 1H, ³J_{HH}= 7.6 Hz, H₅), 7.48 (t, 1H, ³J_{HH}= 7.6 Hz, H₄), 7.69-7.75 (m, 3H, H_m + H₆), 7.77-7.81 (m, 1H, H_p), 7.90-7.95 (dd, 2H, ³J_{HP}= 8.5 Hz, ³J_{HH}= 7.1 Hz, H_o) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 8.43 [d, ¹J_{CP}= 57.6 Hz, P(CH₃)₂], 18.00 (CH₃), 102.78 (d, ¹J_{CP}= 88.6 Hz, C₁), 115.91 (d, ³J_{CP}= 7.6 Hz, C₃), 120.66 (d, ¹J_{CP}= 84.1 Hz, C_i), 120.74 (c, ¹J_{CF}= 320.3 Hz, CF₃SO₃), 121.25 (d, ³J_{CP}= 12.6 Hz, C₅), 126.78 (C_{4'}), 129.14 (C_{3'}), 131.15 (d, ³J_{CP}= 12.6 Hz, C_m), 131.64 (d, ²J_{CP}= 11.0 Hz, C_o), 133.64 (d, ²J_{CP}= 9.5 Hz, C₆), 134.10 (C₂), 135.25 (d, ⁴J_{CP}= 2.8 Hz, C_p), 136.12 (C_{1'}), 136.98 (d, ⁴J_{CP}= 2.2 Hz, C₄), 149.05 (d, ²J_{CP}= 4.5 Hz, C₂), ppm.

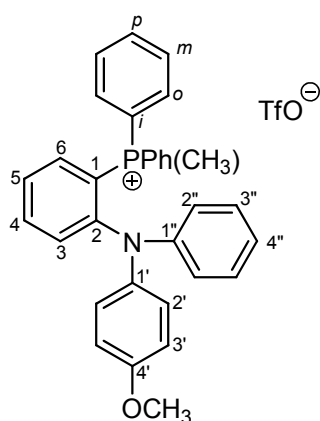
RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: 18.40 ppm.

3.4.13 Preparación de los triflatos 2-aminofenilfosfonio **52**.

A una suspensión del iminofosforano correspondiente **50** (0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.14 g, 0.9 mmol) en acetonitrilo (3 ml) a 0 °C se le adiciona lentamente una disolución del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo **37a** (0.18 g, 0.6 mmol) en acetonitrilo (7 ml)

bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantiene a 0 °C durante 4 horas y se deja a 10 °C durante 12 horas. El crudo de reacción se filtra sobre celita y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El producto de reacción se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice usando una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v) como eluyente (valores de R_f comprendidos entre 0.2 y 0.3). Los productos **52** solidificaron al tratarlos con éter etílico.

Triflato de P,P-difenil-P-metil-P-{2-[(N-fenil-N-4-metoxifenil)amino]fenil}fosfonio (52d).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 30%.

Punto de fusión: 158-160 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{32}H_{29}NOP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 474.1981.

Encontrado: 474.1988.

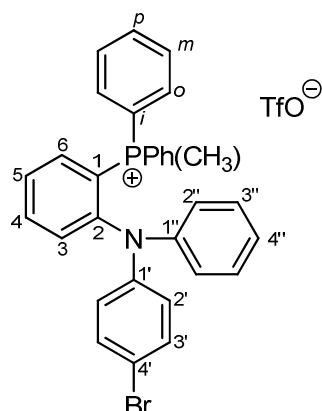
IR (nújol) ν : 1586 (m), 1564 (w), 1507 (vs), 1490 (s), 1471 (s), 1439 (s), 1262 (vs), 1225 (s), 1158 (s), 1112 (m), 1082 (w), 1031 (vs), 999 (w), 910 (vs), 831 (w), 734 (vs), 690 (m), 636 (s) cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.41 (d, 3H, ² J_{HP} = 13.7 Hz, PCH₃), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 6.58 (d, 2H, ³ J_{HH} = 9.0 Hz, H_{3'}), 6.67 (d, 2H, ³ J_{HH} = 9.0 Hz, H_{2'}), 6.72 (d, 2H, ³ J_{HH} = 7.9 Hz, H_{2''}), 6.87 (t, 1H, ³ J_{HH} = ⁴ J_{HH} = 7.9 Hz, H_{4''}), 7.08 (t, 2H, ³ J_{HH} = 7.9 Hz, H_{3''}), 7.26 (ddd, 1H, ³ J_{HP} = 15.0 Hz, ³ J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴ J_{HH} = 1.1 Hz, H₆), 7.34-7.42 (m, 6H, H_o + H₅ + H₃), 7.49-7.54 (m, 4H, H_m), 7.63-7.67 (m, 2H, H_p), 7.74 (t, 1H, ³ J_{HH} = 7.7 Hz, H₄) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 8.89 (d, ¹ J_{CP} = 58.8 Hz, PCH₃), 55.47 (OCH₃), 114.97 (C_{3'}), 116.88 (d, ¹ J_{CP} = 87.8 Hz, C_i), 119.14 (d, ¹ J_{CP} = 88.2 Hz, C₁), 120.91 (c, ¹ J_{CF} = 320.9 Hz, CF₃SO₃), 122.15 (C_{2''}), 123.42 (C_{4''}), 125.52 (C_{2'}), 126.86 (d, ³ J_{CP} = 12.9 Hz, C₅), 129.56 (C_{3''}), 130.22 (d, ³ J_{CP} = 13.0 Hz, C_m + C₃), 132.63 (d, ² J_{CP} = 10.4 Hz, C_o), 134.47 (C_p), 136.83 (d, ⁴ J_{CP} = 1.9 Hz, C₄), 137.62 (d, ² J_{CP} = 10.1 Hz, C₆), 139.18 (C_{1'}), 147.49 (C_{1''}), 153.01 (d, ² J_{CP} = 4.4 Hz, C₂), 156.39 (C_{4'}) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 20.30 ppm.

Triflato de *P*-{2-[(*N*-4-bromofenil-*N*-fenil)amino]fenil}-*P,P*-difenil-*P*-metilfosfonio (52e).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 55%.

Punto de fusión: 201-203 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{31}H_{26}BrNP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 522.0981.

Encontrado: 522.0984.

IR (nújol) ν : 1584 (w), 1487 (m), 1472 (w), 1439 (w), 1261 (s), 1225 (w), 1161 (w), 1112 (w), 1075 (w), 1031 (m), 908 (vs), 733 (vs), 649 (m), 636 (m) cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.95 (d, 3H, ²J_{HP}= 13.5 Hz, PCH₃), 6.64 (d, 2H, ³J_{HH}= 9.0 Hz, H₂), 6.78 (d, 2H, ³J_{HH}= 7.5 Hz, H_{2''}), 6.88 (t, 1H, ³J_{HH}= ⁴J_{HH}= 7.5 Hz, H_{4''}), 7.08-7.13 (m, 4H, H_{3''} + H₃), 7.29-7.48 (m, 7H, H_o + H₆ + H₅ + H₃), 7.49-7.54 (m, 4H, H_m), 7.56-7.68 (m, 2H, H_p), 7.75-7.80 (m, 1H, H₄) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 8.84 (d, ¹J_{CP}= 58.6 Hz, PCH₃), 116.91 (C_{4'}), 117.75 (d, ¹J_{CP}= 87.6 Hz, C_i), 118.48 (d, ¹J_{CP}= 95.3 Hz, C₁), 120.90 (c, ¹J_{CF}= 320.9 Hz, CF₃SO₃), 123.17 (C_{2''}), 124.45 (C_{4''}), 124.62 (C₂), 127.66 (d, ³J_{CP}= 12.8 Hz, C₅), 129.84 (C_{3'}), 130.34 (d, ³J_{CP}= 13.0 Hz, C_m), 132.61 (C_{3''}), 132.72 (d, ²J_{CP}= 10.6 Hz, C_o), 133.07 (d, ²J_{CP}= 8.2 Hz, C₃), 134.56 (C_p), 137.07 (d, ⁴J_{CP}= 2.1 Hz, C₄), 137.72 (d, ²J_{CP}= 10.0 Hz, C₆), 145.55 (C_{1'} o C_{1''}), 146.17 (C_{1'} o C_{1''}), 151.90 (d, ²J_{CP}= 4.4 Hz, C₂) ppm.

RMN ³¹P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 20.81 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P*-{2-[(*N*-fenil-*N*-4-metilfenil)amino]fenil}-*P,P*-dimetilfosfonio (52f).

Sólido blanco.

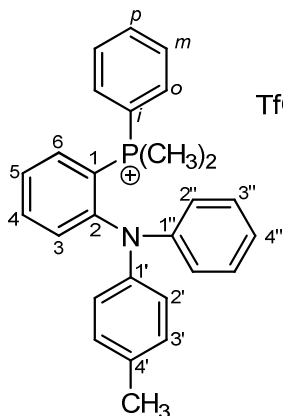
Rendimiento: 28%.

Punto de fusión: 183-185 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{27}H_{27}NP$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 396.1876.



Encontrado: 396.1876.

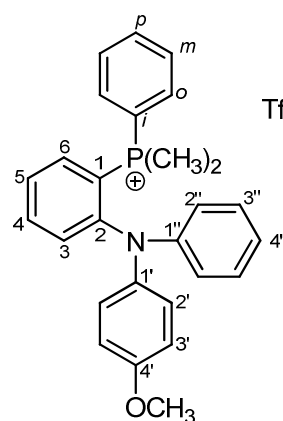
IR (nújol) v: 2921 (m), 1587 (m), 1508 (s), 1492 (m), 1476 (m), 1439 (m), 1315 (m), 1259 (vs), 1224 (m), 1155 (s), 1117 (w), 1030 (s), 960 (w), 933 (m), 813 (w), 755 (w), 734 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.32 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 6.53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_2), 6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_2''), 6.88 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_3), 6.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_4''), 7.11 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_3''), 7.23 (ta, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_3), 7.38-7.45 (m, 4H, $\text{H}_o + \text{H}_m$), 7.51-7.59 (m, 2H, $\text{H}_p + \text{H}_5$), 7.72 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_4), 7.98 (dd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_6) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.22 [d, $^1J_{\text{CP}} = 55.8$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 10.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.6$ Hz, CH_3), 116.63 (C_4'), 118.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.7$ Hz, C_1 o C_i), 120.28 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, C_1 o C_i), 120.74 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, CF_3SO_3), 122.83 (C_2''), 124.06 (C_2), 124.36 (C_4''), 128.20 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_5), 129.83 (C_3''), 129.92 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 130.83 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_o), 132.48 (C_3') 132.52 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C_3), 133.73 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 136.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_6), 136.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C_4), 145.80 (C_1' o C_1''), 146.46 (C_1' o C_1''), 150.79 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 18.15 ppm.

Triflato de P-fenil-P-{2-[(N-fenil-N-4-metoxifenil)amino]fenil}-P,P-dimetilfosfonio (52g).



Sólido blanco.

Rendimiento: 26%.

Punto de fusión: 171-173 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NOP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 412.1825.

Encontrado: 412.1830.

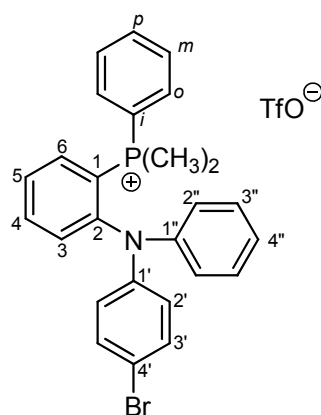
IR (nújol) v: 1586 (m), 1507 (s), 1492 (m), 1475 (m), 1439 (m), 1260 (vs), 1225 (m), 1160 (s), 1117 (w), 1031 (vs), 911 (s), 830 (w), 732 (vs), 637 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.33 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.57 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_2), 6.62-6.64 (m, 4H, $\text{H}_3 + \text{H}_2''$), 6.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_4''), 7.10 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_3''), 7.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$ Hz, H_3), 7.41-7.46 (m, 4H, $\text{H}_o + \text{H}_m$), 7.52-7.58 (m, 2H, $\text{H}_p + \text{H}_5$), 7.72 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_4), 7.97 (dd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_6) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.96 [d, $^1J_{\text{CP}} = 58.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 55.51 (OCH_3), 114.90 (C_3'), 117.76 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.9$ Hz, C_1 o C_i), 120.73 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.4$ Hz, C_1 o C_i), 120.78 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.4$ Hz, CF_3SO_3), 122.07 (C_2''), 123.48 (C_4''), 124.93 (C_2), 127.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_5), 129.58 (C_3''), 129.84 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 130.93 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_o), 132.06 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C_3), 133.80 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 135.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, C_6), 136.62 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_4), 139.87 (C_1'), 147.79 (C_1''), 152.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C_2), 156.41 (C_4') ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 18.08 ppm.

Triflato de *P*-{2-[(*N*-4-bromofenil-*N*-fenil)amino]fenil}-*P*-fenil-*P,P*-dimetilfosfonio (52i).



Sólido blanco.

Rendimiento: 73%.

Punto de fusión: 163-165 °C.

Prismas incoloros de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrNP}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 460.0824.

Encontrado: 460.0825.

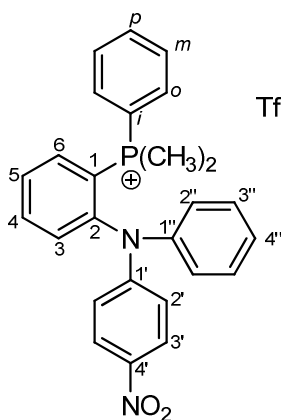
IR (nújol) ν : 1585 (m), 1487 (vs), 1439 (s), 1260 (vs), 1225 (s), 1160 (s), 1118 (w), 1075 (w), 1031 (vs), 1006 (w), 957 (w), 912 (s), 823 (w), 731 (vs), 688 (m), 637 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.39 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$], 6.52 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_2), 6.69 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_2''), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_3''), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_4''), 7.11 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_3), 7.13 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_3''), 7.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5.6$ Hz, H_6), 7.36-7.39 (m, 4H, $\text{H}_o + \text{H}_m$), 7.50-7.57 (m, 1H, H_p), 7.62 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_4), 7.75 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_5), 8.08 (dd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_3) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.22 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.8$ Hz, PCH_3), 10.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.6$ Hz, PCH_3), 116.63 (C_4'), 118.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.7$ Hz, C_1 o C_i), 120.28 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, C_1 o C_i), 120.74 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, CF_3SO_3), 122.83 (C_2''), 124.06 (C_2), 124.36 (C_4''), 128.20 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_5), 129.83 (C_3''), 129.92 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 130.83 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_o), 132.48 (C_3') 132.52 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C_3), 133.73 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 136.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_6), 136.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C_4), 145.80 (C_1' o C_1''), 146.46 (C_1' o C_1''), 150.79 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 18.15 ppm.

Triflato de P-fenil-P-{2-[(N-fenil-N-4-nitrofenil)amino]fenil}-P,P-dimetilfosfonio (52j).



Sólido amarillo.

Rendimiento: 65%.

Punto de fusión: 124-126 °C.

Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 427.1570.

Encontrado: 427.1581.

IR (nújol) ν : 1600 (w), 1586 (m), 1510 (m), 1492 (m), 1440 (w), 1341 (m), 1270 (s), 1225 (w), 1162 (w), 1113 (w), 1031 (m), 908 (vs), 732 (vs), 637 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.34 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, PCH_3), 2.47 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, PCH_3), 6.76 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, H_2), 6.77 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_2''), 7.04 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_4''), 7.18 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_3''), 7.28-7.40 (m, 5H, $\text{H}_6 + \text{H}_o + \text{H}_m$), 7.44-7.50 (m, 1H, H_p), 7.72 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_4), 7.83 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_5), 7.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, H_3'), 8.14 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_3) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 9.33 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.6$ Hz, PCH_3), 10.10 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.1$ Hz, PCH_3), 119.16 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.4$ Hz, C_1), 120.06 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.5$ Hz, C_i), 120.31 (C_2), 120.71 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, CF_3SO_3), 123.89 (C_2''), 125.35 (C_3'), 125.80 (C_4''), 129.30 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, C_5), 129.86 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, C_m), 130.15 (C_3''), 130.89 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz,

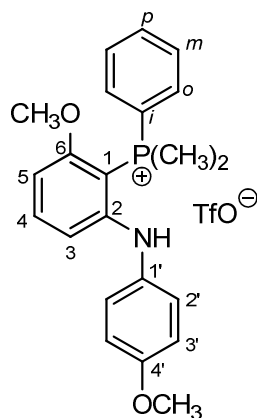
C_o), 132.96 (d, $^3J_{CP}$ = 7.9 Hz, C_3), 133.97 (d, $^4J_{CP}$ = 2.4 Hz, C_p), 136.48 (d, $^2J_{CP}$ = 9.4 Hz, C_6), 137.14 (C_4), 142.21 (C_4'), 144.35 ($C_{1''}$), 149.22 (d, $^2J_{CP}$ = 3.6 Hz, C_2), 152.19 ($C_{1'}$) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 18.76 ppm.

3.4.14 Preparación de los triflatos de *P*-{[2-(arilamino)-6-metoxifenil]-*P*-fenil-*P,P*-dimetilfosfonio 53.

A una suspensión del iminofosforano correspondiente **50** (0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.09 g, 0.6 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se le adiciona una disolución del triflato de 3-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo **37b** (0.12 g, 0.36 mmol) en acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. El crudo de reacción se filtra sobre celita y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El producto de reacción se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v). Los productos **53** solidificaron al tratarlos con éter etílico.

Triflato de *P*-fenil-*P,P*-dimetil-*P*-{[6-metoxi-2-(4-metoxifenilamino)]fenil}fosfonio (**53a**).



Sólido blanco.

Rendimiento: 72%.

R_f = 0.24.

Punto de fusión: 150-152 °C.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₂H₂₅NO₂P [M - OTf]⁺:

Calculado: 366.1617.

Encontrado: 366.1625.

IR (nújol) ν : 3315 (w), 1593 (w), 1570 (m), 1511 (s), 1468 (s), 1439 (s), 1265 (vs), 1246 (vs), 1162 (m), 1116 (w), 1079 (w), 1031 (s), 958 (w), 930 (w), 872 (w), 829 (w), 738 (vs), 703 (m), 639 (s) cm⁻¹.

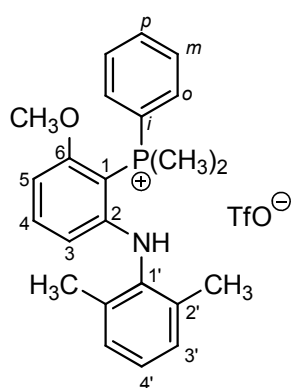
RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.50 [d, 6H, $^2J_{HP}$ = 14.0 Hz, P(CH₃)₂], 3.48 (s, 3H, OCH₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 6.49 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HP}$ = 4.8 Hz, H₃), 6.79 (d, 2H,

$^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{3'}), 6.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, H₅), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{2'}), 7.03 (s, 1H, NH), 7.42 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H₄), 7.51-7.60 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 12.61 [d, $^1J_{\text{CP}} = 57.8$ Hz, P(CH₃)₂], 55.70 (OCH₃), 55.96 (OCH₃), 97.79 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.0$ Hz, C₁), 105.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, C₃), 115.04 (C_{3'}), 115.87 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, C₅), 120.81 (c, $^1J_{\text{CF}} = 317.7$ Hz, CF₃SO₃), 120.87 (C_{2'}), 126.53 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.0$ Hz, C_i), 129.64 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C_o), 129.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 133.20 (C_p), 136.14 (C_{1'}), 137.00 (C₄), 152.13 (C₂), 155.44 (C_{4'}), 163.15 (C₆) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 17.92 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P,P*-dimetil-*P*-{[2-(2,6-dimetilfenilamino)-6-metoxi]fenil}fosfonio (53b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 48%.

$R_f = 0.30$.

Punto de fusión: 183-185 °C.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₃H₂₇NOP [M - OTf]⁺:

Calculado: 364.1825.

Encontrado: 364.1831.

IR (nújol) ν : 3330 (m), 1590 (m), 1568 (s), 1467 (vs), 1438 (s), 1262 (vs), 1224 (m), 1158 (m), 1115 (w), 1076 (w), 1031 (s), 929 (w), 870 (w), 780 (w), 733 (m), 694 (w), 638 (vs) cm⁻¹.

RMN ^1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.02 (s, 6H, CH₃), 2.66 [d, 6H, $^2J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, P(CH₃)₂], 3.64 (s, 3H, OCH₃), 5.80 (s, 1H, NH), 6.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5.3$ Hz, H₅), 6.47 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.9$ Hz, H₃), 7.05 (s, 3H, H_{3'} + H_{4'}), 7.33 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H₄), 7.59-7.66 (m, 2H, H_m), 7.67-7.74 (m, 3H, H_o + H_p) ppm.

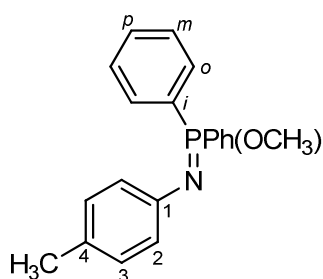
RMN ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 12.76 [d, $^1J_{\text{CP}} = 57.2$ Hz, P(CH₃)₂], 18.41 (CH₃), 56.03 (OCH₃), 92.19 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.5$ Hz, C₁), 103.38 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, C₃), 110.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, C₅), 120.73 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.3$ Hz, CF₃SO₃), 125.68 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.6$ Hz, C_i), 126.27 (C_{4'}), 129.05 (C_{3'}), 129.97 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_o), 130.47 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C_m), 133.91 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 134.28 (C_{2'}), 137.25 (C_{1'}), 137.39 (C₄), 152.30 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C₂), 163.63 (C₆) ppm.

$RMN^{31}P$ ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 17.56 ppm.

3.4.15 Preparación de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-metoxi iminofosforanos **54**.

A una disolución de difenílfosfinito de metilo o fosfito de trimetilo (2.0 mmol) en benceno (10 ml) se adiciona a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno una disolución de la azida correspondiente (2.0 mmol) en benceno (10 ml). La mezcla se agita a 50 °C durante 4 horas. El disolvente se elimina bajo presión reducida obteniéndose los iminofosforanos **54** en un alto grado de pureza.

N-4-Metilfenil-*P,P*-difeníl-*P*-metoxiiminofosforano (**54a**).



Aceite.

Rendimiento: 91%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{20}H_{21}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 322.1355.

Encontrado: 322.1370.

IR (nújol) ν : 1514 (m), 1437 (s), 1189 (s), 1180 (s), 1125 (m), 1110 (m), 1025 (w), 908 (s), 810 (w), 732 (vs), 692 (m) cm^{-1} .

RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 2.21 (s, 3H, CH_3), 3.76 (d, 3H, $^2J_{HP} = 11.4$ Hz, OCH_3), 6.83 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H_{Ar}), 6.81 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H_{Ar}), 7.39-7.51 (m, 6H, $H_m + H_p$), 7.86-7.94 (m, 4H, H_o) ppm.

$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.66 (CH_3), 50.89 (d, $^2J_{CP} = 5.5$ Hz, OCH_3), 123.47 (d, $^3J_{CP} = 18.3$ Hz, C_2), 128.07 (d, $^1J_{CP} = 61.7$ Hz, C_i), 128.63 (d, $^3J_{CP} = 12.9$ Hz, C_m), 129.45 (C_3), 131.01 (C_4), 131.76 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 132.28 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, C_o), 146.79 (d, $^2J_{CP} = 2.4$ Hz, C_1) ppm.

$RMN^{31}P$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 18.81 ppm.

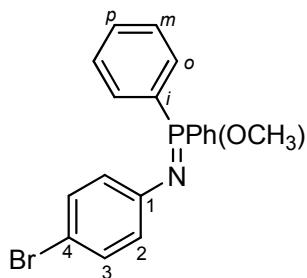
N-4-Bromofenil-*P,P*-difeníl-*P*-metoxiiminofosforano (**54b**).

Aceite.

Rendimiento: 95%.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{19}H_{18}BrNOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 386.0304.



Encontrado: 386.0312.

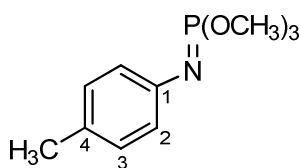
IR (nújol) ν : 1578 (m), 1485 (vs), 1439 (m), 1333 (s), 1174 (w), 1123 (s), 1070 (m), 1023 (m), 999 (w), 908 (s), 828 (w), 800 (w), 733 (vs), 694 (m), 649 (w) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.74 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 11.7$ Hz, OCH_3), 6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_{Ar}), 7.17 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_{Ar}), 7.40-7.51 (m, 6H, $\text{H}_m + \text{H}_p$), 7.85-7.92 (m, 4H, H_o) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 51.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, OCH_3), 110.89 (C_4), 125.34 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz, C_2), 128.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, C_m), 130.52 ($d_{\text{drcha}}, \text{C}_i$), 131.57 (C_3), 132.01 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p), 132.19 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_o), 148.94 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 19.89 ppm.

N-4-Metilfenil-P,P,P-trimetoxiiminofosforano (54c).



Aceite.

Rendimiento: 98%.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{P}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$:

Calculado: 230.0941.

Encontrado: 230.0944.

IR (nújol) ν : 1610 (s), 1514 (vs), 1448 (m), 1367 (s), 1264 (w), 1185 (m), 1114 (s), 1037 (vs), 911 (w), 824 (s), 761 (s), 733 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.26 (s, 3H, CH_3), 3.78 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 11.6$ Hz, OCH_3), 6.81 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_2), 6.96 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_3) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 20.34 (CH_3), 54.05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, OCH_3), 122.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.4$ Hz, C_2), 127.88 (C_4), 129.26 (C_3), 144.33 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, C_1) ppm.

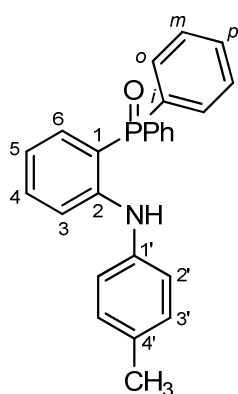
RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 0.74 ppm.

3.4.16 Preparación de los óxidos de P-[(2-arilamino)fenil]-P,P-difenilfosfina 55.

A una suspensión del N-aril-P,P-difenil-P-metoxi iminofosforano **54** correspondiente (0.3 mmol) y fluoruro de cesio (0.09 g, 0.6 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se adiciona una disolución del precursor correspondiente del bencino **37** (0.36 mmol) en

acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, la mezcla se filtra sobre celita y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo 1:1 (v/v) como eluyente.

Óxido de *P,P*-difeníl-*P*-[2-(4-metilfenilamino)fenil]fosfina (55a).



Sólido blanco.

Rendimiento: 90%.

$R_f = 0.61$.

Punto de fusión: 147-149 °C.

Prismas blancos de cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{25}H_{23}NOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 384.1512.

Encontrado: 384.1518.

IR (nújol) ν : 3056 (w), 1591 (vs), 1571 (vs), 1516 (vs), 1450 (vs), 1319 (s), 1283 (w), 1169 (s), 1133 (m), 1118 (s), 1100 (m), 1070 (m), 909 (w), 809 (w), 726 (vs), 694 (s) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.28 (s, 3H, CH_3), 6.64-6.69 (m, 1H, H_5), 6.85 (ddd, 1H, $^3J_{HP} = 14.4$ Hz, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, H_6), 7.00 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 7.05 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 7.24-7.31 (m, 2H, $H_3 + H_4$), 7.45-7.49 (m, 4H, H_m), 7.52-7.58 (m, 2H, H_p), 7.64-7.71 (m, 4H, H_o) ppm. No se observa la resonancia del NH.

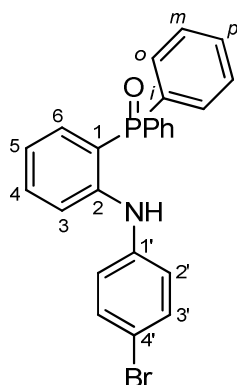
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.71 (CH_3), 114.06 (d, $^1J_{CP} = 104.5$ Hz, C_1), 114.69 (d, $^3J_{CP} = 7.7$ Hz, C_3), 117.49 (d, $^3J_{CP} = 12.9$ Hz, C_5), 121.30 ($C_{2'}$), 128.44 (d, $^3J_{CP} = 12.3$ Hz, C_m), 129.62 ($C_{3'}$), 131.95 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_m), 131.97 (d, $^2J_{CP} = 9.9$ Hz, C_o), 132.06 ($C_{4'}$), 132.11 (d, $^1J_{CP} = 104.8$ Hz, C_i), 133.13 (d, $^4J_{CP} = 1.7$ Hz, C_4), 133.66 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, C_6), 138.64 ($C_{1'}$), 150.45 (d, $^2J_{CP} = 4.0$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 36.25 ppm.

Óxido de *P*-[2-(4-bromofenilamino)fenil]-*P,P*-difenílfosfina (55b).

Sólido blanco.

Rendimiento: 86%.



$R_f = 0.42$.

Punto de fusión: 169-171 °C.

Prismas blancos de cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{24}H_{20}BrNOP$ $[M + H]^+$:

Calculado: 448.0460.

Encontrado: 448.0443.

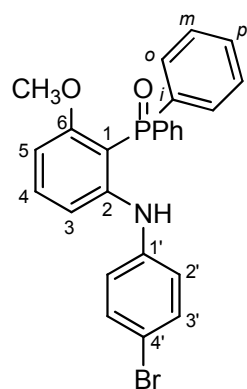
IR (nújol) ν : 3058 (w), 1584 (vs), 1570 (vs), 1518 (s), 1488 (s), 1450 (vs), 1319 (s), 1169 (m), 1134 (m), 1119 (m), 1100 (m), 1072 (m), 908 (m), 805 (w), 728 (vs), 694 (s) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 6.75-6.79 (m, 1H, H_5), 6.88 (ddd, 1H, $^3J_{HP} = 15.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H_6), 6.95 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_2), 7.29 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_3), 7.32-7.37 (m, 2H, $H_3 + H_4$), 7.44-7.48 (m, 4H, H_m), 7.53-7.57 (m, 2H, H_p), 7.62-7.67 (m, 4H, H_o) ppm. No se observa la resonancia del NH.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 114.14 (C_4), 116.01 (d, $^1J_{CP} = 103.0$ Hz, C_1), 116.04 (d, $^3J_{CP} = 7.6$ Hz, C_3), 118.94 (d, $^3J_{CP} = 12.7$ Hz, C_5), 121.58 ($C_{2'}$), 128.65 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz, C_m), 131.87 (d, $^1J_{CP} = 104.4$ Hz, C_i), 132.08 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, C_o), 132.09 ($C_{3'}$), 133.34 (d, $^4J_{CP} = 1.6$ Hz, C_4), 133.91 (d, $^2J_{CP} = 10.9$ Hz, C_6), 140.84 ($C_{1'}$), 149.22 (d, $^2J_{CP} = 2.8$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 36.23 ppm.

Óxido de *P,P*-difenil-*P*-{[2-(4-bromofenilamino)-6-metoxi]fenil}fosfina (55c).



Sólido blanco.

Rendimiento: 42%.

$R_f = 0.70$.

Punto de fusión: 187-189 °C.

Prismas blancos cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{25}H_{22}BrNO_2P$ $[M + H]^+$:

Calculado: 478.0566.

Encontrado: 478.0571

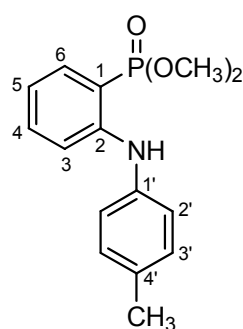
IR (nújol) ν : 3075 (s), 1602 (s), 1583 (s), 1487 (s), 1465 (vs), 1436 (s), 1336 (m), 1259 (s), 1216 (m), 1176 (w), 1143 (m), 1118 (m), 1090 (w), 1071 (m), 813 (w), 774 (s), 749 (s), 694 (m), 669 (w) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.30 (s, 3H, OCH_3), 6.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz, H_3), 6.93 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, H_5), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_2), 7.27-7.29 (m, 1H, H_4), 7.37 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_3'), 7.42-7.48 (m, 4H, H_m), 7.50-7.54 (m, 2H, H_p), 7.71-7.77 (m, 4H, H_o) ppm. No se observa la resonancia del NH.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 54.77 (OCH_3), 100.01 (d, $^1J_{\text{CP}} = 103.2$ Hz, C_1), 101.15 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C_3), 108.30 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, C_5), 114.89 (C_4), 123.37 (C_2'), 128.13 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_m), 131.56 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C_p), 131.59 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_o), 132.09 (C_3'), 134.06 (d, $^2J_{\text{CP}} = 107.6$ Hz, C_i), 134.60 (C_4), 140.91 (C_1'), 152.37 (C_6), 161.75 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 38.74 ppm.

2-(4-Metilfenilamino)fenilfosfonato de dimetilo (55d).



Sólido blanco.

Rendimiento: 45%.

$R_f = 0.50$.

Punto de fusión: 123-125 °C.

Prismas incoloros de cloroformo/*n*-pentano.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$:

Calculado: 292.1097.

Encontrado: 292.1103.

IR (nújol) ν : 1595 (vs), 1573 (s), 1516 (vs), 1455 (vs), 1323 (s), 1286 (m), 1219 (m), 1183 (m), 1139 (s), 1083 (s), 1027 (vs), 885 (w), 832 (s), 790 (s), 753 (s) cm^{-1} .

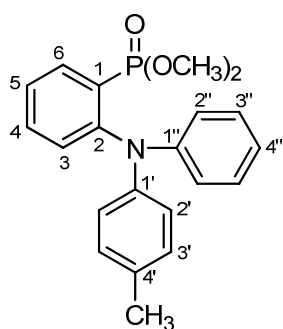
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.33 (s, 3H, CH_3), 3.78 (d, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 11.1$ Hz, OCH_3), 6.75-6.81 (m, 1H, H_5), 7.08-7.15 (m, 4H, $\text{H}_2 + \text{H}_3'$), 7.17-7.22 (m, 1H, H_3), 7.28-7.33 (m, 1H, H_4), 7.50 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_6), 8.33 (s, 1H, NH) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 20.85 (CH_3), 52.79 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, OCH_3), 108.71 (d, $^1J_{\text{CP}} = 183.2$ Hz, C_1), 114.36 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_3), 117.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, C_5), 121.98 (C_2'), 129.92 (C_3'), 132.79 (C_4'), 133.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C_6), 133.99 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, C_4), 138.57 (C_1'), 149.52 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 24.45 ppm.

3.4.17 Preparación del 2-[N-fenil-N-(4-metilfenil)amino]fenilfosfonato de dimetilo (58).

A una suspensión del *N*-4-metilfenil-*P,P,P*-trimetoxiiminofosforano (54c) (0.36 g, 1.6 mmol) y fluoruro de cesio (1.46 g, 9.6 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se le adiciona triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo 37a (1.15 g, 3.84 mmol) en acetonitrilo. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El crudo de reacción se filtra sobre celita, se elimina el disolvente a presión reducida y se cromatografía empleando gel de sílice y acetato de etilo como eluyente. Se elimina el disolvente de las fracciones cuyo R_f es 0.5 y el residuo se cristaliza de cloroformo/*n*-pentano para dar el fosfonato de dimetilo 58 (0.32 g, 55%) en forma de prismas incoloros de punto de fusión 145-147 °C.



Masa exacta (ESI) m/e para $C_{21}H_{23}NO_3P$ $[M + H]^+$:

Calculado: 368.1410.

Encontrado: 368.1416.

IR (nújol) ν : 1595 (s), 1566 (w), 1509 (vs), 1493 (vs), 1472 (s), 1438 (m), 1316 (m), 1266 (vs), 1183 (w), 1138 (w), 1089 (w), 1032 (vs), 816 (w), 737 (s), 696 (w) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.28 (s, 3H, CH_3), 3.45 (d, 6H, $^3J_{HP} = 11.2$ Hz, OCH_3), 6.88-6.93 (m, 5H, Ph), 7.02 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_2), 7.16 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_3), 7.21-7.24 (m, 1H, H_3), 7.30-7.35 (m, 1H, H_5), 7.53-7.57 (m, 1H, H_4), 8.05 (ddd, 1H, $^3J_{HP} = 14.4$ Hz, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, H_6) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.72 (CH_3), 52.47 (d, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz, OCH_3), 121.38 ($C_{4''}$), 122.02 ($C_{2''}$ o $C_{3''}$), 123.09 ($C_{2''}$ o $C_{3''}$), 125.64 (d, $^3J_{CP} = 14.6$ Hz, C_5), 127.00 (d, $^1J_{CP} = 188.1$ Hz, C_1), 128.65 ($C_{3'}$), 129.37 (C_2), 131.65 ($C_{4'}$), 132.14 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, C_3), 134.26 (d, $^4J_{CP} = 2.4$ Hz, C_4), 136.36 (d, $^2J_{CP} = 8.4$ Hz, C_6), 145.99 ($C_{1'}$ o $C_{1''}$), 148.80 ($C_{1'}$ o $C_{1''}$), 150.25 (d, $^2J_{CP} = 4.2$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 18.92 ppm.

3.4.18 Preparación de los sulfuros de *P*-aril(alquil)fosfina 59.

A una disolución de la fosfina correspondiente (3.6 mmol) en tolueno anhidro (10 ml) se le adiciona un equivalente de azufre elemental (0.12 g, 3.6 mmol) y la mezcla se

calienta a 65 °C durante 12 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se trata con *n*-hexano frío obteniéndose un sólido blanco.

Sulfuro de *P,P,P*-trifenilfosfina (59a).¹³⁶

Rendimiento: 79%.

Sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-metilfosfina (59b).¹⁴²

Rendimiento: 81%.

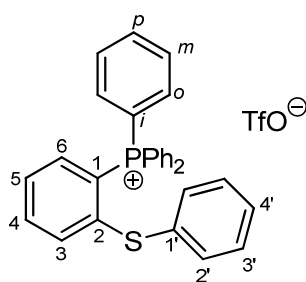
Sulfuro de *P*-fenil-*P,P*-dimetilfosfina (59c).¹⁴³

Rendimiento: 82%.

3.4.19 Preparación de los triflatos de 2-feniltiofosfonio 60.

A una suspensión del sulfuro **59** correspondiente (1.0 mmol) y fluoruro de cesio (0.61 g, 4.0 mmol) en acetonitrilo (3 ml) se le adiciona una disolución del triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo **37a** (0.72 g, 2.4 mmol) en acetonitrilo (7 ml) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El crudo de reacción se filtra sobre celita y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía “flash” en columna de gel de sílice usando una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 (v/v) como eluyente.

Triflato de *P,P,P*-trifenil-*P*-[2-(feniltio)fenil]fosfonio (60a).



Sólido blanco.

Rendimiento: 70%.

$R_f = 0.19$.

Punto de fusión: 140-142 °C.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $C_{30}H_{24}PS$ [M - OTf]⁺:

Calculado: 447.1331.

Encontrado: 447.1337.

¹⁴² Payet, E.; Auffrant, A.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1499.

¹⁴³ Garkani-Nejad, Z.; Poshteh-Shirani, M. *Can. J. Chem.* **2011**, 89, 598.

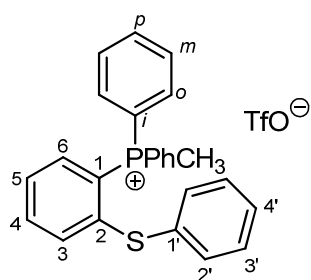
IR (nújol) ν : 1575 (w), 1478 (w), 1440 (m), 1266 (vs), 1224 (w), 1154 (m), 1108 (m), 1031 (s), 998 (w), 916 (w), 731 (s), 691 (m), 636 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.90 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_2), 7.19-7.28 (m, 3H, $\text{H}_3 + \text{H}_4$), 7.29-7.33 (m, 1H, H_6), 7.50 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, H_3), 7.56 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, H_5), 7.65-7.78 (m, 13H, $\text{H}_m + \text{H}_o + \text{H}_4$), 7.81-7.84 (m, 3H, H_p) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 118.12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.8$ Hz, C_i), 118.47 (d, $^1J_{\text{CP}} = 94.2$ Hz, C_1), 120.71 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.9$ Hz, CF_3SO_3), 128.89 (C_4'), 129.16 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C_5), 129.79 (C_3'), 130.65 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_m), 131.00 (C_2'), 132.10 (C_1'), 134.17 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C_o), 135.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, C_3), 135.31 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 136.34 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_4), 137.49 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_6), 143.46 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 22.01 ppm.

Triflato de *P,P*-difenil-*P*-[2-(feniltio)fenil]-*P*-metilfosfonio (60b).



Sólido blanco.

Rendimiento: 87%.

$R_f = 0.17$.

Punto de fusión: 147-149 °C.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{PS}$ [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$:

Calculado: 385.1174.

Encontrado: 385.1179.

IR (nújol) ν : 1573 (w), 1440 (m), 1263 (s), 1225 (w), 1159 (m), 1114 (m), 1031 (s), 909 (s), 732 (vs), 690 (m), 636 (s) cm^{-1} .

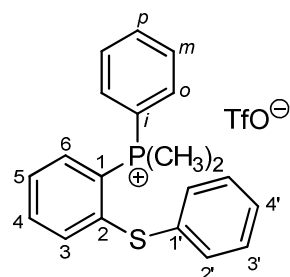
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.12 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, PCH_3), 7.04-7.07 (m, 2H, H_2), 7.25-7.28 (m, 3H, $\text{H}_3 + \text{H}_4$), 7.37 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_6), 7.46-7.54 (m, 2H, $\text{H}_3 + \text{H}_5$), 7.65-7.72 (m, 9H, $\text{H}_m + \text{H}_o + \text{H}_4$), 7.75-7.79 (m, 2H, H_p) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 10.07 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.8$ Hz, CH_3), 119.37 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.8$ Hz, C_i), 120.74 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.0$ Hz, C_1), 120.84 (c, $^1J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF_3SO_3), 128.52 (C_4'), 129.10 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C_5), 129.86 (C_3'), 130.54 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_m), 130.74 (C_2'), 132.85 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_o), 133.05 (C_1'), 134.95 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 135.74 (d,

$^3J_{CP} = 8.7$ Hz, C_3), 135.95 (d, $^4J_{CP} = 2.3$ Hz, C_4), 136.56 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz, C_6), 141.87 (d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz, C_2) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 21.69 ppm.

Triflato de *P*-fenil-*P*-[2-(feniltio)fenil]-*P,P*-dimetilfosfonio (60c).



Sólido blanco.

Rendimiento: 73%.

Punto de fusión: 153-155 °C.

$R_f = 0.21$.

Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Masa exacta (ESI) m/e para C₂₀H₂₀PS [M - OTf]⁺:

Calculado: 323.1018.

Encontrado: 323.1024.

IR (nújol) ν : 1578 (w), 1478 (w), 1458 (w), 1440 (m), 1316 (w), 1257 (vs), 1223 (s), 1155 (s), 1117 (m), 1029 (s), 959 (m), 934 (m), 875 (w), 744 (s), 691 (m), 637 (vs) cm⁻¹.

RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.67 [d, 6H, $^2J_{HP} = 13.6$ Hz, P(CH₃)₂], 6.95-6.98 (m, 2H, H₂), 7.22-7.24 (m, 3H, H_{3'} + H_{4'}), 7.42-7.45 (m, 1H, H₃), 7.52-7.55 (m, 2H, H_m), 7.60-7.70 (m, 5H, H_o + H_p + H₄ + H₅), 7.99-8.05 (m, 1H, H₆) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 10.33 (d, $^1J_{CP} = 57.3$ Hz, CH₃), 120.76 (c, $^1J_{CF} = 320.4$ Hz, CF₃SO₃), 121.86 (d, $^1J_{CP} = 88.6$ Hz, C_i), 121.89 (d, $^1J_{CP} = 91.5$ Hz, C₁), 128.24 (C_{4'}), 129.47 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C₅), 129.78 (C_{2'} o C_{3'}), 130.12 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 130.20 (C_{2'} o C_{3'}), 131.22 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz, C_o), 133.50 (C_{1'}), 134.15 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p), 135.21 (d, $^2J_{CP} = 11.2$ Hz, C₆), 135.76 (d, $^4J_{CP} = 2.4$ Hz, C₄), 135.92 (d, $^3J_{CP} = 8.6$ Hz, C₃), 140.67 (d, $^2J_{CP} = 7.1$ Hz, C₂) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 21.01 ppm.

Capítulo 4

*Reacciones de adición de
aminofosfinas y tiofenoles a derivados
P-alquinílicos de fósforo(V).*

4.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describirán los resultados obtenidos en el estudio de la utilización generalizada de aminofosfinas como inductores de un cambio en la regioquímica de la reacción de adición nucleófila a diferentes compuestos de fósforo(V) sustituidos por un resto alquínico.

Por este motivo, la introducción de este capítulo versará principalmente sobre las aminofosfinas, sus características generales, los métodos de preparación más usuales y las reacciones en las que intervienen.

4.1.1 AMINOFOSFINAS: CARACTERÍSTICAS GENERALES, SÍNTESIS Y REACTIVIDAD.¹⁴⁴

Las aminofosfinas (fosfanaminas, fosfazanos o amidas derivadas del ácido fosfínico)¹⁴⁵ son compuestos de fósforo trivalente que contienen como funcionalidad la agrupación P-N. Aunque se conocen desde hace más de un siglo,¹⁴⁶ no han sido muy investigadas hasta estos últimos años, en los que su interés ha crecido exponencialmente debido a su uso como ligandos en la preparación de complejos metálicos y a sus aplicaciones en catálisis.¹⁴⁷

¹⁴⁴ a) Fei, Z.; Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2056. b) Alajarín, M.; López-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 77.

¹⁴⁵ Esta última nomenclatura es la única usada por el “*Chemical Abstract Service*” (CAS) para nombrar a estas especies, que se consideran como derivados del compuesto patrón H₂P-NH₂, la amida del ácido fosfínico, por sustitución parcial o total de los átomos de hidrógeno.

¹⁴⁶ Michaelis, A. *Ann. Chem.* **1903**, *326*, 129.

¹⁴⁷ Véase, por ejemplo: a) Agbossou, F.; Carpentier, J. F.; Hapiot, F.; Suisse, I.; Mortreux, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1615. b) Appleby, T.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 121. c) Agbossou-Niedercorn, F.; Suisse, I. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 145. d) Amoroso, D.; Graham, T. W.; Guo, R.; Tsang, C.-W.; Abdur-Rashid, K. *Aldrichim. Acta* **2008**, *41*, 15. e) Biricik, N.; Durap, F.; Kayan, C.; Gümgüm, B.; Gürbüz, N.; Özdemir, I.; Ang, W. H.; Fei, Z.; Scopelliti, R. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2693. f) Gopalakrishnan, J. *Appl. Organometal. Chem.* **2009**, *23*, 291.

Los diferentes tipos de aminofosfinas se pueden clasificar (figura 4.1) según el grado de sustitución de sus átomos de fósforo y de nitrógeno y su estabilidad también depende de ello, siendo las aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas y tetrasustituidas las más estables.

	H_2P-NH_2		
Monosustituidas	$R^1P(H)-NH_2$ $H_2P-N(H)R^1$	Trisustituidas	$R^1R^2P-N(H)R^3$ $R^1P(H)-NR^2R^3$
Disustituidas	$R^1R^2P-NH_2$ $R^1P(H)-N(H)R^2$ $H_2P-NR^1R^2$	Tetrasustituidas	$R^1R^2P-NR^3R^4$

Figura 4.1

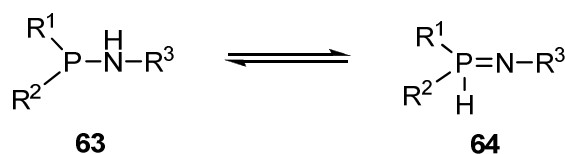
Las aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas de fórmula general **63** pueden coexistir, en casos determinados, con su tautómero iminofosforano **64**, que resulta de la migración del átomo de hidrógeno desde el de nitrógeno al de fósforo (esquema 4.1).¹⁴⁸ Esta prototropía es similar a la que se establece entre los ácidos fosfinosos *P,P*-disustituidos y los óxidos de fosfina secundaria, aunque en este último caso suele ser el óxido de fosfina secundaria la especie más estable.¹⁴⁹ Aunque, en general, el equilibrio mostrado en el esquema 4.1 suele estar desplazado hacia la aminofosfina, la mezcla de ambas especies en equilibrio se ha detectado por métodos espectroscópicos en ciertos casos particulares.^{148a,b,150} Cálculos *ab initio* muestran que la amida del ácido fosfinoso H_2P-NH_2 es cerca de $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que la forma tautomérica iminofosforano $H_3P=NH$.^{148c,151}

¹⁴⁸ a) Schmidpeter, A.; Ebeling, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 209. b) Schmidpeter, A.; Rosknecht, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 614. c) O'Neal, H. R.; Neilson, R. H. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1372. d) Sudhakar, P. V.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1899.

¹⁴⁹ Dahl, O.; Hartley, F. R. "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", Vol 4, (Eds.: Hartley, F. R.; Patai, S.), Wiley, New York, **1996**, p 1.

¹⁵⁰ a) Romanenko, V. D.; Ruban, A. V.; Kalibabchuk, N. N.; Iksanova, S. V.; Markowskii, L. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 1726. b) Kolodiazhnyi, O. I.; Prynada, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7997.

¹⁵¹ Poetschke, N.; Nieger, M.; Khan, M. A.; Niecke, E.; Ashby, M. T. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4087.



Esquema 4.1

La posición del equilibrio tautomérico entre las especies de fórmulas genéricas **63** y **64** depende de la naturaleza del disolvente y de los sustituyentes sobre los átomos de fósforo y de nitrógeno.^{148b,152}

La aminofosfina más sencilla, H₂N-PH₂ es una especie volátil que se forma por hidrólisis de una mezcla en estado sólido de fósforo magnésico y nitruro magnésico.¹⁵³ Se ha propuesto que dicho compuesto se forma presumiblemente por fotólisis de mezclas de NH₃ + PH₃, y que parece ser que descompone a un polímero rojizo (PN)_x que es parcialmente responsable de la coloración de la atmósfera de Júpiter.¹⁵⁴

El método sintético empleado con mayor frecuencia para la preparación de las aminofosfinas **65** consiste en la aminólisis de halofosfinas, generalmente de clorofosfinas (esquema 4.2).¹⁵⁵ La reacción, que se lleva a cabo generalmente en éter etílico o tetrahidrofurano, requiere la presencia de una base orgánica que neutralice el cloruro de hidrógeno liberado, formándose una sal insoluble que facilita el aislamiento y la purificación del producto deseado. Dicha base puede ser la propia amina de partida, utilizada en exceso, o una externa como, por ejemplo, trietilamina, DBU o DMAP. En algunos casos, resulta más conveniente sustituir la base orgánica por *n*-butil litio, sodio o

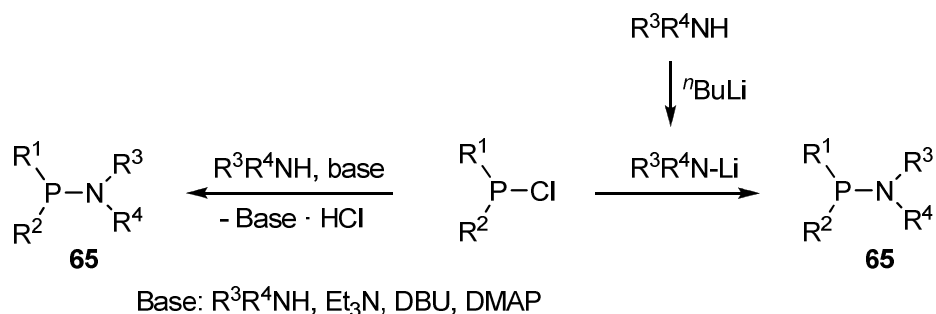
¹⁵² a) Rossknecht, H.; Schmidpeter, A. *Z. Naturforsch., Teil B* **1971**, 26, 81. b) Caminade, A. M.; Ocando, E.; Mayoral, J. P.; Cristante, M.; Bertrand, G. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 712. c) Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2125.

¹⁵³ Royen, P.; Rocktäschel, C.; Mosch, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 860.

¹⁵⁴ a) Ferris, J. P.; Morimoto, J. Y.; Benson, R. *Proceedings of the 3rd ISSOL Meeting* **1981**. - *Chem. Abstr.* **1982**, 96, 126761. b) Ferris, J. P.; Bossard, A.; Khwaja, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 318.

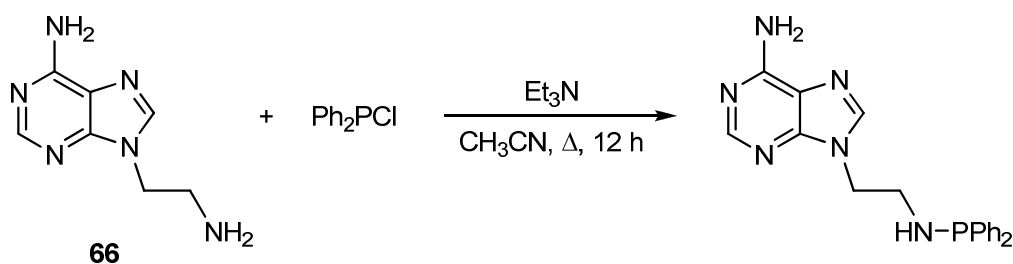
¹⁵⁵ a) Sisler, H. H.; Smith, N. L. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 611. b) Ewart, G.; Lane, A. P.; McKechnie, J.; Payne, D. S. *J. Chem. Soc. A* **1964**, 1543. c) Lane, A. P.; Morton-Blake, D. A.; Payne, D. S. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1942. d) Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.* **2003**, 2772. e) Mansour, A.; Portnoy, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2195. f) Slawin, A. M. Z.; Wheatley, J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, 23, 2569. g) Slawin, A. M. Z.; Wheatley, J.; Woollins, J. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 713.

potasio, desprotonando previamente la amina y generando así el amiduro correspondiente, que entonces se hace reaccionar con la clorofosfina (esquema 4.2).^{155a,c,156}



Esquema 4.2

La temperatura de la reacción de aminólisis en presencia de base orgánica varía entre -40 y 110 °C y, en general, las aminas alifáticas reaccionan más rápidamente que las aromáticas o heteroaromáticas debido a su mayor nucleofilia. Estas diferencias en la reactividad permiten la formación quimioselectiva de algunas aminofosfinas, como la representada en el esquema 4.3, en la que el enlace P-N se forma exclusivamente con el nitrógeno del grupo NH₂ alifático de **66** pero no con el que está directamente unido al núcleo heteroaromático, menos nucleófilo.¹⁵⁷



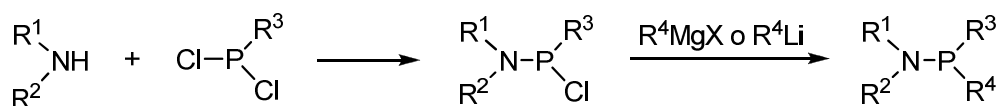
Esquema 4.3

¹⁵⁶ a) Fenske, D.; Maczek, B.; Maczek, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1113. b) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Palmer, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3615. c) Contreras, R.; Grevy, J. M.; García-Hernández, Z.; Güizado-Rodríguez, M.; Wrackmeyer, B. *Heteroatom Chem.* **2001**, 12, 542. d) Burrows, A.; Mahon, M. F.; Varrone, M. *Dalton Trans.* **2003**, 4718. e) Rudd, M. D.; Creighton, M. A.; Kautz, J. A. *Polyhedron* **2004**, 23, 1923.

¹⁵⁷ Zhang, Q.; Hua, G.; Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Dalton Trans.* **2003**, 3250.

Este método general de síntesis de aminofosfinas se ha aplicado a una gran variedad de aminas alifáticas, aromáticas y heteroaromáticas,^{156,158} incluidas algunas aminas primarias enantioméricamente enriquecidas.¹⁵⁹ La reacción de aminólisis también ocurre eficazmente incluso cuando la halofosfina se encuentra situada en la esfera de coordinación de un metal, como es el caso de los complejos de platino y de paladio del tipo *cis*-M(Ph₂PCl)₂Cl₂ (M= Pd, Pt).¹⁶⁰

Un método de obtención de aminofosfinas ligeramente diferente consiste en la sustitución secuencial de dos átomos de halógeno de una dihalofosfina, primero por una amina y después por un grupo alquilo, empleando un reactivo organometálico en esta última etapa (esquema 4.4).^{156c,161} Este método está especialmente indicado para la síntesis de aminofosfinas tetrasustituidas con dos grupos diferentes sobre el átomo de fósforo.



Esquema 4.4

Un método alternativo de preparación de las aminofosfinas, basado en la alta afinidad entre el silicio y los halógenos, consiste en la reacción entre halofosfinas y *N*-(trimetilsilil)anilinas o *N*-(trimetilsilil)amidas, tal y como se representa en el esquema 4.5. En estos procesos el enlace deseado P-N y el halosilano se forman simultáneamente.^{156c,162}

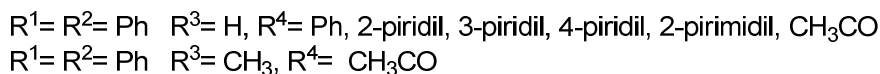
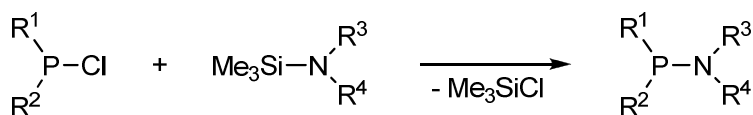
¹⁵⁸ a) Andrews, C. D.; Burrows, A. D.; Lynam, J. M.; Mahon, M. F.; Palmer, M. T. *New J. Chem.* **2001**, 25, 824. b) Milton, H. L.; Wheatley, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1393. c) Ciclosi, M.; Lloret, J.; Estevan, F.; Lahuerta, P.; Sanaú, M.; Pérez-Prieto, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6741.

¹⁵⁹ a) Slawin A. M. Z.; Woollins, J. D., Zhang, Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 621. b) Gryshkun, E.; Andrushko, N.; Kolodiaznyi, O. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2004**, 179, 1027.

¹⁶⁰ a) Lednor, P. W.; Beck, W.; Fick, H. G.; Zippel, H. *Chem. Ber.* **1978**, 111, 615. b) Trampisch, H.; Beck, W. *Z. Naturforsch., B Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, 38B, 365.

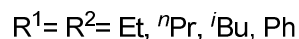
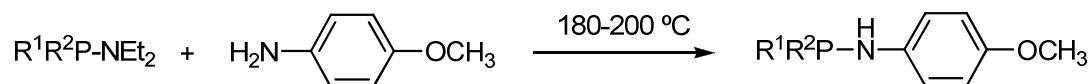
¹⁶¹ a) Issleib, K.; Seidel, W. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2681. b) Burg, A. B.; Slota, Jr. P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2148. c) Nöth, H.; Vetter, H.-J. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1109. d) Singh, S.; Nicholas, K. M. *Chem. Commun.* **1998**, 149. e) Wang, H.; Wang, H.; Li, H. W.; Xie, Z. *Organometallics* **2004**, 23, 875. f) Chivers, T.; Copsey, M. C.; Parvez, M. *Chem. Commun.* **2004**, 2818.

¹⁶² Vogt, R.; Jones, P. G.; Kolbe, A.; Schmutzler, R. *Chem. Ber.* **1991**, 2705.



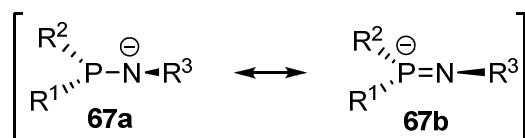
Esquema 4.5

Otro método comúnmente usado para preparar aminofosfinas consiste en una reacción de intercambio de amina.¹⁶³ Debido a los bajos puntos de ebullición de dimetilamina y dietilamina, éstas pueden ser desplazadas de sus correspondientes aminofosfinas por otras aminas menos volátiles, dando lugar a nuevos miembros de la misma familia (esquema 4.6). No obstante, estas reacciones requieren altas temperaturas.



Esquema 4.6

Las aminofosfinas se desprotonan fácilmente con reactivos de organolitio, formando el anión correspondiente que puede describirse como un híbrido de resonancia entre las estructuras **67a** y **67b** en las que el estado de oxidación del átomo de fósforo es P(III) y P(V) respectivamente (esquema 4.7).¹⁴⁹



Esquema 4.7

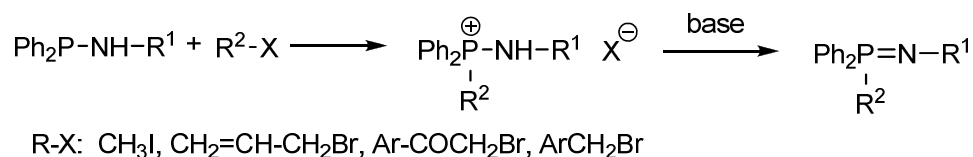
El enlace P-N de las aminofosfinas es esencialmente un enlace sencillo, y la presencia de los pares de electrones solitarios sobre el nitrógeno y el fósforo hace que los

¹⁶³ Genkina, G. K.; Gilyarov, V. A.; Kabachnik, M. I. *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 2513.

aspectos más comunes de su reactividad sean sus reacciones con especies electrófilas y su uso como ligandos dadores coordinándose a metales de transición.

Las aminofosfinas se comportan de forma similar al resto de fosfinas en muchas de las reacciones que ocurren sobre el átomo de fósforo. Se ha observado que la presencia del par de electrones sobre el átomo de nitrógeno adyacente produce un aumento de la nucleofilia del átomo de fósforo, aunque en un grado no comparable al efecto α ¹⁶⁴ observado en nucleófilos del tipo N-N y N-O.¹⁶⁵ Se ha argumentado que la interacción repulsiva entre los pares solitarios del N y del P puede aumentar la reactividad de este último, haciéndolo más básico y más nucleófilo, mientras que las interacciones $d\pi-p\pi$ son de menor relevancia.¹⁶⁶ El efecto es relativamente pequeño y las aminofosfinas no se clasifican como α -nucleófilos típicos.¹⁶⁴

La alquilación regioselectiva en el átomo de fósforo se pone de manifiesto en la reacción de algunas *P,P*-diarilaminofosfinas con diferentes haluros activados e incluso con yoduro de metilo, dando lugar a las correspondientes sales de aminofosfonio.^{159b,161b,167} El potencial de esta reacción se ha visto incrementado al utilizar dichas sales como intermediarios en la síntesis de iminofosforanos, constituyendo el proceso global una alternativa (esquema 4.8)⁸ a los tradicionalmente utilizados de Staudinger^{2,9c} y de Horner-Oediger.⁶



Esquema 4.8

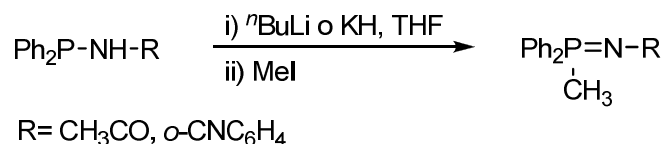
¹⁶⁴ El término "efecto α " se usa para denotar la elevada reactividad de aquellos nucleófilos que poseen un par de electrones no compartidos en posición adyacente (α) al átomo nucleófilo. Algunos α -nucleófilos típicos son hidracinas, hidroxilaminas, aniones hidroperóxido, aniones oxima, etc. a) Edwards, J. O.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 16. b) Dixon, J. E.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3248. c) Dixon, J. E.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6592. d) Dixon, J. E.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2052.

¹⁶⁵ Hudson, H. R. "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", Vol 1, (Eds.: Hartley, F. R.; Patai, S.), Wiley, Chichester, **1990**, p 385.

¹⁶⁶ Kroeshesfsky, R. D.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3090.

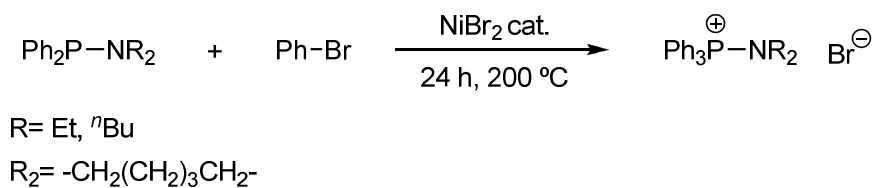
¹⁶⁷ a) Burg, A. B.; Slota, Jr. P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107. b) Sisler, H. H.; Smith, N. L. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4733. c) Smith, N. L.; Sisler, H. H. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 272.

Se ha descrito también que algunas aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas experimentan reacciones de *P*-alquilación mediante la transformación previa en sus aniones correspondientes, obteniéndose así los respectivos iminofosforanos (esquema 4.9).^{152c}



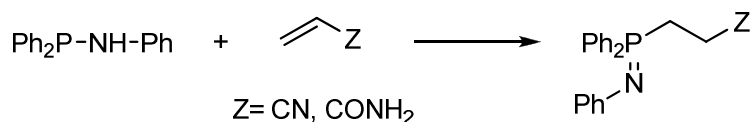
Esquema 4.9

En lo concerniente a reacciones de arilación, sólo se ha descrito la reacción de *N,N*-dialquilamino-*P,P*-difenilfosfinas con bromobenceno en un proceso que transcurre a temperatura elevada y con catálisis de dibromuro de níquel, generando los bromuros de aminofosfonio correspondientes (esquema 4.10).¹⁶⁸



Esquema 4.10

Se ha descrito sucintamente que las aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas se alquilan también en el átomo de fósforo por la acción de olefinas electrófilas como acrilonitrilo y acrilamida, con formación de una unidad de iminofosforano (esquema 4.11).¹⁶⁹

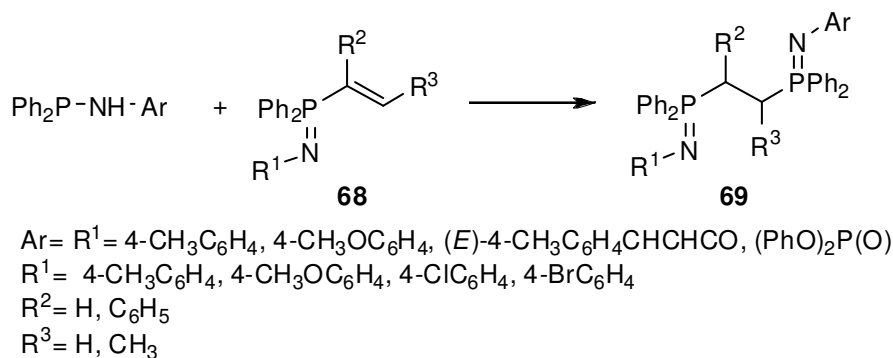


Esquema 4.11

¹⁶⁸ Cristau, H. J.; Chene, A.; Christol, H. *Synthesis* **1980**, 551.

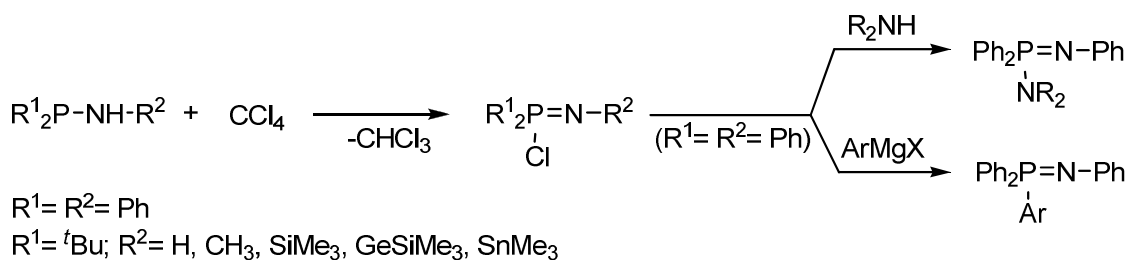
¹⁶⁹ Trippett, S. *Chem. Commun.* **1966**, 468.

Como se ha comentado en el capítulo 1, la utilización de *P*-eteniliminofosforanos **68** como alquenos activados proporciona un método de acceso fácil a bis(iminofosforanil)etanos asimétricamente sustituidos **69**, muy difíciles de obtener por iminación directa de la bis(fosfina) correspondiente (esquema 4.12).¹⁸



Esquema 4.12

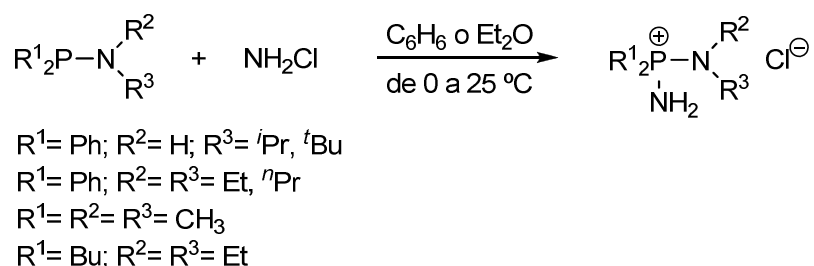
Otros procesos que transcurren con formación de un doble enlace P=N son las reacciones de aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas con tetrahalometanos.¹⁷⁰ Los *P*-halo iminofosforanos, productos de estas reacciones, pueden transformarse, a su vez, por sustitución del átomo de halógeno con aminas o con reactivos de Grignard (esquema 4.13).



Esquema 4.13

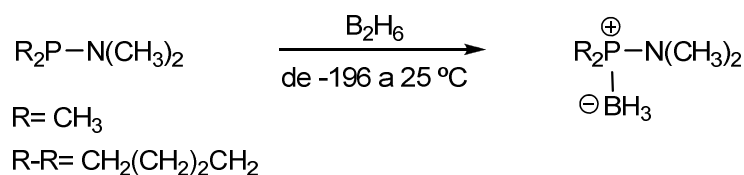
¹⁷⁰ a) Hudson, R. F.; Searle, R. J. G.; Devitt, F. H. *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1001. b) Scherer, O. J.; Klusmann, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 541. c) Scherer, O. J.; Schieder, G. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184. d) Scherer, O. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 861. e) Scherer, O. J.; Gick, W. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 71.

Las reacciones de aminofosfinas con cloramina conducen a la formación de las sales de aminofosfonio correspondientes, como consecuencia de la aminación del átomo de fósforo (esquema 4.14).¹⁷¹



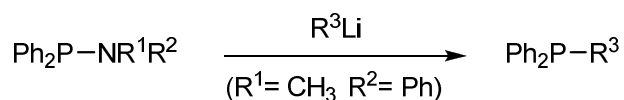
Esquema 4.14

Por otra parte, se ha descrito también la formación de aductos fosfina-borano por reacción de aminofosfinas con diborano (esquema 4.15).^{161b}



Esquema 4.15

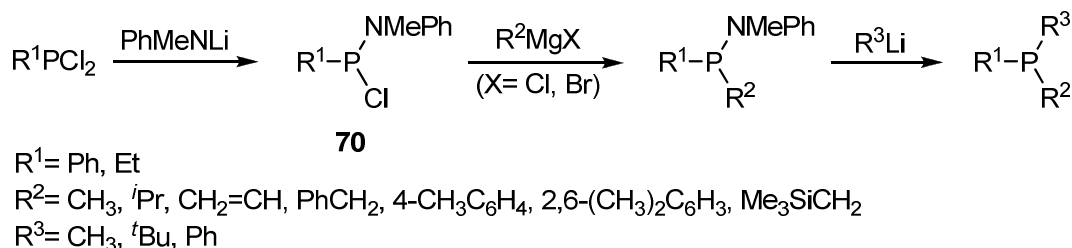
Pese a comportarse, en general, como reactivos nucleófilos, las aminofosfinas también pueden experimentar desplazamiento nucleófilo de la parte nitrogenada con ruptura del enlace P-N. Un ejemplo de este tipo de procesos ya se ha reflejado en el esquema 4.6 y otro consiste en su reacción con compuestos de organolitio para dar fosfinas (esquema 4.16).^{161d}



Esquema 4.16

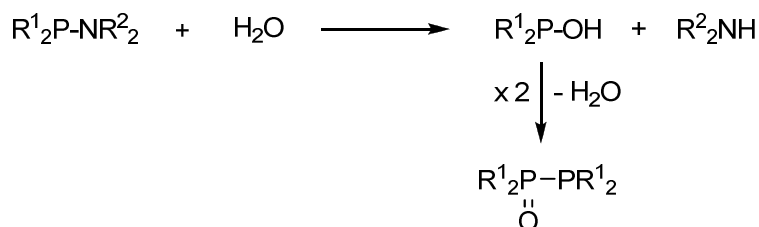
¹⁷¹ a) Hart, W. A.; Sisler, H. H. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 617. b) Clemens, D. F.; Sisler, H. H. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1222.

Este hecho es de gran utilidad en la síntesis de fosfinas terciarias quirales a partir de las cloro(amino)fosfinas **70**, desplazando selectivamente el átomo de cloro con reactivos de Grignard y posteriormente el grupo amino por reacción con compuestos de organolitio (esquema 4.17).



Esquema 4.17

La hidrólisis de aminofosfinas transcurre fácilmente para dar lugar a la formación de los correspondientes ácido fosfinoso y amina. Generalmente, va seguida de la condensación de dos moléculas de ácido fosfinoso, generando así el monóxido de difosfina (esquema 4.18).¹⁷²



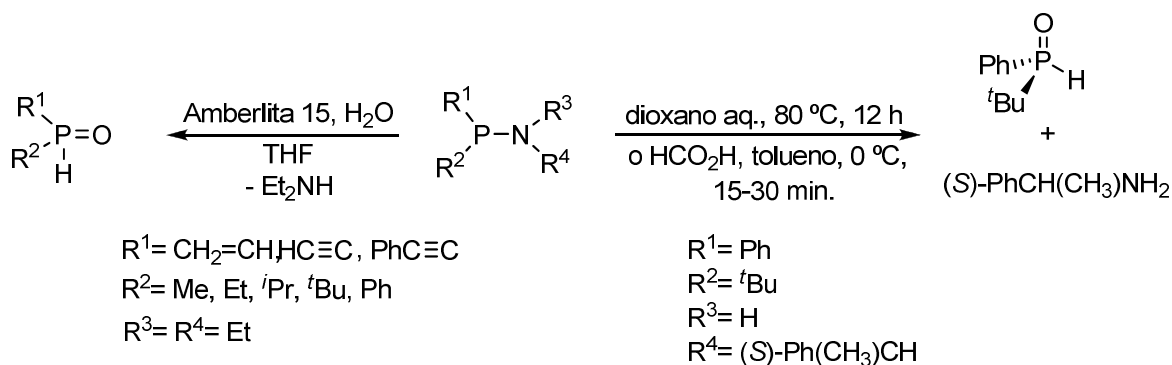
Esquema 4.18

Bajo determinadas condiciones de reacción las aminofosfinas se pueden convertir en los correspondientes óxidos de fosfina secundaria.¹⁷³ Dichas transformaciones se han

¹⁷² a) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Palmer, M. T.; Varrone, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1695. b) Priya, S.; Balakrishna, M. S.; Mague, J. T.; Mobin, S. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1272.

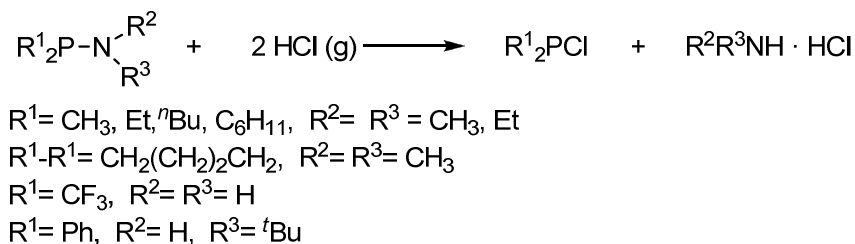
¹⁷³ a) Baba, G.; Pilard, J.-F.; Tantaoui, K.; Gaumont, A.-C.; Denis, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4421. b) Kolodiaznyi, O. I.; Gryshkun, E. V.; Andrushko, N. V.; Fretag, M.; Jones, P. G.; Schmutzler, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 181.

llevado a cabo con una resina ácida (Amberlita 15) en tetrahidrofurano, o bien en dioxano acuoso a la temperatura de reflujo o con ácido fórmico en tolueno (esquema 4.19).



Esquema 4.19

La ruptura del enlace P-N también se produce por reacción de la aminofosfina con cloruro de hidrógeno, dando lugar a la clorofosfina y al clorhidrato de la amina correspondientes (esquema 4.20).^{155a,161a,b}



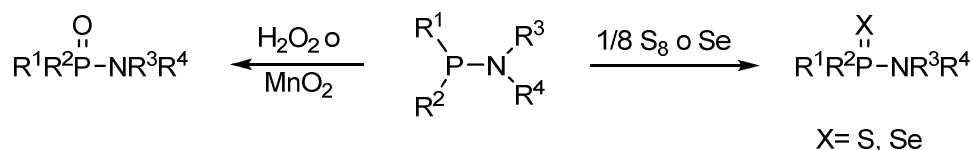
Esquema 4.20

Cuando la aminofosfina se hace reaccionar con una disolución acuosa de ácido clorhídrico también se produce la hidrólisis del enlace P-N dando lugar al clorhidrato de la amina y $\text{Ph}_2\text{P-OH}$, que desproporciona y se oxida al ácido difenilfosfínico.

Las aminofosfinas se oxidan cuando se exponen al aire, con peróxido de hidrógeno,^{157,159b,173b} o dióxido de manganeso,^{155b,174} dando lugar al correspondiente óxido, es decir, la amida derivada del ácido fosfínico correspondiente. La reacción con azufre o

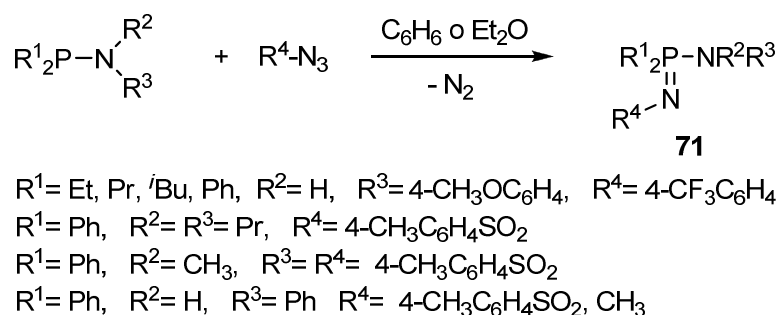
¹⁷⁴ Smith, N. L.; Sisler, H. H. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5145.

selenio conduce a la formación del tio^{151,157,159b,173b} o selenoanálogo^{157,175} respectivamente (esquema 4.21).



Esquema 4.21

De forma similar, la reacción de iminación de Staudinger de aminofosfinas con azidas orgánicas da lugar a los correspondientes iminofosforanos **71** (esquema 4.22).¹⁷⁶



Esquema 4.22

Por último, y aunque se aleja de nuestro objetivo en cuanto a la introducción de aminofosfinas que deberíamos hacer en esta memoria, más enfocada a sus reacciones de adición nucleófila, creemos que merece destacarse de forma muy resumida aquello que ha hecho resurgir a estos reactivos: la generación de complejos metálicos y su participación en catálisis de reacciones orgánicas.

En comparación con sus análogos fosfinitos ($\text{R}^1\text{R}^2\text{P}-\text{OR}^3$), el uso de aminofosfinas como ligandos¹⁴⁷ en la preparación de complejos metálicos es bastante más reciente. Fiorini y sus colaboradores fueron pioneros en este campo, realizando los primeros

¹⁷⁵ Bhattacharyya, P.; Slawin A. M. Z.; Williams D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3189.

¹⁷⁶ Wiegraebé, W.; Bock, H. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1414.

estudios durante los años setenta.¹⁷⁷ No obstante, en los últimos diez años es cuando se ha producido un desarrollo espectacular en el uso de aminofosfinas como ligandos en catálisis de reacciones orgánicas, debido a las numerosas contribuciones sobre todo de Woollins y sus colaboradores.¹⁷⁸

En algunas ocasiones las aminofosfinas actúan como ligandos monodentados, aunque también es bastante frecuente el empleo de ligandos bidentados como las bis(aminofosfinas)¹⁷⁸ o aquellos que combinan una unidad aminofosfina con una segunda funcionalidad. Entre estos últimos cabe destacar los ligandos aminofosfina-fosfinito¹⁷⁹ (figura 4.2), cuyo uso se encuentra ampliamente extendido.

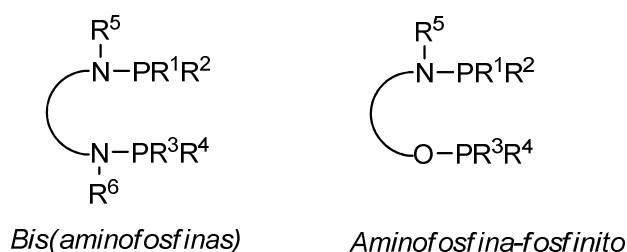


Figura 4.2

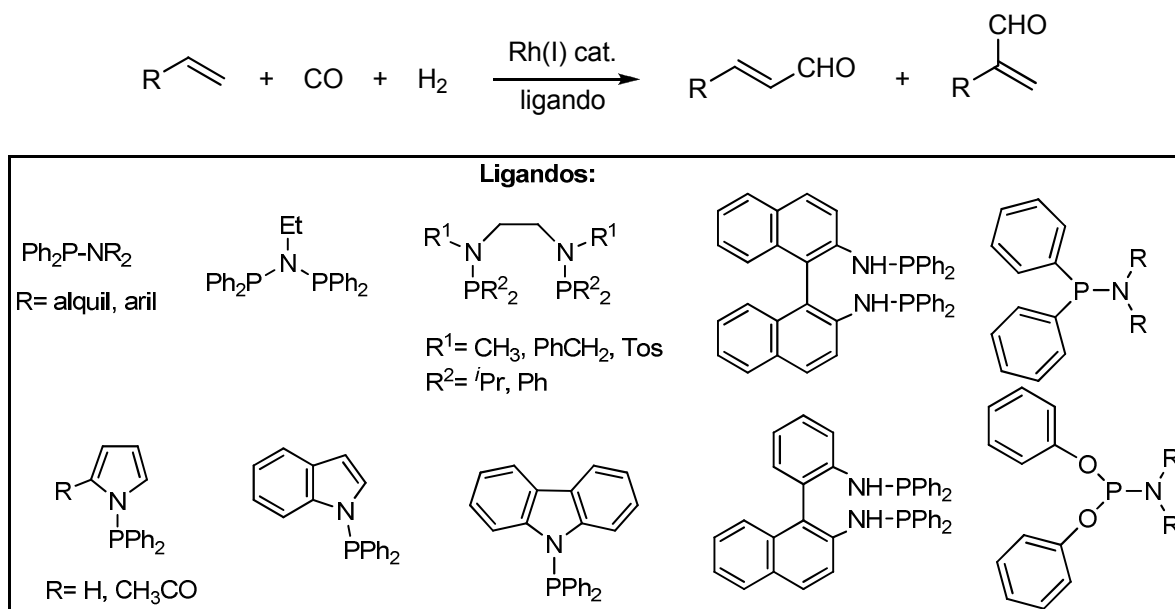
¹⁷⁷ a) Fiorini, M.; Giongo, G. M.; Marcati, F.; Marconi, W. *J. Mol. Catal.* **1976**, *1*, 451. b) Fiorini, M.; Marcati, F.; Giongo, G. M. *J. Mol. Catal.* **1978**, *4*, 125. c) Fiorini, M.; Marcati, F.; Giongo, G. M. *J. Mol. Catal.* **1978**, *3*, 385. d) Fiorini, M.; Giongo, G. M. *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 303. e) Fiorini, M.; Giongo, G. M. *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 411.

¹⁷⁸ a) Appleby, T.; Aucott, S. M.; Clarke, M. L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2002**, *21*, 2639. b) Aucott, S. M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2003**, *22*, 361. c) Slawin, A. M. Z.; Wheatley, J.; Wheatley, M. V.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1397. d) Zubiri, M. R.; Milton, H. L.; Cole-Hamilton, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 693. e) Zubiri, M. R.; Milton, H. L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 865. f) Slawin, A. M. Z.; Wheatley, J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2569. g) Slawin, A. M. Z.; Milton, H. L.; Wheatley, J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 3125. h) Zijp, E. J.; Van der Vlugt, J. I.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2005**, 512. i) Benito-Garagorri, D.; Lackner-Warton, W.; Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3674. j) Schroer, J.; Abram, U. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2157. k) Gwynne, E. A.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 4128.

¹⁷⁹ a) Dubrovina, N. V.; Tararov, V. I.; Kadyrova, Z.; Monsees A.; Börner, A. *Synthesis* **2004**, 2047. b) Khiri, N.; Bertrand, E.; Ondel-Eymin, M.-J.; Rousselin, Y.; Bayardon, J.; Harvey, P. D.; Juge, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 3622.

De un modo muy esquemático, a continuación se presentan algunas reacciones en las que los complejos metálicos que forman las aminofosfinas han mostrado ser muy buenos catalizadores.

Hidroformilación de alquenos (esquema 4.23).^{178b,180}

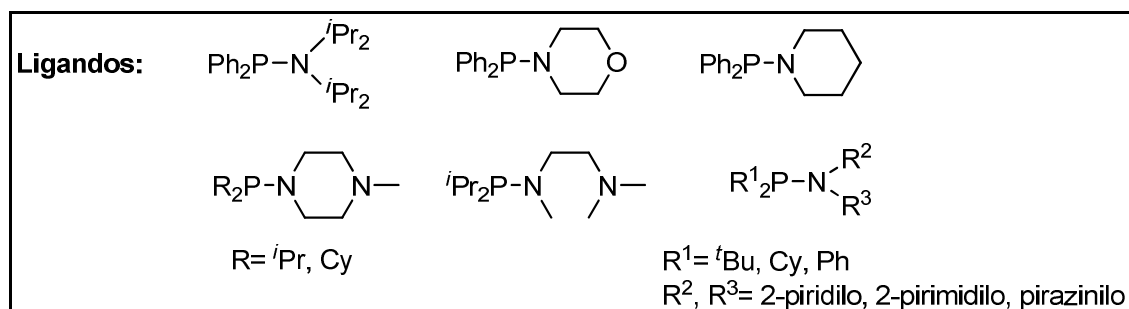
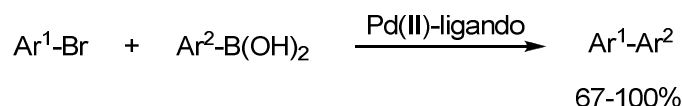


Esquema 4.23

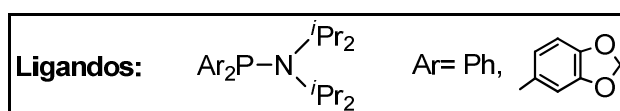
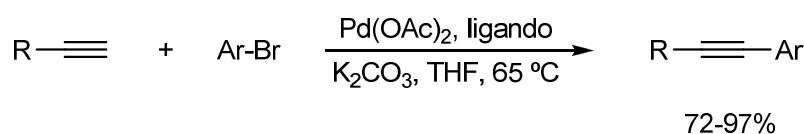
Acoplamiento de Suzuki-Miyaura (esquema 4.24)¹⁸¹ y Sonogashira (esquema 4.25).¹⁸²

¹⁸⁰ a) Grimblot, J.; Bonnelle, J. P.; Vaccher, C.; Mortreux, A.; Petit, F.; Peiffer, G. *J. Mol. Catal.* **1980**, *9*, 357. b) Wink, D. J.; Kwok, T. J.; Yee, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5006. c) Trzeciak, A. M.; Glowiak, T.; Grybek, R.; Ziolkowski, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1831. d) Slugovc, C.; Simanko, W.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Xiao, L.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **1999**, *18*, 3865. e) Jackstell, R.; Klein, H.; Beller, M.; Wiese, K.-D. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3871. f) Magee, M. P.; Luo, W.; Hersh, W. H. *Organometallics* **2002**, 362. g) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Rodríguez, Y.; García-Granda, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2078. h) Clarkson, G. J.; Ansell, J. R.; Cole-Hamilton, D. J.; Pogorzelec, P. J.; Whittell, J.; Wills, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1787. i) Mazuela, J.; Pamies, O.; Dieguez, M.; Palais, L.; Rosset, S.; Alexakis, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2153.

¹⁸¹ a) Clarke, M. L.; Cole-Hamilton, D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2721. b) Schareina, T.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1521. c) Cheng, J.; Wang, F.; Xu, J.-H.; Pan, Y.; Zhang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7095. d) Cho, S.-D.; Kim, H.-K.; Yim, H.; Lee, J.-K.; Kim, J.-J.; Yoon, Y.-J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1345. e) Lin, B.; Liu, Z.; Liu, M.; Pan, C.; Ding, J.; Wu, H.; Cheng, J. *Cat. Commun.* **2007**, *8*, 2150. f) Bolliger, J. L.; Blacque, O.; Frech, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6514. g) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Chimia* **2009**, *63*, 23. h) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Adv. Synth.*



Esquema 4.24



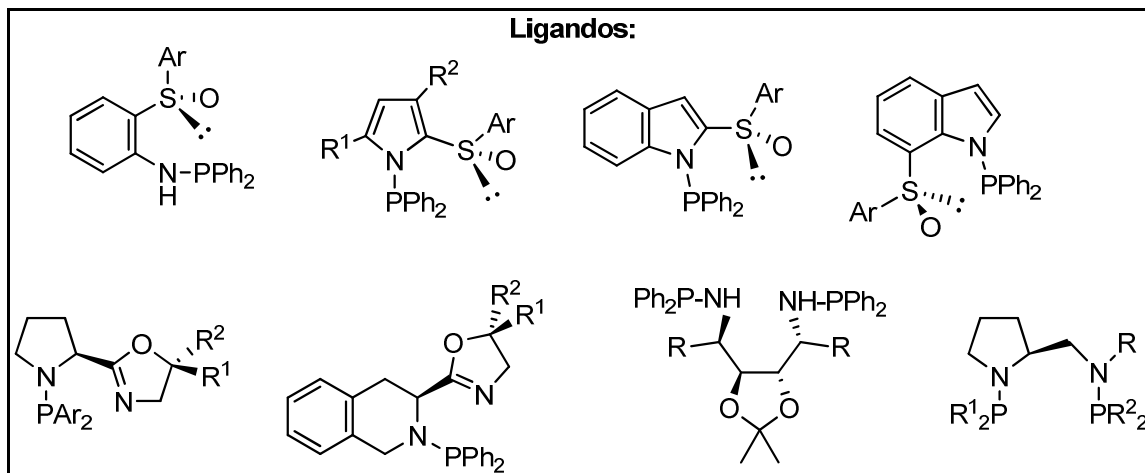
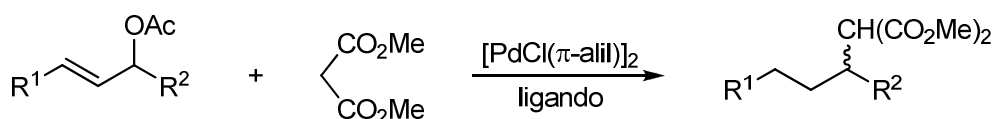
Esquema 4.25

Alquilación alílica asimétrica (esquema 4.26).¹⁸³

Catal. **2010**, 352, 1075. i) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4075. j) Peng, Z-Y.; Wang, J-P.; Cheng, J.; Xie, X-M; Zhang, Z. *Tetrahedron* **2010**, 66, 8238. k) Kayan, C.; Biricik, N.; Aydemir, M. *Transition Met. Chem.* **2011**, 36, 513. l) Agrawal, D.; Schroder, D.; Frech, C. M. *Organometallics* **2011**, 30, 3579.

¹⁸² a) Cheng, J.; Sun, Y.; Wang, F.; Guo, M.; Xu, J.-H.; Pan, Y.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5428. b) Ines, B.; SanMartin, R.; Churruca, F.; Dominguez, E.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Organometallics* **2008**, 27, 2833. c) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1181.

¹⁸³ a) Hiroi, K.; Suzuki, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6499. b) Zhang, A.; Feng, Y.; Jiang, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 3123. c) Xu, G.; Gilbertson, S. R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2811. d) Mandal, S. K.; Gowda, G. A.; Krishnamurthy, S. S.; Zheng, C.; Li, S.; Hosmane, N. S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 676, 22. e) Blanc, C.; Hannedouche, J.; Agbossou-Niedercorn, F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6469. f) Calabrò, G.; Drommi, D.; Bruno, G.; Faraone, F. *Dalton Trans.* **2004**, 81. g) Hiroi, K.; Izama, I.; Takizawa, T.; Kawai, K. *Tetrahedron* **2004**, 60, 2155. h) Hodgson, R.; Douthwaite, R. E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5822. i) Mohr, J. T.; Stoltz, B. M. *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1476. j) Mino, T.; Wakui, K.;



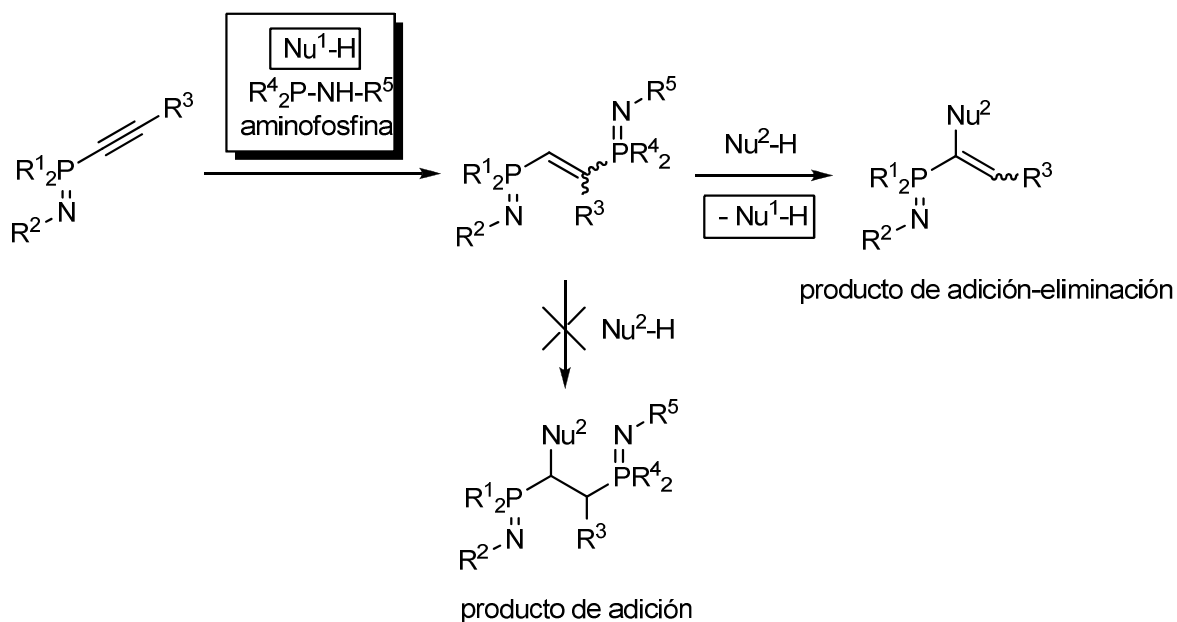
Esquema 4.26

4.2 OBJETIVOS.

Los antecedentes bibliográficos reflejan claramente el comportamiento de las aminofosfinas como excelentes nucleófilos en sus reacciones con haluros de alquilo y alquenos activados, mostrando una clara preferencia por la *P*-alquilación frente a la *N*-alquilación.

Con el fin de investigar si este comportamiento se podría extender al caso de utilizar *P*-etniliminofosforanos como alquinos activados, se ensayó la reacción de una de estas especies con una aminofosfina, obteniéndose el correspondiente bis(iminofosforanil)etano esperado. La posterior reacción de este compuesto, con un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ doblemente activado, con un nuevo nucleófilo condujo inesperadamente, en lugar de al producto de simple adición sobre dicho doble enlace, a un nuevo alqueno que resulta no sólo de la introducción del nucleófilo sino también de la eliminación de uno de los grupos iminofosforanilo (esquema 4.27).

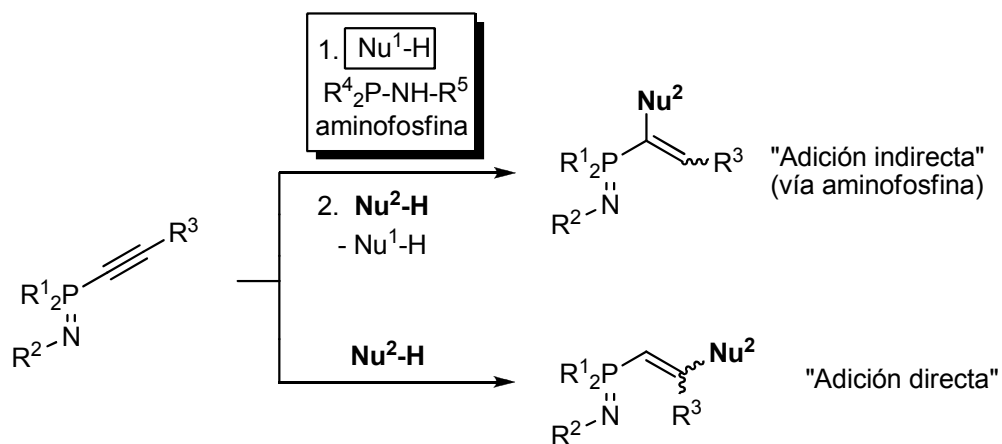
Oishi, S.; Hattori, Y.; Sakamoto, M.; Fujita, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2711. k) Johansson, C.; Lloyd-Jones, G. C.; Norrby, P-O. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1585.



Esquema 4.27

Lo realmente llamativo del anterior proceso global es que la introducción, en el primer paso, de aminofosfina como nucleófilo ($\text{Nu}^1\text{-H}$) y su salida, en el segundo, permitiría la obtención de productos de adición complementarios (regioisómeros) a los que se obtendrían por adición directa de $\text{Nu}^2\text{-H}$ al alquino de partida (esquema 4.28).

Este resultado, no estudiado con profundidad en su momento, supone el eje central de este capítulo, en el que se plantea como objetivo inicial el estudio de la utilización generalizada de aminofosfinas para inducir un cambio en la regioquímica de la reacción de adición nucleófila a diferentes compuestos de fósforo(V) sustituidos por un resto alquinilo. De forma complementaria se estudiaría si realmente la adición nucleófila aquí llamada "directa" transcurre de la manera esperada, tal y como se representa en el esquema 4.28.



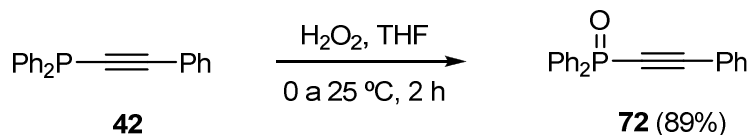
Esquema 4.28

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.3.1 PREPARACIÓN DE ALGUNOS DERIVADOS *P*-ALQUINÍICOS DE FÓSFORO(V).

Algunos de los materiales de partida que se van a emplear en este capítulo han sido descritos en el capítulo 3 de esta memoria, concretamente, la *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**),¹²⁹ el sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**44**)¹³⁰ y el *N*-4-tolil-*P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforano (**43a**).

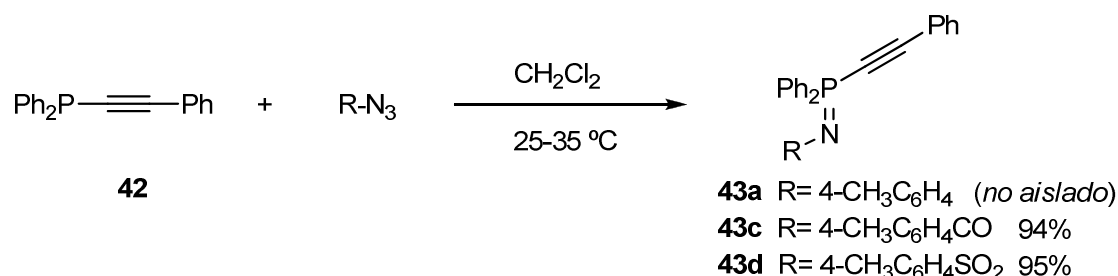
El tratamiento de la fosfina **42** con peróxido de hidrógeno proporcionó el óxido de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**72**)¹⁸⁴ en un rendimiento elevado (esquema 4.29).



Esquema 4.29

¹⁸⁴ Liu, B.; Wang, K.; Petersen, J. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8503.

Tal y como se ha descrito en el capítulo 3, la preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletinil iminofosforanos **43** se realizó por reacción de Staudinger de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) con azidas (esquema 4.30).



Esquema 4.30

Los iminofosforanos **43c** y **43d**, que provienen de la reacción de la fosfina **42** con acil y sulfonil azidas, son especies estables que se han podido aislar y purificar por cromatografía en columna. Para el ejemplo de la preparación de **43a**, el análisis de su crudo de reacción por RMN de ¹H y ³¹P mostró, además de las señales asociadas a este iminofosforano **43a** (δ_P= -16.87 ppm), la presencia de una pequeña cantidad del óxido de fosfina derivado de su hidrólisis, **72** (δ_P= 8.32 ppm), y que la proporción relativa de dicho óxido iba aumentando con el tiempo. Además, los intentos de purificar **43a** por cromatografía en columna de gel de sílice o por cristalización sólo condujeron a un incremento en la proporción de óxido. Por tanto, se optó por generar **43a** *in situ* para la realización de las reacciones posteriores.

Los *P*-alquinil iminofosforanos aislados se caracterizaron por las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales.

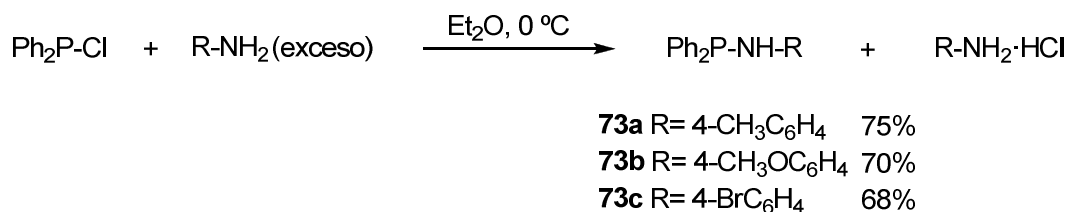
En sus espectros de RMN de ¹³C el carbono acetilénico en posición β al átomo de fósforo aparece como un doblete, en el intervalo de 105.6 a 109.6 ppm (²J_{CP}= 26.9-28.7 Hz). Dicho carbono se encuentra más desapantallado que el unido directamente al átomo de fósforo, que aparece entre 77.4 y 81.0 ppm (¹J_{CP}= 128.9-168.6 Hz). Estudios descritos en la bibliografía indican que la diferencia de desplazamiento químico (Δδ) de las señales correspondientes a los carbonos acetilénicos de alquinos sustituidos está asociada a la polaridad del triple enlace,¹⁸⁵ de manera que, a mayor Δδ, mayor es la polaridad de dicho

¹⁸⁵ Louattani, E.; Lledós, A.; Suades, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F. *Organometallics* **1995**, *14*, 1053.

enlace. Si se comparan los valores de $\Delta\delta$ en los *P*-alquínil iminofosforanos **43** (para **43a**: $\Delta\delta= 24.66$, **43c**: $\Delta\delta= 28.14$ y **43d**: $\Delta\delta= 32.16$ ppm) con los de la *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) ($\Delta\delta= 21.88$ ppm),¹⁸⁴ y sus correspondientes óxido **72** ($\Delta\delta= 22.59$ ppm)¹⁸⁴ y sulfuro **44** ($\Delta\delta= 23.90$ ppm) se deduce que la polaridad del triple enlace C≡C decrece en el orden: iminofosforanos **43** > sulfuro **44** > óxido **72** > fosfina **42**.

Los datos comentados en el párrafo anterior parecían indicar que las reacciones de adición nucleófila que se llevaran a cabo con los iminofosforanos **43** podrían transcurrir de manera más rápida y/o en condiciones más suaves que las correspondientes al óxido **72** y al sulfuro **44**.

La preparación de las aminofosfinas **73** se realizó siguiendo el método más común descrito en la bibliografía, es decir la aminólisis de halofosfinas (véase la introducción de este capítulo). Así, la adición lenta de *P*-cloro-*P,P*-difenílfosfina sobre un exceso de la anilina correspondiente proporcionó una mezcla de la aminofosfina **73** y el cloruro de amonio correspondiente. Este subproducto precipitó en el medio de reacción, con lo que el producto deseado, soluble en éter, se separó fácilmente por simple filtración (esquema 4.31).



Esquema 4.31

Las aminofosfinas **73** se purificaron por cromatografía en columna de gel de sílice desactivada previamente con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano. Estas especies se obtuvieron con unos rendimientos moderados y se comprobó que sus datos obtenidos por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ³¹P eran coincidentes con los descritos en la bibliografía.^{163,18,186}

¹⁸⁶ Kato, S.; Goto, M.; Hattori, R.; Nishiwaki, K.; Mizuta, M.; Ishida, M. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1668.

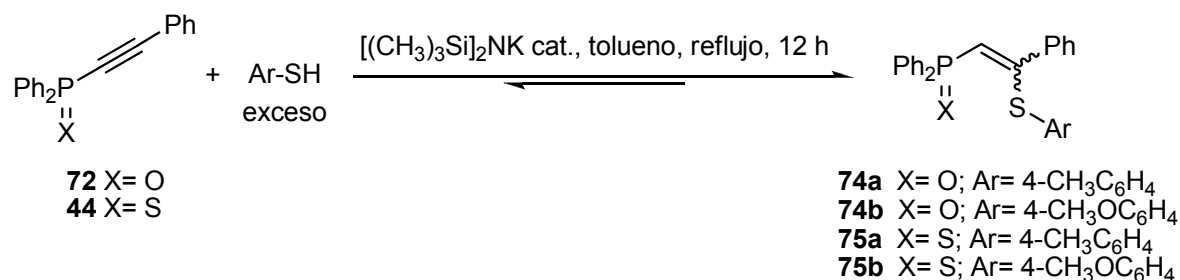
4.3.2 REACCIONES DE ADICIÓN "DIRECTA" DE TIOFENOLES AL ÓXIDO **72** Y AL SULFURO DE *P,P*-DIFENIL-*P*-FENILETINILFOSFINA (**44**).

Como se ha comentado en los objetivos de este capítulo y resumido en el esquema 4.28, nuestro objetivo principal era estudiar la utilidad de las aminofosfinas como inductores de una determinada regioquímica en procesos de adición nucleófila, en particular de tiofenoles, a compuestos de fósforo(V) *P*-sustituidos por grupos alquínilo.

Resultados preliminares mostraban que un grupo fosfinoílo es capaz de activar a un triple enlace en reacciones de adición nucleófila. En concreto, se encuentra descrito que los óxidos de *P*-alquínilfosfina se comportan como alquinos activados en reacciones con aminas, produciéndose la entrada del grupo amino en el carbono en posición β al átomo de fósforo.¹⁸⁷ La estrategia a seguir en nuestro caso consistiría en introducir un grupo cuyo equivalente sintético fuera una aminofosfina y que provocara un cambio en la regioquímica del proceso. Pero antes de cumplir este objetivo quisimos comprobar que la regioquímica llamada aquí "normal" en el caso de la adición de tioles era análoga a la ya descrita para las aminas. Esto nos serviría también para comparar la naturaleza y los datos espectroscópicos de los productos obtenidos por las dos vías (la adición "directa" de tiofenoles y la "indirecta", a través de aminofosfinas). Los primeros ensayos realizados fueron la adición 4-metoxitiofenol al óxido **72** y al sulfuro de *P,P*-difenil-*P*-feniletinilfosfina (**44**) a temperatura de reflujo de tolueno. Tras comprobar que las reacciones no evolucionaban con un equivalente de tiofenol, se adicionó un exceso de este reactivo (hasta 2 equivalentes). El análisis de RMN de ¹H y ³¹P de los crudos de reacción, transcurridas 48 horas, mostró las señales correspondientes a los materiales de partida, junto a una mínima cantidad de los productos de adición. Un cambio en la polaridad del disolvente (tolueno por acetonitrilo) hizo que las reacciones evolucionaran un poco más rápidas, aunque el tiempo empleado todavía seguía siendo elevado. A continuación se decidió realizar las reacciones bajo condiciones de catálisis básica y se probó la actividad de la base bis(trimetilsilil)amiduro de potasio. Finalmente, las reacciones de adición al triple enlace C≡C del óxido **72** y del sulfuro **44** se llevaron a cabo a temperatura de reflujo de tolueno

¹⁸⁷ Portnoy, N. A.; Morrow, C. J.; Chattha, M. S.; Williams Jr., J. C.; Aguiar, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1397.

durante 12 horas, en presencia de 0.2 equivalentes de base y con un ligero exceso de tiofenol (esquema 4.32).



Esquema 4.32

Tabla 4.1. Óxidos **74** y sulfuros **75** de *P*-[(2-arilitio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina.

Compuesto	X	Ar	Z:E	Rdto Z (%)	Rdto E (%)
74a	O	4-CH ₃ C ₆ H ₄	58:42	90 (no separables)	
74b	O	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	66:33	51	25
75a	S	4-CH ₃ C ₆ H ₄	62:38	75 (no separables)	
75b	S	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	58:42	72 (no separables)	

Cabe destacarse que en el caso del óxido de *P,P*-difenil-*P*-feniletinilfosfina (**72**) el equilibrio se encuentra totalmente desplazado hacia la formación de los productos de adición, aislándose éstos como sólidos de éter etílico en rendimientos buenos (tabla 4.1), mientras que en el caso del sulfuro de *P,P*-difenil-*P*-feniletinilfosfina (**44**) tras 12 horas de reacción se observó por RMN de ³¹P una fracción del sulfuro de partida (≈ 5-11%) que permanecía sin reaccionar. Un tiempo de reacción mayor (16 horas), no condujo a un incremento de los productos de adición, lo que parecía indicar que a las 12 horas se había alcanzado el equilibrio entre los productos de adición y los materiales de partida.

La regioselectividad de la adición fue la esperada para un triple enlace conjugado a un grupo electroceptor¹⁸⁸ y se refleja claramente en los espectros de RMN de ¹³C de **74** y **75**, en los que se observa que el carbono vinílico unido al átomo de fósforo y acoplado con él con una constante elevada (¹J_{CP} entre 86.3 y 104.6 Hz) es un metino y no un carbono

¹⁸⁸ Dickstein, J. I.; Millar, S. I. "The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond", Part. 2 (Ed.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, p. 813.

cuaternario. Además se observa la resonancia correspondiente al carbono cuaternario vinílico con una constante de acoplamiento menor (${}^2J_{CP} = 0-4.7$ Hz).

En todos los casos las reacciones proporcionaron mezclas de isómeros *Z* y *E*, cuya composición relativa se determinó por integración de las señales correspondientes a los protones metílicos de los restos 4-metilfeniltio y 4-metoxifeniltio de los espectros de RMN de 1H de sus crudos. Posteriormente, dichos crudos de reacción se cromatografiaron en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina, aislándose cada uno de los isómeros *Z* y *E* de la mezcla **74b**, mientras que en el resto de los casos dicha separación no fue posible (tabla 4.1).

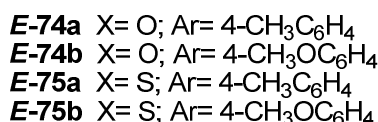
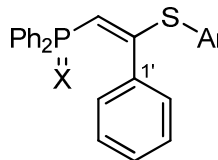
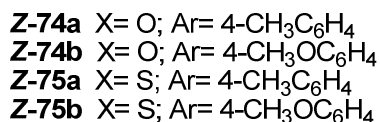
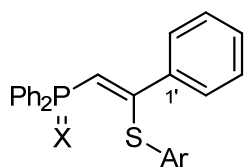
Los productos de estas reacciones se identificaron y caracterizaron mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales. En la tabla 4.2 se muestran los datos más significativos de los espectros de RMN de 1H , ${}^{13}C$ y ${}^{31}P$ de los compuestos **74** y **75**. En sus espectros de RMN de 1H el protón vinílico resuena entre 5.78 y 6.66 ppm en forma de doblete ya que se acopla con el átomo de fósforo, con una constante de acoplamiento ${}^2J_{HP}$ que oscila entre 15.0 y 20.0 Hz.

La geometría *E* o *Z* de los isómeros obtenidos se determinó en base al valor de la constante de acoplamiento a tres enlaces entre el carbono cuaternario del grupo fenilo y el átomo de fósforo (véase la figura 4.3). Así, en cada uno de los espectros de carbono-13 de los isómeros *Z* (donde $R^2 = SAr$) se observa una constante de acoplamiento *trans* con un valor comprendido entre 14.1-14.4 Hz mientras que en los isómeros *E* la constante *cis* está comprendida entre 6.1-6.5 Hz. Los datos recogidos están de acuerdo con los descritos en la bibliografía para los derivados *Z* y *E* de alquénil fosfinas o alquénil fosfonatos.¹⁸⁹ En la figura 4.3 se muestran los valores que suelen tener dichas constantes en estiril derivados, pudiéndose generalizar que: *trans* ${}^3J_{CP} > cis$ ${}^3J_{CP}$.

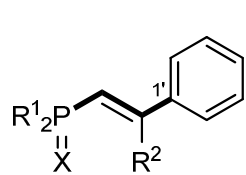
Por otra parte, de los espectros de RMN de ${}^{31}P$ de los óxidos **74** cabe destacar que el isómero *Z* resuena a mayor frecuencia que el *E*, con una diferencia de 2 ppm aproximadamente. Esta tendencia se invierte en el caso de los sulfuros **75**, aunque la diferencia de desplazamiento químico de las señales correspondientes a ambos isómeros es menor (0.3-0.5 ppm).

¹⁸⁹ a) Quin, L. D.; Gallager, M. J.; Cunkle, G. T.; Chesnut, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3136. b) Duncan, M.; Gallager, M. J. *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 37. c) Panarina, A. E.; Dogadina, A. V.; Zakharov, V. I.; Ionin, B. I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4365.

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de los óxidos **74** y los sulfuros **75** de *P*-[(2-arilitio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina.

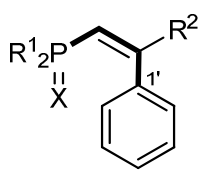


Comp.	RMN ^1H		RMN ^{13}C		RMN ^{31}P
	δ_{CHP} ($^2J_{\text{HP}}$)	δ_{CHP} ($^1J_{\text{CP}}$)	δ_{CS} ($^2J_{\text{CP}}$)	$\delta_{\text{C1'}}$ ($^3J_{\text{CP}}$)	δ_{P}
Z-74a	6.59 (19.8)	123.41 (104.5)	160.52	139.04 (14.3)	19.56
E-74a	5.83 (15.3)	113.88 (104.4)	164.21 (4.7)	136.10 (6.4)	17.33
Z-74b	6.53 (20.0)	122.41 (104.5)	159.20 (1.0)	139.03 (14.4)	19.90
E-74b	5.78 (15.2)	113.50 (104.6)	164.79 (4.7)	136.86 (6.5)	17.90
Z-75a	6.66 (19.9)	124.06 (88.9)	158.61	139.00 (14.1)	30.73
E-75a	5.84 (15.0)	114.01 (87.8)	160.43	135.32 (6.1)	31.20
Z-75b	6.60 (20.0)	123.32 (88.9)	161.13	139.08 (14.2)	30.69
E-75b	5.80 (15.1)	113.63 (86.3)	161.37 (3.1)	135.53 (6.5)	30.96



$^3J_{\text{trans}}$

$$^3J_{\text{CP}} = 16.4 - 23.7 \text{ Hz}$$



$^3J_{\text{cis}}$

$$^3J_{\text{CP}} = 4.0 - 7.5 \text{ Hz}$$

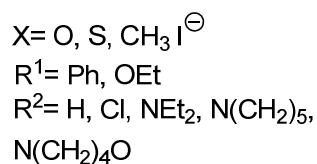
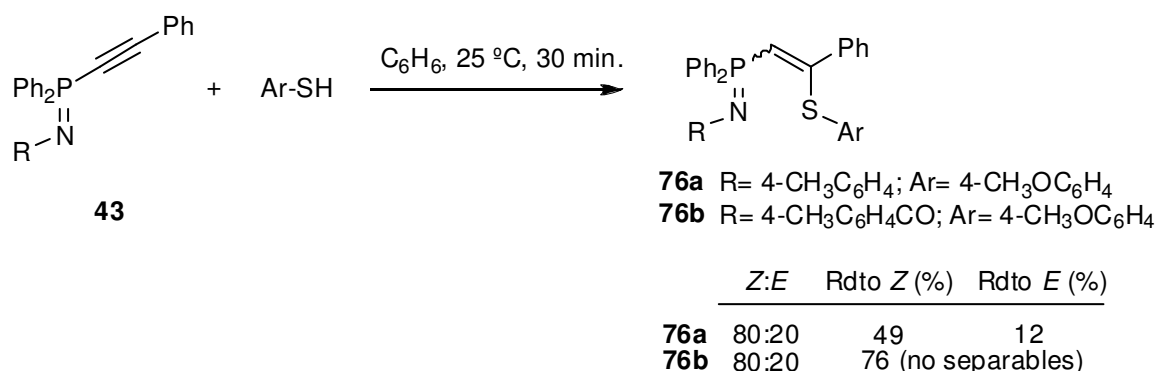


Figura 4.3

Los espectros de masas obtenidos por la técnica de impacto electrónico muestran el pico correspondiente al ión molecular.

4.3.3 REACCIONES DE ADICIÓN "DIRECTA" DE TIOFENOLES A *P,P*-DIFENIL-*P*-FENILETINILIMINOFOSFORANOS 43.

Las reacciones de adición de 4-metoxitiofenol al triple enlace de los *P*-alquiniliminofosforanos **43** transcurrieron con facilidad, dando lugar a la formación de los correspondientes *P*-(2-ariltio)alqueniliminofosforanos **76** (esquema 4.33). Estas transformaciones tuvieron lugar a temperatura ambiente durante 30 minutos y sin necesidad de catálisis básica, condiciones de reacción considerablemente más suaves que las empleadas en el apartado anterior para el caso de las adiciones al óxido de *P*-alquinilfosfina **72** o su tioanálogo **44**. Estos resultados confirman las predicciones realizadas al final del apartado 4.3.1 acerca de la mayor o menor activación del triple enlace por el grupo aceptor electrónico en función de la diferencia de desplazamiento químico, observada en los espectros de RMN de ^{13}C , entre los dos átomos de carbono acetilénicos.

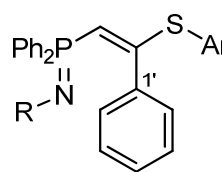
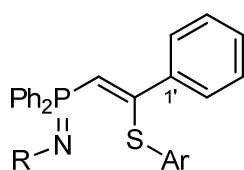


Esquema 4.33

Respecto a la regioselectividad de la adición y, por tanto, a la naturaleza de los productos **76** se comprobó que guardaban un total paralelismo con los descritos en el apartado anterior (los óxidos **74** y los sulfuros **75**). De hecho, la adición del nucleófilo transcurrió sobre el carbono β tal y como se puso de manifiesto en los espectros de ^{13}C , donde se observa la señal correspondiente a un carbono metínico ($\delta_{\text{C}} = 110.09\text{-}119.68$ ppm) con una constante de acoplamiento relativamente grande ($^1J_{\text{CP}} = 81.6\text{-}92.9$ Hz), mientras que la correspondiente a la señal del carbono vinílico cuaternario ($\delta_{\text{C}} = 160.33\text{-}164.56$ ppm) no muestra desdoblamiento (tabla 4.3). La reacción tuvo lugar de manera estereoselectiva (*Z/E*: 4/1). La disposición de los sustituyentes alrededor del doble enlace en los isómeros

obtenidos se determinó en función del valor de la constante de acoplamiento a tres enlaces entre el carbono cuaternario del grupo fenilo y el átomo de fósforo (${}^3J_{CP}$), medida en los espectros de RMN de ${}^{13}C$ de cada uno de los productos obtenidos. Esta magnitud es del orden de 14 Hz para el isómero *Z* (*trans* ${}^3J_{CP}$) y cercana a 7 Hz para el *E* (*cis* ${}^3J_{CP}$). Por otra parte, en sus espectros de RMN de ${}^{31}P$ cabe destacar que el isómero *Z* resuena a mayor frecuencia que el isómero *E*, diferenciándose entre 3.85 y 4.45 ppm.

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de 1H , ${}^{13}C$ y ${}^{31}P$ de los *P*-[(2-ariltio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenciliminofosforanos **76**.



Z-76a R= 4-CH₃C₆H₄; Ar= 4-CH₃OC₆H₄
Z-76b R= 4-CH₃C₆H₄CO; Ar= 4-CH₃OC₆H₄

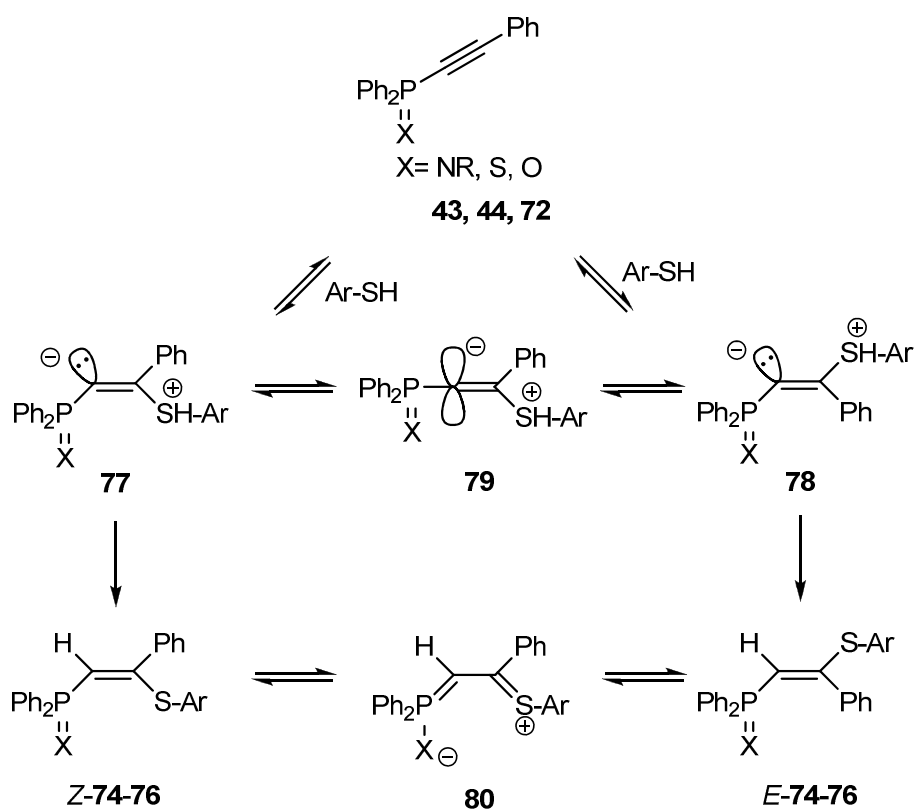
E-76a R= 4-CH₃C₆H₄; Ar= 4-CH₃OC₆H₄
E-76b R= 4-CH₃C₆H₄CO; Ar= 4-CH₃OC₆H₄

Comp.	RMN 1H		RMN ${}^{13}C$		RMN ${}^{31}P$
	δ_{CHP} (${}^2J_{HP}$)	δ_{PCH} (${}^1J_{CP}$)	δ_{CS}	$\delta_{C1'}$ (${}^3J_{CP}$)	δ_P
Z-76a	6.67 (17.9)	119.68 (86.7)	160.33	139.42 (14.8)	-3.79
E-76a	6.01 (16.4)	111.57 (81.6)	163.91	135.66 (5.9)	-8.24
Z-76b	6.91 (17.3)	119.56 (92.9)	161.12	138.92 (14.1)	11.22
E-76b	6.22 (15.5)	110.09 (90.0)	164.56	136.04 (8.2)	7.37

El curso estereoquímico (*Z* > *E*) de las reacciones de adición incluidas tanto en el apartado anterior (al óxido **72** y al sulfuro **44**) como en éste (a los iminofosforanos **43**) se podría racionalizar sobre la base de un mecanismo general ampliamente estudiado para explicar adiciones nucleófilas a alquinos electrónicamente deficientes.^{188,190} La adición del tiofenol al alquino activado (**43**, **44** ó **72**) debe ocurrir de forma *anti* para dar la especie dipolar *Z*-vinílica **77** con preferencia sobre la *E*-**78**, aunque ambos intermedios pueden

¹⁹⁰ a) Truce, W. E.; Simas, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2756. b) Dykstra, C. E.; Arduengo, J. E.; Fukunaga, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6007. c) Strozier, R. W.; Caramella, P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1340. d) Caramela, P.; Houk, K. N. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 819. e) Houk, K. N.; Strozier, R. W.; Rozeboom, M. D.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 323. f) Semmelhack, M. F. " *Comprehensive Organic Synthesis*", Vol 4, (Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.), Oxford, **1991**, p. 47.

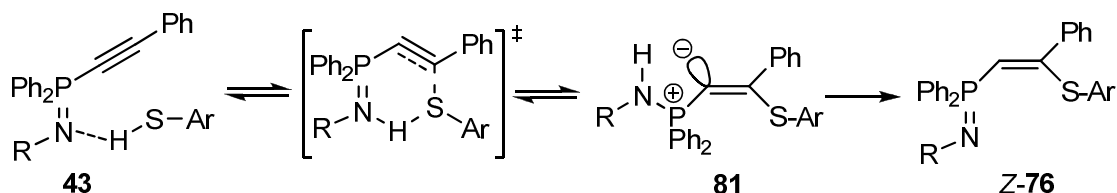
isomerizar a través de la especie lineal **79** (esquema 4.34). En función de que la velocidad de transferencia del protón sobre el átomo de azufre al centro carbaniónico, en el intermedio **77** sea más o menos rápida que el establecimiento del equilibrio de isomerización, se formará preferentemente el alqueno de geometría *Z* o *E*. Además, los isómeros inicialmente formados *Z* o *E* pueden interconvertirse directamente vía el intermedio dipolar **80**, que presenta libre rotación en su enlace sencillo C-C central. La construcción de modelos moleculares de los productos **74-76** parecen indicar que el isómero *Z* se encuentra menos congestionado estéricamente que el *E*, por lo que parece factible pensar que el isómero obtenido de forma mayoritaria (*Z*) sea el de control termodinámico.



Esquema 4.34

En las reacciones de adición a los iminofosforanos **43** también se podría considerar la posibilidad de que el grupo iminofosforanilo, de carácter básico, activase inicialmente al tiofenol (esquema 4.35). Tras la adición al carbono β del triple enlace, se produciría la protonación del carbanión intermedio **81** por captura del protón del grupo aminofosfonio

regenerándose el grupo iminofosforanilo para dar selectivamente los *P*-alqueniliminofosforanos **76** de geometría *Z*. La formación del componente minoritario de la mezcla, alqueno *E*, se puede igualmente racionalizar mediante el mecanismo del esquema 4.34, o bien a través de la isomerización directa del alqueno *Z* al *E*, descrita en determinados casos.¹⁹¹



Esquema 4.35

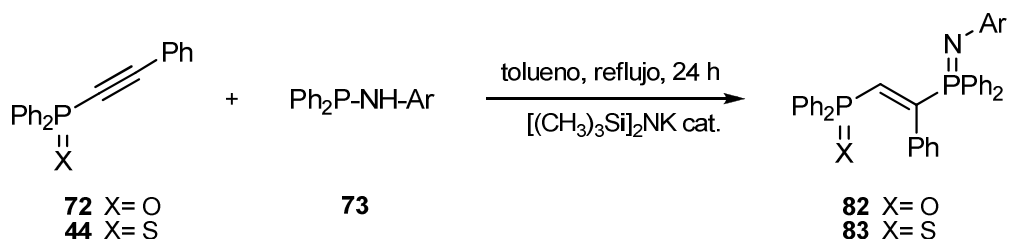
4.3.4 REACCIONES DE ADICIÓN "INDIRECTA" DE TIOFENOLES AL ÓXIDO **72** Y AL SULFURO DE *P,P*-DIFENIL-*P*-FENILETINILFOSFINA (**44**).

4.3.4.1 REACCIONES DE ADICIÓN DE AMINOFOSFINAS AL ÓXIDO **72** Y AL SULFURO DE *P,P*-DIFENIL-*P*-FENILETINILFOSFINA (**44**).

Los resultados descritos en los dos apartados anteriores, junto con la experiencia adquirida por nuestro grupo de investigación en cuanto a la utilización de aminofosfinas como nucleófilos, nos incitaron a llevar a cabo algunas reacciones de adición de aminofosfinas sobre algunos derivados de fósforo(V) *P*-alquínil sustituidos. Aunque la reacción de adición directa de tiofenoles al óxido **72** y al sulfuro **44** de *P*-alquínilfosfina realizada anteriormente ya requirió condiciones de catálisis básica, decidimos ensayar en primer lugar la adición de aminofosfinas en ausencia de base. Con este fin se calentó a temperatura de reflujo de tolueno una disolución del óxido de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**72**) y la aminofosfina **73**. Dado que el tiempo necesario para completarse la reacción era demasiado elevado (48 horas) se decidió emplear base en cantidades catalíticas, consiguiéndose así disminuir el tiempo de reacción (24 horas). Finalmente se utilizó bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (0.2 equivalentes) como base y temperatura de

¹⁹¹ Jung, M. E.; Buszek, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3965.

reflujo de tolueno para la preparación de las series de óxido-iminofosforanos **82** y sulfuro-iminofosforanos **83** por reacción del óxido **72** o el sulfuro **44** con las aminofosfinas **73** (esquema 4.36, tabla 4.4). Los productos de reacción se aislaron en forma de sólidos amarillos o naranjas de éter etílico después de ser cromatografiados en una columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano.



Esquema 4.36

Tabla 4.4. Óxido-iminofosforanos **82** y sulfuro-iminofosforanos **83**.

Compuesto	X	Ar	Rdto (%)
82a	O	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	65
82b	O	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	78
82c	O	4- BrC_6H_4	88
83a	S	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	90
83b	S	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	81
83c	S	4- BrC_6H_4	83

En todos los casos ensayados, la adición transcurrió regioselectivamente, uniéndose el átomo de fósforo del reactivo al carbono β al átomo de fósforo del sustrato, tal y como era de esperar, y estereoselectivamente con la formación exclusiva del alqueno **82** u **83** (según sea X oxígeno o azufre) de geometría *E*, con sus grupos PPh_2 en disposición relativa *trans* evitándose así las mayores interacciones estéricas desfavorables.

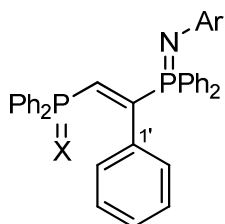
Estos productos, **82** y **83**, se caracterizaron en base a los datos obtenidos por técnicas analíticas y espectroscópicas. Sus espectros de masas por la técnica de impacto electrónico muestran los picos correspondientes al ión molecular. Sus espectros de RMN de ^{31}P muestran dos dobletes, uno próximo a 4 ppm, característico del grupo iminofosforanilo, y otro cercano a 18 o a 30 ppm, respectivamente, según se trate del óxido o del sulfuro de fosfina. En este punto se ha de comentar que en los espectros de los crudos

de los sulfuro-iminofosforanos **83** estos dobletes van acompañados de una señal cercana a 53 ppm. En uno de los ensayos realizados se consiguió, además de separar y purificar el correspondiente producto **83**, aislar el subproducto asociado a dicha señal a 53 ppm. Este dato de RMN de ^{31}P junto con otros de ^1H , ^{13}C e IR nos permitieron postular que se trataba de la tioamida $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NH-Ar}$, resultado de la transferencia de un átomo de azufre desde el sulfuro **44** a la aminofosfina de partida **73**. Este proceso de transferencia de azufre es factible cuando se utilizan largos tiempos de reacción, elevadas temperaturas y cuando la nucleofilia del reactivo es mayor que la del producto resultante.¹⁹²

En la tabla 4.5 se recogen algunos datos representativos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de **82** y **83**. La geometría *E* del doble enlace se refleja sobre todo en el valor de la constante de acoplamiento ($^3J_{\text{PP}}$) entre los dos átomos de fósforo en sus espectros de ^{31}P . Este valor es cercano a 45.5 Hz y es típico de una disposición *trans* de los dos heteroátomos.¹⁹³ Otro dato significativo que permite asignar esta geometría es la constante de acoplamiento entre el protón vinílico y el fósforo situado a tres enlaces ($^3J_{\text{HP}} \approx 21.0$ Hz). Este valor de $^3J_{\text{HP}}$ es característico de una disposición relativa *cis* entre el hidrógeno y el átomo de fósforo.^{189b} También merece destacarse la información obtenida de sus espectros de RMN de ^{13}C en los que cabe destacar la señal correspondiente al carbono *ipso* del grupo fenilo (C_1), que aparece entre 132.63 y 134.05 ppm en forma de triplete, debido a la coincidencia de las constantes de acoplamiento con cada uno de los átomos de fósforo ($^2J_{\text{CP}} = ^3J_{\text{CP}} = 8.4\text{-}8.9$ Hz). Este valor de $^3J_{\text{CP}}$ está de acuerdo con una disposición *cis* entre dicho fenilo y el átomo de fósforo.^{189b} Otros datos significativos de los espectros de RMN de ^{13}C de estos compuestos son las señales correspondientes a los carbonos vinílicos, donde el carbono CHP resuena en forma de doblete de doblete entre 137.65 y 139.09 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 72.2\text{-}88.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.4\text{-}7.0$ Hz) ya que se acopla con los dos átomos de fósforo mientras que el carbono cuaternario $\text{C}(\text{Ph})\text{P}$ aparece entre 148.51 y 152.64 ppm en forma de doblete ($^1J_{\text{CP}} = 65.3\text{-}71.6$ Hz) ya que sólo se acopla con el átomo de fósforo más cercano.

¹⁹² Brown, D. H.; Cross, R. J.; Keat, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 871.

¹⁹³ a) Colquhoun, I. J.; McFarlane, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1915. b) Schmidbaur, H.; Paschalidis, C.; Steigelmann, O.; Wilkinson, D. L.; Müller, G. *Chem. Ber.* **1989**, 1857. c) Banert, K.; Fendel, W.; Schlott, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3289. d) Sato, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1694. e) Tsuchii, K.; Nomoto, A.; Ogawa, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3919.

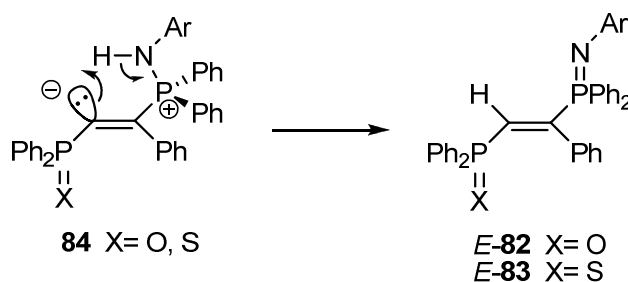
Tabla 4.5. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de los óxido-iminofosforanos **82** y los sulfuro-iminofosforanos **83**.

- E-82a** X= O; Ar= 4-CH₃C₆H₄
E-82b X= O; Ar= 4-CH₃OC₆H₄
E-82a X= O; Ar= 4-BrC₆H₄
E-83b X= S; Ar= 4-CH₃C₆H₄
E-83b X= S; Ar= 4-CH₃OC₆H₄
E-83b X= S; Ar= 4-BrC₆H₄

Comp.	RMN ^1H		RMN ^{13}C		RMN ^{31}P		
	δ_{CHP} ($^2J_{\text{HP}}=^3J_{\text{HP}}$)	δ_{PCH} ($^1J_{\text{CP}}, ^2J_{\text{CP}}$)	δ_{C} ($^1J_{\text{CP}}$)	$\delta_{\text{C1'}}$ ($^2J_{\text{CP}}=^3J_{\text{CP}}$)	δ_{PN}	δ_{PX}	δ_{PP}
82a	7.63 (21.2)	137.90 (87.6, 5.4)	152.62 (65.6)	134.00 (8.9)	4.39	18.03	45.4
82b	7.58 (21.0)	137.65 (88.1, 6.1)	152.64 (65.3)	134.05 (8.7)	4.71	18.51	45.1
82c	7.59-7.73	138.40 (87.6, 5.7)	152.00 (71.6)	133.59 (8.7)	5.62	18.53	45.9
83a	7.79 (20.2)	138.60 (72.7, 7.0)	148.91 (66.9)	133.05 (8.5)	4.67	30.39	45.8
83b	7.72 (21.4)	138.33 (72.4, 7.0)	149.02 (66.6)	133.16 (8.4)	4.40	30.47	45.1
83c	7.79 (21.1)	139.09 (72.2, 6.9)	148.51 (70.7)	132.63 (8.4)	5.43	30.59	46.0

El grado total de diastereoselectividad obtenido en esta reacción, comparado con el moderado o alto pero, en cualquier caso, parcial de las reacciones anteriores de adición de tiofenoles (**74**, Z:E 62:38; **75**, Z:E 60:40; **76**, Z:E 80:20) se podría explicar tentativamente como resultado de una rápida transferencia protónica intramolecular en el intermedio dipolar **84** (esquema 4.37), análogo al intermedio **78** propuesto en el mecanismo expresado en el esquema 4.34. En estos casos, la relación *cis* entre el orbital sp^2 carbaniónico y el

protón ácido del grupo aminofosfonio facilitaría esta transferencia, a través de un estado de transición cíclico de cinco miembros. Esta etapa de reacción debe de ser particularmente rápida comparada con la alternativa para dar el isómero complementario. Además razones estéricas también parecen indicar que el isómero obtenido (*E*) sea el termodinámicamente más estable.



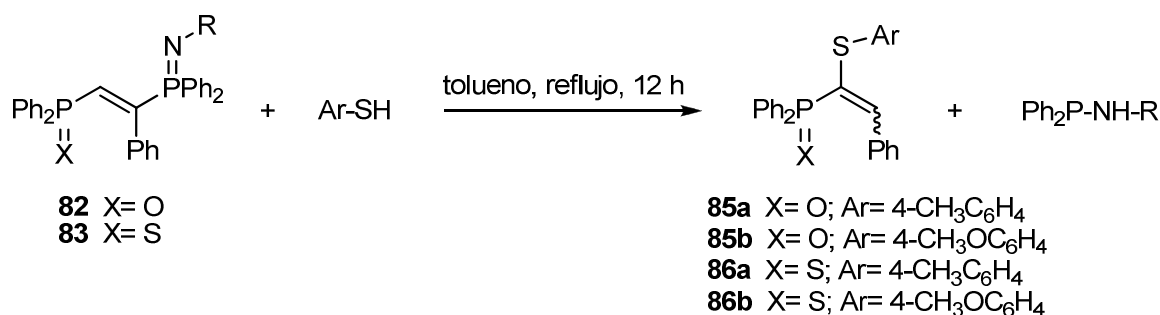
Esquema 4.37

Con el fin de emplear condiciones de reacción más suaves y/o tiempos de reacción más cortos se hicieron algunos ensayos en un aparato de microondas; inicialmente se llevó a cabo la reacción entre el óxido de *P*-alquilfosfina **72** y *N*-4-bromofenilamino-*P,P*-difenilfosfina (**73c**) en tolueno a 100 °C y variando la potencia entre 300-500W, tomando como modelo algunas reacciones comparables descritas en la bibliografía.¹⁹⁴ Tras 10 minutos de reacción, se observó por RMN de ³¹P, la existencia de señales correspondientes al material de partida y de otras señales de difícil asignación pero ninguna atribuible al producto esperado **82c**. Por ello, se decidió cambiar el disolvente por uno polar, de manera que transformase la energía microondas en calor más fácilmente. Sin embargo, las condiciones empleadas (acetonitrilo, 50-350W, 80 °C) no mejoraron los resultados de esta reacción, obteniéndose en todos los casos una mezcla intratable que no contenía el producto deseado.

¹⁹⁴ a) Kappe, C. O.; Dallinger D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2563. b) Kappe, C. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250.

4.3.4.2 REACCIONES DE ADICIÓN DE TIOFENOLES A LOS ÓXIDO-IMINOFOSFORANOS **82** Y A LOS SULFURO-IMINOFOSFORANOS **83** Y POSTERIOR ELIMINACIÓN DE AMINOFOSFINAS.

Las reacciones de adición de tiofenoles a los óxido-iminofosforanos **82** y a los sulfuro-iminofosforanos **83** en tolueno anhidro, a temperatura de reflujo, dieron lugar a mezclas de los isómeros *Z* y *E* de los correspondientes óxido y sulfuro de *P*-[(1-ariltio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina, **85** y **86** respectivamente (esquema 4.38, tabla 4.6). Además de estos productos, en todas las reacciones se obtiene la aminofosfina que proviene de la eliminación del resto iminofosforanilo.



Esquema 4.38

Del análisis de los espectros de RMN de ¹H y ³¹P de los crudos de las reacciones de los óxido-iminofosforanos **82** se dedujo que la adición de tiofenoles a su doble enlace transcurrió limpiamente formándose únicamente una mezcla de los dos isómeros *Z*-**85** y *E*-**85**. La proporción de cada isómero se determinó por la integración de los protones metílicos de los restos 4-metilfeniltio y 4-metoxifeniltio de los crudos de reacción. Afortunadamente, estos diastereoisómeros se pudieron separar por cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano y se aislaron cada uno de ellos en rendimientos moderados tal y como se muestra en la tabla 4.6. Los isómeros *Z* se aislaron en forma de sólidos blancos de éter etílico mientras que los isómeros *E* se obtuvieron en forma de aceite.

Tabla 4.6. Óxidos **85** y sulfuros **86** de *P*-[(1-*ar*ilitio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina.

Compuesto	X	R	Ar	Z:E	Rdto Z (%)	Rdto E (%)
85a	O	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	87:13	80	12
85a	O	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	93:7	70	6
85a	O	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	74:26	68	25
85b	O	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	58:42	44	32
85b	O	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	58:42	33	24
85b	O	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	57:43	50	39
86a	S	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	100:0	20	-
86a	S	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	100:0	33	-
86a	S	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	100:0	51	-
86b	S	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	100:0	53	-
86b	S	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	100:0	27	-
86b	S	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	100:0	59	-

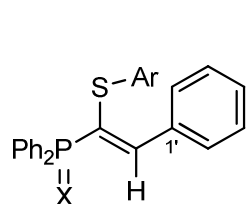
A diferencia de estas reacciones, las adiciones a los sulfuro-iminofosforanos **83** no transcurrieron limpiamente, lo que queda patente por la complejidad de los espectros de RMN de ³¹P realizados a los crudos. A la vista del número tan elevado de señales que mostraban estos espectros, se pensó en la posibilidad de que estas reacciones se completasen en su totalidad en menos tiempo o en condiciones más suaves. Por ello, se llevó a cabo la reacción de **83b** con 4-metilfenol controlándose por RMN de ¹H y ³¹P. Tras 4 horas de reacción, se analizó el crudo por RMN de ¹H y ³¹P observándose que las señales correspondientes al sustrato de partida habían desaparecido por completo pero el espectro presentaba también gran complejidad y además la señal atribuible al isómero *Z*-**86** era de muy baja intensidad. Por lo tanto, se decidió realizar las reacciones en las condiciones empleadas anteriormente (tolueno, reflujo, 12 horas). Tras eliminar el disolvente de los crudos de reacción, se cromatografiaron dos veces en columna en gel de sílice desactivada con trietilamina al 5% en *n*-hexano, aislándose los productos en un grado de pureza suficiente para llevar a cabo su identificación analítica y espectroscópica.

Nótese que a pesar de que los sulfuros **86** se obtienen en rendimientos bajos, la estereoselectividad de la reacción es total, aunque esta última afirmación ha de hacerse con cierta prudencia ya que, si bien es cierto que los espectros de RMN de los crudos de

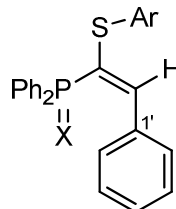
reacción se han analizado detalladamente, no podemos descartar la posibilidad de formación de pequeñas cantidades del isómero *E* y que sus señales quedaran enmascaradas por otras.

En la tabla 4.7 se muestran los datos más significativos de los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de los compuestos **85** y **86**. De sus espectros de RMN de ^1H cabe destacarse que el protón vinílico de los isómeros *Z*, tanto de los óxidos **85** como de los sulfuros **86**, presenta una constante de acoplamiento *cis* $^3J_{\text{HP}}$ que oscila entre 17.1 y 20.8 Hz, mucho menor que la *trans* $^3J_{\text{HP}}$ de 48.2 Hz del isómero *E*-**85a**. Este es un dato determinante a la hora de asignar la geometría *Z* o *E* del doble enlace. Otro dato significativo en el mismo sentido es el valor de la constante de acoplamiento a tres enlaces entre el carbono cuaternario del grupo fenilo ($\text{C}_{1'}$) y el átomo de fósforo ($^3J_{\text{CP}}$) que oscila entre 15.5 y 18.0 Hz en los isómeros *Z* tanto de los óxidos **85** como de los sulfuros **86**, mientras que es cercana a 5.0 Hz en el caso de los isómeros *E*-**85**.

Tabla 4.7. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de los óxidos **82** y sulfuros **83** de *P*-[(1-ariltio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina.



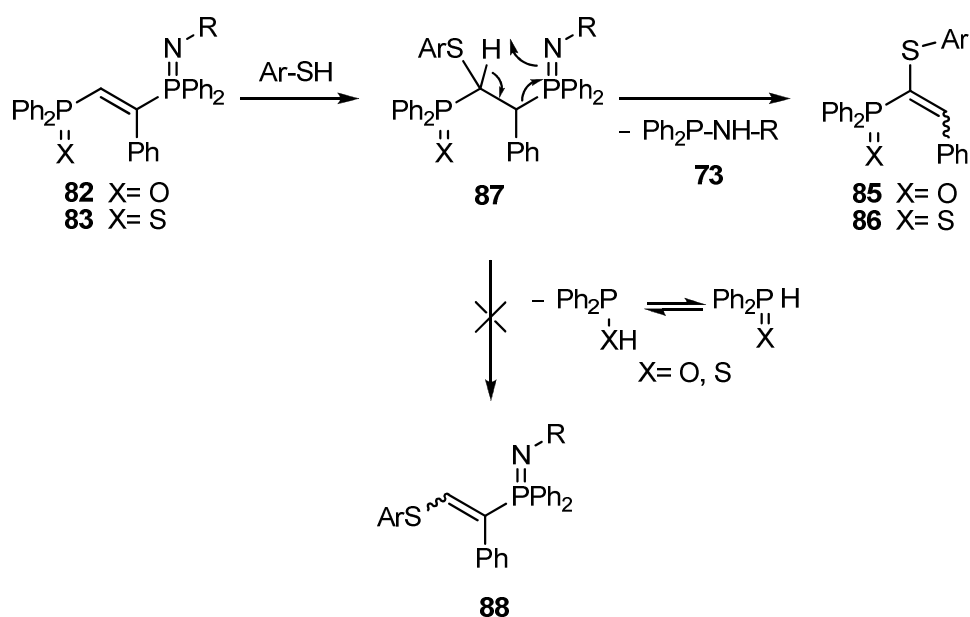
Z-85a X= O; Ar= 4-CH₃C₆H₄
Z-85b X= O; Ar= 4-CH₃OC₆H₄
Z-86a X= S; Ar= 4-CH₃C₆H₄
Z-86b X= S; Ar= 4-CH₃OC₆H₄



E-85a X= O; Ar= 4-CH₃C₆H₄
E-85b X= O; Ar= 4-CH₃OC₆H₄

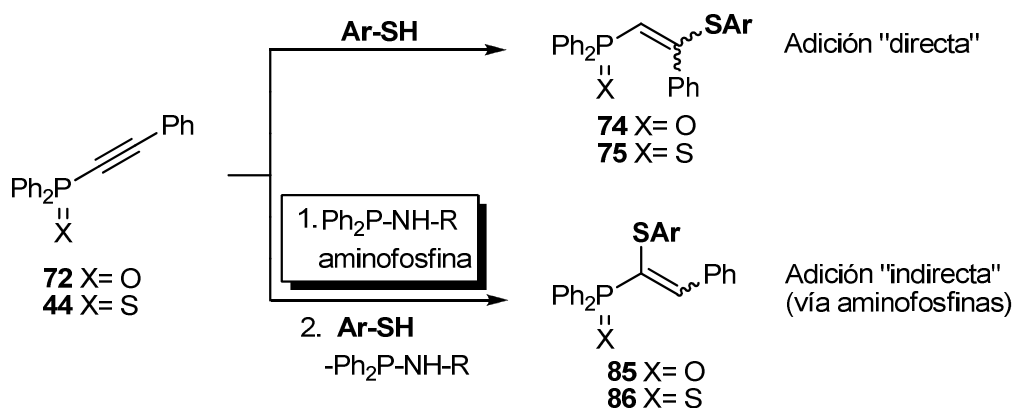
Comp.	RMN ^1H		RMN ^{13}C		RMN ^{31}P
	δ_{CH} ($^3J_{\text{HP}}$)	δ_{CH} ($^2J_{\text{CP}}$)	δ_{CP} ($^1J_{\text{CP}}$)	$\delta_{\text{C}_{1'}}$ ($^3J_{\text{CP}}$)	δ_{P}
Z-85a	8.43 (17.1)	153.34 (13.4)	123.91 (97.8)	134.48 (15.5)	28.77
E-85a	7.22-7.52	148.80 (8.2)	130.84 (90.7)	135.47 (4.9)	26.14
Z-85b	8.27 (17.3)	152.14 (13.7)	125.37 (89.8)	134.58 (15.7)	28.30
E-85b	7.24 (48.2)	146.26 (7.4)	131.97 (89.8)	135.52 (5.0)	25.39
Z-86a	8.67 (20.8)	155.05 (19.7)	124.74 (74.9)	134.46 (17.0)	50.67
Z-86b	8.53 (20.7)	154.00 (19.4)	126.62 (74.8)	134.54 (18.0)	50.62

El mecanismo que se propone para explicar la formación de los productos **85** y **86** comenzaría con la adición del tiofenol al doble enlace C=C, uniéndose el átomo de azufre del reactivo al átomo de carbono menos sustituido de dicho doble enlace, para dar el intermedio **87**. La alta regioselectividad observada puede razonarse no sólo por razones estéricas (unión del resto ArS a un carbono metínico y no a uno cuaternario) sino también electrónicas (el carbono metínico se encuentra más activado, por un grupo iminofosforanilo, que el carbono cuaternario, por un grupo fosfinoílo o tiofosfinoílo). El intermedio **87** evolucionaría por β -eliminación de una molécula de aminofosfina **73** proporcionando el nuevo alqueno **85** u **86** (esquema 4.39). Alternativamente, se podría pensar que tuviera lugar la β -eliminación de óxido o sulfuro de difenilfosfina para dar el *P*-(1-ariltio-2-fenil)viniliminofosforano **88**. El hecho de que no se observe la formación de este producto podría deberse a la menor aptitud como grupo saliente de un grupo fosfinoílo o tiofosfinoílo frente a la de uno iminofosforanilo, ya que implicaría la ruptura temporal de un doble enlace fuerte como P=O o P=S.



Esquema 4.39

Además, conocemos precedentes de que algunos iminofosforanos con átomos de hidrógeno con carácter ácido en posición β son capaces de eliminar esta agrupación cuando se someten a tratamiento térmico. En el esquema 4.40 se recoge uno de estos ejemplos,



Esquema 4.41

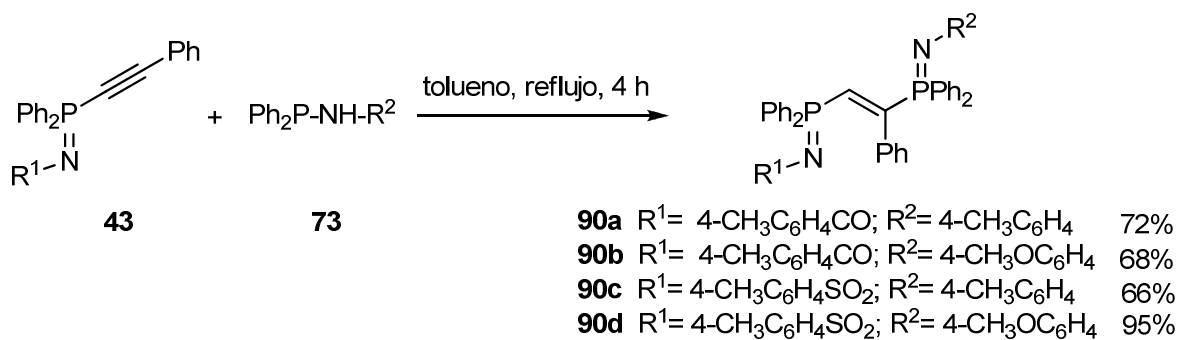
Por último en este apartado y con el fin de estudiar la posible competencia entre las adiciones "directa" e "indirecta" (vía aminofosfina), mostradas en el esquema anterior, se decidió llevar a cabo un ensayo sencillo. Se sometió a temperatura de reflujo de tolueno una mezcla compuesta por el óxido de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**72**), *N*-4-tolilamino-*P,P*-difenílfosfina (**73a**) y 4-metoxitiofenol. Tras 24 horas de reacción se observó, por espectroscopia de RMN de ³¹P del crudo de reacción, la existencia de varias especies entre las que cabría destacar a cada uno de los isómeros de los dos regioisómeros **74b** y **85b**. Sin embargo, la proporción en la que se formó el regioisómero de la adición "directa" (**74b**) fue pequeña frente a la del regioisómero procedente de la adición "indirecta" (**85b**) (**74b/85b**: 14/86), lo que refleja la facilidad y la rapidez del segundo proceso. Este resultado es de gran interés, pues abre la posibilidad de desarrollar esta metodología usando cantidades catalíticas de aminofosfina como auxiliar sintético. En un ensayo preliminar se sometió a reflujo de tolueno durante 24 horas una mezcla equimolecular de **72** y 4-metoxitiofenol en presencia de sólo 0.2 equivalentes de *N*-4-tolilamino-*P,P*-difenílfosfina (**73a**). Los productos principales de reacción fueron *Z*-**85b**/*E*-**85b** (66%, 77:23), aunque el grado de conversión fue de sólo el 76%.

4.3.5 ADICIÓN "INDIRECTA" DE TIOFENOLES A LOS *P*-ALQUINILIMINOFOSFORANOS 43.

4.3.5.1 ADICIÓN DE AMINOFOSFINAS A LOS *N*-ARIL-*P,P*-DIFENIL-*P*-FENILETINILIMINOFOSFORANOS 43.

En el apartado 4.3.3 de esta memoria se ha descrito que el triple enlace de los *P*-alquíniliminofosforanos **43** se encuentra lo suficientemente activado como para experimentar reacciones de adición conjugada de nucleófilos tales como los tiofenoles. Es de esperar que el empleo de aminofosfinas como nucleófilos en reacciones de adición a los *P*-alquíniliminofosforanos **43** nos permita desarrollar una nueva ruta sintética de preparación de bis(iminofosforanil)etenos asimétricamente sustituidos y, a su vez, utilizarlos como intermediarios en la metodología de adición "indirecta" de tiofenoles.

Con este fin se llevó a cabo la reacción de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforanos **43b** y **43c** con las aminofosfinas **73a** y **73b** en tolueno anhidro a reflujo durante 4 horas, lo que proporcionó los correspondientes bis(iminofosforanil)etenos **90** en rendimientos que van de moderados a buenos (esquema 4.42). En todos los casos, la adición transcurrió regioselectivamente sobre el carbono β al átomo de fósforo del *P*-alquíniliminofosforano **43**, tal y como cabría esperar, y con total estereoselectividad en favor de la formación exclusiva del alqueno de geometría *E*.

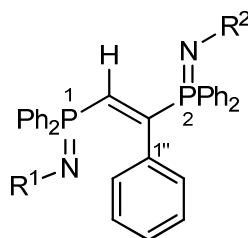


Esquema 4.42

En la tabla 4.8 se recogen algunos datos representativos de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P de estos compuestos. De estos últimos espectros se recoge el dato más significativo para la asignación de la geometría *E* del doble enlace C=C, que consiste en el valor de la constante de acoplamiento entre los dos átomos de fósforo. La magnitud de esta ³J_{PP} se sitúa entre 43.6 y 45.0 Hz, valor que está de acuerdo¹⁹³ con una disposición relativa *trans* de los dos heteroátomos mencionados. Una vez más, la geometría *E* del doble enlace también se

refleja en el valor de la constante de acoplamiento entre el hidrógeno vinílico y el fósforo situados a tres enlaces ($^3J_{HP}$). Las señales correspondientes a dichos hidrógenos se observan entre 7.34 y 8.06 ppm en forma de triplete en todos los casos excepto para **90c** en el que no se observa dicha señal porque coincide con la resonancia de los protones aromáticos. Se observa un triplete debido a la coincidencia de las constantes de acoplamiento con cada uno de los átomos de fósforo ($^2J_{HP} = ^3J_{HP}$) que poseen valores próximos a 21 Hz. Este valor de $^3J_{HP}$ es característico de una disposición relativa *cis* entre el hidrógeno y el átomo de fósforo.^{189b}

Tabla 4.8. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) representativos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{31}P de los bis(iminofosforanil)etenos **90**.



E-90a R¹= 4-CH₃C₆H₄CO; R²= 4-CH₃C₆H₄
E-90b R¹= 4-CH₃C₆H₄CO; R²= 4-CH₃OC₆H₄
E-90c R¹= 4-CH₃C₆H₄SO₂; R²= 4-CH₃C₆H₄
E-90d R¹= 4-CH₃C₆H₄SO₂; R²= 4-CH₃OC₆H₄

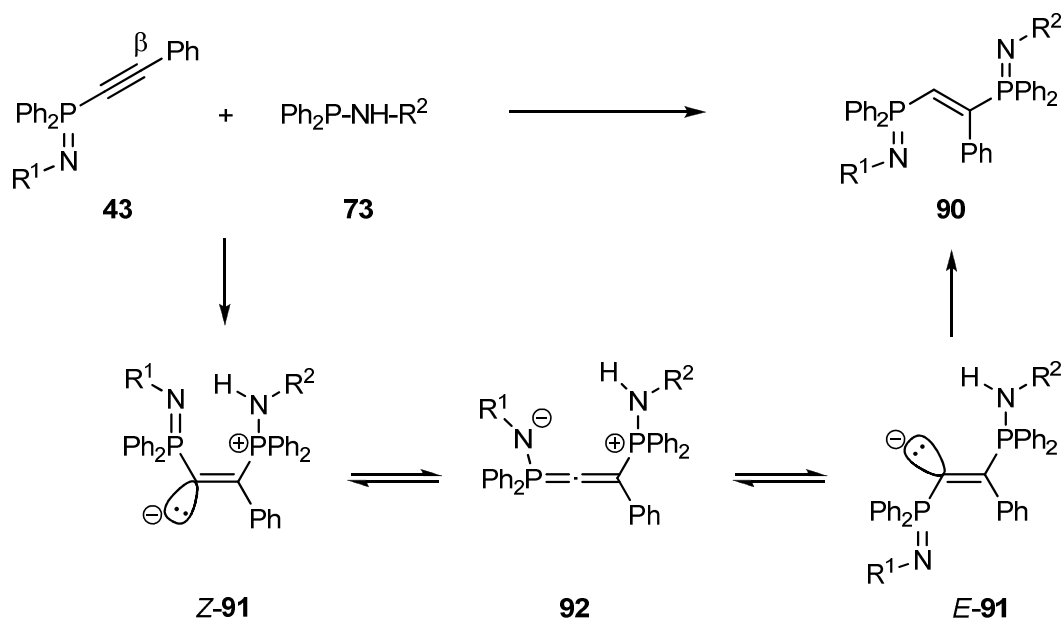
Comp.	RMN 1H		RMN ^{13}C		RMN ^{31}P		
	δ_{CH} ($^2J_{HP} = ^3J_{HP}$)	δ_{PCH} ($^1J_{CP}, ^2J_{CP}$)	δ_C ($^1J_{CP}$)	$\delta_{C1''}$ ($^2J_{CP} = ^3J_{CP}$)	δ_{P1}	δ_{P2}	$^3J_{PP}$
90a	8.06 (20.4)	136.33 (66.9, 12.2)	150.38 (61.8)	133.47 (8.4)	6.77	7.98	44.1
90b	8.00 (20.2)	135.96 (70.6, 8.3)	150.56 (65.2)	133.53 (8.4)	6.02	7.42	43.6
90c	- ^a	128.59 (103.0, 2.7)	154.15 (61.7)	133.21 (9.7)	2.19	5.99	45.2
90d	7.34 (20.7)	- ^a	154.14 (61.4)	133.23 (8.2)	2.65	6.41	45.0

^aNo observado.

En los espectros de RMN de ^{13}C cabe destacar la señal correspondiente al carbono cuaternario del grupo fenilo (C_1), que aparece entre 133.21 y 133.53 ppm en forma de triplete, debido a la coincidencia de las constantes de acoplamiento con cada uno de los átomos de fósforo ($^2J_{\text{CP}} = ^3J_{\text{CP}} = 8.2\text{-}9.7$ Hz).

Otros datos significativos de los espectros de RMN de ^{13}C de estos compuestos son las señales correspondientes a los carbonos vinílicos; el carbono *CHP* resuena en forma de doblete de doblete entre 128.59 y 136.33 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 66.9\text{-}103.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 2.7\text{-}12.2$ Hz), ya que se acopla con los dos átomos de fósforo, mientras que el carbono *C(Ph)P* aparece entre 150.38-154.15 ppm en forma de doblete ($^1J_{\text{CP}} = 61.4\text{-}65.2$ Hz), porque sólo se acopla con un átomo de fósforo, algo que ya ocurría en los óxido-iminofosforanos **82** y sulfuro-iminofosforanos **83**.

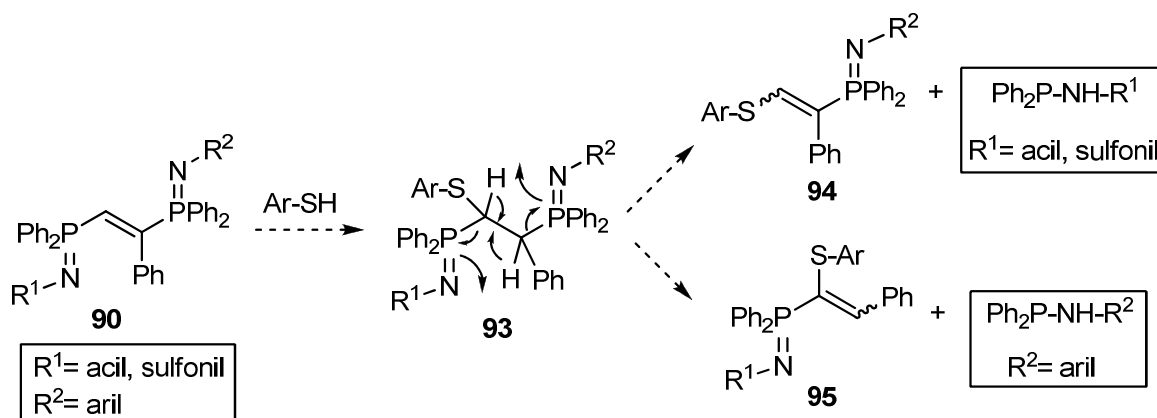
El curso estereoquímico de la reacción de adición de las aminofosfinas **73** a los *P*-alquiniliminofosforanos **43**, que conduce exclusivamente a los isómeros *E* de los 1,2-bis(iminofosforanil)etenos **90**, se podría racionalizar sobre la base del mecanismo de adición nucleófila sobre alquinos activados propuesto en los esquemas 4.34 y 4.35. Así, la adición de la aminofosfina al carbono β del triple enlace produciría inicialmente el intermedio dipolar *Z-91* reflejado en el esquema 4.43. En el medio de reacción en el que se lleva a cabo la reacción (tolueno) la especie formada *Z-91* podría equilibrar, a través del fosfacumuleno **92**, hacia la forma más estable (*E-91*), que por transferencia protónica intramolecular conduciría al producto final *E-90*. El carácter electroceptor de los sustituyentes R^1 debería facilitar la isomerización de *Z-91* a *E-91* al contribuir a estabilizar la carga negativa en el fosfacumuleno **92**, e incrementar por tanto su tiempo de vida media.



Esquema 4.43

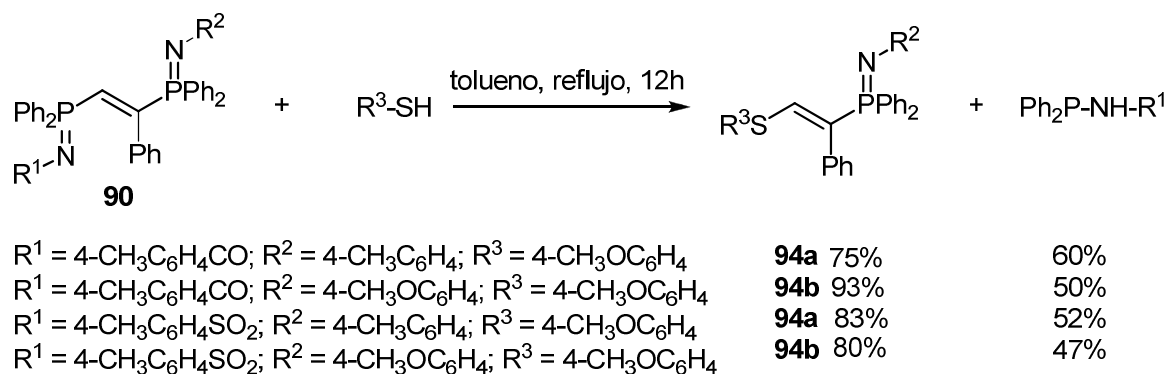
4.3.5.2 ADICIÓN DE TIOFENOLES A LOS 1,2-BIS(IMINOFOSFORANIL) ETENOS ASIMÉTRICAMENTE SUSTITUIDOS **90**.

El estudio realizado en el apartado 4.3.4.2 sobre reacciones de adición de tiofenoles a los óxido-iminofosforanos **82** y sulfuro-iminofosforanos **83** se aplicó también al caso de los bis(iminofosforanil)etenos **90**. Hay que hacer notar que en este caso existen dos posiciones activadas por sendos grupos iminofosforanilo, aunque también es cierto que una de ellas está menos sustituida que la otra. Si la reacción transcurriese de forma análoga a como ocurría en el caso de los óxidos **82** o los sulfuros **83**, es decir adición de tiofenol y eliminación de aminofosfina, podríamos pensar que en la primera etapa se formaría regioselectivamente el intermedio **93**. Sin embargo no podríamos predecir, a priori, qué fragmento iminofosforanilo (químicamente similares) se eliminaría y por tanto si los productos de reacción consistirían o no en una mezcla de aminofosfinas y de los regioisómeros **94** y **95** (esquema 4.44).



Esquema 4.44

Con esta incógnita inicial se llevó a cabo la reacción de los bis(iminofosforanil)etenos **90** con 4-metoxitiofenol en tolueno a temperatura de reflujo durante 12 horas y se encontró que, sorprendentemente, los únicos productos formados fueron los iminofosforanos **94** y la correspondiente *N*-acil o *N*-sulfonilaminofosfina (esquema 4.45). Además hay que destacar que de los dos posibles isómeros geométricos del regioisómero **94**, sólo se detecta la formación del isómero *E*.



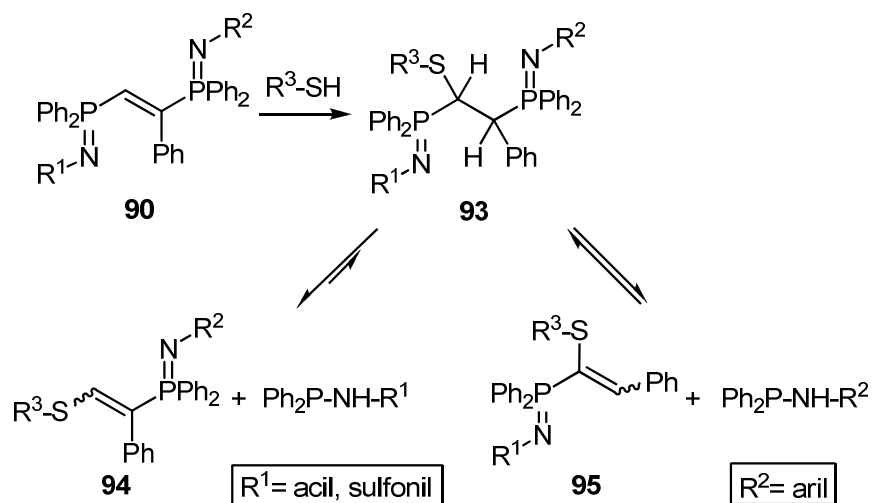
Esquema 4.45

Los productos de reacción se identificaron en base a sus datos analíticos y espectroscópicos. Como en el resto de los ejemplos presentados en esta memoria, la asignación de la geometría alrededor del doble enlace C=C se realizó mediante los valores de las constantes de acoplamiento que presentan algunas señales en sus espectros de RMN. De ellas se debe destacar el valor de $^3J_{\text{HP}}$ (16.5 Hz en **94a** y 17.8 Hz en **94b**) que presenta

la señal correspondiente al protón vinílico y que es típica de una disposición *cis* entre dicho protón y el átomo de fósforo.

Para tratar de justificar la formación de los iminofosforanos **94** a partir de los bis(iminofosforanil)etenos **90** debemos retomar el esquema 4.44 y asumir que, efectivamente, el tiofenol debe de producir su adición regioselectiva al doble enlace C=C para dar el bis(iminofosforanil)etano **93**. Ahora bien, este compuesto podría evolucionar por una β -eliminación *syn* pirolítica de una molécula de *N*-acil o *N*-sulfonilaminofosfina con formación del alqueno **94** o, alternativamente, por eliminación de la *N*-arilaminofosfina formándose el alqueno **95**. Teniendo en cuenta que los *N*-ariliminofosforanos son más básicos que los *N*-acil o *N*-sulfoniliminofosforanos y que el protón en α al átomo de azufre en el intermedio **93** es más ácido que el situado en α al grupo fenilo, parecería lógico pensar que predominase la β -eliminación de la *N*-arilaminofosfina. Sin embargo, los únicos productos que se obtienen son los de la eliminación alternativa (**94** y *N*-acil o *N*-sulfonilaminofosfina).

Es posible que, en las condiciones en las que se lleva a cabo las reacciones (tolueno, reflujo, 12 horas) se establezca un equilibrio termodinámico entre los alquenos **94** y **95**, a través del producto de adición **93**, y que la transformación $\mathbf{93} \rightarrow \mathbf{94} + \text{Ph}_2\text{P-NH-R}^1$ sea prácticamente irreversible (o, en general, que tal equilibrio sea el de mayor constante, esquema 4.46). Una razón que lo justificase podría ser la débil nucleofilia de la *N*-acil o *N*-sulfonilaminofosfina en comparación con la de la *N*-arilaminofosfina, lo que minimizaría la extensión en que se da la reacción de adición inversa a la formación de **94**. Ello haría que la mezcla en equilibrio evolucionase hacia la formación exclusiva del alqueno **94**, más aún si las características electrónicas de este último lo hiciesen particularmente estable.



Esquema 4.46

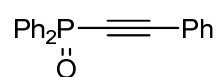
En resumen, esta reacción supone la sustitución nucleófila selectiva de un resto iminofosforanilo presente en un bis(iminofosforanyl)eteno diferentemente sustituido, mediante un proceso de adición-eliminación.

4.4 PARTE EXPERIMENTAL.

4.4.1 Preparación de los materiales de partida.

4.4.1.1 Preparación del óxido de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (72).¹⁸⁴

A una disolución de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) (2.34 g, 10.0 mmol) en tetrahidrofurano (30 ml) a 0 °C, se adiciona una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (2.5 ml, 22.0 mmol). La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 30 minutos y se deja ir a temperatura ambiente, manteniendo la agitación durante 2 horas más. A continuación se vierte sobre agua (20 ml) y se extrae con diclorometano (2 x 30 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se elimina el disolvente bajo presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice usando como eluyente éter etílico.



Sólido blanco.

$R_f = 0.5$.

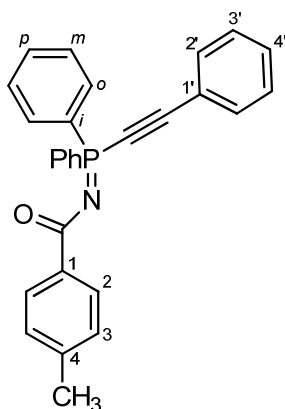
Rendimiento: 89%.

$RMN^{31}P$ (CDCl₃, 162 MHz) δ : 8.32 ppm.

4.4.1.2 Preparación de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforanos **43**.

A una disolución de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**42**) (0.3 g, 1.05 mmol) en diclorometano anhidro (10 ml) se adiciona la azida correspondiente (1.05 mmol). La mezcla se agita durante 3 horas a 35 °C para los casos de acil y sulfonil azida, observando la desaparición de la banda de azida por espectroscopia de infrarrojo. A continuación se elimina el disolvente bajo presión reducida. Los *N*-4-metilbenzoil y *N*-4-toluensulfonil-*P,P*-difeníl-*P*-feniletinil iminofosforanos **43b** y **43c**, respectivamente, se purifican por cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano empleando como eluyente acetato de etilo.

N-4-Metilbenzoil-P,P-difenil-P-feniletiniliminofosforano (43b).



Aceite incoloro.

$R_f = 0.76$.

Rendimiento: 94%.

Análisis elemental para $C_{28}H_{22}NOP$ (419.45)

Calculado (%): C, 80.18; H, 5.29; N, 3.34.

Encontrado (%): C, 80.36; H, 5.17; N, 3.44.

IR (nújol) ν : 2177 (s), 1694 (m), 1602 (m), 1563 (m), 1441 (m), 1327 (vs), 1249 (m), 1180 (s), 1118 (m), 1025 (w), 1001 (w), 945 (w), 856 (m), 761 (m), 693 (m) cm^{-1} .

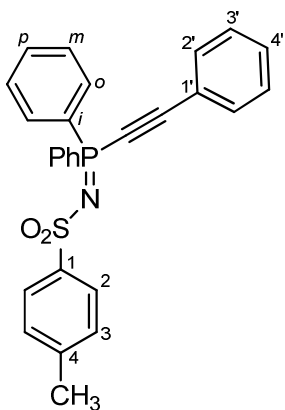
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.37 (s, 3H, CH_3), 7.19 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.37 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, Ph), 7.44 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, Ph), 7.46-7.57 (m, 6H, Ph_2), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, Ph), 8.00-8.06 (m, 4H, Ph_2), 8.21 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 21.59 (CH_3), 78.97 (d, $^1J_{CP} = 161.5$ Hz, $PC \equiv CPh$), 107.11 (d, $^2J_{CP} = 26.9$ Hz, $PC \equiv CPh$), 120.04 (d, $^3J_{CP} = 4.2$ Hz, $C_{1'}$), 128.46 (C_3 o $C_{3'}$), 128.53 (C_3 o $C_{3'}$), 128.86 (d, $^3J_{CP} = 13.4$ Hz, C_m), 129.17 (d, $^1J_{CP} = 119.8$ Hz, C_i), 129.63 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_2), 130.81 ($C_{4'}$), 131.97 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz, C_o), 132.46 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p), 132.83 (d, $^4J_{CP} = 1.9$ Hz, $C_{2'}$), 135.37 (d, $^3J_{CP} = 20.2$ Hz, $C_{1'}$), 141.16 (C_4), 176.97 (d, $^2J_{CP} = 9.4$ Hz, CO) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : -0.50 ppm.

EM m/e (%): 420 ($M^+ + 1$, 13), 419 (M^+ , 10), 418 (21), 391 (81), 328 (40), 300 (29), 221 (21), 209 (34), 201 (100), 192 (42), 185 (26), 183 (60), 105 (32), 91 (52).

N-4-Toluensulfonil-P,P-difenil-P-feniletiniliminofosforano (43c).



Aceite incoloro.

$R_f = 0.72$.

Rendimiento: 95%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{22}NO_2PS$ (455.51)

Calculado (%): C, 71.19; H, 4.87; N, 3.07.

Encontrado (%): C, 71.01; H, 5.01; N, 2.95.

IR (nújol) ν : 2179 (s), 1490 (w), 1442 (m), 1279 (m), 1144 (vs), 1029 (w), 1001 (w), 861 (m), 821 (w), 733 (w), 693 (w), 667 (w)

cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.27 (s, 3H, CH₃), 7.06 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.38 (t, 2H, ³J_{HH}= 7.5 Hz, Ph), 7.45-7.51 (m, 7H, Ph + Ph₂P), 7.55-7.59 (m, 2H, Ph₂), 7.76 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.0 Hz, H_{Ar}), 7.86-7.93 (m, 4H, Ph₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 21.33 (CH₃), 77.42 (d, ¹J_{CP}= 168.6 Hz, PC≡CPh), 109.58 (d, ²J_{CP}= 28.7 Hz, PC≡CPh), 119.16 (d, ³J_{CP}= 4.4 Hz, C_{1'}), 126.27 (C₂ o C₃), 128.19 (d, ¹J_{CP}= 126.0 Hz, C_i), 128.61, 128.77, 128.93 (d, ³J_{CP}= 14.5 Hz, C_m), 131.33 (C_{4'}), 131.75 (d, ²J_{CP}= 12.0 Hz, C_o), 132.75 (d, ⁴J_{CP}= 2.0 Hz, C_{2'}), 133.08 (d, ⁴J_{CP}= 2.9 Hz, C_p), 140.94 (C₄), 142.76 (C₁) ppm.

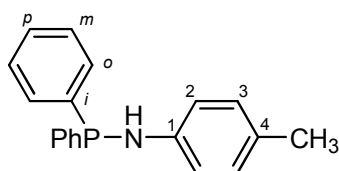
RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ: -5.32 ppm.

EM m/e (%): 456 (M⁺ + 1, 10), 455 (M⁺, 6), 454 (20), 391 (100), 348 (17), 300 (23), 252 (17), 221 (22), 209 (23), 206 (24), 201 (62), 192 (42), 185 (30), 183 (75), 178 (56), 165 (49), 152 (34), 139 (19), 107 (21), 91 (60).

4.4.1.3 Preparación de las aminofosfinas *N,P,P*-trisustituidas 73.

A una disolución de la amina correspondiente (5.6 mmol) en éter etílico anhidro (50 ml) a 0 °C, se adiciona lentamente y bajo atmósfera de nitrógeno una disolución de *P*-cloro-*P,P*-difenílfosfina (0.5 g, 2.25 mmol) en éter etílico anhidro (15 ml). La mezcla de reacción se agita 1 hora a 0 °C y se deja ir a temperatura ambiente, agitando durante 2 horas más. A continuación se filtra la sal de amonio y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El crudo de reacción se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano, empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v).

N-4-Tolilamino-*P,P*-difenílfosfina (73a).¹⁸⁶



Sólido blanco.

Rendimiento: 75%.

R_f = 0.86.

Punto de fusión: 96-98 °C. Prismas incoloros de éter de petróleo.

Análisis elemental para C₁₉H₁₈NP (291.33)

Calculado (%): C, 78.33; H, 6.23; N, 4.81.

Encontrado (%): C, 78.14; H, 6.31; N, 4.75.

IR (nújol) ν : 3277 (m), 1613 (m), 1508 (vs), 1435 (m), 1288 (s), 1242 (m), 1178 (w), 1119 (w), 1029 (w), 901 (s), 821 (m), 808 (m), 746 (m), 732 (m), 695 (s) cm^{-1} .

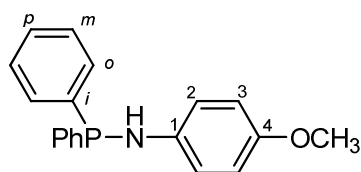
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.24 (s, 3H, CH_3), 4.29 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 7.6$ Hz, NH), 6.90 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, H_{Ar}), 6.99 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.32-7.58 (m, 10H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 20.52 (CH_3), 116.07 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_2), 128.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, C_m), 129.07 (C_p), 129.81 (C_3), 131.23 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.5$ Hz, C_o), 140.44 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, C_i), 143.94 (C_4), 144.12 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 28.58 ppm.

EM m/e (%): 293 ($\text{M}^+ + 2$, 14), 291 (M^+ , 100), 214 (50), 212 (30), 185 (38), 183 (57), 152 (33), 136 (45), 108 (21), 107 (34), 106 (40), 91 (36), 77 (45).

N-4-Metoxifenilamino-P,P-difenilfosfina (73b).¹⁶³



Sólido blanco.

Rendimiento: 70%.

$R_f = 0.86$.

Punto de fusión: 73-75 °C. Prismas incoloros de éter de petróleo.

Análisis elemental para $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NOP}$ (307.33)

Calculado (%): C, 74.25; H, 5.90; N, 4.56.

Encontrado (%): C, 74.44; H, 6.01; N, 4.42.

IR (nújol) ν : 3348 (m), 1506 (vs), 1435 (s), 1358 (m), 1304 (w), 1277 (s), 1260 (m), 1176 (w), 1109 (m), 1038 (s), 893 (s), 819 (m), 747 (m), 702 (s) cm^{-1} .

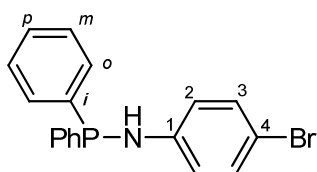
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.72 (s, 3H, OCH_3), 4.21 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 7.4$ Hz, NH), 6.76 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 6.92 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, H_{Ar}), 7.34-7.47 (m, 10H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 55.77 (OCH_3), 114.81 (C_3), 117.28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, C_2), 128.58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, C_m), 129.06 (C_p), 131.19 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.1$ Hz, C_o), 140.18 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.9$ Hz, C_1), 140.52 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, C_i), 153.39 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 29.99 ppm.

EM m/e (%): 307 (M^+ , 98), 230 (49), 215 (15), 201 (42), 199 (16), 186 (26), 183 (100), 152 (50), 137 (16), 123 (29), 122 (51), 108 (36), 107 (39), 95 (26), 77 (31).

***N*-4-Bromofenilamino-*P,P*-difenilfosfina (73c).**¹⁸



Sólido blanco.

Rendimiento: 68%.

$R_f = 0.80$.

Punto de fusión: 91-93 °C. Prismas incoloros de éter de petróleo.

Análisis elemental para $C_{18}H_{15}BrNP$ (356.20)

Calculado (%): C, 60.69; H, 4.24; N, 3.93.

Encontrado (%): C, 60.52; H, 4.11; N, 3.81.

IR (nújol) ν : 3484 (w), 3385 (w), 1614 (m), 1509 (vs), 1436 (m), 1285 (s), 1179 (m), 1132 (w), 1072 (m), 827 (m), 729 (w), 701 (w), 672 (w) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 4.38 (d, 1H, $^2J_{HP} = 7.4$ Hz, NH), 6.88 (dd, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, $^4J_{HP} = 2.4$ Hz, H_{Ar}), 7.26 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 7.35-7.45 (m, 10H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz) δ : 111.37 (C_4), 117.62 (d, $^3J_{CP} = 12.8$ Hz, C_2), 128.73 (d, $^3J_{CP} = 7.0$ Hz, C_m), 129.37 (C_p), 131.25 (d, $^2J_{CP} = 20.3$ Hz, C_o), 132.09 (C_3), 139.70 (d, $^1J_{CP} = 12.2$ Hz, C_i), 145.81 (d, $^2J_{CP} = 18.0$ Hz, C_1) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 29.09 ppm.

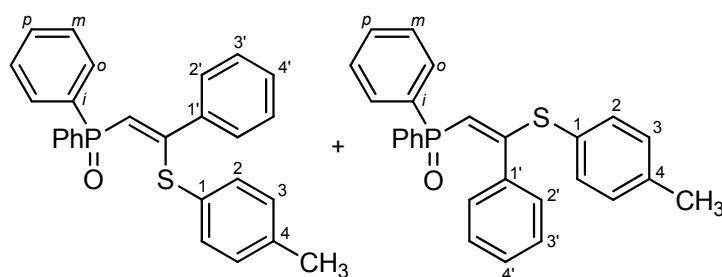
EM m/e (%): 357 ($M^+ + 2$, 76), 355 (M^+ , 79), 280 (66), 278 (68), 201 (48), 185 (36), 183 (100), 172 (48), 170 (45), 157 (38), 155 (39), 108 (28), 107 (37), 77 (52).

4.4.2 Reacción del óxido 72 y del sulfuro de *P,P*-difenil-*P*-feniletinilfosfina (44) con tiofenoles. Obtención de los óxidos 74 y de los sulfuros 75 de *P*-[(2-ariltio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenilfosfina.

A una disolución del óxido o sulfuro de *P,P*-difenil-*P*-feniletinilfosfina (72 ó 44 respectivamente) (0.99 mmol) en tolueno anhidro se adiciona el tiofenol correspondiente (1.48 mmol) en presencia de 0.2 equivalentes de bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (disolución 0.5 M en tolueno, 0.59 ml, 0.29 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene con agitación constante a temperatura de reflujo durante 12 horas. A continuación se elimina el disolvente y se cromatografía por columna eluyendo primero

con una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v) y después con acetato de etilo, aislándose así los productos como una mezcla de los isómeros *Z* y *E*. La posterior cristalización fraccionada de diclorometano/éter etílico permite la separación de los isómeros en el caso **74b**.

Mezcla de los óxidos de (*Z*)- y (*E*)-*P,P*-difeníl-*P*-[2-fenil-2-(4-metilfeniltio)]vinilfosfina (74a).



Cristales blancos.

Mezcla de isómeros *Z* y *E* en proporción 58:42.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.53$.

Rendimiento: 90%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}OPS$ (426.51)

Calculado (%): C, 76.03; H, 5.44.

Encontrado (%): C, 75.89; H, 5.53.

IR (nújol) ν : 1581 (m), 1565 (m), 1548 (m), 1498 (m), 1487 (m), 1442 (vs), 1297 (w), 1176 (vs), 1115 (m), 1103 (m), 1070 (w), 899 (m), 805 (s), 751 (m), 723 (s), 698 (vs) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 5.83 [d, 1H, $^2J_{HP} = 15.3$ Hz, CHP (*E*)], 6.59 [d, 1H, $^2J_{HP} = 19.8$ Hz, CHP (*Z*)], 6.77 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.82 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, H_{Ar}), 7.04-7.15 (m, 3H), 7.18-7.30 (m, 11H), 7.41-7.50 (m, 16H), 7.86-7.95 (m, 4H) ppm.

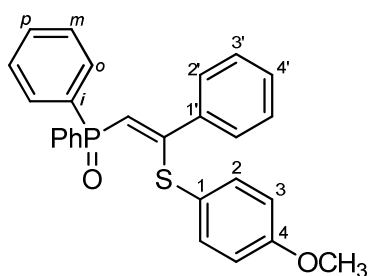
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz) δ : 21.05 (CH_3), 21.42 (CH_3), 113.88 [d, $^1J_{CP} = 104.4$ Hz, PCH=C (*Z*)], 123.41 [d, $^1J_{CP} = 104.5$ Hz, PCH=C (*E*)], 127.20 (s ancho, 2 C_1), 127.79, 128.07 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 128.16, 128.54, 128.57 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz, C_m), 129.27 (d, $^4J_{CP} = 1.3$ Hz, C_2), 129.33 (2 CH), 129.39 (d, $^4J_{CP} = 1.3$ Hz C_2), 130.70, 130.77 (d, $^2J_{CP} = 9.5$ Hz, C_o), 130.88 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, C_p), 131.26 (d, $^2J_{CP} = 9.8$ Hz, C_o), 131.58 (d, $^4J_{CP} = 2.8$

Hz, C_p), 132.25, 134.33 (d, $^1J_{CP}$ = 106.8 Hz, C_i), 134.56 (d, $^1J_{CP}$ = 106.6 Hz, C_i), 135.57, 136.10 [d, $^3J_{CP}$ = 6.4 Hz, $C_{1'}$ (*E*)], 137.39 (C_4), 139.04 [d, $^3J_{CP}$ = 14.3 Hz, $C_{1'}$ (*Z*)], 140.36 (C_4), 160.52 [PCH=C (*Z*)], 164.21 [d, $^2J_{CP}$ = 4.7 Hz, PCH=C (*E*)] ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 17.33 (*E*), 19.56 (*Z*) ppm.

EM m/e (%): 428 (M^+ + 2, 20), 426 (M^+ , 72), 319 (94), 303 (56), 224 (88), 217 (66), 201 (100), 183 (50), 173 (42), 151 (49), 123 (53), 102 (46), 91 (46), 77 (97).

Óxido de (*Z*)-*P,P*-difenil-*P*-[2-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]vinilfosfina (*Z*-74b).



Eluyente: acetato de etilo; R_f = 0.47.

Sólido blanco.

Rendimiento: 51%.

Punto de fusión: 196-197 °C. Agujas blancas de diclorometano / éter etílico.

Análisis elemental para C₂₇H₂₃O₂PS (442.51)

Calculado (%): C, 73.28; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.41; H, 5.10.

IR (nújol) ν : 1589 (m), 1544 (m), 1491 (vs), 1439 (vs), 1287 (w), 1246 (s), 1181 (vs), 1119 (m), 1099 (w), 1025 (m), 915 (w), 829 (w), 809 (w), 764 (w), 739 (s), 719 (s), 698 (s) cm⁻¹.

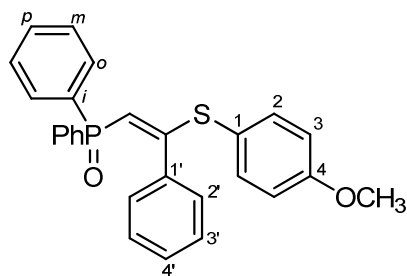
RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.63 (s, 3H, OCH₃), 6.51 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, H_{Ar}), 6.53 (d, 1H, $^2J_{HP}$ = 20.0 Hz, CHP), 6.88 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, H_{Ar}), 7.16-7.19 (m, 3H, Ph), 7.38-7.45 (m, 2H, Ph), 7.46-7.51 (m, 6H, Ph₂), 7.87-7.94 (m, 4H, Ph₂) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 55.08 (OCH₃), 114.08 (C_3), 122.41 (d, $^1J_{CP}$ = 104.5 Hz, PCH=C), 123.18 (C_1), 128.04 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.48 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.50 (d, $^3J_{CP}$ = 12.2 Hz, C_m), 129.26 (C_4), 131.19 (d, $^2J_{CP}$ = 9.8 Hz, C_o), 131.50 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_p), 134.35 (d, $^1J_{CP}$ = 106.7 Hz, C_i), 134.41 (C_2), 139.03 (d, $^3J_{CP}$ = 14.4 Hz, $C_{1'}$), 159.20 (d, $^2J_{CP}$ = 1.0 Hz, PCH=C), 161.28 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 19.90 ppm.

EM m/e (%): 443 (M^+ + 1, 4), 442 (M^+ , 10), 319 (51), 303 (26), 240 (12), 217 (49), 201 (100), 183 (32), 173 (17), 152 (16), 139 (43), 124 (18), 102 (24), 95 (29), 77 (54).

Óxido de (E)-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]vinilfosfina (E-74b).



Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.47$.

Sólido blanco.

Rendimiento: 25%.

Punto de fusión: 119-120 °C. Agujas blancas de diclorometano.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}O_2PS$ (442.51)

Calculado (%): C, 73.28; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.39; H, 5.14.

IR (nújol) ν : 1588 (s), 1554 (s), 1492 (vs), 1439 (vs), 1285 (m), 1247 (vs), 1176 (vs), 1167 (vs), 1116 (m), 1098 (m), 1073 (w), 1023 (m), 922 (w), 897 (m), 822 (m), 798 (w), 754 (w), 725 (m), 703 (s), 691 (s) cm^{-1} .

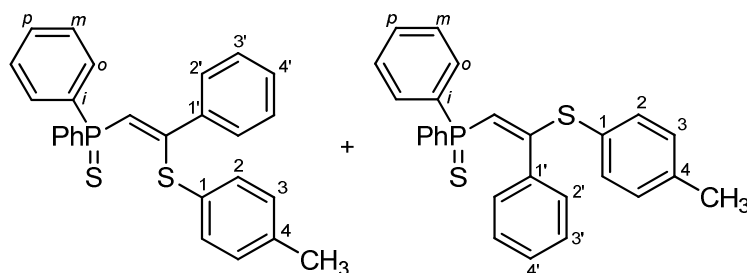
RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ : 3.82 (s, 3H, OCH_3), 5.78 (d, 1H, $^2J_{HP} = 15.2$ Hz, CHP), 6.95 (d, 2H, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 6.99-7.11 (m, 3H), 7.17-7.30 (m, 7H), 7.37-7.50 (m, 5H), 7.55 (d, 2H, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, H_{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz) δ : 55.53 (OCH_3), 113.50 (d, $^1J_{CP} = 104.6$ Hz, PCH=C), 115.51 (C_3), 121.23 (C_1), 128.10 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 128.22 ($C_{3'}$), 129.23 (d, $^4J_{CP} = 1.2$ Hz, $C_{2'}$), 129.39 ($C_{4'}$), 130.81 (d, $^2J_{CP} = 9.5$ Hz, C_o), 130.88 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, C_p), 133.69 (d, $^1J_{CP} = 106.6$ Hz, C_i), 136.86 (d, $^3J_{CP} = 6.5$ Hz, $C_{1'}$), 137.41 (C_2), 161.12 (C_4), 164.79 (d, $^2J_{CP} = 4.7$ Hz, PCH=C) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 81 MHz) δ : 17.90 ppm.

EM m/e (%): 443 ($M^+ + 1$, 11), 442 (M^+ , 28), 319 (89), 303 (39), 240 (19), 217 (55), 201 (100), 183 (39), 173 (24), 152 (24), 139 (46), 124 (25), 108 (24), 102 (34), 95 (37), 77 (69).

Mezcla de los sulfuros de (Z)- y (E)-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metilfeniltio)]vinil fosfina (75a).



Cristales blancos.

Mezcla de isómeros *Z* y *E* en proporción 62:38.

Eluyente: acetato de etilo / *n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.65$.

Rendimiento: 75%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}PS_2$ (442.58)

Calculado (%): C, 73.27; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.40; H, 5.11.

IR (nújol) ν : 1575 (m), 1556 (m), 1537 (s), 1487 (s), 1308 (m), 1220 (w), 1177 (w), 1158 (w), 1101 (s), 1027 (w), 998 (w), 927 (w), 910 (w), 848 (w), 803 (w), 741 (s), 720 (vs), 691 (vs), 672 (vs) cm^{-1} .

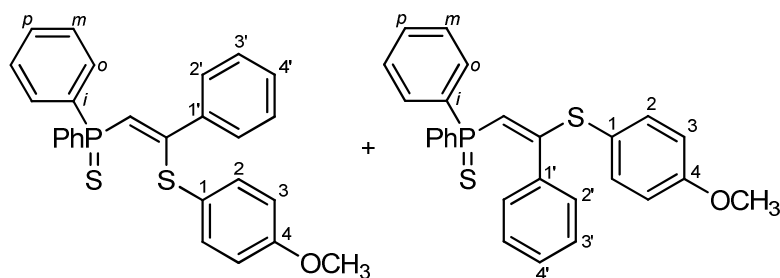
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.11 [s, 3H, CH_3 (*Z*)], 2.36 [s, 3H, CH_3 (*E*)], 5.84 [d, 1H, $^2J_{HP} = 15.0$ Hz, CHP (*E*)], 6.66 [d, 1H, $^2J_{HP} = 19.9$ Hz, CHP (*Z*)], 6.78 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.90 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.96-7.03 (m, 4H), 7.10-7.23 (m, 8H), 7.33-7.53 (m, 13H), 7.58-7.60 (m, 4H), 7.97-8.04 (m, 5H) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 21.04 [CH_3 (*Z*)], 21.40 [CH_3 (*E*)], 114.01 [d, $^1J_{CP} = 87.8$ Hz, PCH=C (*E*)], 124.06 [d, $^1J_{CP} = 88.9$ Hz, PCH=C (*Z*)], 125.07, 127.40, 127.75 (d, $^3J_{CP} = 12.6$ Hz, C_m), 128.14, 128.35 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, C_m), 128.56, 128.79, 128.91, 129.34, 130.88 (d, $^2J_{CP} = 10.3$ Hz, C_o), 131.24 (C_l), 131.29 (d, $^2J_{CP} = 10.4$ Hz, C_o), 131.63 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, C_p), 131.85 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 132.17, 132.48, 133.57 [d, $^1J_{CP} = 86.4$ Hz, C_i (*E*)], 134.06 [d, $^1J_{CP} = 86.2$ Hz, C_i (*Z*)], 135.32 [d, $^3J_{CP} = 6.1$ Hz, $C_{l'}$ (*E*)], 135.63, 137.05 (C_1), 137.19 (C_4), 139.00 [d, $^3J_{CP} = 14.1$ Hz, $C_{l'}$ (*Z*)], 140.07 (C_4), 158.61 [PCH=C (*Z*)], 160.43 [PCH=C (*E*)] ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 30.73 (*Z*), 31.20 (*E*) ppm.

EM m/e (%): 443 ($M^+ + 1$, 5), 442 (M^+ , 16), 320 (40), 319 (91), 276 (37), 231 (36), 217 (100), 185 (25), 183 (88), 165 (34), 152 (31), 139 (83), 123 (46), 107 (29), 91 (52), 77 (61).

Mezcla de los sulfuros de (*Z*)- y (*E*)-*P,P*-difeníl-*P*-[2-feníl-2-(4-metoxifeniltio)]vinil fosfina (75b).



Cristales blancos.

Mezcla de isómeros *Z* y *E* en proporción 58:42.

Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.78$.

Rendimiento: 72%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}OPS_2$ (458.57)

Calculado (%): C, 70.72; H, 5.06.

Encontrado (%): C, 70.59; H, 5.21.

IR (nújol) ν : 1589 (m), 1561 (m), 1536 (m), 1491 (s), 1287 (s), 1242 (vs), 1172 (s), 1095 (s), 1021 (m), 935 (w), 894 (w), 829 (m), 813 (s), 751 (s), 707 (vs), 694 (vs), 670 (s) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 5.80 [d, 1H, $^2J_{HP} = 15.1$ Hz, CHP (*E*)], 6.52 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.60 [d, 1H, $^2J_{HP} = 20.0$ Hz, CHP (*Z*)], 6.95-7.03 (m, 7H), 7.17-7.26 (m, 9H), 7.35-7.49 (m, 10H), 7.54-7.62 (m, 6H), 7.98-8.05 (m, 4H) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 55.16 (OCH_3), 55.52 (OCH_3), 113.63 (d, $^1J_{CP} = 86.3$ Hz, $PCH=C$), 114.20 (C_3), 115.52 (C_3), 121.28 (C_1), 123.32 (d, $^1J_{CP} = 88.9$ Hz, $PCH=C$), 123.41 (C_1), 127.69 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.04 (d, $^3J_{CP} = 13.7$ Hz, C_m), 128.13 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.64 (d, $^3J_{CP} = 12.6$ Hz, C_m), 128.65 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 129.14 (C_4), 129.32 (C_4), 129.34 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 130.74 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, C_p), 131.19 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, C_o), 131.31 (d, $^4J_{CP} = 3.2$ Hz, C_p), 131.34 (d, $^2J_{CP} = 10.9$ Hz, C_o), 133.86 (d, $^1J_{CP} = 86.4$ Hz, C_i), 134.38 (d, $^1J_{CP} = 86.8$ Hz, C_i), 134.41 (C_2), 135.53 [d, $^3J_{CP} = 6.5$ Hz, $C_{1'}$ (*E*)], 137.47 (C_2), 139.08 [d, $^3J_{CP} = 14.2$ Hz, $C_{1'}$ (*Z*)], 159.26 (C_4), 159.44 (C_4), 161.13 [$PCH=C$ (*E*)], 161.37 [d, $^2J_{CP} = 3.1$ Hz, $PCH=C$ (*Z*)] ppm.

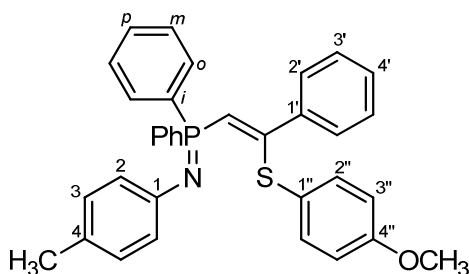
RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 30.69 (*Z*), 30.96 (*E*) ppm.

EM m/e (%): 459 ($M^+ + 1$, 5), 458 (M^+ , 15), 319 (60), 292 (29), 247 (35), 217 (100), 183 (51), 165 (30), 139 (70), 95 (25), 77 (37).

4.4.3 Reacción de los *P,P*-difeníl-*P*-feniletiniliminofosforanos **43** con 4-metoxitiofenol. Obtención de los *P*-(2-ariltio-2-fenil)vinil-*P,P*-difeníliminofosforanos **76**.

A una disolución del iminofosforano **43** correspondiente (0.72 mmol) en benceno anhidro (15 ml) se adiciona 4-metoxitiofenol (0.10 g, 0.72 mmol). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida. El crudo obtenido se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v).

(*Z*)-*N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-[2-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]viniliminofosforano (**Z-76a**).



Aceite incoloro.

$R_f = 0.25$.

Rendimiento: 49%.

Análisis elemental para $C_{34}H_{30}NOPS$ (531.65)

Calculado (%): C, 76.81; H, 5.69; N, 2.63.

Encontrado (%): C, 76.98; H, 5.54; N, 2.52.

IR (neto) ν : 1593 (m), 1505 (vs), 1436 (m), 1327 (s), 1291 (s), 1250 (s), 1175 (m), 1107 (m), 1072 (w), 1027 (m), 909 (w), 896 (m), 819 (m), 753 (w), 725 (w), 695 (w) cm^{-1} .

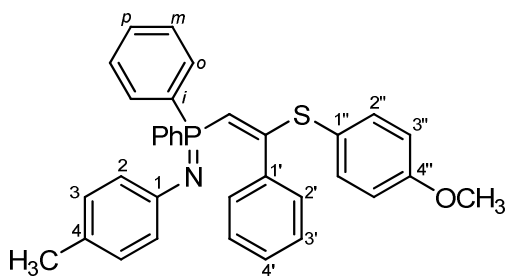
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.22 (s, 3H, CH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 6.40 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.61 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.67 (d, 1H, $^2J_{HP} = 17.9$ Hz, CHP), 6.86 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 6.90 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.13-7.18 (m, 3H, Ph), 7.36 (m, 2H, Ph), 7.42-7.59 (m, 6H, Ph_2P), 7.95-8.02 (m, 4H, Ph_2P) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.64 (CH_3), 55.09 (OCH_3), 113.92 ($C_{3''}$), 119.68 (d, $^1J_{CP} = 86.7$ Hz, $PCH=C$), 123.41 ($C_{1''}$), 124.45 (d, $^3J_{CP} = 19.2$ Hz, C_2), 126.15 (C_4), 128.06 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.65 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.70 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 129.16 ($C_{4'}$), 129.31 (d, $^4J_{CP} = 1.2$ Hz, C_3), 131.35 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, C_p), 131.80 (d, $^2J_{CP} = 9.5$ Hz, C_o), 132.82 (d, $^1J_{CP} = 100.8$ Hz, C_i), 134.50 ($C_{2''}$), 139.42 (d, $^3J_{CP} = 14.8$ Hz, $C_{1'}$), 148.83 (d, $^2J_{CP} = 3.3$ Hz, C_1), 159.12 ($C_{4''}$), 160.33 ($PCH=C$) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : -3.79 ppm.

EM m/e (%): 532 ($M^+ + 1$, 11), 531 (M^+ , 46), 425 (34), 392 (61), 292 (19), 291 (100), 290 (57), 240 (26), 225 (21), 214 (50), 212 (28), 185 (61), 183 (99), 165 (20), 139 (34), 136 (41), 107 (26).

(E)-N-4-Tolil-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]viniliminofosforano (E-76a).



Aceite incoloro.

$R_f = 0.56$.

Rendimiento: 12%.

Análisis elemental para $C_{34}H_{30}NOPS$ (531.65)

Calculado (%): C, 76.81; H, 5.69; N, 2.63.

Encontrado (%): C, 76.72; H, 5.58; N, 2.72.

IR (neto) ν : 1605 (w), 1593 (m), 1503 (vs), 1439 (m), 1323 (s), 1250 (s), 1219 (w), 1173 (m), 1108 (m), 1029 (m), 930 (w), 913 (w), 820 (m), 753 (m), 695 (m) cm^{-1} .

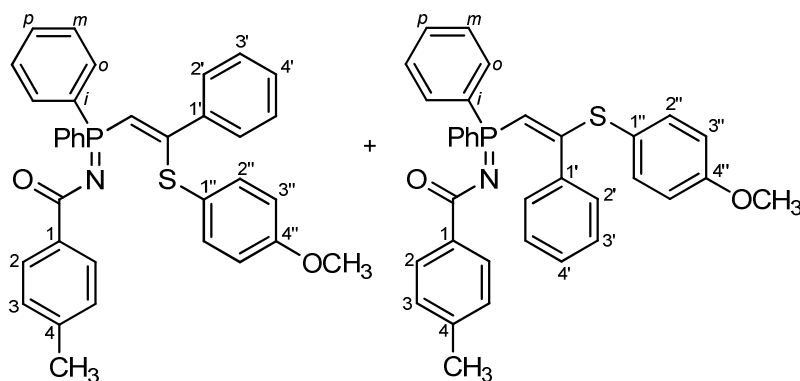
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.24 (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.01 (d, 1H, $^2J_{HP} = 16.4$ Hz, CHP), 6.01 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.61 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.86 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 6.90 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.13-7.18 (m, 3H, Ph), 7.36 (m, 2H, Ph), 7.42-7.59 (m, 6H, Ph_2P), 7.95-8.02 (m, 4H, Ph_2P) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.68 (CH_3), 55.07 (OCH_3), 111.57 (d, $^1J_{CP} = 81.6$ Hz, PCH=C), 115.51 ($C_{3''}$), 121.63 ($C_{1''}$), 123.18 (d, $^3J_{CP} = 19.4$ Hz, C_2), 125.90 (C_4), 127.43 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 128.13 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 129.05 ($C_{2'}$ o $C_{3'}$), 129.31 (d, $^4J_{CP} = 1.0$ Hz, C_3), 129.78 ($C_{4'}$), 130.68 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, C_p), 131.09 (d, $^1J_{CP} = 108.9$ Hz, C_i), 131.43 (d, $^2J_{CP} = 9.2$ Hz, C_o), 135.66 (d, $^3J_{CP} = 5.9$ Hz, $C_{1'}$), 137.28 ($C_{2''}$), 148.64 (s ancho, C_1), 161.07 ($C_{4''}$), 163.91 (PCH=C) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : -8.24 ppm.

EM m/e (%): 532 ($M^+ + 1$, 8), 531 (M^+ , 39), 425 (36), 392 (57), 291 (100), 290 (61), 240 (32), 214 (54), 212 (24), 185 (59), 183 (97), 165 (22), 139 (37), 136 (38), 107 (23).

N-4-Metilbenzoil-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]viniliminofosforano (76b).



Aceite incoloro.

Mezcla de isómeros *Z* y *E* en proporción 80:20.

$R_f = 0.51$.

Rendimiento: 76%.

Análisis elemental para $C_{35}H_{30}NO_2PS$ (559.66)

Calculado (%): C, 75.11; H, 5.40; N, 2.50.

Encontrado (%): C, 75.35; H, 5.53; N, 2.62.

IR (neto) ν : 1603 (w), 1546 (s), 1507 (s), 1438 (m), 1336 (vs), 1253 (m), 1219 (w), 1185 (m), 1032 (w), 918 (w), 830 (m), 761 (w), 698 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.38 [s, 3H, CH_3 (*Z*)], 2.40 [s, 3H, CH_3 (*E*)], 3.58 [s, 3H, OCH_3 (*Z*)], 3.84 [s, 3H, OCH_3 (*E*)], 6.22 [d, 1H, $^2J_{HP} = 15.5$ Hz, CHP (*E*)], 6.42 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar} (*Z*)], 6.73 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar} (*Z*)], 6.91 [d, 1H, $^2J_{HP} = 17.3$ Hz, CHP (*E*)], 6.95 [t, 2H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, Ph (*E*)], 7.00 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, H_{Ar} (*E*)], 7.07 [t, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, Ph (*E*)], 7.11-7.24 [m, 5H (*Z*) + 6H (*E*), H_{Ar} (*E* + *Z*) + Ph_2 (*E*)], 7.31 [m, 2H, Ph_2 (*E*)], 7.44-7.57 [m, 8H (*Z*) + 4H (*E*), Ph_2 (*E* + *Z*) + Ph (*Z*)], 7.59 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, H_{Ar} (*E*)], 8.03-8.09 [m, 4H, Ph_2 (*Z*)], 8.12 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar} (*E*)], 8.25 [d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar} (*Z*)] ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 21.59 [CH_3 (*Z* + *E*)], 55.12 [OCH_3 (*Z*)], 55.54 [OCH_3 (*E*)], 110.09 [d, $^1J_{CP} = 90.0$ Hz, $PCH=C$ (*E*)], 114.15 [$C_{3'}$ (*Z*)], 115.59 [$C_{3'}$ (*E*)], 119.56 [d, $^1J_{CP} = 92.9$ Hz, $PCH=C$ (*Z*)], 121.57 [$C_{1'}$ (*E*)], 123.29 [$C_{1'}$ (*Z*)], 127.58 (*E*), 128.08 (*Z*), 128.28 [d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, C_m (*E*)], 128.41 [2 señales, (*E* + *Z*)], 128.72 [d, $^3J_{CP} = 12.3$ Hz, C_m (*Z*)], 128.88 (*E* o *Z*), 129.20 (*E*), 129.46, 129.48, 129.60 [d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz, (*E*)], 129.66 [d, $^4J_{CP} = 2.0$ Hz, (*Z*)], 130.57 [d_{drcha} , C_i (*Z*)], 130.80 [d_{drcha} , C_i (*E*)], 131.24 [d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz, C_p (*E*)], 131.76 [d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o (*E*)], 131.88 [d, $^4J_{CP} = 2.0$ Hz, C_p (*Z*)], 132.46 [d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, C_o (*E*)], 134.06 [$C_{2''}$ (*Z*)], 136.04 [d, $^3J_{CP} = 8.2$ Hz, $C_{1''}$ (*E*)], 136.07 [d, $^3J_{CP} = 21.0$ Hz, C_1 (*E*) + C_1 (*Z*)], 137.29 [$C_{2''}$ (*E*)], 138.92 [d, $^3J_{CP} = 14.1$ Hz, $C_{1''}$ (*Z*)], 140.63 [C_4 (*E* + *Z*)], 159.17 [$C_{4'}$ (*E*)], 159.56 [$C_{4'}$ (*Z*)], 161.12 [$PCH=C$ (*Z*)], 164.56 [$PCH=C$ (*E*)], 176.81 [d, $^2J_{CP} = 8.5$ Hz, CO (*Z*) + CO (*E*)] ppm.

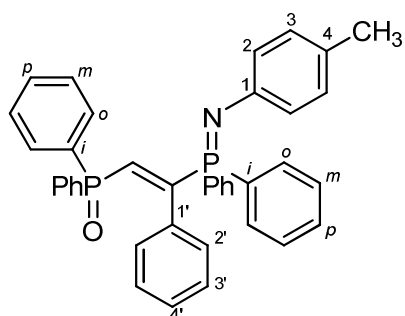
RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 7.37 (*E*), 11.22 (*Z*) ppm.

EM m/e (%): 560 ($M^+ + 1$, 7), 559 (M^+ , 21), 440 (24), 439 (19), 420 (42), 333 (16), 301 (39), 240 (28), 202 (26), 201 (65), 185 (58), 183 (100), 139 (33), 107 (29), 105 (27), 91 (25).

4.4.4 Reacción del óxido **72** y del sulfuro **44** de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina con aminofosfinas **73**. Obtención de los *N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(1-fenil-2-difenilfosfinoil)viniliminofosforanos **82** y de sus tioanálogos **83**.

A una disolución del óxido **72** o sulfuro de *P,P*-difeníl-*P*-feniletinilfosfina (**44**) (1.32 mmol) en tolueno anhidro (20 ml) se adiciona la *N*-arilamino-*P,P*-difenílfosfina **73** correspondiente (1.46 mmol) en presencia de 0.2 equivalentes de bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (disolución 0.5 M en tolueno, 0.53 ml, 0.26 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se calienta a la temperatura de reflujo durante 24 horas. A continuación se elimina el disolvente y el producto se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano eluyendo primero con una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v) y después con acetato de etilo. Tras la cromatografía los productos de reacción se tratan con éter etílico, obteniendo un precipitado amarillo o naranja que se cristaliza de diclorometano/éter etílico.

(*E*)-*N*-4-Tolil-*P,P*-difeníl-*P*-(1-fenil-2-difenilfosfinoil)viniliminofosforano (**82a**).



Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.46$.

Rendimiento: 65%.

Punto de fusión: 153-155 °C. Prismas naranjas.

Análisis elemental para $C_{39}H_{33}NOP_2$ (593.20)

Calculado (%): C, 78.91; H, 5.60; N, 2.36.

Encontrado (%): C, 79.09; H, 5.43; N, 2.26.

IR (nújol) ν : 1505 (vs), 1439 (m), 1331 (m), 1265 (m), 1244 (m), 1181 (s), 1119 (s), 1085 (m), 1053 (w), 838 (w), 820 (w), 722 (m), 706 (m), 695 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.29 (s, 3H, CH_3), 6.82-6.86 (m, 6H, $H_{Ar} + Ph$), 6.93-6.99 (m, 3H, $H_{Ar} + Ph$), 7.17-7.26 (m, 4H, Ph_2), 7.29-7.45 (m, 12H, Ph_2), 7.63 (t, 1H, $^2J_{HP} = ^3J_{HP} = 21.2$ Hz, CH), 7.64-7.69 (m, 4H, Ph_2) ppm.

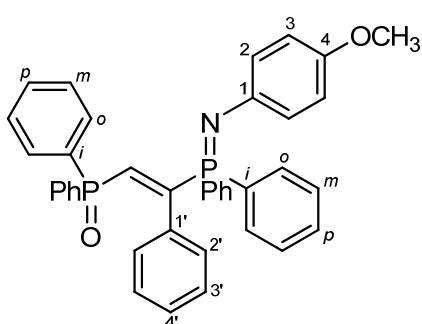
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.74 (CH_3), 124.06 (d, $^3J_{CP} = 18.5$ Hz, C_2), 127.35 (C_3'), 128.06 (d, $^5J_{CP} = 1.2$ Hz, C_4'), 128.26 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 128.47 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 128.87 (d, $^1J_{CP} = 102.5$ Hz, C_i), 129.55 (C_3), 129.60 (C_2), 130.77 (d, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, C_o), 131.30 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, C_p), 131.92 (d, $^4J_{CP} = 2.4$ Hz, C_p), 132.80 (d, $^2J_{CP} = 9.2$ Hz, C_o), 133.12 (d, $^1J_{CP} = 105.4$ Hz, C_i), 134.00 (t, $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 8.9$ Hz, C_1'), 137.90 [dd, $^1J_{CP} =$

87.6 Hz, $^2J_{CP} = 5.4$ Hz, PCH=CP], 147.97 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, C₁), 152.62 [d, $^1J_{CP} = 65.6$ Hz, PCH=CP] ppm. No se observa la resonancia del carbono cuaternario C₄.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 4.39 (d, $^3J_{PP} = 45.4$ Hz, P=N), 18.03 (d, $^3J_{PP} = 45.4$ Hz, P=O) ppm.

EM m/e (%): 594 (M⁺ + 1, 13), 593 (M⁺, 28), 427 (27), 411 (41), 303 (44), 301 (29), 292 (33), 291 (100), 286 (23), 214 (41), 212 (29), 209 (33), 201 (54), 185 (41), 183 (59), 178 (65), 152 (48), 136 (43), 107 (38), 106 (33), 91 (29), 77 (62).

(E)-N-4-Metoxifenil-P,P-difenil-P-(1-fenil-2-difenilfosfinoil)viniliminofosforano (82b).



Eluyente: acetato de etilo; R_f = 0.44.

Rendimiento: 78%.

Punto de fusión: 118-120 °C. Prismas naranjas.

Análisis elemental para C₃₉H₃₃NO₂P₂ (609.63)

Calculado (%): C, 76.84; H, 5.46; N, 2.30.

Encontrado (%): C, 77.02; H, 5.34; N, 2.43.

IR (nújol) ν : 1504 (vs), 1437 (vs), 1324 (m), 1263 (m), 1233 (m), 1196 (s), 1116 (m), 1099 (m), 1042 (m), 831 (w), 774 (m), 751 (m), 728 (s), 694 (s) cm⁻¹.

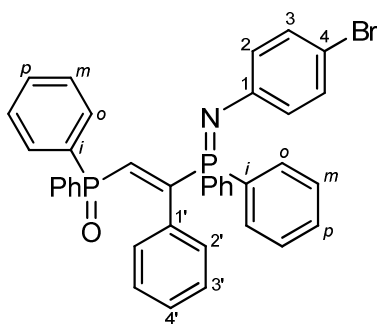
RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.76 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.85 (m, 6H), 6.88-6.97 (m, 1H, Ph), 7.18-7.24 (m, 4H, Ph), 7.29-7.46 (m, 12H, Ph₂), 7.58 (t, 1H, $^2J_{HP} = ^3J_{HP} = 21.0$ Hz, CH), 7.64-7.71 (m, 4H, Ph₂) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 55.73 (OCH₃), 114.50 (C₃), 124.71 (d, $^3J_{CP} = 16.2$ Hz, C₂), 127.35 (d, $^4J_{CP} = 1.1$ Hz, C_{3'}), 128.04 (d, $^5J_{CP} = 1.8$ Hz, C_{4'}), 128.27 (d, $^3J_{CP} = 12.3$ Hz, C_m), 128.48 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 129.53 (dd, $^3J_{CP} = 4.2$ Hz, $^4J_{CP} = 1.5$ Hz, C_{2'}), 129.68 (d_{izda}, C_i), 130.75 (d, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, C_o), 131.33 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, C_p), 131.92 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, C_p), 132.76 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 133.08 (d, $^1J_{CP} = 105.4$ Hz, C_i), 134.05 (t, $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 8.7$ Hz, C_{1'}), 137.65 (dd, $^1J_{CP} = 88.1$ Hz, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz, PCH=CP), 143.97 (C₁), 152.64 (d, $^1J_{CP} = 65.3$ Hz, PCH=CP), 152.66 (C₄) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 121 MHz) δ : 4.71 (d, $^3J_{PP} = 45.1$ Hz, P=N), 18.51 (d, $^3J_{PP} = 45.1$ Hz, P=O) ppm.

EM m/e (%): 609 (M⁺, 3), 308 (27), 307 (57), 306 (52), 301 (29), 230 (46), 225 (24), 209 (49), 201 (50), 199 (21), 185 (60), 183 (78), 179 (34), 178 (100), 165 (23), 152 (73), 122 (57), 108 (21), 107 (35), 95 (23), 77 (64).

(E)-N-4-Bromofenil-P,P-difenil-P-(1-fenil-2-difenilfosfinoil)viniliminofosforano (82c).



Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.29$.

Rendimiento: 88%.

Punto de fusión: 188-190 °C. Prismas amarillos.

Análisis elemental para $C_{38}H_{30}BrNOP_2$ (658.50)

Calculado (%): C, 69.31; H, 4.59; N, 2.13.

Encontrado (%): C, 69.45; H, 4.45; N, 2.26.

IR (nújol) ν : 1581 (m), 1438 (vs), 1336 (vs), 1250 (w), 1205 (s), 1160 (m), 1103 (vs), 1074 (w), 1038 (m), 997 (w), 931 (w), 825 (m), 792 (s), 772 (m), 723 (s), 694 (vs) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 6.73 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 6.79 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 6.86 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, Ph), 6.99 (m, 1H, Ph), 7.19 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, Ph), 7.22-7.28 (m, 4H, Ph_2), 7.33-7.49 (m, 12H, Ph_2), 7.59-7.73 (m, 4H + 1H, $Ph_2 + CH$) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 110.26 (C_4), 125.65 (d, $^3J_{CP} = 17.3$ Hz, C_2), 127.45 ($C_{3'}$), 127.58 (d_{drcha} , C_i), 128.25 (d, $^5J_{CP} = 1.9$ Hz, C_4), 128.40 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, C_m), 128.64 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz, C_m), 129.60 (dd, $^3J_{CP} = 4.2$ Hz, $^4J_{CP} = 1.3$ Hz, C_2), 130.74 (d, $^2J_{CP} = 9.8$ Hz, C_o), 131.51 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, C_p), 131.66 (C_3), 132.22 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, C_p), 132.43 (d, $^1J_{CP} = 106.2$ Hz, C_i), 132.78 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 133.59 (t, $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 8.7$ Hz, $C_{1'}$), 138.40 (dd, $^1J_{CP} = 87.6$ Hz, $^2J_{CP} = 5.7$ Hz, $PCH=CP$), 149.99 (d, $^2J_{CP} = 2.8$ Hz, C_1), 152.00 (d, $^1J_{CP} = 71.6$ Hz, $PCH=CP$) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 5.62 (d, $^3J_{PP} = 45.9$ Hz, $P=N$), 18.53 (d, $^3J_{PP} = 45.9$ Hz, $P=O$) ppm.

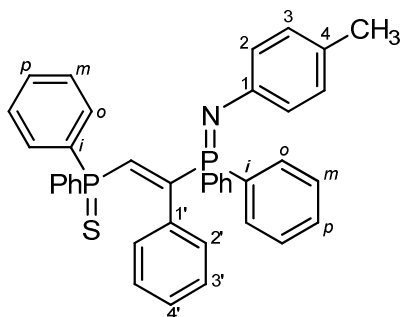
EM m/e (%): 659 ($M^+ + 2$, 18), 658 ($M^+ + 1$, 14), 657 (M^+ , 20), 487 (25), 456 (25), 411 (25), 357 (30), 356 (30), 355 (35), 354 (35), 303 (33), 301 (26), 286 (30), 278 (23), 209 (32), 201 (99), 198 (34), 184 (100), 178 (82), 165 (24), 152 (51), 122 (34), 107 (39), 102 (32), 91 (28), 77 (79).

(E)-N-4-Tolil-P,P-difenil-P-(1-fenil-2-difeniltiofosfinoil)viniliminofosforano (83a).

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.85$.

Rendimiento: 90%.

Punto de fusión: 156-158 °C. Prismas amarillos.



Análisis elemental para $C_{39}H_{33}NP_2S$ (609.7)

Calculado (%): C, 76.83; H, 5.46; N, 2.30.

Encontrado (%): C, 76.95; H, 5.60; N, 2.16.

IR (nújol) v: 1603 (w), 1501 (vs), 1434 (s), 1311 (vs), 1104 (s), 1037 (w), 821 (w), 791 (w), 746 (w), 718 (s), 691 (s) cm^{-1} .

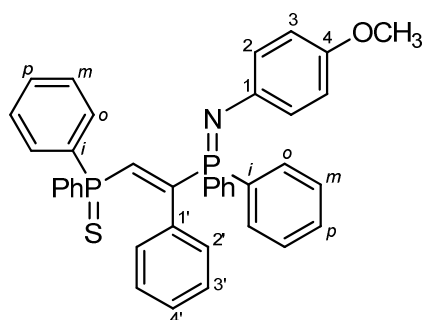
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.30 (s, 3H, CH_3), 6.72-6.77 (m, 4H, Ph), 6.84 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, H_{Ar}), 6.98 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, H_{Ar}), 7.13-7.18 (m, 4H, Ph_2), 7.25-7.35 (m, 6H + 1H, $Ph_2 + Ph$), 7.40-7.51 (m, 6H, Ph_2), 7.60-7.65 (m, 4H, Ph_2), 7.79 (t, 1H, $^2J_{HP} = ^3J_{HP} = 20.2$ Hz, CH) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 20.75 (CH_3), 124.04 (d, $^3J_{CP} = 17.0$ Hz, C_2), 127.18 (d, $^4J_{CP} = 1.1$ Hz, $C_{3'}$), 127.68 (d, $^5J_{CP} = 1.9$ Hz, C_4), 128.06 (d, $^3J_{CP} = 12.7$ Hz, C_m), 128.44 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz, C_m), 129.29 (*dizda*, C_i), 129.29 (C_3), 129.69 (dd, $^3J_{CP} = 4.2$ Hz, $^4J_{CP} = 1.7$ Hz, $C_{2'}$), 131.08 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, C_p), 131.31 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz, C_o), 131.91 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, C_p), 132.26 (d, $^1J_{CP} = 85.5$ Hz, C_i), 132.96 (d, $^3J_{CP} = 9.4$ Hz, C_o), 133.05 (t, $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 8.5$ Hz, $C_{1'}$), 138.60 (dd, $^1J_{CP} = 72.7$ Hz, $^2J_{CP} = 7.0$ Hz, PCH=CP), 148.03 (d, $^2J_{CP} = 3.2$ Hz, C_1), 148.91 (d, $^1J_{CP} = 66.9$ Hz, PCH=CP) ppm. No se observa la resonancia del carbono cuaternario C_4 .

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 4.67 (d, $^3J_{PP} = 45.8$ Hz, P=N), 30.39 (d, $^3J_{PP} = 45.8$ Hz, P=S) ppm.

EM m/e (%): 610 ($M^+ + 1$, 16), 609 (M^+ , 29), 392 (31), 291 (82), 286 (34), 217 (37), 214 (37), 212 (39), 209 (46), 207 (28), 184 (100), 165 (29), 152 (43), 139 (48), 136 (63), 107 (65), 91 (49), 77 (47).

(E)-N-4-Metoxifenil-P,P-difenil-P-(1-fenil-2-difeniltiofosfinoil)viniliminofosforano (83b).



Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.66$.

Rendimiento: 81%.

Punto de fusión: 135-137 °C. Prismas naranjas.

Análisis elemental para $C_{39}H_{33}NOP_2S$ (625.7)

Calculado (%): C, 74.86; H, 5.32; N, 2.24.

Encontrado (%): C, 74.99; H, 5.43; N, 2.11.

IR (nújol) v: 1501 (vs), 1340 (s), 1266 (s), 1230 (m), 1103 (m), 1050 (m), 825 (w), 796 (w), 751 (w), 723 (m), 690 (m) cm^{-1} .

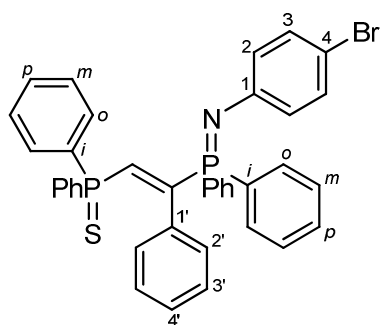
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.77 (s, 3H, OCH_3), 6.72-6.79 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ar}} + \text{Ph}$), 6.83-6.88 (m, 3H, $\text{H}_{\text{Ar}} + \text{Ph}$), 7.16-7.19 (m, 4H), 7.27-7.36 (m, 7H), 7.41-7.51 (m, 6H), 7.62-7.67 (m, 5H), 7.72 (t, 1H, $^2J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HP}} = 21.4$ Hz, CH) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 55.70 (OCH_3), 114.54 (C_3), 124.72 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz, C_2), 127.22 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $\text{C}_{3'}$), 127.69 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C_4), 128.25 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_m), 128.48 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, C_m), 129.01 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.3$ Hz, C_i), 129.66 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, C_2), 131.13 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C_p), 131.34 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_o), 131.91 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 132.06 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.5$ Hz, C_i), 132.95 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C_o), 133.16 (t, $^2J_{\text{CP}} = ^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 138.33 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 72.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, $\text{PCH}=\text{CP}$), 144.06 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, C_1), 149.02 (d, $^1J_{\text{CP}} = 66.6$ Hz, $\text{PCH}=\text{CP}$), 152.62 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 4.40 (d, $^3J_{\text{PP}} = 45.1$ Hz, $\text{P}=\text{N}$), 30.47 (d, $^3J_{\text{PP}} = 45.1$ Hz, $\text{P}=\text{S}$) ppm.

EM m/e (%): 625 (M^+ , 4), 318 (21), 307 (74), 306 (28), 230 (22), 217 (21), 209 (61), 185 (50), 183 (100), 152 (35), 139 (27), 122 (33), 107 (22), 77 (19).

(E)-N-4-Bromofenil-P,P-difenil-P-(1-fenil-2-difeniltiofosfinoil)viniliminofosforano (83c).



Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.80$.

Rendimiento: 83%.

Punto de fusión: 153-155 °C. Prismas naranjas.

Análisis elemental para $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{BrNP}_2\text{S}$ (674.57)

Calculado (%): C, 67.66; H, 4.48; N, 2.08.

Encontrado (%): C, 67.79; H, 4.34; N, 2.17.

IR (nújol) v: 1573 (m), 1315 (vs), 1173 (w), 1156 (w), 1103 (m), 1074 (w), 1033 (w), 1019 (w), 825 (w), 796 (w), 770 (w), 747 (m), 723 (s), 690 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.69-6.77 (m, 6H), 6.87-6.91 (m, 1H), 7.18-7.23 (m, 6H), 7.28-7.38 (m, 6H), 7.45-7.53 (m, 6H), 7.57-7.62 (m, 4H), 7.79 (t, 1H, $^2J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HP}} = 21.1$ Hz, CH) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 110.19 (C_4), 125.67 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C_2), 127.31 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, $\text{C}_{3'}$), 127.56 (d_{archa} , C_i), 127.88 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C_4), 128.35 (d, $^3J_{\text{CP}} =$

12.7 Hz, C_m), 128.62 (d, $^3J_{CP}$ = 12.1 Hz, C_m), 129.72 (dd, $^3J_{CP}$ = 4.2, $^4J_{CP}$ = 1.4 Hz, C_2), 131.27 (d, $^4J_{CP}$ = 3.0 Hz, C_p), 131.28 (d, $^2J_{CP}$ = 10.7 Hz, C_o), 131.65 (C_3), 132.21 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_p), 132.50 (d_{izda} , C_i), 132.63 (t, $^2J_{CP}$ = $^3J_{CP}$ = 8.4 Hz, C_1), 132.93 (d, $^2J_{CP}$ = 9.4 Hz, C_o), 139.09 (dd, $^1J_{CP}$ = 72.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.9 Hz, PCH=CP), 148.51 (d, $^1J_{CP}$ = 70.7 Hz, PCH=CP), 150.05 (d, $^2J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_1) ppm.

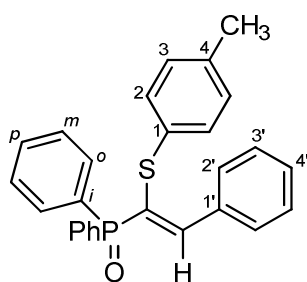
RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 5.43 (d, $^3J_{PP}$ = 46.0 Hz, P=N), 30.59 (d, $^3J_{PP}$ = 46.0 Hz, P=S) ppm.

EM m/e (%): 675 (M^+ + 2, 4), 674 (M^+ + 1, 2), 673 (M^+ , 4), 357 (37), 356 (34), 355 (40), 354 (31), 287 (31), 286 (68), 285 (50), 217 (54), 202 (40), 200 (37), 198 (30), 185 (71), 184 (38), 183 (100), 178 (28), 152 (45), 139 (74), 107 (43), 77 (37).

4.4.5 Reacción de los (*E*)-*N*-aril-*P,P*-difeníl-*P*-(1-fenil-2-difenilfosfinoil)vinil iminofosforanos **82** y de sus tioanálogos **83** con tiofenoles. Obtención de los óxidos **88** y de los sulfuros **86** de *P*-[(1-ariltio-2-fenil)vinil]-*P,P*-difenílfosfina.

A una disolución del óxido-iminofosforano **82** (1.32 mmol) o del sulfuro-iminofosforano **83** (1.32 mmol) correspondiente en tolueno anhidro (20 ml), se adiciona el tiofenol correspondiente (1.46 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se calienta a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A continuación se elimina el disolvente y el producto se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano, eluyendo primero con una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v) y después con acetato de etilo. Tras la cromatografía los productos de reacción se tratan con éter etílico, obteniendo los isómeros *Z* en estado sólido mientras que los isómeros *E* se aíslan como aceites.

Óxido de (*Z*)-*P,P*-difeníl-*P*-2-fenil-1-(4-metilfeniltio)vinilfosfina (**Z-85a**).



Eluyente: acetato de etilo; R_f = 0.38.

Rendimiento: 80%.

Punto de fusión: 121-122°C. Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para C₂₇H₂₃OPS (426.51)

Calculado (%): C, 76.03; H, 5.44.

Encontrado (%): C, 76.17; H, 5.30.

IR (nújol) v: 1584 (m), 1562 (m), 1486 (m), 1436 (s), 1350 (m), 1310 (w), 1188 (s), 1175 (vs), 1157 (m), 1029 (w), 1015 (w), 996 (w), 953 (w), 930 (m), 818 (m), 809 (s), 767 (s), 747 (s), 723 (s), 694 (vs) cm^{-1} .

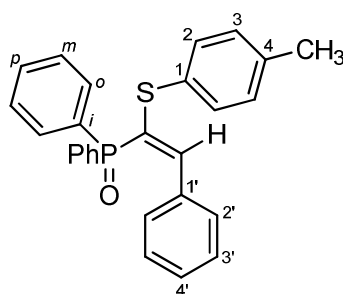
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.13 (s, 3H, CH_3), 6.67 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 6.71 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 7.26-7.36 (m, 7H, 6 Ph_2 + Ph), 7.42-7.46 (m, 2H, Ph), 7.77-7.83 (m, 4H, Ph_2), 7.89-7.92 (m, 2H, Ph), 8.43 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 17.1$ Hz, CHP) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 20.85 (CH_3), 123.91 (d, $^1J_{\text{CP}} = 97.8$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 127.21 (C_3), 128.24 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C_m), 128.46 (C_2), 129.38 (C_3), 130.45 (C_4), 130.71 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, C_1), 130.85 (C_2), 131.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106.7$ Hz, C_i), 131.87 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 132.49 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_o), 134.48 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.5$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 135.55 (C_4), 153.34 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 28.77 ppm.

EM m/e (%): 427 ($\text{M}^+ + 1$, 11), 426 (M^+ , 26), 304 (53), 303 (100), 291 (71), 225 (27), 210 (42), 201 (77), 183 (44), 178 (38), 165 (28), 134 (46), 123 (22), 91 (23), 77 (84).

Óxido de (E)-P,P-difenil-P-2-fenil-1-(4-metilfeniltio)vinilfosfina (E-85a).



Aceite incoloro.

Eluyente: éter etílico; $R_f = 0.26$.

Rendimiento: 12%.

Análisis elemental para $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{OPS}$ (426.51)

Calculado (%): C, 76.03; H, 5.44.

Encontrado (%): C, 75.91; H, 5.28.

IR (neto) v: 1589 (w), 1552 (w), 1503 (w), 1336 (w), 1266 (w), 1221 (w), 1172 (w), 1111 (w), 1025 (w), 931 (w), 747 (m), 715 (m), 690 (m) cm^{-1} .

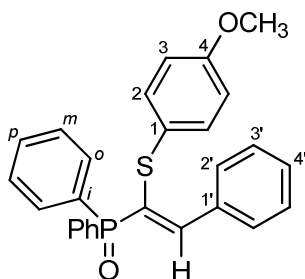
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.31 (s, 3H, CH_3), 6.96-7.08 (m, 4H), 7.22-7.52 (m, 12H), 7.70-7.89 (m, 4H) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.22 (CH_3), 127.63 (C_3), 128.06 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, C_m), 128.12 (C_4), 129.89 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, C_2), 130.23 (C_3), 130.78 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C_1), 130.84 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.7$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 131.64 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 131.93 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, C_o), 132.27 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106.6$ Hz, C_i), 132.47 (C_2), 135.47 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 138.26 (C_4), 148.80 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 26.14 ppm.

EM m/e (%): 427 ($\text{M}^+ + 1$, 20), 426 (M^+ , 32), 304 (45), 303 (95), 291 (65), 225 (25), 210 (43), 201 (89), 183 (42), 178 (31), 165 (30), 152 (28), 134 (57), 123 (35), 91 (29), 77 (100).

Óxido de (Z)-P,P-difenil-P-2-fenil-1-(4-metoxifeniltio)vinilfosfina (Z-85b)



Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.70$.

Rendimiento: 50%.

Punto de fusión: 126-127°C. Prismas blancos de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}$ (442.51)

Calculado (%): C, 73.28; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.41; H, 5.10.

IR (nújol) ν : 1589 (s), 1570 (w), 1555 (w), 1493 (vs), 1434 (vs), 1298 (m), 1266 (m), 1246 (vs), 1201 (vs), 1117 (m), 1099 (m), 1070 (w), 1029 (m), 926 (w), 911 (w), 833 (w), 747 (m), 723 (s), 694 (vs) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.66 (s, 3H, OCH_3), 6.45 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 6.72 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 7.31-7.38 (m, 7H, $\text{Ph}_2 + \text{Ph}$), 7.44-7.47 (m, 2H, Ph), 7.78-7.81 (m, 4H, Ph_2), 7.88-7.90 (m, 2H, Ph), 8.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 17.3$ Hz, CHP) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 55.26 (OCH_3), 114.34 (C_3), 124.63 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, C_1), 125.37 (d, $^1J_{\text{CP}} = 97.1$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 128.22 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_m), 128.38 ($\text{C}_{3'}$), 129.72 (C_2), 130.25 (C_4), 130.42 (d_{drcha} , C_i), 130.77 (C_2), 131.87 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_p), 132.38 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, C_o), 134.58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 152.14 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 158.25 (C_4) ppm.

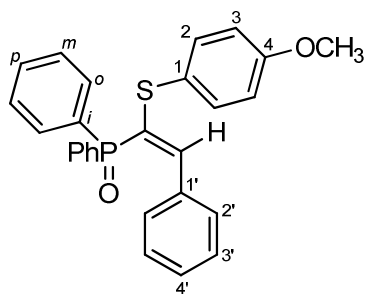
RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 28.30 ppm.

EM m/e (%): 444 ($\text{M}^+ + 2$, 7), 443 ($\text{M}^+ + 1$, 23), 442 (M^+ , 66), 441 (8), 308 (11), 307 (41), 304 (43), 303 (100), 225 (14), 201 (41), 185 (21), 183 (17), 165 (11), 139 (27), 77 (30).

Óxido de (E)-P,P-difenil-P-2-fenil-1-(4-metoxifeniltio)vinilfosfina (E-85b).

Aceite incoloro.

Eluyente: acetato de etilo; $R_f = 0.57$.



Rendimiento: 39%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}O_2PS$ (442.51)

Calculado (%): C, 73.28; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.10; H, 5.39.

IR (neto) ν : 1593 (s), 1569 (m), 1512 (m), 1491 (s), 1344 (w), 1291 (s), 1246 (s), 1176 (m), 1115 (m), 1095 (m), 1070

(w), 1025 (m), 997 (w), 927 (w), 825 (m), 751 (m), 722 (s), 694 (s) cm^{-1} .

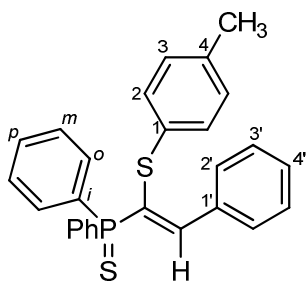
RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 3.79 (s, 3H, OCH_3), 6.83 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.01-7.03 (m, 3H), 7.24 (d, 1H, $^3J_{HP} = 48.2$ Hz, CHP), 7.29-7.33 (m, 6H, Ph_2), 7.37-7.42 (m, 4H, Ph), 7.72-7.77 (m, 4H, Ph_2) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 55.42 (OCH_3), 115.19 (C_3), 124.11 (d, $^3J_{CP} = 5.0$ Hz, C_1), 127.67 (C_3'), 128.07 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz, C_m), 128.28 (C_4'), 129.73 (C_2'), 131.66 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p), 131.92 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, C_o), 131.97 (d, $^1J_{CP} = 89.8$ Hz, $PC=CH$), 132.23 (d, $^1J_{CP} = 106.2$ Hz, C_i), 135.12 (C_2), 135.52 (d, $^3J_{CP} = 5.0$ Hz, C_1'), 146.26 (d, $^2J_{CP} = 7.4$ Hz, $PC=CH$), 160.13 (C_4) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 25.39 ppm.

EM m/e (%): 442 (M^+ , 5), 307 (11), 303 (45), 225 (11), 201 (31), 185 (9), 183 (16), 165 (12), 139 (28), 119 (28), 105 (100), 95 (19), 77 (95).

Sulfuro de (Z)-P,P-difenil-P-2-fenil-1-(4-metilfeniltio)vinilfosfina (Z-86a).



Aceite incoloro.

Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.78$.

Rendimiento: 20%.

Análisis elemental para $C_{27}H_{23}PS_2$ (442.58)

Calculado (%): C, 73.27; H, 5.24.

Encontrado (%): C, 73.41; H, 5.10.

IR (neto) ν : 1581 (w), 1565 (w), 1491 (m), 1434 (vs), 1334 (w), 1305 (w), 1182 (w), 1160 (w), 1099 (s), 1082 (m), 1025 (w), 1017 (w), 997 (w), 945 (w), 915 (w), 809 (m), 764 (m), 747 (s), 715 (vs), 690 (vs), 662 (m), 641 (vs) cm^{-1} .

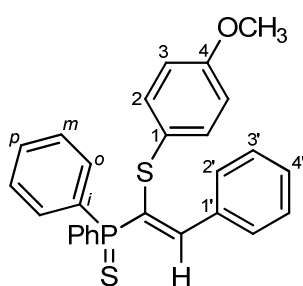
RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.12 (s, 3H, CH_3), 6.62 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 6.70 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, H_{Ar}), 7.26-7.36 (m, 7H), 7.39-7.42 (m, 2H), 7.82-7.89 (m, 6H), 8.67 (d, 1H, $^3J_{HP} = 20.8$ Hz, CH) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 20.86 (CH_3), 124.74 (d, $^1J_{\text{CP}} = 74.9$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 126.83 (C_3), 128.28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, C_m), 128.44 (C_2), 129.31 (C_3), 130.50 (C_4), 130.70 (C_2), 130.98 (C_1), 131.50 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C_p), 131.68 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.4$ Hz, C_i), 132.60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, C_o), 134.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.0$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 135.44 (C_4), 155.05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.7$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 50.67 ppm.

EM m/e (%): 444 ($\text{M}^+ + 2$, 11), 443 ($\text{M}^+ + 1$, 23), 442 (M^+ , 41), 320 (22), 319 (45), 308 (100), 217 (41), 199 (47), 185 (34), 183 (51), 165 (34), 152 (34), 139 (49), 91 (29), 77 (47).

Sulfuro de (Z)-P,P-difenil-P-2-fenil-1-(4-metoxifeniltio)vinilfosfina (Z-86b).



Aceite incoloro.

Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.60$.

Rendimiento: 59%.

Análisis elemental para $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{OPS}_2$ (458.57)

Calculado (%): C, 70.72; H, 5.06.

Encontrado (%): C, 70.58; H, 5.17.

IR (neto) v: 1589 (s), 1568 (m), 1491 (vs), 1438 (s), 1404 (w), 1291 (s), 1246 (vs), 1172 (s), 1099 (s), 1029 (m), 997 (w), 907 (w), 821 (m), 743 (m), 715 (s), 690 (s), 645 (s) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.65 (s, 3H, OCH_3), 6.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.22-7.50 (m, 9H), 7.82-7.96 (m, 6H), 8.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 20.7$ Hz, CHP), ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 55.33 (OCH_3), 114.29 ($\text{C}_{3''}$), 125.14 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $\text{C}_{1''}$), 126.62 (d, $^1J_{\text{CP}} = 74.8$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 128.21 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, C_m), 128.39, 129.23, 130.34, 131.45 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p), 131.74 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz, C_i), 131.99 ($\text{C}_{2''}$), 132.58 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C_o), 134.54 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.0$ Hz, $\text{C}_{1'}$), 154.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz, $\text{PC}=\text{CH}$), 158.16 ($\text{C}_{4''}$) ppm.

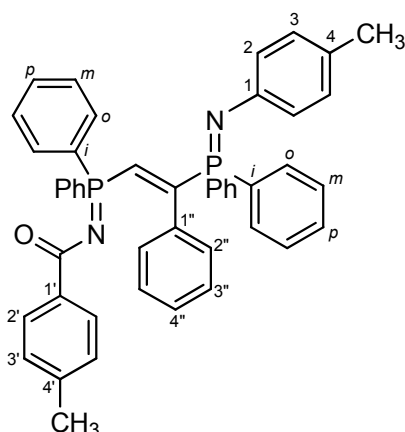
RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 50.62 ppm.

EM m/e (%): 459 ($\text{M}^+ + 1$, 8), 458 (M^+ , 20), 319 (43), 217 (77), 185 (31), 183 (72), 165 (29), 152 (38), 139 (100), 134 (44), 124 (31), 107 (42), 95 (45), 77 (66).

4.4.6 Reacción de los P,P-difenil-P-feniletiniliminofosforanos **43** con aminofosfinas **73**. Obtención de 1,2-bis(iminofosforanil)etenos **90**.

A una disolución del P,P-difenil-P-feniletiniliminofosforano **43** correspondiente (0.69 mmol) en tolueno anhidro (20 ml) se adiciona la N-arilamino-P,P-difenilfosfina **73** adecuada (0.76 mmol). La disolución se calienta a la temperatura de reflujo durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente y el producto se cromatografía en gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano, eluyendo primero con una mezcla de acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v) y después con acetato de etilo. Tras la cromatografía los productos de reacción se tratan con éter etílico obteniendo un precipitado amarillo o naranja que se recrystaliza de diclorometano/éter etílico.

N-4-Metilbenzoyl-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-toliliminodifenilfosforanil)]vinilimino fosforano (**90a**).



Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); $R_f = 0.45$.

Rendimiento: 72%.

Punto de fusión: 76-78 °C. Prismas amarillos de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para $C_{47}H_{40}N_2OP_2$ (710.78)

Calculado (%): C, 79.42; H, 5.67; N, 3.94.

Encontrado (%): C, 79.59; H, 5.76; N, 3.82.

IR (nújol) ν : 1591 (w), 1540 (m), 1505 (s), 1439 (m), 1337 (vs), 1176 (m), 1114 (m), 933 (w), 825 (w), 780 (w), 760 (w), 725 (w), 695 (m) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ : 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 6.49 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.64 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, Ph), 6.84 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.85-6.89 (m, 1H, Ph), 6.98 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.14-7.52 (m, 18H, 2 Ph + Ph_2), 7.69-7.79 (m, 4H, Ph_2), 8.06 (t, 1H, $^2J_{HP} = ^3J_{HP} = 20.4$ Hz, CH), 8.20 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}) ppm.

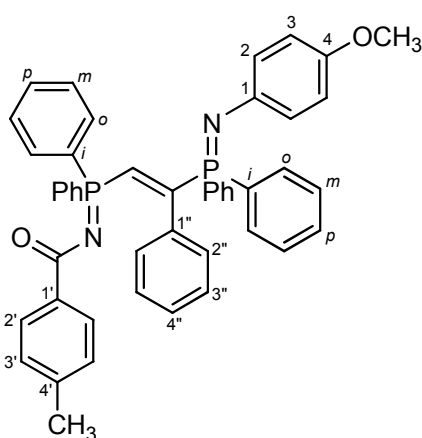
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz) δ : 20.76 (CH_3), 21.63 (CH_3), 124.21 (d, $^3J_{CP} = 16.1$ Hz, C_2), 126.95, 127.24 (C_4), 127.39 (d_{drcha} , C_i), 127.59, 128.44 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, 2 C_m), 128.56, 129.35-129.47 (2 aromáticos), 129.67 (d, $J_{CP} = 1.7$ Hz), 131.70-131.88 ($C_o + 2 C_p$), 133.13 (d, $^2J_{CP} = 9.0$ Hz, C_o), 133.47 (d, $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 8.4$ Hz, $C_{1''}$), 135.83 (d, $^3J_{CP} = 18.7$ Hz, $C_{1'}$), 136.33 (dd, $^1J_{CP} = 66.9$ Hz, $^2J_{CP} = 12.2$ Hz, PCH=CP), 140.95 (C_4), 148.18 (d, $^2J_{CP} =$

2.0 Hz, C₁), 150.38 (d, ¹J_{CP}= 61.8 Hz, PCH=CP), 176.82 (d, ²J_{CP}= 17.7 Hz, CO) ppm. No se observa la resonancia de un carbono cuaternario C_i.

RMN ³¹P (CDCl₃, 81 MHz) δ: 6.77 (d, ³J_{PP}= 44.1 Hz, P=NCO), 7.98 (d, ³J_{PP}= 44.1 Hz, P=NAr) ppm.

EM - FAB⁺ m/e (%): 712 (M⁺ + 2, 45), 711 (M⁺ + 1, 95), 710 (M⁺, 48), 420 (21), 330 (21), 329 (22), 328 (25), 304 (23), 303 (100), 201 (37), 185 (28), 183 (23).

N-4-Metilbenzoil-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metoxifeniliminodifenilfosforanil)]vinil iminofosforano (90b).



Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); R_f = 0.40.

Rendimiento: 68%.

Punto de fusión: 88-89 °C. Prismas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para C₄₇H₄₀N₂O₂P₂ (726.78)

Calculado (%): C, 77.67; H, 5.55; N, 3.85.

Encontrado (%): C, 77.80; H, 5.40; N, 3.97.

IR (nújol) v: 1589 (w), 1544 (w), 1499 (s), 1262 (s), 1234 (s), 1172 (m), 1131 (m), 1111 (m), 1074 (w), 1038 (m), 1001 (w), 948 (w), 821 (w), 776 (w), 743 (s), 727 (vs), 698 (s) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.43 (s, 3H, CH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 6.50 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.2 Hz, H_{Ar}), 6.64 (t, 2H, ³J_{HH}= 7.7 Hz), 6.76 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.8 Hz, H_{Ar}), 6.84-6.87 (m, 3H), 7.18-7.26 (m, 5H), 7.31-7.36 (m, 9H), 7.47-7.50 (m, 4H), 7.72-7.77 (m, 4H), 8.00 (t, 1H, ²J_{HP}= ³J_{HP}= 20.2 Hz, CHP), 8.19 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.2 Hz, H_{Ar}) ppm.

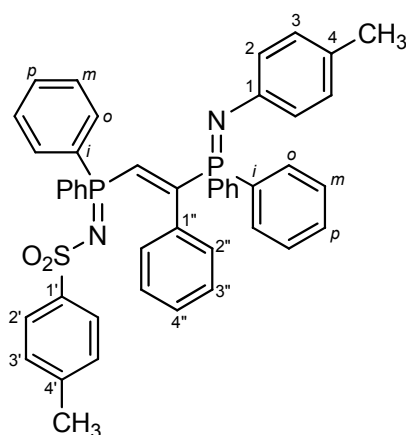
RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ: 21.57 (CH₃), 55.71 (OCH₃), 114.40 (C₃), 124.79 (d, ³J_{CP}= 16.10 Hz, C₂), 126.93 (d, ⁴J_{CP}= 0.9 Hz, C_{3''}), 127.53 (d, ⁵J_{CP}= 0.8 Hz, C_{4''}), 128.41 (d, ³J_{CP}= 12.2 Hz, C_m), 128.43 (d, ³J_{CP}= 12.4 Hz, C_m), 128.45 (d, ¹J_{CP}= 107.2 Hz, C_i), 128.65 (d, ¹J_{CP}= 101.9 Hz, C_i), 129.27 (dd, ³J_{CP}= 3.7 Hz, ⁴J_{CP}= 1.4 Hz, C_{2''}), 129.63 (C_{2'} o C_{3'}), 129.65 (C_{2'} o C_{3'}), 131.68 (d, ⁴J_{CP}= 3.5 Hz, C_p), 131.77 (d, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C_o), 131.79 (s ancho), 133.07 (d, ²J_{CP}= 9.6 Hz, C_o), 133.53 (t, ²J_{CP}= ³J_{CP}= 8.4 Hz, C_{1''}), 135.83 (d, ³J_{CP}= 19.6 Hz, C_{1'}), 135.96 (dd, ¹J_{CP}= 70.6 Hz, ²J_{CP}= 8.3 Hz, PCH=CP), 140.86 (C_{4'}), 150.56 (d,

$^1J_{CP} = 65.2$ Hz, PCH=CP), 152.57 (C₄), 176.80 (d, $^2J_{CP} = 8.4$ Hz, CO) ppm. No se observa la resonancia de un carbono cuaternario C₁.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 6.02 (d, $^3J_{PP} = 43.6$ Hz, P=NCO), 7.42 (d, $^3J_{PP} = 43.6$ Hz, P=NAr) ppm.

EM - FAB⁺ m/e (%): 727 (M⁺ + 1, 28), 726 (M⁺, 34), 420 (19), 330 (25), 318 (22), 306 (100), 201 (37), 185 (28), 183 (23).

N-4-Toluensulfonil-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metilfeniliminodifenilfosforanil)]vinil iminofosforano (90c).



Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v); R_f = 0.45.

Rendimiento: 71%.

Punto de fusión: 171-172 °C. Agujas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para C₄₆H₄₀N₂O₂P₂S (746.83)

Calculado (%): C, 73.98; H, 5.40; N, 3.75.

Encontrado (%): C, 73.84; H, 5.53; N, 3.62.

IR (nújol) v: 1604 (w), 1499 (vs), 1437 (m), 1315 (s), 1250 (s), 1185 (w), 1160 (w), 1137 (s), 1115 (vs), 1104 (s), 1084 (m), 1038 (w), 997 (w), 936 (w), 829 (w), 805 (w), 792 (m), 768 (m), 747 (m), 723 (m), 678 (m) cm⁻¹.

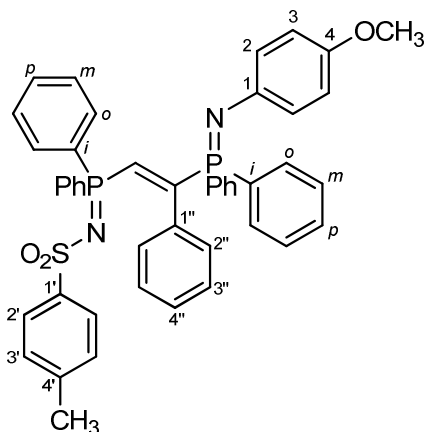
RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 6.67 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, Ph), 6.75 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 6.84 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, Ph), 6.87 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 6.99 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.07-7.12 (m, 7H), 7.21-7.30 (m, 5H), 7.35-7.46 (m, 7H), 7.72-7.84 (m, 6H) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 20.77 (CH₃), 21.43 (CH₃), 124.26 (d, $^3J_{CP} = 16.7$ Hz, C₂), 127.30, 127.50 (C₄), 127.52 (d, $^1J_{CP} = 110.9$ Hz, C_i), 128.42 (d, $^3J_{CP} = 13.2$ Hz, C_m), 128.43 (d, $^1J_{CP} = 103.6$ Hz, C_i), 128.53 (d, $^3J_{CP} = 12.3$ Hz, C_m), 128.59 (dd, $^1J_{CP} = 103.0$ Hz, $^2J_{CP} = 2.7$ Hz, PCH=CP), 128.84, 128.86, 129.55 (C₃ o C_{3'}), 129.57 (C₃ o C_{3'}), 131.54 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, C_o), 132.02 (s ancho, 2 C_p), 133.08 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, C_o), 133.21 (d, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, C_{1''}), 140.94 (C_{4'}), 143.19 (d, $^3J_{CP} = 3.4$ Hz, C_{1'}), 147.99 (d, $^2J_{CP} = 3.2$ Hz, C₁), 154.15 (d, $^1J_{CP} = 61.7$ Hz, PCH=CP) ppm.

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ : 2.19 (d, $^3J_{PP} = 45.2$ Hz, P=NCO), 5.99 (d, $^3J_{PP} = 45.2$ Hz, P=NAr) ppm.

EM - FAB⁺ m/e (%): 748 (M⁺ + 2, 19), 747 (M⁺ + 1, 50), 746 (M⁺, 100), 745 (43), 456 (30), 392 (16), 303 (24), 291 (48), 201 (22), 185 (16), 183 (17).

N-4-Toluensulfonil-P,P-difenil-P-[2-fenil-2-(4-metoxifeniliminodifenilfosforanil)]-viniliminofosforano (90d).



Eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v).

R_f = 0.48.

Rendimiento: 79%.

Punto de fusión: 142-144 °C. Agujas naranjas de diclorometano/éter etílico.

Análisis elemental para C₄₆H₄₀N₂O₃P₂S (762.83)

Calculado (%): C, 72.43; H, 5.29; N, 3.67.

Encontrado (%): C, 72.26; H, 5.20; N, 3.75.

IR (nújol) v: 1502 (vs), 1442 (m), 1327 (m), 1269 (m), 1253 (s), 1241 (m), 1109 (s), 1081 (m), 1043 (w), 834 (w), 811 (w), 756 (m), 729 (m), 700 (m), 681 (m) cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ: 2.34 (s, 3H, CH₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 6.67 (t, 2H, ³J_{HH}= 7.6 Hz, Ph), 6.74-6.78 (m, 4H, H_{Ar}), 6.83 (m, 1H, Ph), 6.90 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.9 Hz, ⁴J_{HP}= 1.4 Hz, H_{Ar}), 7.06-7.13 (m, 6H, 2 Ph + Ph₂), 7.18-7.31 (m, 6H, Ph₂), 7.34 (t, 1H, ²J_{HP}= ³J_{HP}= 20.7 Hz, CHP), 7.35-7.45 (m, 6H, Ph₂), 7.74 (d, 2H, ³J_{HH}= 8.2 Hz, H_{Ar}), 7.79-7.86 (m, 4H, Ph₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 21.42 (CH₃), 55.72 (OCH₃), 114.49 (C₃), 124.92 (d, ³J_{CP}= 16.0 Hz, C₂), 125.95 (C_{2'} o C_{3'}), 126.75 (d_{drcha}, C_i), 127.30, 127.89 (d, J_{CP}= 1.4 Hz), 128.22 (d_{drcha}, C_i), 128.42 (d, ³J_{CP}= 13.2 Hz, C_m), 128.54 (d, ³J_{CP}= 12.3 Hz, C_m), 128.84 (C_{2'} o C_{3'}), 129.19, 131.52 (d, ²J_{CP}= 10.7 Hz, C_o), 132.02 (d, ⁴J_{CP}= 2.8 Hz, 2 C_p), 133.03 (d, ²J_{CP}= 9.5 Hz, C_o), 133.23 (d, ²J_{CP}= ³J_{CP}= 8.2 Hz, C_{1''}), 140.94 (C_{4'}), 143.17 (d, ³J_{CP}= 3.5 Hz, C_{1'}), 143.92 (d, ²J_{CP}= 2.5 Hz, C₁), 152.75 (C₄), 154.14 (d, ¹J_{CP}= 61.4 Hz, PCH=CP) ppm. No se observa la resonancia del carbono PCH=CP.

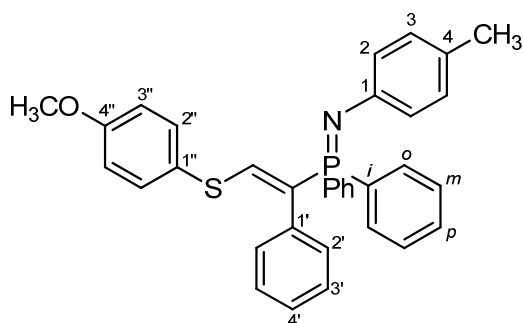
RMN ³¹P (CDCl₃, 81 MHz) δ: 2.65 (d, ³J_{PP}= 45.0 Hz, P=NCO), 6.41 (d, ³J_{PP}= 45.0 Hz, P=NAr) ppm.

EM - FAB⁺ m/e (%): 764 (M⁺ + 2, 47), 763 (M⁺ + 1, 100), 762 (M⁺, 60), 307 (24), 201 (15), 185 (9), 183 (11).

4.4.7 Reacción de los 1,2-bis(iminodifenilfosforanil)etenos **90** con 4-metoxitiofenol. Obtención de los *N*-aril-*P,P*-difenil-*P*-[1-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]vinilimino fosforanos **94**.

A una disolución del bis(iminofosforano) correspondiente **90** (0.2 g, 0.28 mmol) en tolueno anhidro (20 ml) se adiciona 4-metoxitiofenol (0.041 g, 0.29 mmol). La disolución se calienta a la temperatura de reflujo durante 12 horas. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el crudo de reacción se analiza por RMN de ^{31}P , comprobándose la presencia de la *N*-acil o *N*-sulfonilaminofosfina ($\delta_{\text{P}} = 23.82$ ppm y $\delta_{\text{P}} = 28.58$ ppm respectivamente) y no de la *N*-arilaminofosfina. Se cromatografía en columna de gel de sílice desactivada con una disolución de trietilamina al 5% en *n*-hexano, empleando como eluyente acetato de etilo/*n*-hexano 1:1 (v/v). Los compuestos **94** obtenidos se cristalizan de cloroformo/*n*-pentano.

N-4-Tolil-*P,P*-difenil-*P*-[1-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]vinilimino fosforano (**94a**).



$R_f = 0.51$.

Rendimiento: 87%.

Punto de fusión: 124-126 °C. Prismas amarillos.

Análisis elemental para $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NOPS}$ (531.65)

Calculado (%): C, 76.81; H, 5.69; N, 2.63.

Encontrado (%): C, 76.75; H, 5.77; N, 2.71.

IR (nújol) v: 1505 (vs), 1439 (m), 1335 (s), 1172 (m), 1110 (m), 1020 (w), 936 (w), 820 (w), 723 (w), 698 (w) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.22 (s, 3H, CH_3), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 6.74 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 6.87 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.01 (m, 2H, Ph), 7.19 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.20-7.25 (m, 3H, Ph), 7.31-7.36 (m, 4H, Ph_2), 7.41-7.45 (m, 2H, Ph_2), 7.59-7.64 (m, 4H, Ph_2), 7.79 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 16.5$ Hz, CHS) ppm.

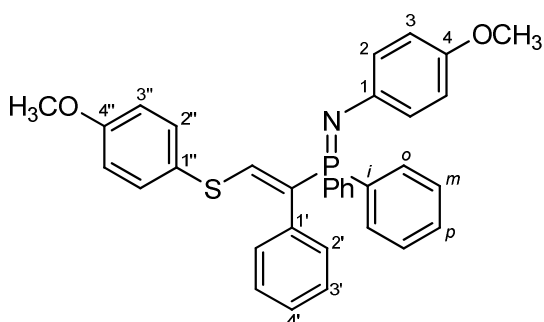
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 20.64 (CH_3), 55.42 (OCH_3), 114.90 ($\text{C}_{3''}$), 123.44 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.7$ Hz, C_2), 124.93 ($\text{C}_{1''}$), 126.35 (C_4), 126.69 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.7$ Hz, $\text{CP}=\text{CH}$), 128.02 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $\text{C}_{4'}$), 128.34 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_m), 128.60 ($\text{C}_{3'}$), 129.33 (C_3), 129.76 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, C_2), 130.00 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100.3$ Hz, C_i), 131.58 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p),

132.62 ($C_{2''}$), 132.88 (d, $^2J_{CP}= 9.3$ Hz, C_o), 135.56 (d, $^2J_{CP}= 8.8$ Hz, $C_{1'}$), 148.40 (C_1), 148.58 (d, $^2J_{CP}= 12.6$ Hz, CHS), 159.67 ($C_{4''}$) ppm.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 2.43 ppm.

EM m/e (%): 532 ($M^+ + 1$, 22), 531 (M^+ , 54), 425 (33), 392 (54), 292 (21), 291 (100), 290 (64), 245 (21), 214 (43), 212 (25), 185 (47), 183 (95), 152 (25), 139 (42), 136 (45), 107 (25), 106 (20), 91 (31), 77 (30).

N-4-Metoxifenil-P,P-difenil-P-[1-fenil-2-(4-metoxifeniltio)]viniliminofosforano (94b).



$R_f = 0.40$.

Rendimiento: 75%.

Punto de fusión: 99-100 °C. Prismas amarillos.

Análisis elemental para $C_{34}H_{30}NO_2PS$ (547.65)

Calculado (%): C, 74.57; H, 5.52; N, 2.56.

Encontrado (%): C, 74.75; H, 5.65; N, 2.41.

IR (nújol) ν : 1589 (w), 1499 (vs), 1439 (vs), 1340 (m), 1283 (m), 1242 (vs), 1170 (m), 1103 (m), 1029 (m), 944 (w), 825 (s), 723 (s), 698 (vs) cm^{-1} .

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 6.63 (d, 2H, $^3J_{HH}= 8.6$ Hz, H_{Ar}), 6.86 (d, 2H, $^3J_{HH}= 8.6$ Hz, H_{Ar}), 7.02 (d, 2H, $^3J_{HH}= 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.06 (m, 2H, $^3J_{HH}= 8.0$ Hz, H_{Ar}), 7.25-7.33 (m, 4H), 7.43-7.51 (m, 5H), 7.63-7.70 (m, 6H), 8.23 (d, 1H, $^3J_{HP}= 17.8$ Hz, CHS) ppm.

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 55.40 (OCH_3), 55.62 (OCH_3), 114.27 (C_3), 114.90 ($C_{3''}$), 124.09 (C_2), 124.84 ($C_{1''}$), 128.01 (d, $^5J_{CP}= 1.4$ Hz, $C_{4'}$), 128.35 (d, $^3J_{CP}= 11.9$ Hz, C_m), 128.58 ($C_{3'}$), 129.16 (d, $^1J_{CP}= 88.9$ Hz, $PC=CH$), 129.73 (d, $^3J_{CP}= 4.0$ Hz, $C_{2'}$), 131.63 (d, $^4J_{CP}= 2.5$ Hz, C_p), 132.68 (d, $^5J_{CP}= 2.4$ Hz, $C_{2''}$), 132.74 (d, $^2J_{CP}= 10.6$ Hz, C_o), 135.50 (d, $^2J_{CP}= 8.7$ Hz, $C_{1'}$), 144.17 (C_1), 148.78 (s ancho, $PC=CH$), 152.13 (C_4), 159.71 ($C_{4''}$) ppm. No se observa la resonancia del carbono cuaternario C_i .

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ : 2.61 ppm.

EM m/e (%): 549 ($M^+ + 2$, 10), 548 ($M^+ + 1$, 31), 547 (M^+ , 60), 442 (30), 408 (39), 307 (100), 303 (51), 239 (29), 225 (37), 201 (72), 185 (49), 183 (73), 165 (23), 152 (58), 139 (78), 122 (52), 108 (39), 95 (43), 77 (75).

Capítulo 5

Conclusiones.

5.1 CONCLUSIONES.

1. Se ha descrito la adición de aminas primarias al doble enlace C=C de *P,P*-difeníl-*P*-alquénil iminofosforanos para dar una serie de ligandos *N,N*-bidentados que contienen el esqueleto N=P-C-C-NH. Estos ligandos $\sigma N, \sigma N$ -dadores reaccionan con PdCl₂(COD) para dar los correspondientes complejos de paladio que contienen un grupo amino secundario y una unidad iminofosforanilo. Un estudio comparativo de estos complejos en disolución y en estado sólido mostró la estabilidad conformacional del anillo quelato de seis miembros y también, la estabilidad configuracional del átomo de nitrógeno quiral. Además, se ha estudiado la actividad catalítica de uno de estos complejos en la reacción de acoplamiento de Sonogashira libre de cobre y de amina.

2. Se ha descrito un método de preparación de sales 1,4-benzazafosforinio por reacción del bencino con *P*-alquénil y *P*-alquínil iminofosforanos. Estas transformaciones implican la inserción del bencino en el enlace π de la agrupación P=N, seguido de una retro-cicloaddición [2+2] y cierre electrocíclico 6π con posterior protonación. La confirmación de que la primera etapa de reacción consiste realmente en una inserción de bencino en un enlace P=N se ha realizado utilizando iminofosforanos más sencillos, es decir con sustituyentes arilo o alquilo sobre el átomo de fósforo. En este caso concreto, el proceso se completa con una retro-cicloaddición [2+2] y posterior protonación para dar lugar a sales 2-aminofenilfosfonio. La etapa clave de inserción de bencino también ocurre cuando se utilizan como materiales de partida *P*-metoxi iminofosforanos.

Estas reacciones constituyen el primer ejemplo descrito de inserción de un bencino en un doble enlace heteroátomo-heteroátomo.

3. Se ha llevado a cabo la reacción adición de tiofenoles a diferentes derivados oxidados de *P*-alquínil fosfinas, tales como óxidos, sulfuros e iminofosforanos. Las reacciones tienen lugar con total regioselectividad, produciéndose la adición del nucleófilo sobre el carbono en posición β al átomo de fósforo (que aquí hemos llamado adición "directa"). Por otro lado, se ha desarrollado un método sencillo (adición "indirecta") que permite obtener los regioisómeros complementarios a los obtenidos por adición "directa", que consiste en la adición secuencial de aminofosfinas y tiofenoles a óxidos y sulfuros de

P-alquilfosfinas. En estos procesos las aminofosfinas actúan como auxiliares sintéticos modulando la regioquímica de la reacción.

Las adiciones de aminofosfinas a *P*-alquil iminofosforanos conducen regio- y estereoselectivamente a la formación de 1,2-bis(iminofosforanil)etenos de geometría *E*. A su vez, las reacciones de adición de tiofenoles a estos alquenos, con dos grupos iminofosforanilo diferentes, ocurren mediante un proceso de adición-eliminación regioselectivo.

Apéndices

APÉNDICE 1. Abreviaturas.

LDA: diisopropil amiduro de litio
COD: 1,5-ciclooctadieno
DIPA: diisopropilamina
DIPEA: diisopropiletilamina
DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
NMP: *N*-metilpirrolidona
TMS: tetrametilsilano
TMSCl: cloruro de trimetilsililo
TBAF: fluoruro de tetrabutilamonio
AIBN: azobisisobutironitrilo
HMDS: hexametildisilazano
DBU: 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno.
DMAP: 4-dimetilaminopiridina.
DMF: dimetilformamida
DMSO: dimetilsulfóxido
Ts: tosilo
Cy: ciclohexilo
NOE: Nuclear Overhauser Enhancement
HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
ORTEP: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
CEA: Cierre Electro-cíclico de Anillo
t.a.: temperatura ambiente
p.s.: par de electrones no enlazante
cat.: cantidad catalítica
Rdto: rendimiento
HOMO: Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO: Orbital molecular vacío de menor energía

En los datos de IR (infrarrojo), sobre la intensidad de las bandas:

w: débil

s: fuerte

m: media

vs: muy fuerte

En los datos de RMN (resonancia magnética nuclear):

- sobre la multiplicidad de las señales:

s: singlete

sa: singlete ancho

ta: triplete ancho

d: doblete

d_{drcha} : pico del doblete a menor frecuencia

d_{izda} : pico del doblete a mayor frecuencia

dd: doblete de doblete

dt: doblete de triplete

td: triplete de doblete

ddd: doblete de doblete de doblete

ddddt: doblete de doblete de triplete

t: triplete

c: cuadruplete

sept: septuplete

m: multiplete

-sobre la naturaleza de las señales:

C_i : carbono *ipso*

C_o : carbono *orto*

C_m : carbono *meta*

C_p : carbono *para*

En los datos de masas:

- M^+ : ión molecular

APÉNDICE 2. Instrumentación.

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Reichert con microscopio de platina y no están corregidos.

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un analizador Carlo Erba EA-1108.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Nicolet 380 FT-IR.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se registraron en espectrómetros Bruker AC-200 (200 MHz), Bruker Avance 300 (300 MHz) o Bruker Avance 400 (401 MHz), empleando como referencia $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ($\delta = 0.00$ ppm) en espectros realizados en CDCl_3 y el pico central del disolvente ($\delta = 5.32$ ppm) en espectros realizados en CD_2Cl_2 .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 se registraron en espectrómetros Bruker AC-200 (50 MHz), Bruker Avance 300 (75 MHz) o Bruker Avance 400 (101 MHz), empleando como referencia el pico central del disolvente: CDCl_3 : 77.1 ppm y CD_2Cl_2 : 53.84 ppm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 se registraron en espectrómetros Bruker Avance 300 (121.4 MHz) o Bruker Avance 400 (161.9 MHz) empleando H_3PO_4 (85%) como patrón externo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de flúor-19 se registraron en el espectrómetro Bruker Avance 300 (282 MHz) empleando trifluorotolueno como referencia externa.

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro Hewlett-Packard 5993C o bien en un espectrómetro VG-Autospec. Para la técnica de impacto electrónico se empleó un potencial de ionización de 70 eV.

Los espectros de masa exacta se realizaron mediante la técnica de Impacto Electrónico en un espectrómetro CG/MS WALTERS GCT-PREMIER, así como mediante la técnica Electrospray en un HPLC/MS TOF 6220.

Las estructuras cristalinas de los compuestos **24a**, **25b**, **26b**, **38a**, **40e**, **45c**, **48a** y **49a** las resolvió el Dr. Raúl Ángel Orenes Martínez, en el Servicio Universitario de Instrumentación Científica de la Universidad de Murcia, en un difractómetro Siemens P4 con radiación Mo-K_α .

Los ensayos con microondas se realizaron en un aparato de microondas MILESTONE START.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un carrusel Radleys® adaptado para trabajar en atmósfera inerte.

APÉNDICE 3. Datos cristalográficos.

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al complejo de paladio 24a.

Tabla 1. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinicos de 24a			
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₃₁ Cl ₄ N ₂ PPd		
Peso molecular	638.69		
Temperatura	100(2) K		
Longitud de onda	0.71073 Å		
Sistema cristalino	Tetragonal		
Grupo espacial	P -4 21 c		
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 21.6139(4) Å	α = 90°	
	b = 21.6139(4) Å	β = 90°	
	c = 11.7959(4) Å	γ = 90°	
Volumen	5510.6(2) Å ³		
Z	8		
Densidad (calculada)	1.540 Mg/m ³		
Coefficiente de absorción	1.136 mm ⁻¹		
F(000)	2592		
Tamaño del cristal	0.24 x 0.19 x 0.16 mm ³		
Rango de θ para la colección de datos	1.88 a 28.25°		
Rango de índices	-28 ≤ h ≤ 27, -28 ≤ k ≤ 28, -15 ≤ l ≤ 15		
Reflexiones recogidas	62664		
Reflexiones independientes	6569 [R(int) = 0.0235]		
Complementos a θ = 26.00°	99.9 %		
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes		
Transmisión max. y min.	0.8391 y 0.7721		
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F ²		
Datos/restricciones/parámetros	6569 / 2 / 302		
Bondad del ajuste en F ²	1.097		
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0793		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0799		
Mayor diferencia pico y cavidad	0.874 y -1.108 e.Å ⁻³		

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) del complejo de paladio 24a.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd(1)-N(1)	2.043(2)	C(14)-C(17)	1.502(4)
Pd(1)-N(2)	2.062(2)	C(15)-C(16)	1.390(4)
Pd(1)-Cl(2)	2.3053(7)	C(21)-C(26)	1.396(4)

Pd(1)-Cl(1)	2.3077(7)	C(21)-C(22)	1.398(4)
N(1)-C(3)	1.483(4)	C(22)-C(23)	1.393(5)
N(1)-C(1)	1.486(4)	C(23)-C(24)	1.387(5)
N(2)-C(11)	1.426(4)	C(24)-C(25)	1.389(5)
N(2)-P(1)	1.618(3)	C(25)-C(26)	1.383(4)
P(1)-C(31)	1.799(3)	C(31)-C(36)	1.400(4)
P(1)-C(21)	1.803(3)	C(31)-C(32)	1.404(4)
P(1)-C(2)	1.814(3)	C(32)-C(33)	1.383(5)
C(1)-C(2)	1.512(4)	C(33)-C(34)	1.396(5)
C(3)-C(4)	1.520(4)	C(34)-C(35)	1.392(5)
C(4)-C(5)	1.531(5)	C(35)-C(36)	1.387(5)
C(11)-C(12)	1.392(4)	C(99)-Cl(4)	1.710(8)
C(11)-C(16)	1.400(4)	C(99)-Cl(3)	1.735(9)
C(12)-C(13)	1.402(4)	C(99')-Cl(3')	1.761(13)
C(13)-C(14)	1.387(5)	C(99')-Cl(4')	1.797(13)
C(14)-C(15)	1.393(5)		

Tabla 3. Ángulos de enlace (°) del complejo de paladio **24a**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(1)-Pd(1)-N(2)	89.89(10)	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	87.23(7)	C(14)-C(13)-C(12)	121.3(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(2)	176.88(7)	C(13)-C(14)-C(15)	117.8(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.31(7)	C(13)-C(14)-C(17)	120.9(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	93.27(7)	C(15)-C(14)-C(17)	121.2(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.69(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.5(3)
C(3)-N(1)-C(1)	112.5(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.6(3)
C(3)-N(1)-Pd(1)	118.59(19)	C(26)-C(21)-C(22)	120.0(3)
C(1)-N(1)-Pd(1)	110.00(18)	C(26)-C(21)-P(1)	115.9(2)
C(11)-N(2)-P(1)	123.6(2)	C(22)-C(21)-P(1)	124.1(2)
C(11)-N(2)-Pd(1)	117.55(19)	C(23)-C(22)-C(21)	119.1(3)
P(1)-N(2)-Pd(1)	114.07(13)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(3)
N(2)-P(1)-C(31)	114.33(14)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(3)
N(2)-P(1)-C(21)	110.65(14)	C(26)-C(25)-C(24)	119.5(3)
C(31)-P(1)-C(21)	109.95(14)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(3)
N(2)-P(1)-C(2)	110.12(14)	C(36)-C(31)-C(32)	119.5(3)
C(31)-P(1)-C(2)	108.92(14)	C(36)-C(31)-P(1)	118.7(2)

C(21)-P(1)-C(2)	102.17(14)	C(32)-C(31)-P(1)	121.8(2)
N(1)-C(1)-C(2)	113.1(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.1(3)
C(1)-C(2)-P(1)	119.1(2)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0(3)
N(1)-C(3)-C(4)	112.4(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)	109.5(3)	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.3(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.0(3)
C(12)-C(11)-N(2)	124.1(3)	Cl(4)-C(99)-Cl(3)	115.5(6)
C(16)-C(11)-N(2)	117.6(3)	Cl(3')-C(99')-Cl(4')	111.7(9)

Tabla 4. Distancias (d, Å) y ángulo de enlace (<, °) para los puentes de hidrógeno presentes en el complejo de paladio **24a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(01)...Cl(2)#1	0.96(4)	2.50(4)	3.243(2)	135(3)

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al complejo de paladio **25b**.

Tabla 5. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinos de 25b		
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₃₀ BrCl ₂ N ₂ PPd	
Peso molecular	694.73	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.5072(4) Å	α = 90°
	b = 20.6152(9) Å	β = 96.562(2)°
	c = 16.0082(7) Å	γ = 90°
Volumen	2789.1(2) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.654 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.369 mm ⁻¹	
F(000)	1392	
Tamaño del cristal	0.23 x 0.07 x 0.03 mm ³	
Rango de θ para la colección de datos	1.98 a 28.22°	
Rango de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflexiones recogidas	32047	
Reflexiones independientes	6497 [R(int) = 0.0439]	
Complementos a θ = 26.00°	99.9 %	

Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Transmisión max. y min.	0.9323 y 0.773
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F^2
Datos/restricciones/parámetros	6497 / 0 / 330
Bondad del ajuste en F^2	1.071
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0750
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0782
Mayor diferencia pico y cavidad	0.840 y -0.455 e.Å ⁻³

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) del complejo de paladio **25b**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd(1)-N(1)	2.057(2)	C(14)-C(15)	1.378(4)
Pd(1)-N(2)	2.067(2)	C(15)-C(16)	1.382(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.2999(7)	C(21)-C(26)	1.389(4)
Pd(1)-Cl(2)	2.3035(7)	C(21)-C(22)	1.395(4)
N(1)-C(11)	1.413(3)	C(22)-C(23)	1.389(4)
N(1)-P(1)	1.618(2)	C(23)-C(24)	1.387(5)
N(2)-C(2)	1.486(3)	C(24)-C(25)	1.376(5)
N(2)-C(3)	1.494(3)	C(25)-C(26)	1.395(4)
P(1)-C(31)	1.805(3)	C(31)-C(32)	1.400(4)
P(1)-C(21)	1.811(3)	C(31)-C(36)	1.400(4)
P(1)-C(1)	1.830(3)	C(32)-C(33)	1.391(4)
Br(1)-C(14)	1.905(3)	C(33)-C(34)	1.388(4)
C(1)-C(41)	1.518(4)	C(34)-C(35)	1.391(4)
C(1)-C(2)	1.540(4)	C(35)-C(36)	1.389(4)
C(3)-C(4)	1.527(4)	C(41)-C(42)	1.391(4)
C(4)-C(5)	1.523(4)	C(41)-C(46)	1.392(4)
C(11)-C(12)	1.395(4)	C(42)-C(43)	1.388(4)
C(11)-C(16)	1.404(4)	C(43)-C(44)	1.374(4)
C(12)-C(13)	1.388(4)	C(44)-C(45)	1.379(4)
C(13)-C(14)	1.382(4)	C(45)-C(46)	1.395(4)

Tabla 7. Ángulos de enlace (°) del complejo de paladio **25b**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(1)-Pd(1)-N(2)	90.88(9)	C(15)-C(14)-C(13)	120.8(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.37(6)	C(15)-C(14)-Br(1)	120.2(2)

N(2)-Pd(1)-Cl(1)	176.68(7)	C(13)-C(14)-Br(1)	119.0(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	175.06(7)	C(14)-C(15)-C(16)	119.4(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(2)	86.48(7)	C(15)-C(16)-C(11)	121.8(3)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	92.49(3)	C(26)-C(21)-C(22)	119.0(3)
C(11)-N(1)-P(1)	123.95(19)	C(26)-C(21)-P(1)	118.5(2)
C(11)-N(1)-Pd(1)	119.11(17)	C(22)-C(21)-P(1)	122.3(2)
P(1)-N(1)-Pd(1)	115.71(12)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)
C(2)-N(2)-C(3)	112.4(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(3)
C(2)-N(2)-Pd(1)	117.00(16)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(3)
C(3)-N(2)-Pd(1)	112.20(17)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(3)
N(1)-P(1)-C(31)	115.10(12)	C(21)-C(26)-C(25)	120.3(3)
N(1)-P(1)-C(21)	109.95(12)	C(32)-C(31)-C(36)	119.7(3)
C(31)-P(1)-C(21)	106.97(13)	C(32)-C(31)-P(1)	121.6(2)
N(1)-P(1)-C(1)	104.78(12)	C(36)-C(31)-P(1)	118.6(2)
C(31)-P(1)-C(1)	107.70(12)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(3)
C(21)-P(1)-C(1)	112.44(12)	C(34)-C(33)-C(32)	119.7(3)
C(41)-C(1)-C(2)	113.0(2)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1(3)
C(41)-C(1)-P(1)	113.52(18)	C(36)-C(35)-C(34)	120.7(3)
C(2)-C(1)-P(1)	111.05(18)	C(35)-C(36)-C(31)	119.4(3)
N(2)-C(2)-C(1)	111.4(2)	C(42)-C(41)-C(46)	119.3(3)
N(2)-C(3)-C(4)	114.1(2)	C(42)-C(41)-C(1)	118.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	113.9(3)	C(46)-C(41)-C(1)	122.1(2)
C(12)-C(11)-C(16)	117.0(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.5(3)
C(12)-C(11)-N(1)	124.2(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(3)
C(16)-C(11)-N(1)	118.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.7(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.5(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.2(3)	C(41)-C(46)-C(45)	119.5(3)

Tabla 8. Distancias (d, Å) y ángulo de enlace (<, °) para los puentes de hidrógeno presentes en el complejo de paladio **25b**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(02)...Cl(2)#1	0.82(3)	2.62(3)	3.290(3)	140(3)

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al complejo de paladio 26b.

Tabla 9. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinicos de 26b			
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₃ PPd		
Peso molecular	622.87		
Temperatura	100(2) K		
Longitud de onda	0.71073 Å		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P 21/c		
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 18.6505(13) Å	α = 90°	
	b = 7.6545(5) Å	β = 93.675(2)°	
	c = 20.4198(14) Å	γ = 90°	
Volumen	2909.1(3) Å ³		
Z	4		
Densidad (calculada)	1.422 Mg/m ³		
Coefficiente de absorción	0.898 mm ⁻¹		
F(000)	1280		
Tamaño del cristal	0.18 x 0.18 x 0.12 mm ³		
Rango de θ para la colección de datos	2.19 a 28.57°		
Rango de índices	-24 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 26		
Reflexiones recogidas	33932		
Reflexiones independientes	6990 [R(int) = 0.0294]		
Complementos a θ = 26.00°	99.8 %		
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes		
Transmisión max. y min.	0.8999 y 0.8551		
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F ²		
Datos/restricciones/parámetros	6990 / 0 / 324		
Bondad del ajuste en F ²	1.301		
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0846		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0433, wR2 = 0.0857		
Mayor diferencia pico y cavidad	0.723 y -0.774 e.Å ⁻³		

Tabla 10. Distancias de enlace (Å) del complejo de paladio **26b**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd(1)-N(1)	2.043(2)	C(13)-C(14)	1.394(4)
Pd(1)-N(2)	2.058(2)	C(14)-C(15)	1.392(4)
Pd(1)-Cl(2)	2.3066(7)	C(14)-C(17)	1.508(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3111(7)	C(15)-C(16)	1.379(4)
N(1)-C(11)	1.419(3)	C(21)-C(26)	1.392(4)
N(1)-P(1)	1.600(2)	C(21)-C(22)	1.400(4)
N(2)-C(2)	1.488(4)	C(22)-C(23)	1.381(4)
N(2)-C(4)	1.492(4)	C(23)-C(24)	1.390(5)

P(1)-C(31)	1.800(3)	C(24)-C(25)	1.379(5)
P(1)-C(21)	1.802(3)	C(25)-C(26)	1.389(4)
P(1)-C(1)	1.807(3)	C(31)-C(36)	1.392(4)
C(1)-C(2)	1.535(4)	C(31)-C(32)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.523(4)	C(32)-C(33)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.520(4)	C(33)-C(34)	1.393(4)
C(5)-C(6)	1.520(4)	C(34)-C(35)	1.378(4)
C(6)-C(7)	1.524(5)	C(35)-C(36)	1.394(4)
C(11)-C(16)	1.389(4)	N(9)-C(91)	1.130(4)
C(11)-C(12)	1.391(4)	C(91)-C(92)	1.463(5)
C(12)-C(13)	1.391(4)		

Tabla 11. Ángulos de enlace (°) del complejo de paladio **26b**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(1)-Pd(1)-N(2)	90.52(9)	C(16)-C(11)-N(1)	119.3(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	178.70(7)	C(12)-C(11)-N(1)	122.6(2)
N(2)-Pd(1)-Cl(2)	88.28(7)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.08(7)	C(12)-C(13)-C(14)	121.2(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	178.88(7)	C(15)-C(14)-C(13)	117.1(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	91.12(3)	C(15)-C(14)-C(17)	121.0(3)
C(11)-N(1)-P(1)	124.52(19)	C(13)-C(14)-C(17)	121.9(3)
C(11)-N(1)-Pd(1)	119.58(17)	C(16)-C(15)-C(14)	122.0(3)
P(1)-N(1)-Pd(1)	115.41(13)	C(15)-C(16)-C(11)	120.7(3)
C(2)-N(2)-C(4)	112.8(2)	C(26)-C(21)-C(22)	119.3(3)
C(2)-N(2)-Pd(1)	115.41(17)	C(26)-C(21)-P(1)	122.9(2)
C(4)-N(2)-Pd(1)	113.27(17)	C(22)-C(21)-P(1)	117.8(2)
N(1)-P(1)-C(31)	115.17(13)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(3)
N(1)-P(1)-C(21)	110.85(13)	C(22)-C(23)-C(24)	120.4(3)
C(31)-P(1)-C(21)	106.52(13)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(3)
N(1)-P(1)-C(1)	109.00(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(3)
C(31)-P(1)-C(1)	108.83(13)	C(25)-C(26)-C(21)	120.2(3)
C(21)-P(1)-C(1)	106.06(13)	C(36)-C(31)-C(32)	119.7(3)
C(2)-C(1)-P(1)	117.3(2)	C(36)-C(31)-P(1)	119.4(2)
N(2)-C(2)-C(3)	109.3(2)	C(32)-C(31)-P(1)	120.8(2)
N(2)-C(2)-C(1)	111.4(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	115.1(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119.8(3)

N(2)-C(4)-C(5)	111.1(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	111.4(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)	111.6(3)	C(31)-C(36)-C(35)	119.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.1(3)	N(9)-C(91)-C(92)	179.6(4)

Tabla 12. Distancias (d, Å) y ángulo de enlace (<, °) para los puentes de hidrógeno presentes en el complejo de paladio **26b**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(02)...Cl(2)#1	0.82(3)	2.61(3)	3.306(2)	144(3)
C(22)-H(22)...Cl(1)#2	0.95	2.65	3.435(3)	139.7
C(92)-H(92C)...Cl(1)#3	0.98	2.67	3.628(3)	164.9
C(1)-H(1B)...N(9)#4	0.99	2.45	3.401(4)	160.6
N(2)-H(02)...Cl(2)	0.82(3)	2.63(3)	3.045(2)	113(3)

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al triflato 38a.

Tabla 13. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinicos de 38a	
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₅ F ₃ NO ₄ PS
Peso molecular	559.52
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 1/n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.6554(9) Å α = 90° b = 18.4922(17) Å β = 103.367(2)° c = 14.7179(14) Å γ = 90°
Volumen	2556.7(4) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.454 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.248 mm ⁻¹
F(000)	1160
Tamaño del cristal	0.15 x 0.14 x 0.11 mm ³
Rango de θ para la colección de datos	1.80 a 28.70°
Rango de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones recogidas	31494
Reflexiones independientes	6248 [R(int) = 0.0305]
Complementos a θ = 26.00°	100.0 %

Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Transmisión max. y min.	0.9733 y 0.8822
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F^2
Datos/restricciones/parámetros	6248 / 0 / 344
Bondad del ajuste en F^2	1.044
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1005
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1050
Mayor diferencia pico y cavidad	0.534 y -0.325 e.Å ⁻³

Tabla 14. Distancias de enlace (Å) del triflato **38a**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
P(1)-C(8)	1.7795(14)	C(15)-C(16)	1.380(2)
P(1)-C(21)	1.7874(14)	C(21)-C(22)	1.393(2)
P(1)-C(7)	1.7880(14)	C(21)-C(26)	1.398(2)
P(1)-C(31)	1.7976(14)	C(22)-C(23)	1.386(2)
N(1)-C(5)	1.3786(18)	C(23)-C(24)	1.387(2)
N(1)-C(11)	1.4281(18)	C(24)-C(25)	1.388(2)
N(1)-C(6)	1.4581(18)	C(25)-C(26)	1.383(2)
O(1)-C(14)	1.3698(18)	C(31)-C(32)	1.393(2)
O(1)-C(17)	1.425(2)	C(31)-C(36)	1.397(2)
C(1)-C(2)	1.376(2)	C(32)-C(33)	1.389(2)
C(1)-C(8)	1.4075(19)	C(33)-C(34)	1.386(3)
C(2)-C(3)	1.399(2)	C(34)-C(35)	1.387(2)
C(3)-C(4)	1.378(2)	C(35)-C(36)	1.386(2)
C(4)-C(5)	1.412(2)	C(99)-F(3)	1.331(2)
C(5)-C(8)	1.4205(19)	C(99)-F(1)	1.3370(19)
C(6)-C(7)	1.531(2)	C(99)-F(2)	1.343(2)
C(11)-C(12)	1.389(2)	C(99)-S(1)	1.8234(17)
C(11)-C(16)	1.399(2)	S(1)-O(12)	1.4368(12)
C(12)-C(13)	1.391(2)	S(1)-O(13)	1.4375(12)
C(13)-C(14)	1.388(2)	S(1)-O(11)	1.4420(12)
C(14)-C(15)	1.394(2)		

Tabla 15. Ángulos de enlace (°) del triflato **38a**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(8)-P(1)-C(21)	110.49(7)	C(16)-C(15)-C(14)	120.08(14)

C(8)-P(1)-C(7)	102.79(7)	C(15)-C(16)-C(11)	120.33(14)
C(21)-P(1)-C(7)	111.33(7)	C(22)-C(21)-C(26)	120.26(13)
C(8)-P(1)-C(31)	113.82(7)	C(22)-C(21)-P(1)	120.74(11)
C(21)-P(1)-C(31)	108.63(7)	C(26)-C(21)-P(1)	118.68(11)
C(7)-P(1)-C(31)	109.73(7)	C(23)-C(22)-C(21)	119.67(14)
C(5)-N(1)-C(11)	123.09(12)	C(22)-C(23)-C(24)	120.18(14)
C(5)-N(1)-C(6)	119.72(12)	C(23)-C(24)-C(25)	120.01(14)
C(11)-N(1)-C(6)	116.70(11)	C(26)-C(25)-C(24)	120.47(15)
C(14)-O(1)-C(17)	116.76(14)	C(25)-C(26)-C(21)	119.40(14)
C(2)-C(1)-C(8)	121.51(13)	C(32)-C(31)-C(36)	119.59(14)
C(1)-C(2)-C(3)	118.72(14)	C(32)-C(31)-P(1)	121.30(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120.96(14)	C(36)-C(31)-P(1)	119.09(11)
C(3)-C(4)-C(5)	121.61(14)	C(33)-C(32)-C(31)	119.70(15)
N(1)-C(5)-C(4)	120.37(13)	C(34)-C(33)-C(32)	120.49(15)
N(1)-C(5)-C(8)	122.43(13)	C(33)-C(34)-C(35)	119.98(15)
C(4)-C(5)-C(8)	117.18(13)	C(36)-C(35)-C(34)	119.98(15)
N(1)-C(6)-C(7)	111.75(12)	C(35)-C(36)-C(31)	120.24(15)
C(6)-C(7)-P(1)	105.93(10)	F(3)-C(99)-F(1)	107.58(14)
C(1)-C(8)-C(5)	120.00(13)	F(3)-C(99)-F(2)	107.05(14)
C(1)-C(8)-P(1)	118.23(11)	F(1)-C(99)-F(2)	107.20(13)
C(5)-C(8)-P(1)	121.57(10)	F(3)-C(99)-S(1)	112.01(11)
C(12)-C(11)-C(16)	119.27(13)	F(1)-C(99)-S(1)	111.74(12)
C(12)-C(11)-N(1)	121.39(13)	F(2)-C(99)-S(1)	111.01(12)
C(16)-C(11)-N(1)	119.16(13)	O(12)-S(1)-O(13)	115.75(8)
C(11)-C(12)-C(13)	120.52(14)	O(12)-S(1)-O(11)	115.25(7)
C(14)-C(13)-C(12)	119.77(14)	O(13)-S(1)-O(11)	114.67(8)
O(1)-C(14)-C(13)	124.75(15)	O(12)-S(1)-C(99)	103.43(8)
O(1)-C(14)-C(15)	115.25(14)	O(13)-S(1)-C(99)	102.06(8)
C(13)-C(14)-C(15)	120.00(14)	O(11)-S(1)-C(99)	102.97(7)

Tabla 16. Distancias (d, Å) y ángulo de enlace (<, °) para los puentes de hidrógeno presentes en el triflato **38a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(12)-H(12)...O(11)#1	0.95	2.55	3.4326(19)	155.3
C(26)-H(26)...O(11)#1	0.95	2.43	3.3373(19)	160.1
C(24)-H(24)...O(11)#2	0.95	2.42	3.3243(19)	160.1

C(17)-H(17A)...O(12)#3	0.98	2.40	3.381(2)	175.0
C(32)-H(32)...O(13)#4	0.95	2.43	3.336(2)	158.9

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al triflato 40e.

Tabla 17. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinicos de 40e	
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₂₇ F ₃ NO ₄ PS
Peso molecular	573.55
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 1/n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 13.3873(13) Å α = 90° b = 12.8784(12) Å β = 102.499(2)° c = 15.8361(15) Å γ = 90°
Volumen	2665.5(4) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.429 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.240 mm ⁻¹
F(000)	1192
Tamaño del cristal	0.34 x 0.08 x 0.07 mm ³
Rango de θ para la colección de datos	1.81 a 28.72°
Rango de índices	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones recogidas	32125
Reflexiones independientes	6487 [R(int) = 0.0336]
Complementos a θ = 26.00°	99.9 %
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Transmisión max. y min.	0.9834 y 0.8691
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F ²
Datos/restricciones/parámetros	6487 / 0 / 354
Bondad del ajuste en F ²	1.269
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1291
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1305
Mayor diferencia pico y cavidad	0.569 y -0.370 e.Å ⁻³

Tabla 18. Distancias de enlace (Å) del triflato 40e.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
P(1)-C(6)	1.771(2)	C(15)-C(16)	1.399(4)

P(1)-C(7)	1.793(2)	C(21)-C(22)	1.395(3)
P(1)-C(21)	1.795(2)	C(22)-C(23)	1.391(3)
P(1)-C(11)	1.798(2)	C(23)-C(24)	1.379(4)
N(1)-C(5)	1.382(3)	C(24)-C(25)	1.382(4)
N(1)-C(31)	1.431(3)	C(25)-C(26)	1.384(3)
N(1)-C(8)	1.458(3)	C(31)-C(32)	1.387(3)
O(1)-C(1)	1.356(3)	C(31)-C(36)	1.388(3)
O(1)-C(9)	1.438(3)	C(32)-C(33)	1.389(3)
C(1)-C(2)	1.380(3)	C(33)-C(34)	1.391(4)
C(1)-C(6)	1.419(3)	C(34)-C(35)	1.390(4)
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(34)-C(37)	1.513(4)
C(3)-C(4)	1.378(3)	C(35)-C(36)	1.389(3)
C(4)-C(5)	1.406(3)	S(1)-O(4)	1.4351(19)
C(5)-C(6)	1.417(3)	S(1)-O(3)	1.4366(19)
C(7)-C(8)	1.529(3)	S(1)-O(2)	1.4429(18)
C(11)-C(16)	1.389(3)	S(1)-C(41)	1.825(3)
C(11)-C(12)	1.399(3)	C(41)-F(1)	1.329(3)
C(12)-C(13)	1.386(3)	C(41)-F(3)	1.333(3)
C(13)-C(14)	1.380(4)	C(41)-F(2)	1.334(3)
C(14)-C(15)	1.379(4)		

Tabla 19. Ángulos de enlace (°) del triflato **40e**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(6)-P(1)-C(7)	102.79(11)	C(11)-C(16)-C(15)	119.3(2)
C(6)-P(1)-C(21)	111.91(10)	C(22)-C(21)-C(26)	119.8(2)
C(7)-P(1)-C(21)	107.92(10)	C(22)-C(21)-P(1)	121.91(18)
C(6)-P(1)-C(11)	117.21(10)	C(26)-C(21)-P(1)	118.22(17)
C(7)-P(1)-C(11)	109.01(11)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(2)
C(21)-P(1)-C(11)	107.60(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)
C(5)-N(1)-C(31)	121.45(19)	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(2)
C(5)-N(1)-C(8)	120.14(19)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(2)
C(31)-N(1)-C(8)	118.18(18)	C(25)-C(26)-C(21)	119.6(2)
C(1)-O(1)-C(9)	116.79(19)	C(32)-C(31)-C(36)	120.0(2)
O(1)-C(1)-C(2)	125.3(2)	C(32)-C(31)-N(1)	119.9(2)
O(1)-C(1)-C(6)	113.43(19)	C(36)-C(31)-N(1)	120.1(2)

C(2)-C(1)-C(6)	121.3(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	117.9(2)	C(32)-C(33)-C(34)	121.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(2)	C(35)-C(34)-C(33)	118.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(2)	C(35)-C(34)-C(37)	121.6(3)
N(1)-C(5)-C(4)	120.2(2)	C(33)-C(34)-C(37)	120.3(2)
N(1)-C(5)-C(6)	121.9(2)	C(36)-C(35)-C(34)	121.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.9(2)	C(31)-C(36)-C(35)	119.7(2)
C(5)-C(6)-C(1)	119.8(2)	O(4)-S(1)-O(3)	115.25(12)
C(5)-C(6)-P(1)	122.22(17)	O(4)-S(1)-O(2)	114.93(12)
C(1)-C(6)-P(1)	117.96(17)	O(3)-S(1)-O(2)	115.32(11)
C(8)-C(7)-P(1)	106.99(15)	O(4)-S(1)-C(41)	102.67(13)
N(1)-C(8)-C(7)	111.00(18)	O(3)-S(1)-C(41)	103.51(12)
C(16)-C(11)-C(12)	120.1(2)	O(2)-S(1)-C(41)	102.51(11)
C(16)-C(11)-P(1)	119.81(18)	F(1)-C(41)-F(3)	108.4(2)
C(12)-C(11)-P(1)	120.00(17)	F(1)-C(41)-F(2)	106.9(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(2)	F(3)-C(41)-F(2)	106.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119.9(2)	F(1)-C(41)-S(1)	111.89(19)
C(15)-C(14)-C(13)	120.7(2)	F(3)-C(41)-S(1)	110.82(18)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)	F(2)-C(41)-S(1)	111.74(18)

Tabla 20. Distancias de enlace (d, Å) y ángulos de enlace (\angle , °) para los puentes de hidrógeno presentes en el triflato **40e**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C(7)-H(7B)...O(2)#1	0.99	2.42	3.334(3)	154.0
C(16)-H(16)...O(2)#1	0.95	2.48	3.383(3)	158.0
C(9)-H(9A)...O(3)#2	0.98	2.47	3.357(3)	149.7
C(32)-H(32)...O(4)#3	0.95	2.56	3.413(3)	149.0

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al triflato **45c**.

Tabla 21. Datos del cristal y parámetros de refinamiento

Datos cristalinicos de 45c	
Fórmula empírica	C ₃₅ H ₂₇ Cl ₃ F ₃ N ₂ O ₅ PS
Peso molecular	781.97

Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.6951(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.5333(11) Å	$\beta = 96.348(2)^\circ$
	c = 23.7192(17) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3412.1(4) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.522 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.440 mm ⁻¹	
F(000)	1600	
Tamaño del cristal	0.29 x 0.24 x 0.20 mm ³	
Rango de θ para la colección de datos	1.73 a 28.75°	
Rango de índices	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflexiones recogidas	41180	
Reflexiones independientes	8332 [R(int) = 0.0243]	
Complementos a $\theta = 26.00^\circ$	100.0 %	
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.9172 y 0.8414	
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F ²	
Datos/restricciones/parámetros	8332 / 0 / 452	
Bondad del ajuste en F ²	1.049	
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1205	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1234	
Mayor diferencia pico y cavidad	0.666 y -0.982 e.Å ⁻³	

Tabla 22. Distancias de enlace (Å) del triflato **45c**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
P(1)-C(7)	1.7359(17)	C(23)-C(24)	1.391(3)
P(1)-C(1)	1.7697(17)	C(24)-C(25)	1.388(3)
P(1)-C(11)	1.7965(17)	C(25)-C(26)	1.390(2)
P(1)-C(21)	1.8001(17)	C(31)-C(32)	1.395(2)
N(1)-C(8)	1.381(2)	C(31)-C(36)	1.399(2)
N(1)-C(6)	1.408(2)	C(32)-C(33)	1.390(3)
N(1)-C(41)	1.447(2)	C(33)-C(34)	1.389(3)
N(2)-O(1)	1.229(2)	C(34)-C(35)	1.387(3)
N(2)-O(2)	1.230(2)	C(35)-C(36)	1.390(2)
N(2)-C(43)	1.465(2)	C(41)-C(42)	1.387(2)
C(1)-C(6)	1.404(2)	C(41)-C(46)	1.396(2)
C(1)-C(2)	1.406(2)	C(42)-C(43)	1.385(2)

C(2)-C(3)	1.377(2)	C(43)-C(44)	1.389(2)
C(3)-C(4)	1.397(2)	C(44)-C(45)	1.380(3)
C(4)-C(5)	1.383(2)	C(45)-C(46)	1.397(2)
C(5)-C(6)	1.412(2)	C(46)-C(47)	1.498(2)
C(7)-C(8)	1.359(2)	C(51)-F(3)	1.331(2)
C(8)-C(31)	1.497(2)	C(51)-F(1)	1.339(2)
C(11)-C(12)	1.397(2)	C(51)-F(2)	1.341(2)
C(11)-C(16)	1.399(2)	C(51)-S(1)	1.8330(19)
C(12)-C(13)	1.394(3)	S(1)-O(4)	1.4390(14)
C(13)-C(14)	1.388(3)	S(1)-O(3)	1.4424(14)
C(14)-C(15)	1.387(3)	S(1)-O(5)	1.4442(14)
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(52)-Cl(1)	1.759(2)
C(21)-C(22)	1.396(2)	C(52)-Cl(3)	1.766(2)
C(21)-C(26)	1.400(2)	C(52)-Cl(2)	1.780(2)
C(22)-C(23)	1.390(2)		

Tabla 23. Ángulos de enlace (°) del triflato **45c**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(7)-P(1)-C(1)	102.93(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120.18(17)
C(7)-P(1)-C(11)	112.75(8)	C(24)-C(25)-C(26)	119.82(17)
C(1)-P(1)-C(11)	109.02(8)	C(25)-C(26)-C(21)	120.08(16)
C(7)-P(1)-C(21)	110.66(8)	C(32)-C(31)-C(36)	119.75(16)
C(1)-P(1)-C(21)	109.70(8)	C(32)-C(31)-C(8)	119.06(15)
C(11)-P(1)-C(21)	111.42(8)	C(36)-C(31)-C(8)	121.18(15)
C(8)-N(1)-C(6)	123.45(14)	C(33)-C(32)-C(31)	119.98(17)
C(8)-N(1)-C(41)	117.87(14)	C(34)-C(33)-C(32)	120.28(17)
C(6)-N(1)-C(41)	116.84(13)	C(35)-C(34)-C(33)	119.78(17)
O(1)-N(2)-O(2)	123.31(15)	C(34)-C(35)-C(36)	120.54(17)
O(1)-N(2)-C(43)	118.55(14)	C(35)-C(36)-C(31)	119.63(16)
O(2)-N(2)-C(43)	118.14(15)	C(42)-C(41)-C(46)	122.74(15)
C(6)-C(1)-C(2)	120.26(15)	C(42)-C(41)-N(1)	119.22(15)
C(6)-C(1)-P(1)	122.04(13)	C(46)-C(41)-N(1)	118.03(15)
C(2)-C(1)-P(1)	117.65(12)	C(43)-C(42)-C(41)	116.82(15)
C(3)-C(2)-C(1)	121.44(16)	C(42)-C(43)-C(44)	123.00(16)
C(2)-C(3)-C(4)	118.39(16)	C(42)-C(43)-N(2)	118.50(15)

C(5)-C(4)-C(3)	121.38(16)	C(44)-C(43)-N(2)	118.50(15)
C(4)-C(5)-C(6)	120.71(16)	C(45)-C(44)-C(43)	118.14(16)
C(1)-C(6)-N(1)	122.90(15)	C(44)-C(45)-C(46)	121.65(16)
C(1)-C(6)-C(5)	117.80(15)	C(41)-C(46)-C(45)	117.59(16)
N(1)-C(6)-C(5)	119.30(15)	C(41)-C(46)-C(47)	121.30(16)
C(8)-C(7)-P(1)	123.10(13)	C(45)-C(46)-C(47)	121.12(16)
C(7)-C(8)-N(1)	125.41(15)	F(3)-C(51)-F(1)	107.64(15)
C(7)-C(8)-C(31)	118.05(15)	F(3)-C(51)-F(2)	107.54(15)
N(1)-C(8)-C(31)	116.53(14)	F(1)-C(51)-F(2)	107.08(14)
C(12)-C(11)-C(16)	120.15(16)	F(3)-C(51)-S(1)	111.74(12)
C(12)-C(11)-P(1)	124.43(13)	F(1)-C(51)-S(1)	111.51(12)
C(16)-C(11)-P(1)	115.24(13)	F(2)-C(51)-S(1)	111.11(12)
C(13)-C(12)-C(11)	119.28(16)	O(4)-S(1)-O(3)	114.93(10)
C(14)-C(13)-C(12)	120.30(17)	O(4)-S(1)-O(5)	115.22(9)
C(15)-C(14)-C(13)	120.43(17)	O(3)-S(1)-O(5)	114.98(10)
C(14)-C(15)-C(16)	119.89(17)	O(4)-S(1)-C(51)	103.51(8)
C(15)-C(16)-C(11)	119.92(16)	O(3)-S(1)-C(51)	102.87(9)
C(22)-C(21)-C(26)	119.98(16)	O(5)-S(1)-C(51)	102.84(9)
C(22)-C(21)-P(1)	122.76(13)	Cl(1)-C(52)-Cl(3)	110.69(11)
C(26)-C(21)-P(1)	117.06(13)	Cl(1)-C(52)-Cl(2)	108.35(11)
C(23)-C(22)-C(21)	119.43(17)	Cl(3)-C(52)-Cl(2)	109.61(11)
C(22)-C(23)-C(24)	120.50(17)		

Tabla 24. Distancias de enlace (d , Å) y ángulos de enlace (\angle , °) para los puentes de hidrógeno presentes en el triflato **45c**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle(DHA)
C(25)-H(25)...O(1)#1	0.95	2.57	3.310(2)	135.2
C(2)-H(2)...F(1)#2	0.95	2.52	3.271(2)	136.2
C(3)-H(3)...O(4)#2	0.95	2.56	3.309(2)	135.5
C(13)-H(13)...F(1)#3	0.95	2.53	3.357(2)	145.9
C(42)-H(42)...O(5)#4	0.95	2.49	3.321(2)	146.2
C(44)-H(44)...O(3)#5	0.95	2.30	3.222(2)	164.8
C(52)-H(52)...O(3)	1.00	2.39	3.316(3)	152.9

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al óxido 48a.

Tabla 25. Datos del cristal y parámetros de refinamiento

Datos cristalinicos de 48a		
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₇ Cl ₃ NO ₂ P	
Peso molecular	546.83	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	P 21 21 21	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 5.8197(9) Å	α = 90°
	b = 11.9370(18) Å	β = 90°
	c = 37.644(6) Å	γ = 90°
Volumen	2615.1(7) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.389 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.439 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Tamaño del cristal	0.28 x 0.06 x 0.03 mm ³	
Rango de θ para la colección de datos	2.02 a 28.69°	
Rango de índices	-7 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 15, -49 ≤ l ≤ 49	
Reflexiones recogidas	32810	
Reflexiones independientes	6428 [R(int) = 0.0834]	
Complementos a θ = 26.00°	99.9 %	
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes	
Transmisión max. y min.	0.9870 y 0.8870	
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F ²	
Datos/restricciones/parámetros	6428 / 0 / 317	
Bondad del ajuste en F ²	1.107	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1090	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1150	
Mayor diferencia pico y cavidad	0.550 y -0.365 e.Å ⁻³	

Tabla 26. Distancias de enlace (Å) del óxido 48a.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
N(1)-C(11)	1.391(4)	C(23)-C(24)	1.386(4)
N(1)-C(21)	1.437(4)	C(24)-C(25)	1.395(4)
N(1)-C(2)	1.460(4)	C(25)-C(26)	1.379(4)
P(1)-O(1)	1.493(2)	C(31)-C(32)	1.390(4)
P(1)-C(41)	1.796(3)	C(31)-C(36)	1.396(4)
P(1)-C(1)	1.799(3)	C(32)-C(33)	1.379(5)

P(1)-C(31)	1.803(3)	C(33)-C(34)	1.374(5)
O(2)-C(24)	1.377(4)	C(34)-C(35)	1.380(5)
O(2)-C(27)	1.437(4)	C(35)-C(36)	1.387(4)
C(1)-C(2)	1.538(4)	C(41)-C(42)	1.379(4)
C(11)-C(16)	1.402(4)	C(41)-C(46)	1.385(5)
C(11)-C(12)	1.399(4)	C(42)-C(43)	1.380(5)
C(12)-C(13)	1.383(4)	C(43)-C(44)	1.357(6)
C(13)-C(14)	1.380(4)	C(44)-C(45)	1.373(5)
C(14)-C(15)	1.391(4)	C(45)-C(46)	1.391(5)
C(15)-C(16)	1.384(4)	C(51)-Cl(3)	1.744(3)
C(21)-C(22)	1.384(4)	C(51)-Cl(2)	1.755(3)
C(21)-C(26)	1.396(4)	C(51)-Cl(1)	1.772(4)
C(22)-C(23)	1.391(4)		

Tabla 27. Ángulos de enlace (°) del óxido **48a**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(11)-N(1)-C(21)	120.6(3)	O(2)-C(24)-C(23)	124.4(3)
C(11)-N(1)-C(2)	121.3(2)	O(2)-C(24)-C(25)	115.7(3)
C(21)-N(1)-C(2)	114.9(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(3)
O(1)-P(1)-C(41)	112.51(13)	C(26)-C(25)-C(24)	120.3(3)
O(1)-P(1)-C(1)	112.79(13)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)
C(41)-P(1)-C(1)	107.89(14)	C(32)-C(31)-C(36)	118.6(3)
O(1)-P(1)-C(31)	110.81(13)	C(32)-C(31)-P(1)	119.4(2)
C(41)-P(1)-C(31)	106.06(14)	C(36)-C(31)-P(1)	122.0(2)
C(1)-P(1)-C(31)	106.36(14)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(3)
C(24)-O(2)-C(27)	116.8(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	110.3(2)	C(33)-C(34)-C(35)	120.7(3)
N(1)-C(2)-C(1)	112.4(2)	C(34)-C(35)-C(36)	119.5(3)
N(1)-C(11)-C(16)	120.8(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(3)
N(1)-C(11)-C(12)	121.9(3)	C(42)-C(41)-C(46)	118.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)	117.3(3)	C(42)-C(41)-P(1)	117.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(3)	C(46)-C(41)-P(1)	124.1(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.5(3)	C(41)-C(42)-C(43)	121.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)	118.4(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.7(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(3)

C(15)-C(16)-C(11)	121.3(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.7(3)	C(41)-C(46)-C(45)	120.1(3)
C(22)-C(21)-N(1)	119.3(3)	Cl(3)-C(51)-Cl(2)	110.69(19)
C(26)-C(21)-N(1)	121.9(3)	Cl(3)-C(51)-Cl(1)	111.14(19)
C(21)-C(22)-C(23)	121.5(3)	Cl(2)-C(51)-Cl(1)	110.43(19)
C(24)-C(23)-C(22)	119.1(3)		

Tabla 28. Distancias de enlace (d , Å) y ángulos de enlace (\angle , °) para los puentes de hidrógeno presentes en el óxido **48a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C(46)-H(46)...O(1)#1	0.95	2.52	3.395(4)	153.5
C(51)-H(51)...O(1)#2	1.00	2.18	3.088(4)	150.9
C(1)-H(1B)...Cl(1)#3	0.99	2.89	3.615(3)	130.8
C(34)-H(34)...Cl(1)	0.95	2.75	3.596(3)	148.5

Tablas de los datos cristalográficos correspondientes al óxido **49a**.

Tabla 29. Datos del cristal y parámetros de refinamiento.

Datos cristalinicos de 49a		
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₂ NOP	
Peso molecular	407.43	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.6755(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.8591(16) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.883(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4110.5(7) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.317 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.153 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.20 x 0.08 mm ³	
Rango de θ para la colección de datos	1.95 a 28.72°	
Rango de índices	-15 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 28	
Reflexiones recogidas	47795	
Reflexiones independientes	5137 [R(int) = 0.0425]	

Complementos a $\theta = 26.00^\circ$	100.0 %
Corrección de absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Transmisión max. y min.	0.9879 y 0.8827
Método de refinamiento	Matriz ampliada, mínimos cuadrados en F^2
Datos/restricciones/parámetros	5137 / 0 / 272
Bondad del ajuste en F^2	1.361
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1548
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0785, wR2 = 0.1559
Mayor diferencia pico y cavidad	0.511 y -0.450 e.Å ⁻³

Tabla 30. Distancias de enlace (Å) del óxido **49a**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
P(1)-O(1)	1.4922(17)	C(12)-C(13)	1.387(3)
P(1)-C(8)	1.753(2)	C(13)-C(14)	1.387(4)
P(1)-C(1)	1.784(2)	C(14)-C(15)	1.385(4)
P(1)-C(11)	1.805(2)	C(15)-C(16)	1.389(3)
N(1)-C(7)	1.389(3)	C(21)-C(26)	1.390(3)
N(1)-C(6)	1.412(3)	C(21)-C(22)	1.390(3)
N(1)-C(31)	1.447(3)	C(22)-C(23)	1.391(3)
C(1)-C(2)	1.401(3)	C(23)-C(24)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.409(3)	C(24)-C(25)	1.375(4)
C(2)-C(3)	1.376(4)	C(25)-C(26)	1.391(4)
C(3)-C(4)	1.397(3)	C(31)-C(36)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.383(3)	C(31)-C(32)	1.391(3)
C(5)-C(6)	1.404(3)	C(32)-C(33)	1.390(3)
C(7)-C(8)	1.349(3)	C(33)-C(34)	1.397(3)
C(7)-C(21)	1.496(3)	C(34)-C(35)	1.392(3)
C(11)-C(16)	1.389(3)	C(34)-C(37)	1.506(3)
C(11)-C(12)	1.399(3)	C(35)-C(36)	1.389(3)

Tabla 31. Ángulos de enlace (°) del óxido **49a**.

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-P(1)-C(8)	117.14(11)	C(11)-C(16)-C(15)	119.3(2)
O(1)-P(1)-C(1)	113.83(10)	C(22)-C(21)-C(26)	119.8(2)
C(8)-P(1)-C(1)	100.31(11)	C(22)-C(21)-P(1)	121.91(18)
O(1)-P(1)-C(11)	109.40(10)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(2)
C(8)-P(1)-C(11)	107.76(11)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(2)

C(1)-P(1)-C(11)	107.71(10)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(2)
C(7)-N(1)-C(6)	123.02(19)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
C(7)-N(1)-C(31)	118.54(18)	C(11)-C(16)-C(15)	120.2(2)
C(6)-N(1)-C(31)	118.44(18)	C(26)-C(21)-C(22)	118.9(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.0(2)	C(26)-C(21)-C(7)	118.8(2)
C(2)-C(1)-P(1)	117.56(17)	C(22)-C(21)-C(7)	122.1(2)
C(6)-C(1)-P(1)	123.36(17)	C(21)-C(22)-C(23)	120.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.4(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.0(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.3(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(2)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(2)	C(36)-C(31)-C(32)	120.1(2)
C(5)-C(6)-N(1)	118.8(2)	C(36)-C(31)-N(1)	120.5(2)
C(1)-C(6)-N(1)	122.5(2)	C(32)-C(31)-N(1)	119.4(2)
C(8)-C(7)-N(1)	124.8(2)	C(33)-C(32)-C(31)	119.7(2)
C(8)-C(7)-C(21)	118.1(2)	C(32)-C(33)-C(34)	121.1(2)
N(1)-C(7)-C(21)	117.12(19)	C(35)-C(34)-C(33)	117.8(2)
C(7)-C(8)-P(1)	125.02(18)	C(35)-C(34)-C(37)	121.8(2)
C(16)-C(11)-C(12)	119.5(2)	C(33)-C(34)-C(37)	120.4(2)
C(16)-C(11)-P(1)	118.79(17)	C(36)-C(35)-C(34)	121.6(2)
C(12)-C(11)-P(1)	121.64(18)	C(31)-C(36)-C(35)	119.5(2)

Tabla 32. Distancias de enlace (d , Å) y ángulos de enlace (\angle , °) para los puentes de hidrógeno presentes en el óxido **49a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle(DHA)
C(3)-H(3)...O(1)#1	0.95	2.36	3.250(3)	154.9
C(14)-H(14)...O(1)#2	0.95	2.37	3.311(3)	171.1

Resumen

En el primer capítulo de esta memoria se ha descrito la síntesis de una serie de complejos de paladio que contienen un grupo amino secundario y una unidad iminofosforanilo. Se ha realizado un estudio estructural de los mismos y se ha comprobado su actividad catalítica en la reacción de Sonogashira. Por otro lado, en el segundo capítulo se han llevado a cabo diversas reacciones de inserción de bencino en dobles enlaces heteroátomo-heteroátomo. Y por último, en el tercer capítulo se ha estudiado el empleo de aminofosfinas como auxiliares sintéticos que modulan la regioquímica en reacciones de adición nucleófila conjugada.

PALABRAS CLAVE:

P-viniliminofosforanos

P-alquiliminofosforanos

Ligandos *N,N*-bidentados

Aminofosfinas

Bis(iminofosforanil) etenos

Reacciones de adición

Alquinos

Adición nucleófila

Sulfuro de *P*-alquilfosfina

Bencino

Triflato

Reacciones de inserción

Regioselectividad

Summary

In the first chapter of this memory there has been described the synthesis of a series of *N,N*-palladium complexes containing secondary amino groups, bearing an intrinsically chiral nitrogen atom, and iminophosphorane units. These new complexes have been fully characterized by the use of spectroscopic techniques and X-ray crystallography. One selected example of the new complexes efficiently catalyzes the copper- and amine-free Sonogashira reaction of aryl halides with acetylenes.

On the other hand, in the second chapter we have successfully developed a method for the preparation of 1,4-benzazaphosphorinium salts by reacting benzyne with *P*-alkenyl and *P*-alkynyl- λ^5 -phosphazenes.

And finally, in the third chapter aminophosphanes, act just as synthetic auxiliaries for modulating the regiochemical of nucleophilic conjugate addition reactions.