

16 RESUM I CONCLUSIONS

- S'han sintetitzat i obtingut per separat els enantiòmers del 2,2-dimetil-1-(1-naftil)propanol **9**.
 - L'estudi espectral (RMN i raigs X) ha demostrat la presència majoritària del confòrmer *ac*.
 - El compost **9** s'ha utilitzat com a inductor quiral però ha presentat poca capacitat enantiodiferenciadora, respecte l'alcohol de Pirkle **1**.
 - Ha quedat demostrada que la hipòtesi plantejada sobre si la rigidesa del complex CSA-solut podria compensar la pèrdua d'acidesa del protó metínic queda descartada..
- S'han sintetitzat i obtingut separatament les formes racèmica i meso de l'alcohol , '-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11**.
 - S'ha realitzat un estudi estructural i conformacional (RMN i raigs X) de l'alcohol **11**.
 - S'ha realitzat la síntesi enantioselectiva de l'alcohol (*R,R*)-**11** amb rendiments acceptables tot i que la reacció no ha resultat reproducible.
 - S'ha sintetitzat l'acrilat de l'alcohol **11** per comprovar la seva capacitat inductora en la reacció de Diels-Alder amb el ciclopentadiè. L'excés diastereoisomèric obtingut és el mateix que el produït per l'acrilat de l'alcohol de Pirkle **1**.
 - S'ha avaluat el comportament de l'alcohol **11** com a CSA en front de diversos soluts. La capacitat enantiodiferenciadora ha estat en tots els casos superior a la proporcionada per l'alcohol de Pirkle **1**. El fet d'haver introduït una nova funcionalització al CSA aporta una major enantiodiferenciació.
 - S'ha realitzat un estudi dels complexos d'associació. En primer terme s'ha determinat l'estequiometria (mètode de Job) dels complexos diastereoisomèrics. En segon terme s'han determinat les constants d'equilibri dels mateixos. Finalment s'ha proposat una hipotètica forma d'associació d'aquests complexos a partir d'experiments nOe intermoleculars.
 - S'ha evidenciat per RMN la presència d'un complex de diferent geometria bimodal entre els alcohols **11** i el (1*R*,2*S*)-1-amino-2-indanol **55**.

- S'ha sintetitzat i obtingut les formes racèmica i meso de l'alcohol perdeutero- , '-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **15**.
 - L'absència de senyals en RMN ha permès un millor estudi dels enantiòmers dels soluts quirals.
 - No s'ha pogut evidenciar la inducció quiral entre isotopòmers, tot i que un estudi per raigs X d'un cristall ha proporcionat informació sobre les interaccions entre molècules en estat sòlid.
- Seguint la línia d'obtenció de CSAs difuncionals s'intentà la síntesi del compost , '-diamino-9,10-antracendietà **12**. Tot i que s'ha aïllat aquesta molècula, els baixos rendiments obtinguts exclouen aquesta ruta per a fins sintètics.

17 PREPARACIÓ DELS PRODUCTES I DESCRIPCIÓ DE LES SEVES PROPIETATS FÍSiques I ESPECTROSCÒPIQUES

17.1 Observacions generals

Els espectres de ^1H RMN de 400 MHz, els de ^{13}C RMN de 100 MHz, així com la resta d'experiments monodimensionals i bidimensionals han estat enregistrats en un aparell Bruker ARX400 proveït d'una sonda de detecció inversa convencional de 5 mm, una bobina de z-gradient i dos canals independents (^1H i X).

Els espectres de masses (EM) han estat enregistrats pel Servei d'Anàlisi Química de la UAB. S'ha emprat un espectròmetre Hewlett-Packard model 5989A fent servir la introducció per cromatografia de gasos en i la tècnica de ionització per impacte electrònic.

Les anàlisis elementals han esta realitzades pel Servei d'Anàlisi Química de la mateixa universitat.

Els espectres d'infraroig (IR) s'han enregistrat amb un espectrofotòmetre model NICOLET 5ZDX amb transformada de Fourier.

Els punts de fusió s'han determinat mitjançant bloc Kofler de la marca Reichert i s'han corregit segons una recta de calibrat realitzada amb mostres patró.

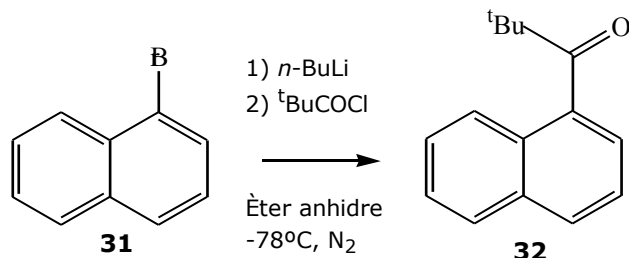
Les anàlisis per cromatografia de gasos (CG) s'han realitzat en un cromatògraf Hewlett-Packard HP 6890A amb una columna capilar "cross-linked" de dimetil silicona 12m x 0.2mm x 0.33 μm .

Les anàlisis per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) s'han realitzat en un cromatògraf WATERS 600 *controller* connectat a un detector Waters 489, amb una columna quiral (R,R)-Whelk-O1 de 25 cm x 10 mm.

Els poders rotatoris s'han determinat en un polarímetre Propol Automatisches model Dr. Kermchen, emprant una cubeta de 5.10⁻² dm de longitud.

17.2 Preparació de productes

17.2.1 Síntesi de la 2,2-dimetil-1-(1-naftil)propanona **32**



En un matràs de fons rodó de 200 ml de capacitat, proveït d'agitació magnètica i amb atmosfera de nitrogen, es prepara una solució de 1.34 ml d'1-bromonaftalè (9.6 mmol) en 80 ml d'èter anhidre. Posteriorment s'addiciona lentament 7.8 ml de *n*-butil-liti 1.6 M en hexà. L'addició es fa mantenint el baló sota un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C). Es deixa reaccionar durant 3 hores. Després s'addiciona una solució de 0.6 ml de clorur de pivaloïl (4.87 mmol) en 15 ml d'èter anhidre, preparada sota atmosfera de nitrogen. Es deixa reaccionar durant tota la nit. Al dia següent es fa un control per cromatografia de gasos.

Es realitzen diversos rentats sobre el cru de reacció utilitzant una solució de NH₄Cl saturada (2x50 ml), seguida d'una solució al 10% de NaOH (2x50 ml) i finalment es renta amb aigua (2x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor.

El cru es purifica mitjançant una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (9/1). (R_f=0.8). El sòlid groc, identificat com a **32**, pesa 633 mg (61% de rendiment). Les seves característiques són:

Punt de fusió: 73-74°C¹

IR (KBr) cm⁻¹ = 3052 (st arC-H, m), 2970 i 2926 (st C=O, i), 1681 (i), 1477 (m), 720 (i).

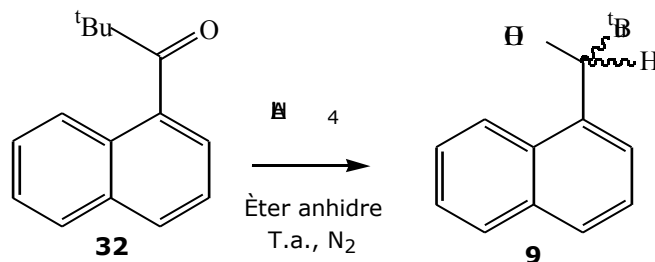
EM (70 eV): m/e (%): 212 (M⁺, 16), 155 (M-57, 100), 127 (M-57-28, 33), 57 (^tBu⁺, 5).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): (ppm); 7.85 (H₅, m, 1H), 7.83 (H₄, m, 1H), 7.60 (H₈, m, 1H), 7.49 (H₆, m, 1H), 7.47 (H₇, m, 1H), 7.43 (H₃, t, *J*= 6.8 Hz, 1H), 7.33 (H₂, dd, *J*= 6.8 Hz, *J*= 1.2 Hz, 1H), 1.3 (^tBu, s, 9H).

¹ House, H.O. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3067.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): (ppm); 214.7 (C=O), 139.2 (C_1), 133.9 (C_{4a}), 130.2 (C_{8a}), 129.2 (C_4), 128.6 (C_5), 126.9 (C_6), 126.4 (C_7), 125.7 (C_8), 124.5 (C_3), 122.4 (C_2), 45.8 (C_{10}) i 27.5 (^tBu).

17.2.2 Síntesi del 2,2-dimetil-1-(1-naftil)propanol **9**



En un matràs de fons rodó de 100 ml de capacitat, proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissolen 78.64 mg de LiAlH_4 (2.1 mmol) en 70 ml d'èter anhidre. Per altra banda, es dissolen 314 mg de la 2,2-dimetil-1-(1-naftil)propanona **32** (1.48 mmol) en 15 ml d'èter anhidre i amb atmosfera de nitrogen. Aquesta solució s'addiciona poc a poc amb xeringa al baló que conté l'hidrur. El seguiment de la reacció es realitza per cromatografia de gasos. Al cap de 3 hores la reducció ha finalitzat.

El tractament de la reacció implica primer addicionar al baló unes gotes d'acetat d'etil per destruir l'excés d'hidrur i posteriorment es renta amb aigua (2x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor.

S'obté un oli verdós que es purifica mitjançant una columna de gel de sílice, usant com a eluent una mescla d'hexà i clorur de metilè (8/2). ($R_f=0.35$). L'oli purificat pesa 308 mg (97% de rendiment) i s'identifica com a alcohol **9**. Les seves característiques són:

IR (film) cm^{-1} = 3450 (st arC-H, m), 2952 i 2871 (i), 1470 (m), 1364 (m), 785 (i).

EM (70 eV): m/e (%): 214 (M^+ , 6), 157 (M-57, 100), 129 (M-57-28, 90), 57 ($^t\text{Bu}^+$, 10).

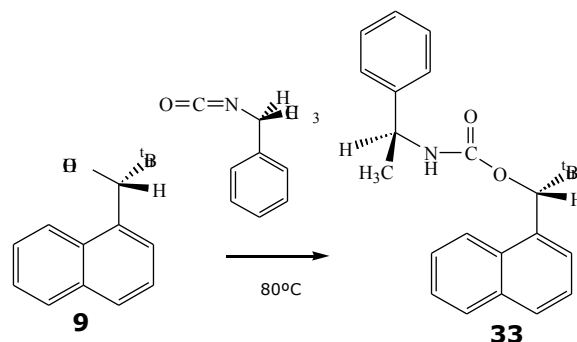
Poder rotatori: (+)-(R)-**9**: $[\alpha]^{20} = +25^\circ\text{C}$ (c=1.50, Èter).

(-)-(S)-**9**: $[\alpha]^{20} = -28^\circ\text{C}$ (c=1.50, Èter).

^1H -RMN (400 MHz, CD_3COCD_3 , 220K): (ppm); 8.83 (H_8 , dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 7.9$ Hz 1H), 7.88 (H_5 , dd, $J = 2.0$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.79 (H_4 , d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.70 (H_2 , d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.49 (H_3 , t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.47 (H_7 , m, 1H), 7.46 (H_6 , m, 1H), 5.41 (H_9 , d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 4.65 (OH, d, $J = 3.5$ Hz, 1H) i 0.88 (^tBu , s, 9H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₃COCD₃, 220K): (ppm); 139.4 (C₁), 132.5 (C_{4a}), 131.2 (C_{8a}), 129.1 (C₅), 127.6 (C₄), 126.4 (C₂), 125.6 (C₆), 125.3 (C_{3,7}), 124.9 (C₈), 73.0 (C₉), 36.9 (C₁₀) i 26.5 (^tBu).

17.2.3 Síntesi del carbamat 2,2-dimetil-1-(1-naftil)-(R)-propiloxi-1-fenil-(1S)-etilaminometanona 33



En un matràs de fons rodó de 25 ml de capacitat s'introdueixen 83.5 mg d'alcohol 2,2-dimetil-1-(1-naftil)propanol enantiopur (*R*)-**9** (0.39 mmol). Se li adapta un refrigerant de reflux i se li introdueixen 165 µl (1.17 mmol) del (*S*)-(-)-1-feniletilisocianat. S'escalfa el sistema durant 72 hores a 80°C seguint la metodologia descrita². El seguiment de la reacció es realitza per cromatografia de gasos.

El cru de reacció es purifica per columna de gel de sílice usant com a eluent una mescla de toluè i clorur de metilè (2/1). (*R_f*=0.75). S'obté un sòlid blanc identificat com a **33**, el pes del qual fou 85.2 mg (61% de rendiment). Les seves característiques són:

Punt de fusió: 116-117°C.

IR (KBr) cm⁻¹ = 3290 (i), 2971 (i), 1690 (i), 1520 (m), 1240 (i).

EM (70 eV): m/e (%): 361 (M⁺, 2), 305 (M-56, 5), 157 (M-204, 100), 77 (Ph⁺, 11).

Poder rotatori: (+)-(*R,S*)-**33**: [α]²⁰ = +14.3°C (c=1.02, CHCl₃).

Anàlisi elemental: Calculat per C₂₄H₂₇NO₂: %C: 79.77, %H: 7.49 i %N: 3.87. Experimental %C:79.73, %H:7.18 i %N: 3.87.

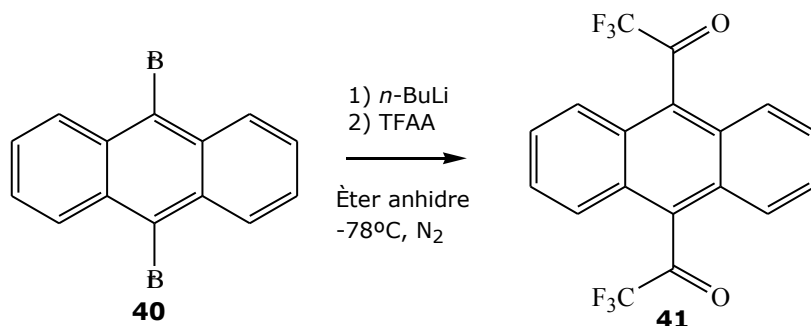
¹H-RMN (400 MHz, CD₃COCD₃, 220K): *cisoides*: 8.21 (H₈, d, 1H), 7.86 (H₅, d, 1H), 7.76 (H₄, d, 1H), 7.60 (H₂, d, 1H), 7.45 (H₃, m, 1H), 7.30 (Ph, m, 5H), 6.76 (NH, s, 1H), 6.25 (H₉, s, 1H), 4.94 (H₇, q, 1H), 1.36 (CH₃, d, 3H), 0.59 (^tBu, s, 9H). *Transoides*: 8.25 (H₈, d, 1H), 7.82 (H₅, d, 1H), 7.76 (H₄, d, 1H), 7.52 (H₂, d, 1H), 7.45 (H₇, m, 1H), 7.40 (H₆, m, 1H), 7.35 (H₃,

² Pirkle, W.H. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3904.

m, 1H), 7.30 (Ph, m, 5H), 6.23 (H₉, s, 1H), 4.64 (H_{7'}, q, 1H), 1.36 (CH₃, d, 3H), 0.92 (^tBu, s, 9H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₃COCD₃, 220K): *cisoides*: 154.8 (C=O), 136.3 (C₁), 133.4 (C_{8a}), 131.9 (C_{4a}), 128.5 (C₅), 127.8 (C₄), 125.3 (C₂), 124.3 (C₈), 76.5 (C₉), 51.8 (C_{7'}), 35.9 (C₁₀), 25.6 (^tBu), 23.6 (CH₃). *Transoides*: 155.2 (C=O), 136.4 (C₁), 133.3 (C_{8a}), 131.9 (C_{4a}), 128.6 (C₅), 127.8 (C₄), 127.2 (C₇), 125.7 (C₆), 125.3 (C₂), 124.3 (C₈), 76.2 (C₉), 50.3 (C_{7'}), 36.1 (C₁₀), 25.9 (^tBu), 22.7 (CH₃).

17.2.4 Síntesi del 9,10-bis(trifluoroacetil)antracè 41



En un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissol 1 g de 9,10-dibromoantracè (3.0 mmol) en 25 ml d'èter anhidre. Posteriorment se li afegeixen lentament 5.8 ml (9.6 mmol) de *n*-butil-liti 1.6 M en hexà. Apareix un precipitat de color taronja i es deixa reaccionar durant 20 minuts a temperatura ambient. Es comprova la desaparició del producte de partida per cromatografia de gasos. Aquesta solució s'addiciona lentament sobre un altre baló amb atmosfera de nitrogen que conté 10 ml d'èter anhidre i excés d'anhídrid trifluoroacètic (TFAA) acabat de destil·lar; 6.3 ml (45.4 mmol). L'addició es fa mantenint el baló sota un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C). Es deixa reaccionar durant 2 hores. Passat aquest temps es dóna per conclosa la reacció. Per cromatografia de gasos es comprova la formació de la cetona **41**.

Es realitzen diversos rentats sobre el cru de reacció utilitzant una solució de NH₄Cl saturada (2x50 ml), seguida d'una solució al 10% de NaOH (2x50 ml) i finalment es renta amb aigua (2x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor.

El cru es purifica mitjançant una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (8/2). (R_f=0.9). El sòlid groc, identificat com a **41**, pesa 440 mg (40% de rendiment). Les seves característiques són:

Punt de fusió: 160-161°C

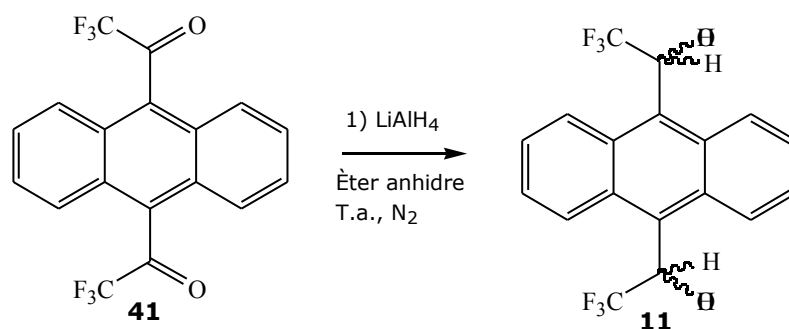
IR (KBr) cm^{-1} = 3085 (st arC-H, f), 1750 (st C=O, i), 1152-1216-1279 (st C-F, i), 1215 (st C-O, i).

EM (70 eV): m/e (%): 370 (M^+ , 31), 301 ($\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_3\text{O}_2^+$, 90), 204 ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{CO}^+$, 100), 176 ($\text{C}_{14}\text{H}_8^+$, 96), 88 (94).

^1H -RMN (400 MHz, CD_3COCD_3): (ppm); 7.79 ($\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5$ i H_8 , dd, $J=6.7$ Hz, $J=3.2$ Hz, 4H). 7.72 ($\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6$ i H_7 , dd, $J=6.7$ Hz, $J=3.2$ Hz, 4H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): (ppm); 201.26 (C=O), 136.0 (C_{9a}), 129.4 ($\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_5$ i C_8), 127.9 (C_9 i C_{10}), 124.9 ($\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_6$ i C_7).

17.2.5 Síntesi del α, α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11**



En un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissolen 300 mg (0.81 mmol) de 9,10-bis(trifluoroacetil)antracè en 20 ml d'èter anhidre i se li afegix lentament una solució de 10 ml d'èter que contenen 74.8 mg (1.95 mmol) de LiAlH_4 . Es comprova la finalització de la reducció per cromatografia de gasos. Després d'1 hora, la reacció ja ha acabat. Es realitzen rentats successius amb aigua. S'asseca la fase orgànica amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. El cru de reacció es columna a través d'una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH_2Cl_2 (1/1). ($R_f=0.09$). El sòlid blanc un cop purificat pesa 210 mg (70% rendiment).

Les característiques físiques per la barreja de diastereoisòmers (R,S), (R,R) i (S,S) són:

IR (KBr) cm^{-1} = 3472-3388 (st OH, i), 2924 (st C-H, m), 1264 (st C-F, i), 1173-1124 (st-C-O, i).

EM (70 eV): m/e (%): 374 (M^+ , 48), 305 ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_2^+$, 63), 258 ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_3^+$, 100), 176 ($\text{C}_{14}\text{H}_8^+$, 100).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): (ppm): 8.92 ($\text{H}_{8,4}$, s ample, 2H), 8.40 ($\text{H}_{1,5}$, s ample, 2H), 7.56 ($\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6$ i H_7 , m, 4H). 6.73 ($\text{H}_{11,12}$, q, $J=7.6$ Hz, 2H), 3.02 (OH, s, 2H).

Anàlisi elemental: Calculat per $C_{18}H_{12}F_6O_2$: %C: 57.76, %H: 3.23.

Experimental %C:57.77, %H:3.17.

Un cop (-)-(R,R)-**11**, (+)-(S,S)-**11** i (RS,SR)-**11** van ésser separats mitjançant un HPLC quiral, les seves propietats són:

(±)-**11**: **Punt de fusió:** 172-173°C.

¹H-RMN (400 MHz, CD_3COCD_3 , 220K): *cisoide*: 9.23 ($H_{8,4}$, s, 2H), 8.57 ($H_{1,5}$, d, $J=9.1$ Hz, 2H), 7.59 (H_2 , H_3 , H_6 i H_7 , m, 4H), 7.23 (OH, d, $J=6.1$ Hz, 2H), 7.04 ($H_{11,12}$, q, $J=7.6$ Hz, 2H). *Transoide*: 9.25 ($H_{8,4}$, s, 2H), 8.65 ($H_{1,5}$, dd, $J=7.0$ Hz, $J=2.9$ Hz, 2H), 7.59 (H_2 , H_3 , H_6 i H_7 , m, 4H), 7.23 (OH, d, $J=6.1$ Hz, 2H), 7.04 ($H_{11,12}$, q, $J=7.6$ Hz, 2H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD_3COCD_3 , 220K): *cisoide*:131.5 (C_{1a}), 131.2 (C_{8a}), 129.6 ($C_{8,4}$ i $C_{9,10}$), 127.7 (CF_3), 127.2 (C_7), 125.2 (C_2), 124.1 ($C_{1,5}$), 69.5 ($C_{11,12}$, q, $J=32.1$). *Transoide*: 131.8 (C_{1a}), 130.8 (C_{8a}), 129.6 ($C_{9,10}$), 128.8 (C_8), 127.7 (CF_3), 126.9 (C_2), 125.4 (C_7), 124.8 (C_1), 69.5 (C_{11} , q, $J=32.1$).

Poder rotatori: (-)-(R,R)-**11**: [α]²⁰ = -27°C (c=2.00, Etanol).

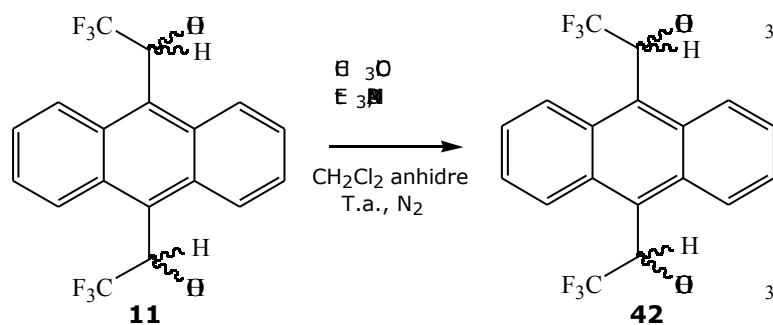
(+)-(S,S)-**11**: [α]²⁰ = +28°C (c=2.00, Etanol).

(RS,SR)-**11**: **Punt de fusió:** 171-172°C.

¹H-RMN (400 MHz, CD_3COCD_3 , 220K): *cisoide*: 9.27 ($H_{8,5}$, d, $J=9.1$, 2H), 8.62 ($H_{1,4}$, s, 2H), 7.62 (H_2 , H_3 , H_6 i H_7 , m, 4H), 7.23 (OH, d, $J=6.1$ Hz, 2H), 7.06 ($H_{11,12}$, q, $J=7.6$ Hz, 2H). *Transoide*: 9.20 ($H_{8,5}$, s ample, 1H), 8.60 ($H_{1,4}$, s ample, 2H), 7.58 (H_2 , H_3 , H_6 i H_7 , m, 4H), 7.23 (OH, d, $J=6.1$ Hz, 2H), 7.06 ($H_{11,12}$, q, $J=7.6$ Hz, 2H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD_3COCD_3 , 220K): *cisoide*:131.5 (C_{1a}), 131.0 (C_{8a}), 129.5 ($C_{8,5}$), 129.2 ($C_{9,10}$), 127.2 (C_7), 126.8 (CF_3 , q, $J=284.8$), 125.1 (C_2), 123.9 ($C_{1,4}$), 69.0 ($C_{11,12}$, q, $J=31.8$ Hz). *Transoide*: 131.8 (C_{1a}), 130.7 (C_{8a}), 129.2 ($C_{9,10}$), 128.9 ($C_{8,5}$), 128.8 (CF_3), 126.9 (C_2), 125.3 (C_7), 124.7 (C_{14}), 69.1 ($C_{11,12}$, q, $J=32.2$ Hz).

17.2.6 Síntesi de l'acetat del (*R,R*), (*S,S*), (*R,S*)- α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **42**



S'introdueixen 200 mg (0.53 mmol) de la mescla d'alcohols (*R,R*), (*S,S*), (*RS,SR*)- α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol en un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen. Es dissolen en clorur de metilè anhidre. Posteriorment s'addicionen 28 mg de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (0.2 mmol), 1 ml de trietilamina i 0.4 ml de clorur d'acetil (5.6 mmol). Es deixa reaccionar durant 2 hores i posteriorment es procedeix a tractar el cru de reacció. En primer lloc es renta amb aigua (2x25 ml), seguidament d'una solució de HCl 1M (2x25 ml), una solució al 10% de NaHCO₃ (2x25 ml) i finalment una solució saturada de NaCl. La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El sòlid es purifica a través d'una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (1/1). ($R_f=0.65$). S'obtenen 245 mg del diester amb un 90% de rendiment. Les seves característiques són:

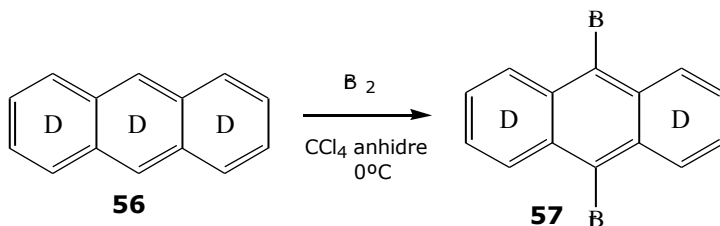
Punt de fusió: 160-162°C.

IR (KBr) cm⁻¹= 3022 (st C-H, f), 1764 (st C=O, i), 1271 (st C-F,m), 1215-1124 (st-C-O, i).

EM (70 eV): m/e (%): 458 (M⁺, 4), 258 (C₁₆H₈F₃⁺, 16), 178 (C₁₄H₈⁺, 10), 43 (COCH₃⁺, 100).

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃): (ppm): 8.79 (H₈ i H₄, 2H), 8.41 (H₁ i H₅, 2H), 7.87 (H_{11,12}, q, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.59 (H₂, H₄, H₆ i H₇, m, 4H), 2.18 (CH₃, s, 6H).

¹³C-RMN (62 MHz, CDCl₃): (ppm): 169.1 (C=O), 149.1 (C_{1,5}), 125.9, 122.3 (senyals amples), 69.3 (C₉, q, $J=33.6$ Hz), 20.9 (CH₃).

17.2.7 Síntesi del 9,10-dibromoantracè perdeuterat 57

En un baló de dues boques proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissol 1 g d'antracè-d₁₀ (5.3 mmol) en 30 ml de CCl₄ anhidre. També es dissolen 353 mg de AlCl₃ (2.65 mmol). Simultàniament es prepara en un embut d'addició de pressió compensada una dissolució de Br₂ (0.62 ml, 11.66 mmol) en 10 ml de CCl₄. L'addició de Br₂ es realitza lentament durant 1 hora mantenint el baló en un bany de gel. Després d'1 hora de reacció, aquesta ha finalitzat i es comprova per cromatografia de gasos.

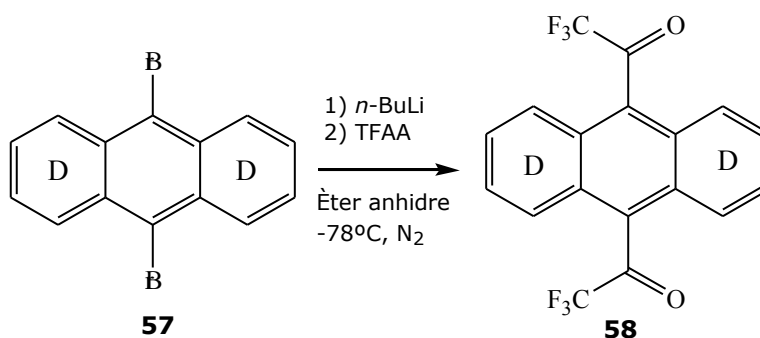
El cru de reacció es renta amb una dissolució de NaOH al 10% (2x50 ml) i posteriorment amb aigua (2x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu sòlid es columna amb hexà (R_f=0.85) i s'obté un sòlid groc, el pes del qual va ser 1 g (60% rendiment). Les seves característiques són:

Punt fusió: 219-221°C

IR (KBr) cm⁻¹= 2966-2924 (st arC-D, m), 1250 (i), 892-639 (st C-Br, i).

EM (70 eV): m/e (%): 344 (M⁺, 91), 265 (C₁₄D₈Br⁺, 9), 184 (C₁₄D₈⁺, 100), 92 (72)

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): (ppm): 8.59 (s), 7.63(s).

17.2.8 Síntesi del 9,10-bis(trifluoroacetil)antracè perdeuterat-d₈ 58

En un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissol 1 g de 9,10-dibromoantracè perdeuterat **57** (2.9 mmol) en 30 ml d'èter anhidre. Un cop dissolt, se li addiciona lentament 5.8 ml (9.3 mmol) de *n*-butil-liti 1.6 M en hexà. Apareix un precipitat de color taronja i es deixa reaccionar

durant 30 minuts a temperatura ambient. Es comprova la desaparició del producte de partida per cromatografia de gasos.

Aquesta solució s'addiciona lentament damunt d'un altre baló que conté 10 ml d'èter anhidre i un excés d'anhidrid trifluoroacètic (TFAA); 6.3 ml (45.4 mmol), preparada amb atmosfera de nitrogen. L'addició té lloc mantenint el baló sota un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C). Es deixa reaccionar durant 3 hores i s'observa per cromatografia de gasos que la reacció ja ha finalitzat.

Es realitzen successius rentats sobre el cru de reacció. En primer lloc s'utilitza una solució de NH₄Cl saturada (2x50 ml), seguida d'una solució al 10% de NaOH (2x50 ml) i finalment es renta amb aigua (2x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El cru es purifica mitjançant una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (8/2). El sòlid groc pesa 411 mg (37% rendiment). Les seves propietats físiques són:

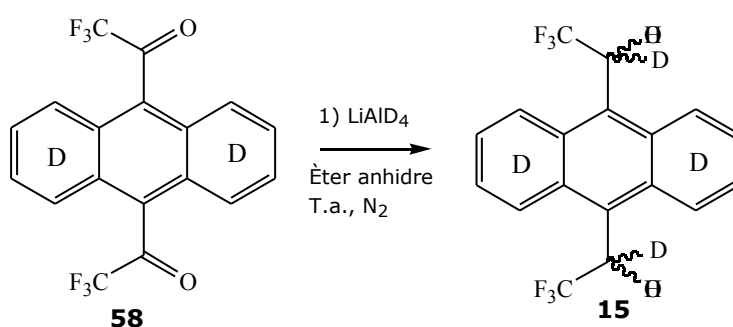
Punt fusió: 159-160°C

IR (KBr) cm⁻¹= 2282 (C-D, m), 1750 (st C=O, i), 1152-1216-1279 (st C-F, i), 1215 (st C-O, i)

EM (70 eV): m/e (%): 378 (M⁺, 20), 309 (C₁₇D₈F₃O₂⁺, 85), 212 (C₁₄D₈CO⁺, 100), 184(C₁₄D₈⁺, 96).

¹H-RMN (CDCl₃): (ppm): 7.79 (s), 7.65(s).

17.2.9 Síntesi del α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol perdeuterat-**d₉** **15**



En un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, es dissolen 300 mg (0.79 mmol) de la cetona **58** en 20 ml d'èter anhidre i se li afegeix lentament una solució de 10 ml d'èter que conté 77 mg (1.9 mmol) de LiAlD₄. Es comprova el final de la reacció per cromatografia de gasos. Després de 2 hores la reacció ja ha acabat. Es realitzen successius rentats amb aigua. S'asseca la fase orgànica amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. El sòlid obtingut es columnava a

través d'una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (6/4). El sòlid purificat pesa 200 mg (65% rendiment). Les característiques físiques són:

IR (KBr) cm⁻¹= 3472-3388 (st OH, m), 2278 (st C-D, m), 1264 (st C-F, i), 1173-1124 (st-C-O, i).

EM (70 eV): m/z (%): 384 (M⁺, 100), 315 (C₁₇D₁₂F₃O₂⁺, 71), 268 (C₁₆D₈F₃⁺, 82), 184(C₁₄D₈⁺, 99)

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): (ppm): 7.56 (H₂ i H₃, s), 6.73 (H₁₁, s).

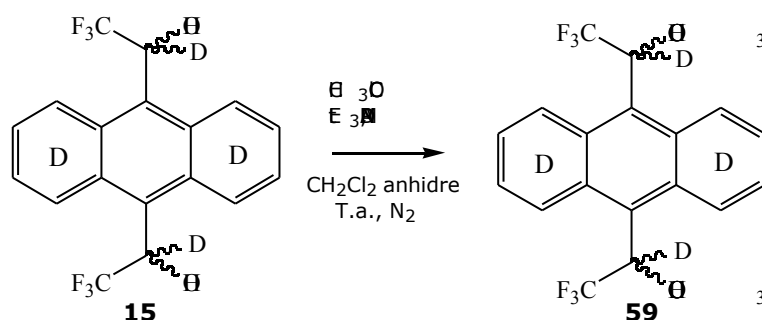
(*RS,RS*)-**15**: **Punt de fusió**: 172-173°C.

Poder rotatori: (-)-(*R,R*)-**15**: [α]²⁰ = -28 (c=2.00, Etanol).

(+)-(*S,S*)-**15**: [α]²⁰ = +28 (c=2.00, Etanol).

(*RS,SR*)-**15**: **Punt de fusió**: 171-172°C.

17.2.10 Síntesi de l'acetat del (*R,R*), (*S,S*), (*RS,SR*)-α,α'-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol perdeuterat-d₉ **59**



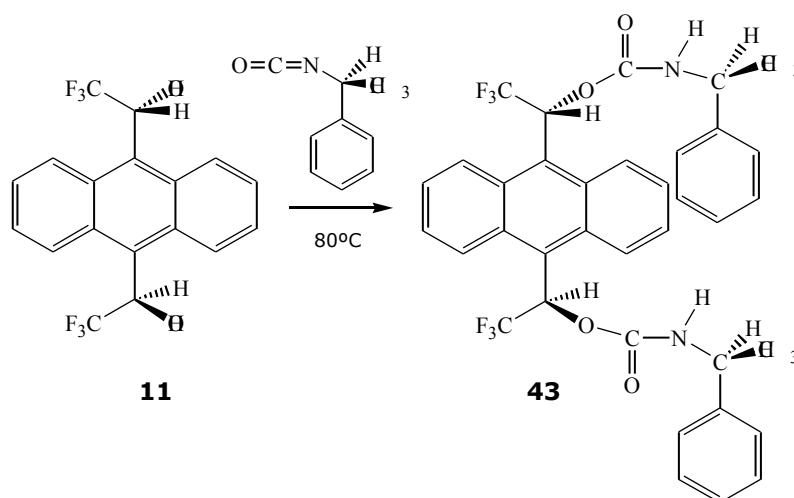
En baló de fons rodó de 50 ml capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, s'introdueixen 200 mg (0.52 mmol) de la mescla d'alcohols (*R,R*), (*S,S*) i (*RS,SR*)-**15** prèviament obtinguts i es dissolen en CH₂Cl₂ anhidre. Posteriorment, s'afegeixen 28 mg de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (0.2 mmol), 1 ml de trietilamina i 0.4 ml de clorur d'acetil (5.6 mmol). Es deixa evolucionar a temperatura ambient i es determina per cromatografia de gasos el final de la reacció. Després de 2 hores es procedeix a rentar el cru de reacció. En primer lloc es renta amb aigua (2x25 ml), seguida d'una solució de HCl 1M (2x25 ml), posteriorment una solució al 10% de NaHCO₃ (2x25 ml) i finalment una solució saturada de NaCl. La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El sòlid obtingut es purifica mitjançant una columna de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (1/1). S'obté el diester **59** amb un 90% de rendiment. Les seves propietats físiques són:

Punt fusió: 160-162°C.

IR (KBr) cm^{-1} = 3022 (st C-H, f), 1784-1764 (st C=O, i), 1374 (m) 1295 (st C-F, i), 1215-1033 (st-C-O, i).

EM (70 eV): m/z (%): 468 (M^+ , 20), 357(15), 268 (11), 184 ($C_{14}D_8^+$, 4), 43 ($COCH_3^+$, 100).

17.2.11 Síntesi Bis(*N*-(1-feniletil) carbat del (*R,R*)- α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **43**



S'introdueixen 300 mg (0.8 mmol) d'alcohol enantiomèricament pur (*R,R*)-**11** en un matràs de fons rodó de 25 ml de capacitat i proveït d'agitació magnètica. Posteriorment se li introdueixen 0.7 ml (4.8 mmol) de (*S*)-(-)-1-feniletilisocianat. En aquesta reacció no cal dissolvent. Se li adapta un refrigerant de reflux i s'introdueix el baló en un bany de silicona a 80°C. El seguiment de la reacció es fa per cromatografia de capa fina. Transcorregudes 72h, arriba a la seva fi. El cru es purifica mitjançant una columna de gel de sílice, usant com a eluent una mescla d'hexà i CH_2Cl_2 (1/1). S'obté un sòlid blanc, identificat com a **43** ($R_f=0.43$) amb un 80% de rendiment (428 mg). Les seves propietats físiques i espectroscòpiques són:

Punt de fusió: 146-148°C.

IR (KBr): cm^{-1} = 3406 (m), 3301 (m), 2966 (m), 1695 (i), 1528 (i), 1500 (i), 1252-1076 (m).

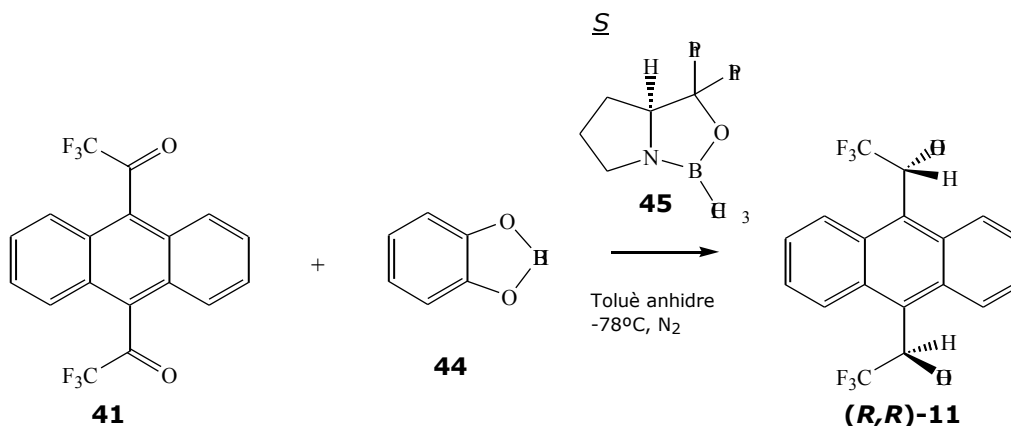
Anàlisi elemental: Calculat per $C_{36}H_{30}F_6N_2O_4$: %C: 64.67, %H: 4.52, %N:4.19. Experimental %C: 64.70, %H: 4.57, %N:4.16.

Poder rotatori: (-)-(*R,R*)-**43**: $[\alpha]^{20} = -44.8$ ($c=2.05$, CH_2Cl_2).

1H -RMN: ($CDCl_3$, 298K) (ppm): *confòrmer minoritari*: 1.57 (d, $J=7.2$ Hz, 6H), 4.86 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.1-7.4 (m, 4H), 8.41 (s, 2H), 8.74 (s, 2H).

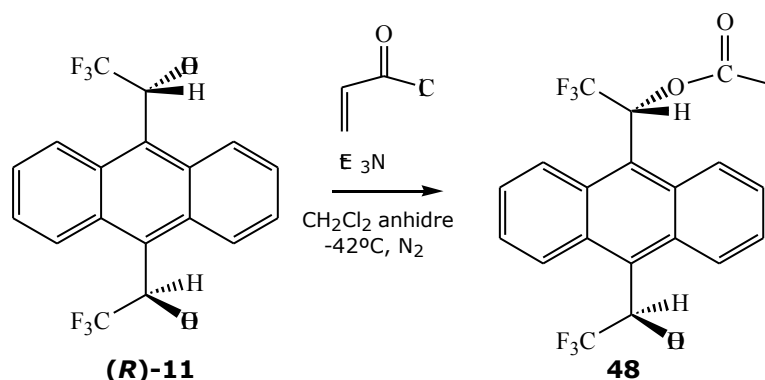
confòrmer majoritari: 1.23 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 6H), 6.46 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 7.1-7.4 (m, 4H), 7.84 (s, 2H), 7.57 (s, 2H).

17.2.12 Reducció enantioselectiva³ del 9,10-bis(trifluoroacetil)antracè **41**



En un baló de 100 ml de capacitat es dissolen 170 mg de 9,10-bis(trifluoroacetil)antracè **41** (0.46 mmol) i 0.1 ml (0.1 mmol) de catalitzador (S)-oxazaborolidina **45** 1M en toluè en 30 ml de toluè anhidre amb atmosfera de nitrogen. Es refreda el sistema amb un bany de neu carbònica i acetona (-78°C) durant 15 minuts. Posteriorment s'addiciona lentament durant 20 minuts 1.85 ml d'una solució de catecolborà **44** 1M en toluè (1.85 mmol). Transcorregudes 48 hores, la reacció va concloure quantitativament (96% de rendiment). S'obtingueren 165 mg dels quals un 94% corresponia a l'enantiòmer (R,R)-**11** i el 6% restant al diastereoisòmer *meso* (RS,SR)-**11**. (Comprovat per HPLC quiral).

17.2.13 Monoacrilat del (R,R)- α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **48**



³ Corey, E.J.; Bakshi, R.K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 611.

Es dissolen 114 mg (0.3 mmol) d'alcohol enantiopur (*R,R*)-**11** en 40 ml de CH₂Cl₂ anhidre dins d'un matràs de fons rodó de 100 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i amb atmosfera de nitrogen. Posteriorment s'hi addicionen 0.3 ml de trietilamina. El baló es submergeix a un bany d'acetonitril i neu carbònica (-42°C). A continuació s'hi addicionen els 32 µl el clorur d'acrilòil (0.36 mmol).

El seguiment de la reacció es fa per cromatografia de capa fina. Finalitza al cap de 12 hores. Tot i que hi ha barreja de mono-derivat, di-derivat i producte de partida, el majoritari és **48**. Es fan rentats del cru amb aigua (3x20 ml) i la fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre. Per purificar el producte s'utilitza una columna de gel de sílice preparativa utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH₂Cl₂ (8/2). (R_f=0.30). S'obtenen 75 mg d'un sòlid blanc (57% rendiment). Les seves propietats físiques són:

Punt de fusió: 64-65°C

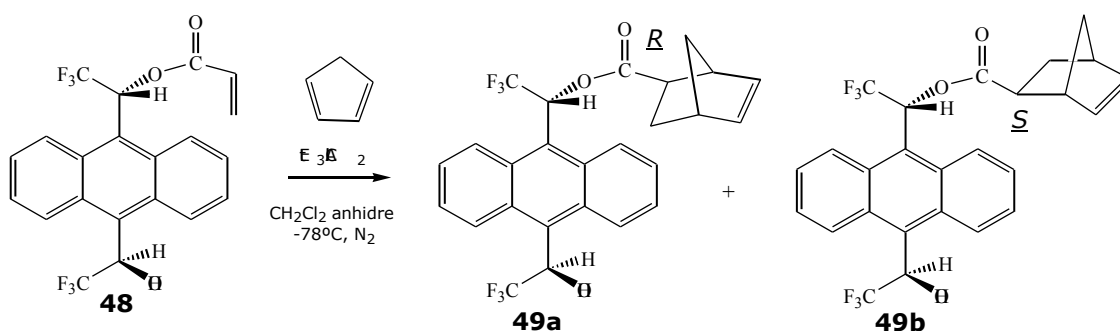
Poder rotatori: [α]²⁰ = -20° (c=1.8, Etanol)

IR (KBr) cm⁻¹ = 3377 (st OH, m), 2956 (m), 2918 (m), 1742 (st C=O, i), 14618 (m), 1404 i 1220 (i).

¹H-RMN (CDCl₃): (ppm): 5.95 (H_{16b}, d, J=10.4 Hz), 6.21 (H₁₅, dd, J=10.4 Hz, J=17.2 Hz), 6.51 (H_{16a}, d, J=17.2 Hz), 6.70 (H₁₂, q, J=6.2 Hz), 7.57 (H₂, H₃, H₆ i H₇, m), 7.95 (H₁₁, q, J=6.2 Hz), 8.27 (H₁, s ample), 8.8 (H₄, s ample), 8.97 (H₈, s ample).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): (ppm): 164.0 (C=O), 133.4 (C₁₆), 131.0 (C_{9a,9b}), 128.4 (C_{9,10}), 127.6 (C_{2,3,6,7}), 126.7 (C₁₅), 126.2 (C_{4,5}), 125.6 (C_{1,8}), 70.3 (C_{11,12}).

17.2.14 Reacció de la Diels-Alder del monoacrilat del (*R,R*)-α,α'-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol i ciclopentadiè



En 10 ml de CH₂Cl₂ anhidre es dissolen 64 mg (0.15 mmol) de l'acrilat **48** en un matràs de fons rodó de 50 ml de capacitat, proveït d'agitació magnètica i amb atmosfera de nitrogen. Es refreda el baló en un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C) i se li addiciona gota a gota 0.3 ml de EtAlCl₂ 1M de hexà (0.3 mmol). La solució es torna de

color groc. Després de mantenir-ho en agitació constant durant 15 minuts a aquella temperatura, s'addiciona el ciclopentadiè acabat de destil·lar. Els controls per seguir l'evolució de la reacció es fan per cromatografia de capa fina. La reacció finalitza al cap de 1 hora. Es renta el cru de reacció amb una solució saturada de NH_4Cl saturada (1x25 ml) i posteriorment amb aigua (1x25 ml). S'asseca la fase orgànica amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. Posteriorment es filtra damunt de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH_2Cl_2 (1/1). ($R_f=0.45$). L'oli transparent, identificat com a barreja diastereoisomèrica dels adductes endo **49a** majoritari i **49b** minoritari en una relació (85/15), pesà 66 mg (90% rendiment).

Les propietats de la barreja diastereoisomèrica són:

EM (70 eV): m/z (%): 494 (M^+ , 40), 428 (44), 357 (100), 287 (23), 260 (57), 93 (9)

IR (film): (cm^{-1}) = 3275, 2948, 2367, 1753, 1636, 1573, 1340, 1174, 1128, 762.

Anàlisi elemental: Calculat per $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_3$: %C: 63.16, %H: 4.08. Experimental %C: 64.70, %H: 4.57, %N:4.16.

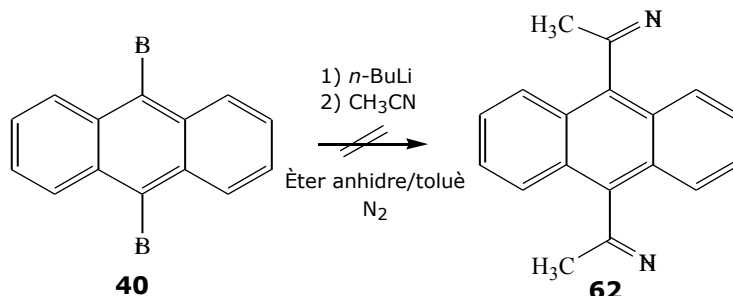
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3), (ppm): *Endo minoritari*: 9.01 (H_4 , s ample, 1H), 8.87 (H_8 , d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.39 (H_1 , s ample, 1H), 8.20 (H_5 , s ample, 1H), 7.80 (H_{12} , q, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.59 ($\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$, m, 4H), 6.70 (H_{11} , dq, $J=7.9$ Hz, $J=4.4$ Hz, 1H), 6.16 (H_{18} , dd, $J=2.9$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H), 6.0 (H_{19} , dd, $J=2.9$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H), 3.43 (H_{20} , s), 3.02 (H_{15} , dt, $J=3.8$ Hz, $J=8.51$ Hz, 1H), 2.9 (H_{17} , s), 1.83 (H_{16} , ddd, $J=3.5$ Hz, $J=9.1$ Hz, $J=12.6$ Hz, 1H), 1.50 ($\text{H}_{16'}$, dq, $J=2.0$ Hz, $J=8.21$ Hz, 1H), 1.39-1.43 (H_{21} , m, 1H), 1.32 ($\text{H}_{21'}$, d ample, $J=8.9$ Hz, 1H).

Endo majoritari: 9.01 (H_4 , s ample, 1H), 8.87 (H_8 , d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.39 (H_1 , s ample, 1H), 8.20 (H_5 , s ample, 1H), 7.80 (H_{12} , q, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.59 ($\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$, m, 4H), 6.70 (H_{11} , dq, $J=7.9$ Hz, $J=4.4$ Hz, 1H), 5.94 (H_{18} , dd, $J=2.9$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H), 5.02 (H_{19} , dd, $J=2.9$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H), 3.22 (H_{20} , s, 1H), 3.15 (H_{15} , dt, $J=3.8$ Hz, $J=9.1$ Hz, 1H), 2.85 (H_{17} , s, 1H), 1.92 (H_{16} , ddd, $J=2.6$ Hz, $J=3.9$ Hz, $J=11.9$ Hz, 1H), 1.49 (H_{16} , ddd, $J=3.23$ Hz, $J=9.1$ Hz, $J=12.0$ Hz, 1H), 1.37 (H_{21} , dq, $J=8.5$ Hz, $J=1.8$ Hz, 1H), 1.27 ($\text{H}_{21'}$, d ample, $J=8.9$ Hz, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3), (ppm): *Endo minoritari*: 138.3 (C_{18}), 131.9 (C_{19}), 127.4 ($\text{C}_{4,5}$), 125.5 ($\text{C}_{2,3,6,7}$), 123.1 ($\text{C}_{1,8}$), 70.1 (C_{11}), 68.9 (C_{12}), 49.7 (C_{21}), 45.9 (C_{20}), 43.2 (C_{15}), 42.5 (C_{17}), 29.0 (C_{16}). *Endo majoritari*: 137.9 (C_{18}), 131.6 (C_{19}), 127.4 ($\text{C}_{4,5}$), 125.5 ($\text{C}_{2,3,6,7}$), 123.1 ($\text{C}_{1,8}$), 70.1 (C_{11}), 68.9 (C_{12}), 49.6 (C_{21}), 45.9 (C_{20}), 43.1 (C_{15}), 42.6 (C_{17}), 29.1 (C_{16}).

17.2.15 Síntesi de l'amina α,α' -diamino-9,10-antracenedièta **12**

17.2.15.1 Via 9,10-dibromoantracè, *n*-BuLi i CH₃CN

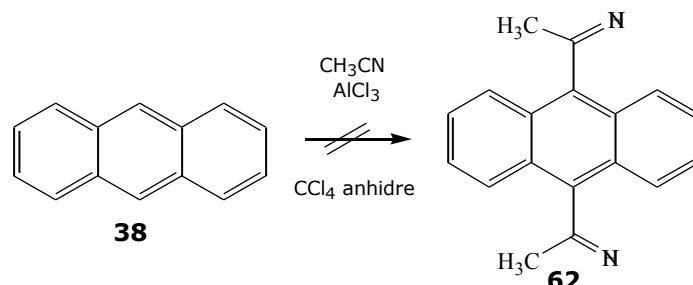


En un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 400 mg de 9,10-dibromoantracè **40** (1.19 mmol) i es dissolen en 10 ml d'èter anhidre. Posteriorment s'hi addiciona 2.23 ml (3.57 mmol) de *n*-butil-liti en hexà. La desaparició del producte de partida i es comprova per cromatografia de gasos. Al cap de 20 minuts la formació del dianió ja ha finalitzat. Aquesta solució s'addiciona damunt d'una altra que conté 0.6 ml (11.9 mmol) de CH₃CN anhidre dissolt en 10 ml d'una mescla éter/toluè anhidre (1/1). L'addició es realitza sota condicions de:

- bany d'acetona/neu carbònica (-78°C).
- 0°C.
- Temperatura ambient.

Després de fer diversos controls per cromatografia de gasos transcorregudes 2, 4 i 12 hores, no s'observa la formació de cap producte. Només es detecta antracè, tant per cromatografia de gasos com per espectroscòpia de RMN. Es realitzaren diversos assaigs efectuant la reacció sota temperatura de reflux però els resultats també foren negatius.

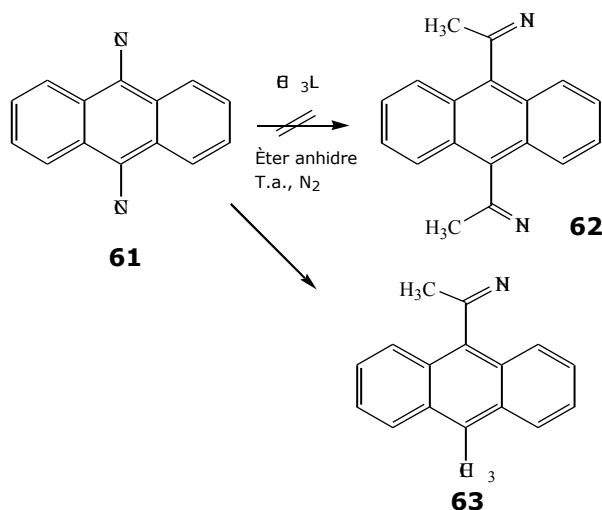
17.2.15.2 Via Friedel-Crafts de CH₃CN i antracè



En un baló de dues boques de 50 ml de capacitat s'introdueixen 500 mg d'antracè (2.8 mmol), el AlCl₃ (3.73g, 28 mmol). Es dissolen en 20 ml de CCl₄ anhidre. Es col·loca el baló sota un bany de gel i s'hi addiciona l'acetonitril anhidre (1.5 ml, 28 mmol). En el

sistema se li adapta una trampa de gasos (solució de NaOH al 10%). S'observa un canvi de coloració de la solució de verd fosc a verd pàl·lid. Es fan diversos controls per cromatografia de gasos i no s'observa la formació de cap producte. Es posa a reflux tota la nit (12h) i es fan diversos controls a les 24 h i 72 h, mantenint el sistema a reflux però no s'observa la formació de cap producte. S'atura la reacció.

17.2.15.3 Via 9,10-dicianoantracè i CH_3Li o bé CH_3MgBr



En un baló sec de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, s'introdueixen 200 mg de 9,10-dicianoantracè (0.88 mmol) i es dissolen en 20 ml de d'èter anhidre. A temperatura ambient s'addiciona una solució de CH_3Li o bé CH_3MgBr 1.6 M en hexà (2.2 ml, 3.5 mmol). Al cap de 3 hores la desaparició del producte de partida ha estat completa. El tractament de la reacció consisteix en una solució de NH_4Cl saturada (1x25 ml) i posteriorment H_2O (1x25 ml). S'extreu la fase orgànica i s'asseca amb MgSO_4 anhidre. S'evapora el dissolvent. El cru de reacció és un oli verdós el qual s'identifica com a **63**. Les seves dades físiques són:

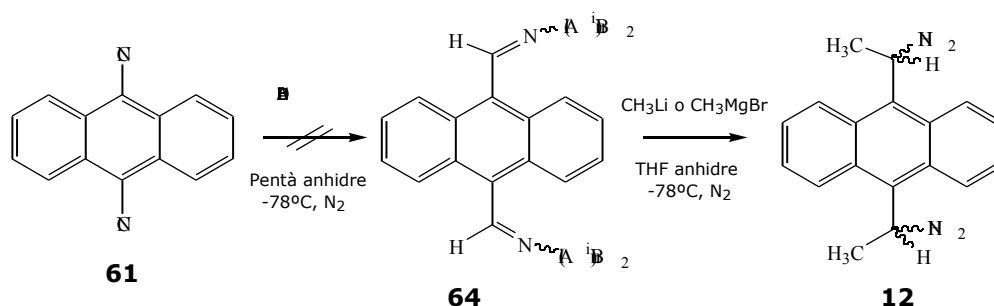
Punt de fusió: 158-160°C.

EM (70 eV): m/z (%): 233 (M^+ , 35), 218 (100), 203 (11), 189 (18), 108 (19).

IR (KBr) cm^{-1} = 3247 (N-H, m), 2924 (i), 2854 (i), 1630 (m), 1440 (m), 1370 (f), 751 (i).

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.31 (H_1 i H_8 , d, $J=7.03$ Hz, 2H), 7.92 (H_4 i H_5 , d, $J=7.03$ Hz, 2H), 7.50 (H_2 , H_3 , H_6 i H_7 , m, 4H), 3.10 (s, 3H), 2.60 (s, 3H).

17.2.15.4 Via 9,10-dicianoantracè, DIBAH



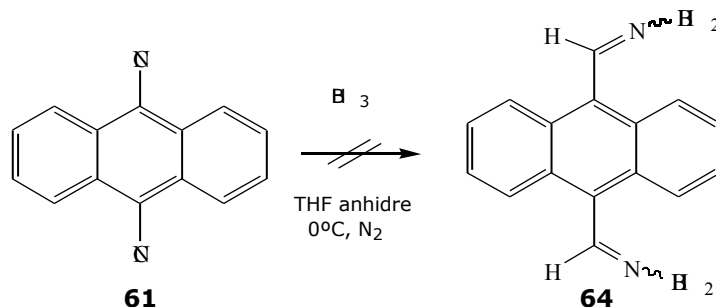
17.2.15.4.1 Ús de CH_3Li com a nucleòfil

En un baló sec de 25 ml de capacitat provist d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen, s'introdueixen 100 mg (0.44 mmol) de 9,10-dicianoantracè i es dissolen en 10 ml de pentà anhidre. Es prepara un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C) i se li introdueix el baló. Un cop fred, s'addiciona la dissolució d'hidrur d'*iso*-butil alumini (DIBAH) 1M en hexà (2.6 ml, 2.6 mmol). La desaparició del grup nitril ($-\text{CN}$) i la posterior formació de la imina es segueix per IR. Al cap de 2 hores la banda característica del grup nitril ha desaparegut. S'evapora a sequedat el pentà i es realitza un espectre de ^1H -RMN però només s'observen unes bandes amples possiblement degudes a la presència del metall i la desaparició del producte de partida. Tot i així es decideix continuar.

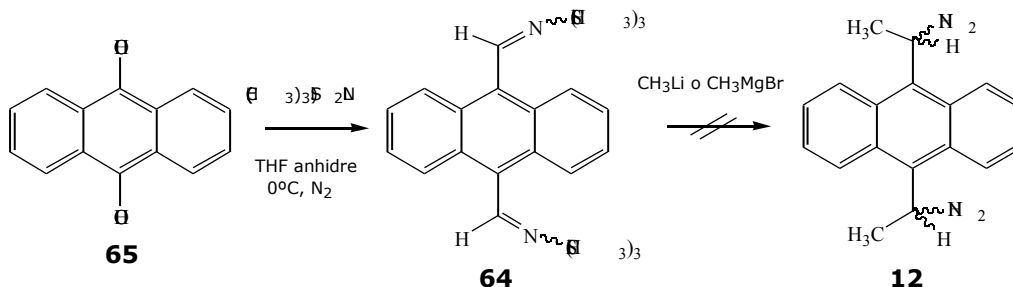
El cru es dissol en 10 ml d'èter anhidre i s'addiciona el CH_3Li 1.6 M en hexà (0.66 ml, 105 mmol) mantenint el baló en un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C). Es fan diversos controls al cap de 1, 2 i fins a 6 hores però no s'observa l'aparició de cap producte en concret a part d'antraquinona i possibles productes que presenten l'anell antracènic reduït.

17.2.15.4.2 Ús de CH_3MgBr com a nucleòfil

La primera part en la qual es forma la imina a partir del 9,10-dicianoantracè i el DIBAH es realitza de manera anàloga a l'apartat 4.1. Posteriorment s'evapora a sequedat i el cru es dissol en éter anhidre i es manté en un bany d'acetona i neu carbònica -78°C . S'addiciona poc a poc. El magnesià CH_3MgBr 1.6 M en hexà (0.66 ml, 1.05 mmol). Després de diversos controls tant per cromatografia de gasos com per RMN, no s'observa l'aparició de cap producte en concret. Hi ha una gran barreja de productes no identificats.

17.2.15.5 Via 9,10-dicianoantracè i BH_3 

En un baló sec de 50 ml de capacitat provist d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen s'introdueix el 9,10-dicianoantracè (100 mg, 0.44 mmol) i es dissol en 15 ml de THF anhidre. Es submergeix el baló en un bany d'aigua i gel i poc a poc se li addiciona una solució de BH_3 1M en THF (1.3 ml, 1.3 mmol) i es deixa evolucionar la reacció a temperatura ambient. Es fan diversos controls al cap de 2, 5 i fins a 72 hores i en tots els casos, tant per cromatografia de gasos, RMN i IR no s'observa la desaparició del producte de partida tot i addicionar-hi fins a 10 equivalents de BH_3 .

17.2.15.6 Via 9,10-antracedicarboxaldehyd i $((CH_3)_3Si)_2NLi$ 

En un baló de 50 ml de capacitat, proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen s'introdueixen 300 mg de 9,10-antracedicarboxaldehyd (1.28 mmol). Es dissolen en 25 ml de THF anhidre i es submergeix el baló en un bany de gel. S'addiciona poc a poc l'amidur $((CH_3)_3Si)_2NLi$ 1M en THF (2.8 ml, 2.8 mmol) i es deixa evolucionar la reacció a temperatura ambient. Per cromatografia de gasos es comprova la formació de l'intermedi silà, el qual s'ha format completament al cap d'1 hora. Se'n fa un espectre per RMN:

1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$), (ppm): 10.05 (s, 2H), 8.38 (dd, $J=7.0$ Hz, $J=3.3$ Hz, 4H), 7.45 (dd, $J=7.0$ Hz, $J=3.3$ Hz, 4H).

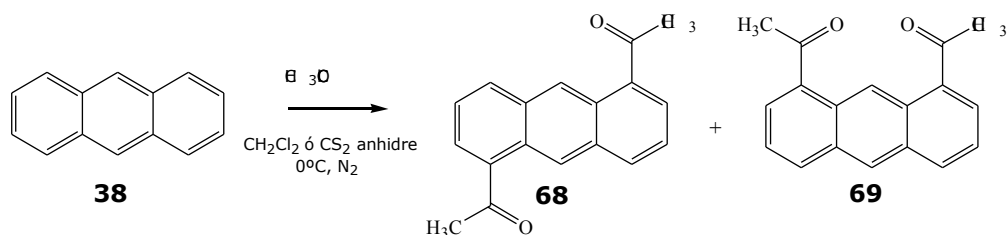
El mateix baló de reacció es refreda a $-78^\circ C$ mantenint-lo en un bany d'acetona i neu carbònica. S'addiciona el CH_3Li 1.6 M en hexà (2 ml, 3.3 mmol). Es fan successius controls per cromatografia de gasos d'on s'observa la desaparició de la imina sil·lilada. Es

realitzen rentats amb una solució saturada de NH_4Cl (2x25 ml) damunt del cru de reacció. Posteriorment s'extreu la fase orgànica amb CH_2Cl_2 i s'asseca amb MgSO_4 anhidre. Per ^1H -RMN es detecten moltes senyals a la zona aromàtica, possiblement degudes a una gran barreja de productes, però cap d'ells va ser identificat com a l'amina **12**. La reacció va ser assajada sota diverses condicions però en cap cas va resultar en l'obtenció de l'amina desitjada:

- T= -77°C , ús de CH_3Li 1.6 M en hexà o bé CH_3MgBr 1.6 M en hexà com a nucleòfils.
- T= 0°C , ús de CH_3Li 1.6 M en hexà o bé CH_3MgBr 1.6 M en hexà com a nucleòfils.
- T= ambient, ús de CH_3Li 1.6 M en hexà o bé CH_3MgBr 1.6 M en hexà com a nucleòfils.

17.2.15.7 Via acilació Friedel-Crafts

17.2.15.7.1 Obtenció de les cetones 1,5 i 1,8-diacetilntracè



En un baló de dues boques de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen s'introdueix l'antracè (500 mg, 2.8 mmol) i el AlCl_3 (3.7 mg, 28 mmol) i es dissolen en 25 ml de CH_2Cl_2 o bé CS_2 anhidre. A la segona boca se li adapta una trampa de gasos. El baló es submergeix en un bany de gel i poc a poc se li addicionen 2 ml de clorur d'acetil (28 mmol) acabat de destil·lar.

El seguiment de la reacció es realitza per cromatografia de gasos. Al cap de dues hores la reacció ja ha finalitzat. Es realitzen diversos rentats sobre el cru de reacció utilitzant una solució de NaOH al 10% (2x25 ml) i posteriorment es renta amb aigua (2x25 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent fins a sequedat.

El cru obtingut conté dues espècies clarament diferenciades, tant per cromatografia de gasos com per cromatografia de capa fina. Posteriorment s'identificaran com a derivats acilats; 1,5-diacetilntracè **68** ($R_f = 0.43$) i 1,8-diacetilntracè **69** ($R_f = 0.33$). Aquestes espècies es separen mitjançant una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà i CH_2Cl_2 (8/2). Ambdós isòmers són sòlids

grocs i s'obtenen 360 mg de **68** (49% de rendiment) i 120 mg de **69** (16% de rendiment). Les propietats físiques d'aquests compostos són:

- *1,5-diacetilantracè* **68**:

Punt de fusió: 215-216°C

IR (KBr) cm^{-1} = 3430 (m), 3000 (f), 2922 (f), 1657 (i), 1538 (i), 1256 (i), 1205 (m), 803 (m).

EM (70 eV): m/z (%): 262 (M^+ , 82), 247 (100), 219 (58), 204 (21), 176 (36), 43(20).

Anàlisi elemental: Calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$: %C: 82.42, %H: 5.38, %O:12.20%. Experimental %C: 82.47, %H: 5.36.

^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3): (ppm); 9.53 (H_5 , s, 2H), 8.21 (H_4 i H_8 , dd, $J=8.4$ Hz, $J=0.9$ Hz 2H), 8.04 (H_2 i H_6 , dd, $J=7.0$ Hz, $J=0.9$ Hz 2H), 7.48 (H_3 i H_7 , dd, $J=8.4$ Hz, $J=7.0$, 2H), 2.78 (CH_3 , s, 6H).

^{13}C -RMN (62 MHz, CDCl_3): (ppm); 201.2 (C=O), 135.1 (C_4 i C_8), 134.1 (C_{4a}), 133.3 (C_1 i C_5), 130.7 (C_2 i C_6), 128.5 (C_{9a}), 127.7 (C_9 i C_{10}), 124.1 (C_3 i C_7), 29.6 (CH_3).

- *1,8-diacetilantracè* **69**:

Punt de fusió: 176-177°C

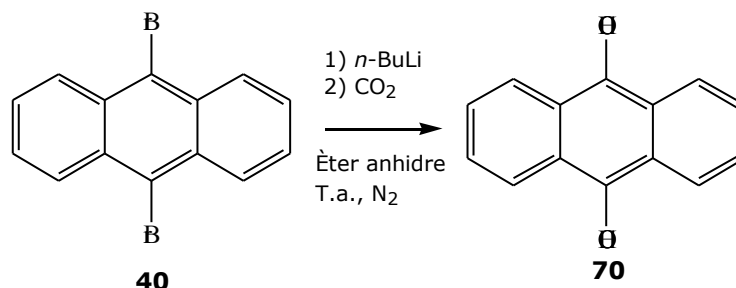
IR (KBr) cm^{-1} = 3450 (f), 3050 (f), 2930 (f), 1674 (i), 1543 (m), 1255 (i), 1196 (m), 893-758 (m).

EM (70 eV): m/z (%): 262 (M^+ , 80), 247 (100), 219 (78), 204 (16), 189 (25)176 (37), 43(20).

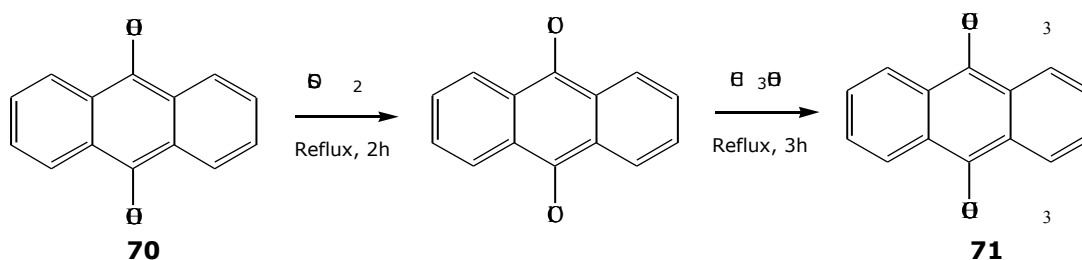
Anàlisi elemental: Calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$: %C: 82.42, %H: 5.38, %O:12.20%. Experimental %C: 82.45, %H: 5.34.

^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3): (ppm); 10.9 (H_9 , s, 1H), 8.50 (H_{10} , s, 2H), 8.05 (H_4 i H_5 , dd, $J=8.4$ Hz, $J=1.0$ Hz 2H), 7.98 (H_2 i H_7 , dd, $J=8.1$ Hz, $J=1.0$ Hz 2H), 7.53 (H_3 i H_6 , dd, $J=8.4$ Hz, $J=8.1$ Hz, 4H), 2.85 (CH_3 , s, 6H).

^{13}C -RMN (62 MHz, CDCl_3): (ppm); 201.6 (C=O), 136.5 (C_{4a}), 132.9 (C_4), 131.7 (C_1 i C_8), 129.2 (C_2 i C_7), 128.7 (C_{9a}), 127.4 (C_9), 124.4 (C_3 , C_6 i C_{10}), 30.0 (CH_3).

17.2.15.8 Síntesi del 9,10-diacetilatrancè **67**17.2.15.8.1 Síntesi de l'àcid 9,10-antracendicarboxílic **70**⁴

En un baló sec de 100 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 800 mg de 9,10-dibromoantracè (2.38 mmol) i es dissolen en 30 ml d'èter anhidre. Posteriorment s'addiciona a temperatura ambient 4.6 ml de *n*-butilliti 1.6 M en hexà (7.36 mmol). Transcorreguts 20 minuts, el dianió format de coloració taronja s'addiciona damunt un vas de precipitats que conté gel sec (CO₂). Apareix una pasta groga i en aquesta se li addiciona aigua (30 ml) i éter (30 ml). La fase aquosa es separa i s'acidifica amb una solució d'aigua i H₂SO₄ (1/1). El precipitat resultant de color groc es filtra. La recristal·lització amb etanol proporciona 634 mg (78% de rendiment) del diàcid **70** (p.f: 325°C a la literatura p.f: 330°C).

17.2.15.8.2 Síntesi del 9,10-dicarbometoxiantracè **71**

En un baló de 50 ml de capacitat es dissolen 600 mg de l'àcid 9,10-antracendicarboxílic **70** (2.25 mmol) en 25 ml de SOCl₂ acabat de destil·lar (309 mmol). S'adapta en el sistema un refrigerant de reflux i es posa a refluir durant 2 hores.

Posteriorment es destil·la l'excés de SOCl₂. El clorur d'àcid, intermedi de la reacció, s'utilitza per la síntesi del dièster **71** sense cap més purificació.

Al mateix baló se li addicionen 20 ml de metanol anhidre i s'escalfa la solució a reflux durant 3 hores. Transcorregut aquest temps s'evapora el dissolvent fins a sequedat. El sòlid marronós es dissol en 25 ml de CH₂Cl₂ i es renta amb una solució de

⁴ Herrmann, U.; Tümmler, B.; Maass, G.; Mew, P.; Vögtle, F. *Biochemistry* **1984**, *23*, 4059.

NaHCO₃ al 5% (2x25 ml) i posteriorment amb aigua (2x25 ml). S'extreu la fase orgànica i s'asseca amb MgSO₄ anhidre. S'evapora el dissolvent fins a sequedat. A partir de la recristal·lització del sòlid amb metanol s'obtenen 530 mg (80% de rendiment) d'un sòlid groc identificat com a diester **71**. Les dades físiques i espectroscòpiques són:

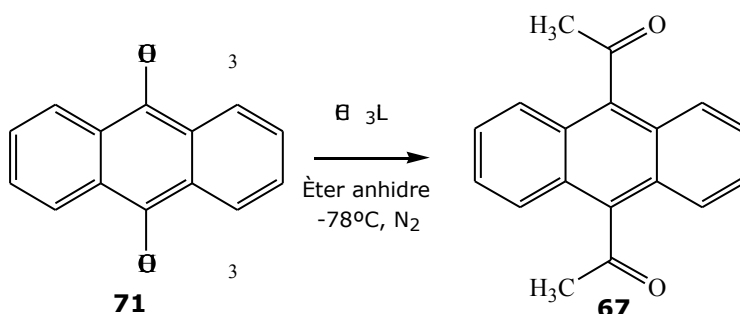
Punt fusió: 173-175°C (a la literatura 175-176°C)

Anàlisi elemental: Calculat per C₁₈H₁₄O₄: %C: 73.46, %H: 4.76.

Experimental %C: 73.19, %H: 4.80.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃): (ppm); 7.94-8.08 (dd, 4H), 7.48-7.65 (dd, 4H), 4.15 (s, 6H).

17.2.15.8.3 Síntesi del 9,10-diacetilatrancè **67**



En un baló de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 500 mg de 9,10-dicarbometoxiantracè **71** (1.7 mmol) i es dissol en 25 ml d'èter anhidre. Es submergeix el baló en un bany d'acetona i neu carbònica (-78°C) i se li addiciona poc a poc 3.2 ml de CH₃Li 1.6 M en hexà (5.1 mmol). Es deixa evolucionar la reacció a temperatura ambient. Es realitzen diversos controls per cromatografia de gasos i transcorregudes 2 hores la reacció finalitza. El cru de reacció es renta amb una solució saturada de NH₄Cl (2x25 ml) i posteriorment amb aigua (2x25 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent fins a sequedat. La recristal·lització amb etanol proporciona 223 mg d'uns cristalls grossos identificats com a 9,10-diacetilatrancè **67** (50% de rendiment). Les propietats físiques i espectroscòpiques són:

Punt fusió: 246-248°C (a la literatura 248-249°C).

Anàlisi elemental: Calculat per C₁₈H₁₄O₂: %C: 82.42, %H: 5.38, %O:12.20%. Experimental %C: 82.21, %H: 5.36.

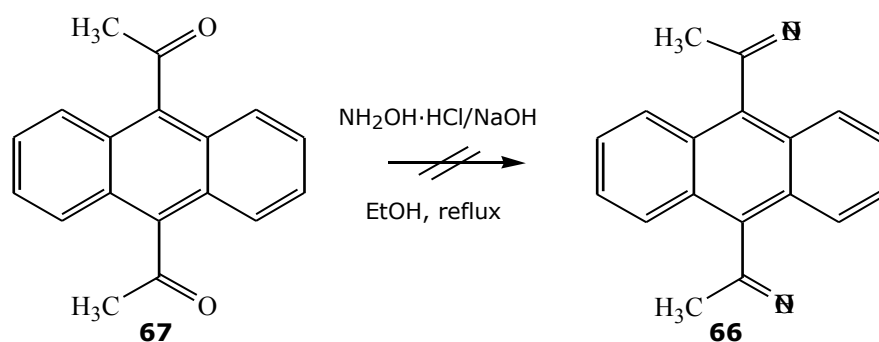
IR (KBr) cm⁻¹ = 2958 (m), 2921 (f), 1698 (i), 1192-767 (i).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): (ppm); 7.84 (H₁, H₄, H₅ i H₈ dd, J=3.24 Hz, J=6.7 Hz, 4H), 7.53 (H₂, H₃, H₆, H₇ dd, J=3.24 Hz, J=6.7 Hz, 4H), 2.79 (CH₃, s, 6H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): (ppm); 207.5 (C=O), 138.3.5 (C₉ i C₁₀), 126.8 (C₂, C₃, C₆ i C₇), 125.9 (C_{4a}), 124.9 (C₁, C₄, C₅ i C₈), 33.8 (CH₃).

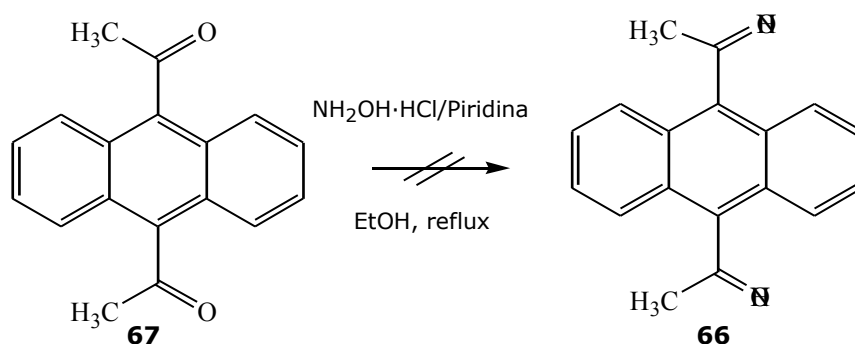
17.2.15.9 Intents de síntesi de l'oxima **66**

17.2.15.9.1 Via NH₂OH HCl/NaOH:



Es prepara una solució de NH₂OH·HCl (0.53 g, 7.6 mmol) en 10 ml d'etanol i es barreja amb una solució que conté 0.5 g de NaOH (12.5 mmol) en 5 ml d'aigua. Per tal que es dissolgui l'hidroxilamina cal escalfar lleugerament el sistema. Posteriorment s'addiciona la barreja de les solucions en un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica, el qual conté 40 mg de 9,10-diacetilfluorene **67** (0.15 mmol). Se li adapta al sistema un refrigerant de reflux i es posa a refluir fins a 48 hores i es fan controls per RMN. Les alíquotes s'evaporen fins a sequedat. Posteriorment es basifiquen fins a pH= 10 emprant una solució de NaOH al 10% i s'extreu amb CH₂Cl₂. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. Cap dels controls va mostrar la presència de cap producte diferent al producte de partida **67**.

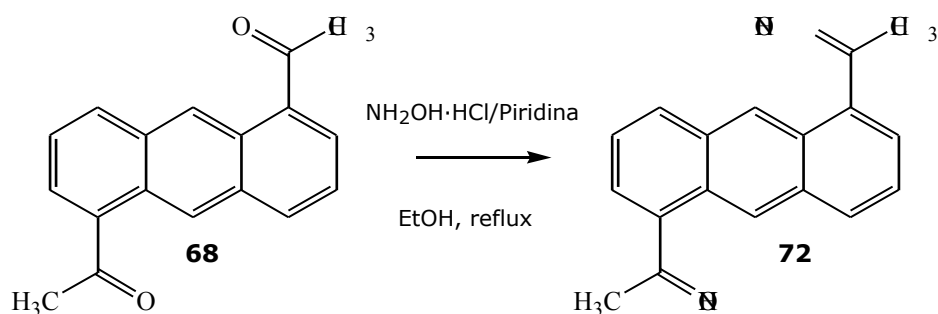
17.2.15.9.2 Via NH₂OH HCl/Piridina:



Es prepara una solució de NH₂OH·HCl (80 mg, 1.15 mmol) en 10 ml d'etanol i es barreja amb una solució que conté 82 µl de piridina (1.15 mmol) en 5 ml d'etanol. Per tal que es dissolgui l'hidroxilamina cal escalfar lleugerament el sistema. Posteriorment

s'addiciona la barreja de les solucions en un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica, el qual conté 40 mg de 9,10-diacetilantracè **67** (0.15 mmol). Se li adapta al sistema un refrigerant de reflux i es posa a refluir fins a 48 hores i es fan controls per RMN. Les alíquotes s'evaporen fins a sequedat. Posteriorment es basifiquen fins a pH= 10 emprant una solució de NaOH al 10% i s'extreu amb CH₂Cl₂. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. Cap dels controls va mostrar la presència de cap producte diferent al producte de partida **67**.

17.2.15.10 Intents de síntesi de l'oxima **72**



Es prepara una solució de NH₂OH·HCl (80 mg, 1.15 mmol) en 10 ml d'etanol i es barreja amb una solució que conté 82 µl de piridina (1.15 mmol) en 5 ml d'etanol. Per tal que es dissolgui l'hidroxilamina cal escalfar lleugerament el sistema. Posteriorment s'addiciona la barreja de les solucions en un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica, el qual conté 40 mg de 1,5-diacetilantracè **68** (0.15 mmol). Se li adapta al sistema un refrigerant de reflux i es posa a refluir. Els seguiments de la reacció es realitza per cromatografia de gasos. Transcorreguda 1h 30' el producte de partida ha desaparegut i es procedeix a tractar el cru de reacció. S'evapora el dissolvent fins a sequedat. Posteriorment es basifica fins a pH= 10 emprant una solució de NaOH al 10% i s'extreu amb AcOEt. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid blanc que es purifica per recristal·lització amb metanol, el qual pesa 35 mg (79% de rendiment). Les propietats físiques i espectroscòpiques són:

Punt fusió: 262-263°C.

IR (KBr)cm⁻¹ = 3197 (i), 2918 (i), 1716 (f), 1424 (m), 1363 (m), 1000 (i), 904-874 (i).

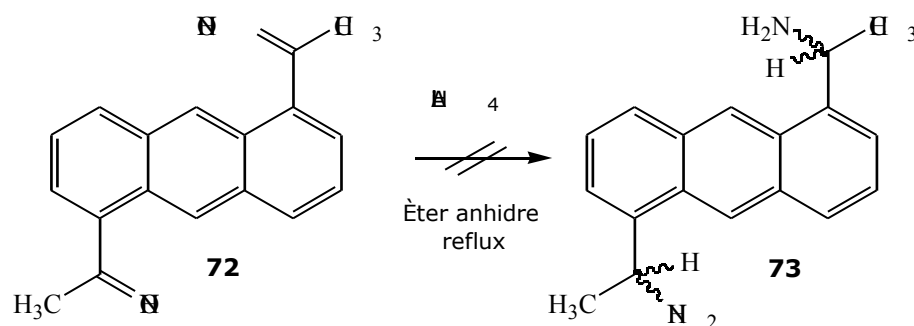
EM (70 eV): m/z (%): 292 (M⁺, 71), 275 (46), 258 (100), 243 (95), 217 (44), 176 (29), 91 (32).

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆): (ppm); *Rotàmer anti-anti*: 11.42 (OH, s, 2H), 8.82 (H₉ i H₁₀, s, 2H), 8.16 (H₄ i H₈, dd, J=7.8 Hz, J=1.7 Hz, 2H), 7.55 (H₂, H₃, H₆ i H₇, m, 4H), 2.40 (CH₃, s, 6H). *Rotàmer sin-sin*: 10.56 (OH, s,

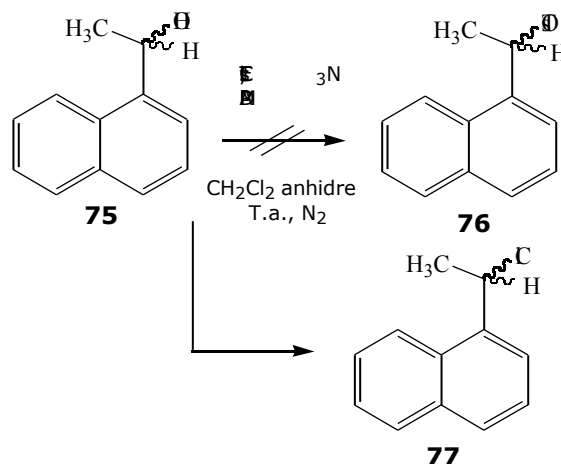
2H), 8.30 (H₉ i H₁₀, s, 2H), 8.14 (H₄ i H₈, d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.55 (H₃, i H₇, m, 2H), 7.38 (H₂ i H₆, d, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.31 (CH₃, s, 6H). *Rotàmer anti-sin*: 11.57 (OH, s, 1H), 11.41 (OH, s, 1H), 8.80 (H₉, s, 1H), 8.31 (H₁₀, s, 1H), 8.14 (H₄ i H₈, d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.55 (H₂, H₃, i H₇, m, 4H). 7.38 (H₆, d, $J=6.8$ Hz), 2.39 (CH₃, s, 3H), 2.32 (CH₃, s, 3H).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆): (ppm); *Rotàmer anti-anti*: 155.4 (C=N), 136.7 (C₁ i C₅), 132.6 (C_{9a}), 130.2 (C₄ i C₈), 129.4 (C_{4a}), 126.7 (C₃ i C₇), 126.0 (C₉ i C₁₀), 125.9 (C₂ i C₆), 17.3 (CH₃). *Rotàmer sin-sin*: 153.4 (C=N), 136.7 (C₁ i C₅), 132.1 (C_{9a}), 130.0 (C₄ i C₈), 129.4 (C_{4a}), 126.1 (C₃ i C₇), 125.7 (C₉ i C₁₀), 124.6 (C₂ i C₆), 23.2 (CH₃). *Rotàmer anti-sin*: 155.4 (C=N), 153.4 (C=N), 136.8 (C₁), 136.7 (C₅), 132.5 (C_{9a}), 132.4 (C_{5a}), 130.2 (C₄), 130.2 (C₈), 129.5 (C_{4a,8a}), 127.7 (C₃), 126.6 (C₇), 126.1 (C₉), 125.9 (C₁₀), 125.7 (C₆), 23.16 (CH₃), 17.3 (CH₃).

17.2.15.11 Reacció de reducció de l'oxima **72** a amina **73**

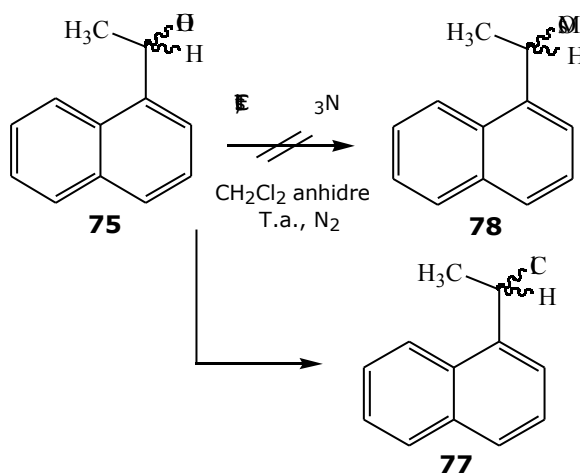


En un baló de dues boques de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica se li introdueixen 30 mg de la 1,5-dioxima **72** (0.1 mmol) i es dissol en 25 ml d'èter anhidre. Posteriorment es prepara una solució de 15 mg de LiAlH₄ (0.4 mmol) en 10 ml d'èter i s'addiciona poc a poc damunt la solució que conté l'oxima. Un cop finalitzada l'addició, el sistema es posa a reflux. Es realitzen diversos controls tant per cromatografia de gasos com per ¹H-RMN i al no desaparèixer el producte de partida, s'opta per afegir més equivalents de LiAlH₄ (fins a 20 equivalents) i continuar refluïnt fins a les 72 hores. Però únicament s'obté producte de partida sense reaccionar.

17.2.15.12 Reacció de tosilació de l'alcohol 1-(1-naftil)etanol **75**

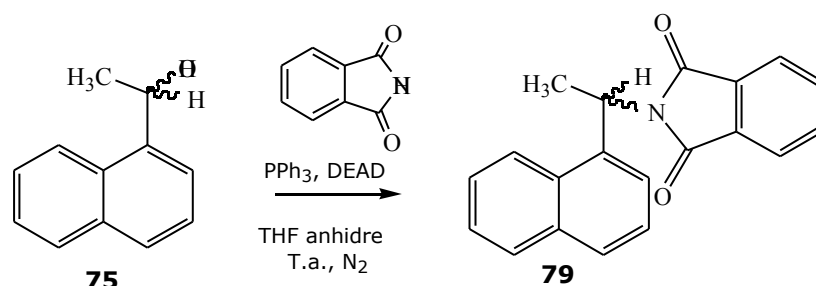
En un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 200 mg de 1-(1-naftil)etanol (1.16 mmol), 112 mg de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (0.88 mmol) i es dissolen en 15 ml de CH₂Cl₂ anhidre. Posteriorment se li addiciona 0.6 ml de trietilamina acabada de destil·lar i 663 mg de clorur de tosil (3.46 mmol) recristal·litzat en hexà. Es deixa evolucionar a temperatura ambient i es realitzen els controls de la reacció per cromatografia de gasos. Al cap de 2 hores, pràcticament ha desaparegut el producte de partida i apareix un nou producte. El tractament del cru de reacció consisteix en aigua (1x25 ml), una solució de HCl 1 M (1x25 ml), una solució saturada de NaHCO₃ (1x25 ml) i finalment una solució saturada de NaCl (1x25). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent fins a sequedat. El cloro-derivat **77** s'identifica tant per espectroscòpia de RMN com per l'espectre de masses.

EM (70 eV): m/z (%): 190 (M⁺, 16), 155 (100), 139 (3), 128 (8), 76 (22).

17.2.15.13 Reacció de mesilació de l'alcohol 1-(1-naftil)etanol **75**

En un baló de 25 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 100 mg de 1-(1-naftil)etanol (0.58 mmol), i es dissolen en 15 ml de CH_2Cl_2 anhidre. Posteriorment se li addiciona 0.4 ml de trietilamina acabada de destil·lar i 225 μl de clorur de mesil (2.9 mmol). L'addició es fa mantenint el baló en un bany de gel. Posteriorment es deixa evolucionar a temperatura ambient i es realitzen els controls de la reacció per cromatografia de gasos. Al cap de 2 hores, pràcticament ha desaparegut el producte de partida i apareix un nou producte. El tractament del cru de reacció consisteix en aigua (1x25 ml), una solució de HCl 1 M (1x25 ml), una solució saturada de NaHCO_3 (1x25 ml) i finalment una solució saturada de NaCl (1x25 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent fins a sequedat. El cloro-derivat **77** s'identifica tant per espectroscòpia de RMN com per l'espectre de masses.

17.2.15.14 Reacció de Mitsunobu de l'1-(1-naftil)etanol **75**



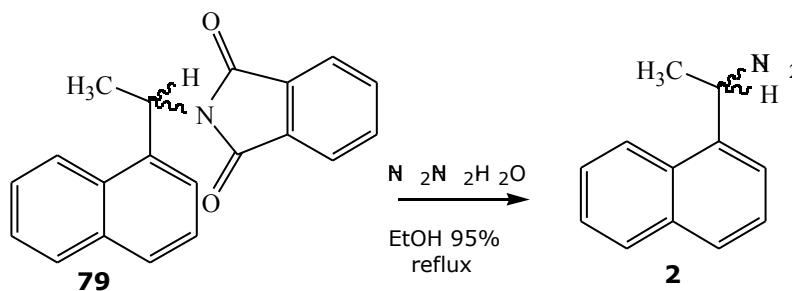
En un baló sec de 50 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 100 mg de 1-(1-naftil)etanol (0.58 mmol), 116 mg de ftalimida (0.79 mmol) i 207 mg de trifenilfosfina (0.79 mmol). Es dissolen els components en 25 ml de THF anhidre i finalment se li addiciona 0.13 ml de azodicarboxilat de dietil (DEAD) (0.79 mmol). Es deixa evolucionar tota la nit (12 hores). S'efectua un rentat amb aigua (1x25 ml) i s'asseca la fase orgànica amb MgSO_4 anhidre. S'evapora el dissolvent al rotavapor. El cru de reacció es columna a través d'una columna preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent CH_2Cl_2 ($R_f = 0.35$). S'obté un oli identificat com a ftalilimida **79** que pesa 40 mg (23% de rendiment). Les dades físiques i espectroscòpiques són:

IR (KBr) cm^{-1} = 2931 (m), 1774 (m), 1708 (i), 1383 (m), 1363 (m) i 874 (m).

EM (70 eV): m/z (%): 301 (M^+ , 100), 286 (99), 154 (79), 127 (45), 105 (37), 77 (58)

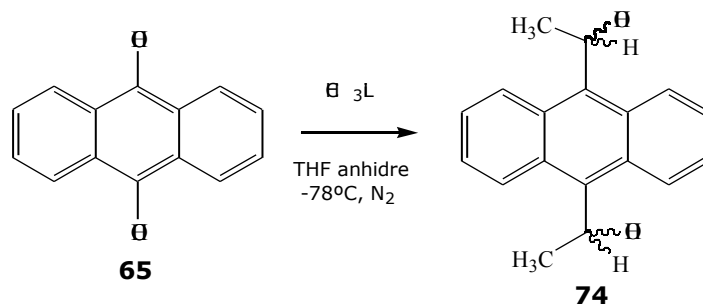
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃): 8.18 (H₈, d, *J*=8.5 Hz, 1H), 8.0 (H₅, d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.83 (H₄, d, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.80 (H₂, d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.74 (H_{2'}, H_{5'}, dd, *J*=3.2 Hz, *J*=5.7 Hz, 2H), 7.62 (H_{3'}, H_{4'}, dd, *J*=3.0 Hz, *J*=5.6 Hz, 2H), 7.48 (H₃, H₆, H₇, m, 3H), 6.32 (H₉, q, *J*=7.2 Hz, 1H), 2.01 (CH₃, d, *J*=7.2 Hz, 3H).

17.2.15.14.1 Hidròlisi de la ftalimida naftalènica; obtenció de la 1-(1-naftil)etilamina **2**:



En un baló de 25 ml de capacitat se li introdueixen 30 mg de la ftalimida naftalènica **79** (0.1 mmol) i es dissolen en 10 ml d'etanol del 95%. Posteriorment se li addiciona 14 µl de hidrazina monohidratada del 99% (0.3 mmol) i es posa el sistema a refluir durant 3 hores. Transcorregut aquest temps es comprova per cromatografia de gasos que el producte de partida ha desaparegut. S'evapora a sequedat el dissolvent, quedant un oli blanquinós. Se li addiciona 10 ml d'una solució 2 M de KOH i s'extreu amb èter dietílic (3x10 ml). La fase orgànica es renta amb una solució saturada de NaCl i s'asseca amb MgSO₄ anhidre. El cru es columna a través d'una columna preparativa de gel de sílice i s'usa acetat d'etil com a eluent. S'obtenen 10 mg d'un oli identificat com a 1-naftiletilamina **2** (58% de rendiment). Es comparen les seves propietats físiques amb les del producte comercial Aldrich.

17.2.15.15 Síntesi del α,α'-dimetil-9,10-bisantrilmetanol **74**:



En un baló de 100 ml de capacitat provist d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueix 1 g de 9,10-antracendicarboxaldehyd **65** (4.27 mmol). Es dissolen en 30 ml de THF anhidre. Posteriorment s'addiciona poc a poc 8 ml d'una solució

1.6 M de CH_3Li en hexà (12.8 mmol) mantenint el baló en un bany d'acetona i neu carbònica. La reacció es controla per cromatografia de gasos. Al cap de 3 hores ha desaparegut el producte de partida. Es realitzen els rentats damunt el cru de reacció utilitzant una solució saturada de NH_4Cl (3x30 ml), seguida d'un rentat amb aigua (2x30 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent al buit. S'obté un sòlid groc que es purifica a través d'una columna de gel de sílice, usant com a eluent CH_2Cl_2 . El sòlid groc purificat identificat com a **74** pesa 850 mg (75% de rendiment). Les seves propietats físiques i espectroscòpiques són:

Punt de fusió: 255-256°C

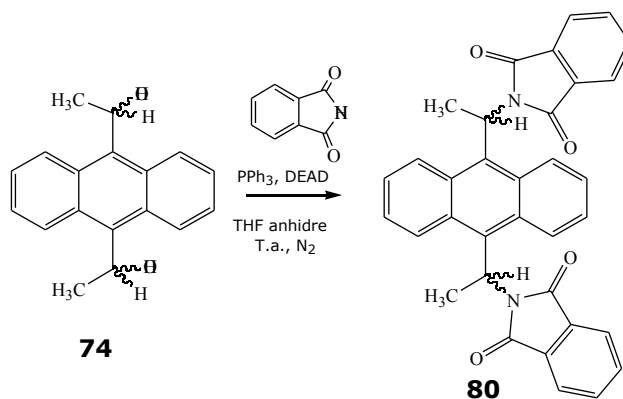
IR (KBr) cm^{-1} = 3320 (i), 2976 (m), 1619 (f), 1447 (f), 1061 (i), 971 (m) i 766 (i).

Anàlisi elemental: Calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$: %C: 81.17, %H: 6.81, %O:12.01%. Experimental: %C: 81.15%, %H: 6.78.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.71 ($\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$, dd, $J=2.0$ Hz, $J=7.0$ Hz, 4H), 7.47 ($\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$, dd, $J=3.2$ Hz, $J=7.0$ Hz, 4H), 6.48 (H_{11} i H_{12} , q, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.94 (CH_3 , d, $J=6.8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): 136.7 (C_9 i C_{10}), 129.1 (C_{9a} i $\text{C}_{9a'}$), 125.6 ($\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_8$), 125.1 ($\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_6$ i C_7), 67.8 (C_{11} i C_{12}), 23.7 (CH_3).

17.2.15.16 Reacció de Mitsunobu del α, α' -dimetil-9,10-bisantrilmetanol **74**

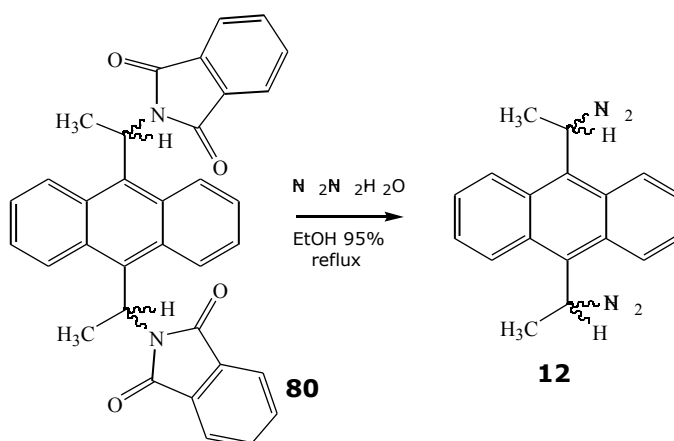


En un baló sec de 100 ml de capacitat proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen se li introdueixen 300 mg de α, α' -dimetil-9,10-bisantrilmetanol (1.13 mmol), 332 mg de ftalimida (2.48 mmol) i 652 mg de trifenilfosfina (2.48 mmol). Es dissolen els components en 40 ml de THF anhidre i finalment se li addiciona 0.40 ml de azodicarboxilat de dietil (DEAD) (2.48 mmol). Es deixa evolucionar tota la nit (12 hores). S'efectua un rentat amb aigua (1x25 ml) i s'asseca la fase orgànica amb MgSO_4 anhidre. S'evapora el dissolvent al rotavapor. El cru de reacció es columna a través d'una columna

preparativa de gel de sílice utilitzant com a eluent hexà i CH_2Cl_2 .(9/1) ($R_f = 0.25$). S'obté un oli identificat com a ftalilimida **80** que pesa 93 mg (16% de rendiment). Tot i realitzar successives columnes per purificar el producte, aquest sempre contenia impureses de productes no identificats (ftalimida de partida, antraquinona i d'altres...). Les dades físiques i espectroscòpiques són:

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3): 8.69 (H_8 , m, 2H), 7.70 ($\text{H}_{2'}$, $\text{H}_{5'}$, dd, $J=3.2$ Hz, $J=6.7$ Hz, 4H), 7.62 ($\text{H}_{3'}$, $\text{H}_{4'}$, dd, $J=6.7$ Hz, $J=3.2$ Hz, 4H), 7.49 (H_1 , m, 2H), 6.81 (H_9 , d, $J=7.9$ Hz, 2H), 2.35 (CH_3 , d, $J=7.9$ Hz, 6H).

17.2.15.17 Hidròlisi de la ftalimida antracènica; obtenció del α,α' -dimetil-9,10-bisantrilmetilamina **12**



En un baló de 25 ml de capacitat se li introdueixen 90 mg de la bis-ftalimida antracènica **80** (0.17 mmol) i es dissolen en 15 ml d'etanol del 95%. Posteriorment se li addiciona 28 μl de hidrazina monohidratada del 99% (0.6 mmol) i es posa el sistema a refluir durant 3 hores. Transcorregut aquest temps es comprova per cromatografia de capa fina que el producte de partida ha desaparegut. S'evapora a sequedat el dissolvent, quedant un oli blanquinós. Se li addiciona 10 ml d'una solució 2 M de KOH i s'extreu amb èter dietílic (3x10 ml). La fase orgànica es renta amb una solució saturada de NaCl i s'asseca amb MgSO_4 anhidre. El cru es columna a través d'una columna preparativa de gel de sílice i s'usa acetat d'etil com a eluent. S'obtenen 10 mg d'un oli identificat com a **12** (58% de rendiment). Les seves propietats físiques i espectroscòpiques són:

IR (KBr) cm^{-1} = 3435 (i), 1619 (m), 1451 (f), 1341 (f), 1110 (f) i 762 (m).

EM (70 eV): m/z (%): 264 (M^+ , 25), 249 (21), 232 (31), 206 (100), 178 (43), 44 (23).

Part experimental

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8.75 (H₁, H₄, H₅, i H₈, dd, *J*= 3.4 Hz, *J*= 6.9 Hz, 4H), 7.45 (H₂, H₃, H₆ i H₇, dd, *J*= 3.4 Hz, *J*= 7.1 Hz, 4H), 5.76 (H₁₁, H₁₂, q, *J*= 7.0 Hz, 2H), 1.85 (CH₃, d, *J*= 7.0 Hz, 6H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 138.1 (C₉ i C₁₀), 129.6 (C_{9a} i C_{9a'}), 126.1 (C₁, C₄, C₅, i C₈), 124.8 (C₂, C₃, C₆ i C₇), 47.2 (C₁₁ i C₁₂), 24.5 (CH₃).