

# Reactividad del catión 4,6-difenil-2-metiltiopiridinio N-sustituido frente a reactivos nucleófilos

FOR

P. Molina, A. Ferrao, M. J. Lidón, A. Lorenzo,  
A. Tárraga y M. J. Vilaplana

## RESUMEN

Se describen las reacciones del catión 4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (III) frente a diferentes reactivos nucleófilos. El compuesto (III), reacciona con trifenilfosfina para dar los correspondientes yoduros de arilmetil trifenil fosfonio. Similarmente, (III) reacciona con trietilamina, azida de sodio y acetato de sodio para dar los correspondientes yoduros de arilmetil trietil amonio, arilmetil azidas y acetados de arilmetil. El compuesto (III) reacciona con cloruro de mercurio (II) para dar los correspondientes dicloroyodomercuriatos de piridinio.

## SUMMARY

Reactions of the cation 4,6-diphenyl-2-methylthiopyridinium with several nucleophilic reagents are reported. Compound (III) reacts with triphenylphosphine to give the corresponding arylmethyl triphenyl phosphonium iodides. Similarly, (III) reacts with triethyl amine, sodium azide and sodium acetate to give the corresponding arylmethyl triethyl ammonium iodides, arylmethyl azides and arylmethyl acetates. Compound (III) reacts with mercury (II) chloride to give the corresponding pyridinium dichloroiodidemercuriates.



## INTRODUCCION

Recientemente hemos descrito que la 4,6-difenilpiran-2-tiona (I) reacciona con arilmetil aminas para dar las correspondientes 4,6-difenilpiridin-2-tionas N-sustituidas (II) que por acción del yoduro de metilo experimentan S-metilación para dar los yoduros de piridinio (III), los cuales se aíslan como sólidos cristalinos estables. Dichos yoduros de piridinio (III) por tratamiento térmico se transforman en 4,6-difenil-2-metilpiropiridina y los correspondientes yoduros de arilmetilo (1). Similarmente, cuando (III) se trata con fosfito de trietilo se obtiene 4,6-difenil-2-metilpiropiridina (IV) y el correspondiente arilmetanofosfonato de dietilo (2). El transcurso de la reacción de (III) con cianuro de plata depende fuertemente de la naturaleza del disolvente; en el caso de emplear dimetoxietano (DME) el producto de reacción resulta ser un arilacetonitrilo, mientras que en el seno de dimetilsulfóxido (DMSO) se obtiene el correspondiente benzaldehído (3). Compuestos del tipo (III) reaccionan con urea y la sal sódica del etanotiol o bencenotiol para dar tioles y tioéteres, respectivamente (4). En otro sentido, compuestos tipo (III) reaccionan con nitrato de plata y tiocianato de potasio para dar los correspondientes nitratos y tiocianatos de piridinio, que por tratamiento térmico descomponen para dar (IV) y los respectivos nitratos (3) y tiocianatos de bencilo (4).

En la presente comunicación se estudia el comportamiento de las sales de piridinio (III) frente a reactivos nucleófilos tales como trifenilfosfina, trietilamina, aniones acetato y aniones nitrito, a la vez que se discute la utilidad sintética de tales procesos en base a los rendimientos obtenidos y al estado de pureza con el que se aíslan los productos de reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSION

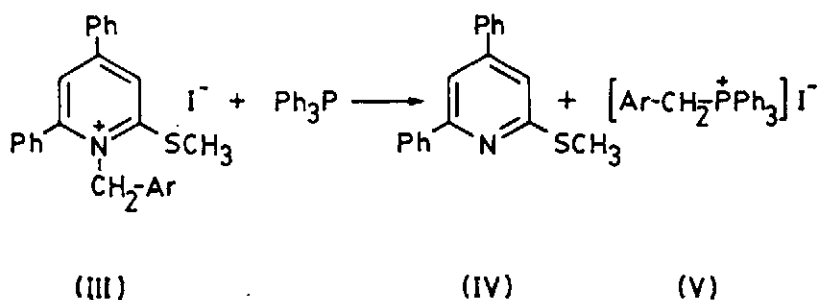
### a) REACCIÓN DE (III) CON TRIFENILFOSFINA.

Previamente se ha descrito que el perclorato de N-bencil 2,4,6-trifenilpiridinio reacciona con trifenilfosfina para dar el correspondiente perclorato de fosfonio en rendimiento casi cuantitativo (5). Sin embargo, las limitaciones y campo de utilización de esta transformación no se han generalizado y sólo se ha extendido su uso para el caso de N-sustituyentes heteroaromáticos, caso de la 2- y 4-picolil.

En este sentido, se han utilizado los piridinos tipo (III) para lograr la



transformación del grupo amino en el grupo trifenilfosfonio; la reacción se ha aplicado a siete términos de la serie bencilaminas y en todos los casos estudiados se ha encontrado que la reacción procede de forma general.



Esquema 1

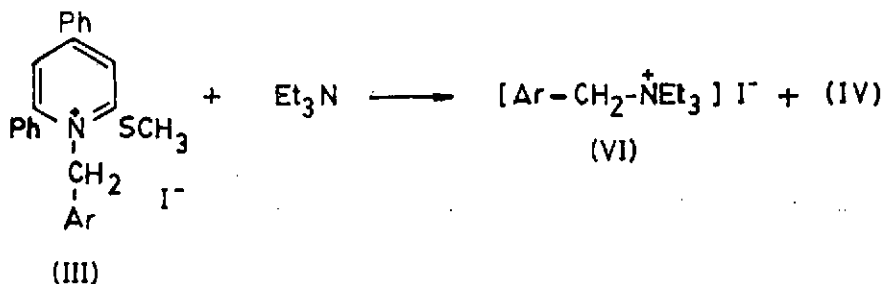
Cuando una mezcla equimolecular de (III) y trifetilfosfina se calienta bajo nitrógeno a 180-190° durante una hora se obtienen los correspondientes yoduros de arilmetilfenil fosfonio (V) en elevados rendimientos (70-90 %). La estructura de los compuestos tipo (V) se ha confirmado en base a sus datos de microanálisis y espectroscópicos. El espectro de <sup>1</sup>H-R.M.N. de toda la serie estudiada muestra un doblete (J<sub>C-P-H</sub> 8 Hz) en la zona de 4-5 ppm debido al grupo metileno unido al átomo de fósforo.

#### b) REACCIÓN DE (III) CON TRIETILAMINA.

Katritzky y colaboradores (5), (6) han estudiado la reacción entre el perclorato de N-bencil 2,4,6-trifenilpiridinio y heteroanálogos y aminas secundarias tales como: piperidina, morfolina y aminas terciarias heteroaromáticas.

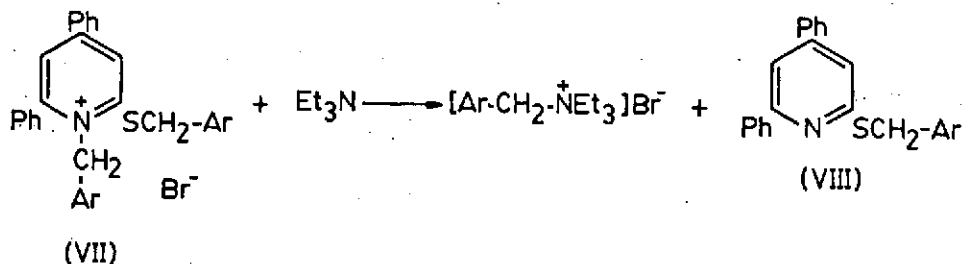
Sobre la base de la utilidad de las sales de benciltrietilamonio como catalizadores en los procesos de transferencia de fase, se ha planteado un camino de síntesis de estas especies a partir de aminas utilizando los cationes tipo (III) como intermedios. La reacción entre la trietilamina y los yoduros de piridinio (III) en relación molar 1:1 y en el seno de acetonitrilo seco, conduce con buenos rendimientos (ver tabla) a los correspon-

dientes yoduros de benciltrietilamonio (VI). Dicha reacción es general para todos los términos de la serie estudiada.



### Esquema 2

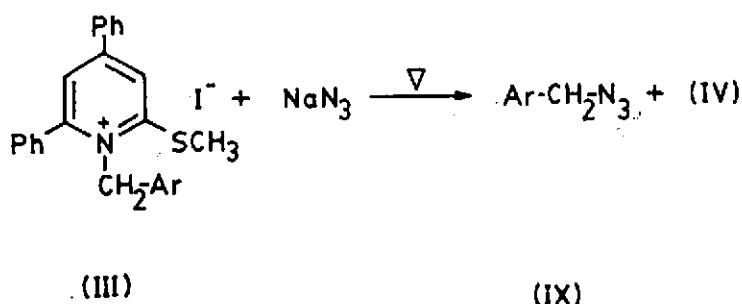
Sin embargo, al utilizar otro tipo diferente de amina, tal como bencilamina, pirrolidina, di-isopropilamina o imidazol se aísla en todos los casos 4,6-difenil-2-metiltiopiridina (IV) y una mezcla compleja de aspecto aceitoso de la que resulta difícil el aislamiento y la determinación de los compuestos que la constituyen. Con el fin de investigar cuál es el hecho que determina el curso de la reacción entre cationes piridinio tipo (III) y las diferentes aminas, se ha estudiado la reacción entre los bromuros de 4,6-difenil-2-benciltiopiridinio (VII), obtenidos por reacción de piridin-2-tionas N-sustituidas con bromuro de bencilo (4), con trietilamina. La reacción transcurre por el mismo camino que el descrito anteriormente, aislándose en todos los casos el correspondiente bromuro de benciltrietilamonio en buenos rendimientos (60-65 %) y 4,6-difenil-2-benciltiopiridina (VIII).



### Esquema 3

## c) REACCIÓN DE (III) CON AZIDA DE SODIO.

La reacción entre piridinos tipo (III) y azida de sodio en el seno de dimetilformamida (DMF) conduce en aceptables rendimientos a la correspondiente arilmetilazida (IX) y la piridina (IV).



## Esquema 4

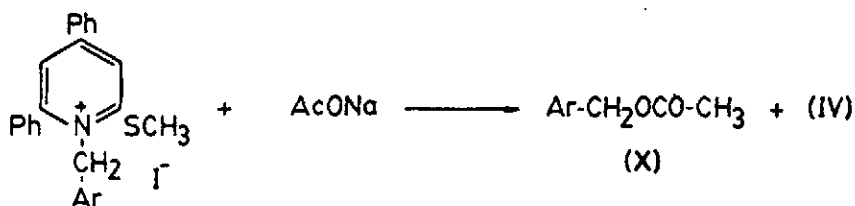
Tal vez el mayor inconveniente de dicha transformación resulta al intentar la separación de la azida de la piridina (IV). Esto se logra mediante sucesivas cristalizaciones en hexano del crudo de reacción; la azida se purifica por destilación bajo presión reducida. Estos compuestos (IX) se han caracterizado por sus datos de I.R. y  $^1\text{H-R.M.N.}$

## d) REACCIÓN DE (III) CON ANIONES ACETATO.

Aunque se ha descrito un método para la conversión de aminas en sus correspondientes ésteres, a través de cationes piridinio (7), la utilidad de dicho procedimiento encuentra serias limitaciones. Así, cuando se utiliza el catión 2,4,6-trifenilpiridinio N-sustituido la reacción transcurre a temperatura elevada y en presencia de 2,4,6-trifenilpiridina con el fin de rebajar el punto de fusión de la mezcla catión piridinio/acetato de sodio. Por otra parte, si se quiere realizar dicha conversión en el seno de ácido acético es necesario el uso de un catión piridinio pentacíclico cuya preparación es relativamente compleja.

En nuestro caso, el catión piridinio (III) sufre fácil ataque por el anión acetato a una temperatura de aproximadamente  $100^\circ$  para dar el correspondiente acetato de bencilo en buenos rendimientos (ver tabla). Los

acetatos de bencilo se han caracterizado por comparación de sus espectros de I.R. con muestras auténticas. La reacción es general para todos los miembros de la serie ensayada.

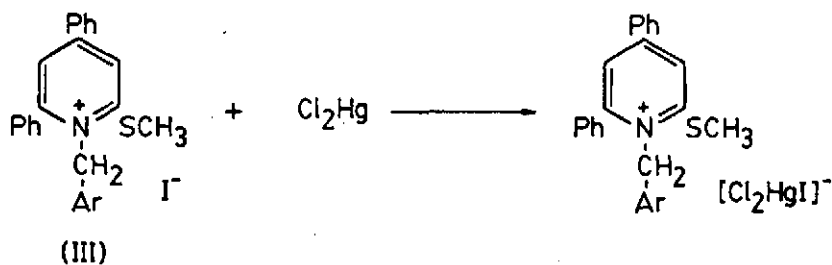


Esquema 5

Un método alternativo para la conversión de aminas en ésteres supone el tratamiento de los intermedios (III) con acetato de mercurio a temperatura de ambiente. La reacción transcurre en el seno de etanol seco y los rendimientos son ligeramente superiores al método que utiliza acetato de sodio. Este procedimiento ofrece la ventaja de que no exige de condiciones tan drásticas a la vez que permite el fácil aislamiento del acetato (X). Cuando la reacción se realiza a la temperatura de ebullición del disolvente el producto principal resulta ser la correspondiente 4,6-difenil-2-piridona N-sustituída.

#### e) REACCIÓN DE (III) CON CLORURO DE MERCURIÓ (II).

Compuestos tipo (III) reaccionan con cloruro de mercurio (II) en el seno de etanol a temperatura de ambiente y en relación molar 1:1 para dar los correspondientes dicloroyodomercuriatos (II) de piridinio (XI), aislados como sólidos cristalinos en elevados rendimientos (87-99 %). La determinación estructural de (XI) se ha realizado en base a sus datos espectroscópicos. Los espectros de I.R. muestran dos bandas de absorción a 1.620 y 1.600  $\text{cm}^{-1}$  debidas al anillo de piridinio. Los espectros de  $^1\text{H-R.M.N.}$  muestran un singlete a  $\delta$  2,8 ppm debidas al grupo S-CH<sub>3</sub>; el grupo metileno unido al átomo de nitrógeno piridínico aparece en forma de singlete a  $\delta$  5,7 ppm.



Esquema 6

TABLA

Yoduro de Piridino (III) R	Reactivo	Producto	Rendimiento (%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ph <sub>3</sub> P	Va	85
2-Furil	Ph <sub>3</sub> P	Vb	70
3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph <sub>3</sub> P	Vc	90
4-CH <sub>3</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph <sub>3</sub> P	Vd	89
4-CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph <sub>3</sub> P	Ve	88
4-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph <sub>3</sub> P	Vf	85
3-Picolil	Ph <sub>3</sub> P	Vg	88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Et <sub>3</sub> N	VIa	70
4-CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et <sub>3</sub> N	VIb	71
4-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et <sub>3</sub> N	VIc	72
4-CH <sub>3</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et <sub>3</sub> N	VI d	83
3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	VIe	69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N <sub>3</sub> Na	IXa	70
4-CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub> Na	IXb	70
4-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub> Na	IXc	68
4-CH <sub>3</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>3</sub> Na	IXd	85
3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> Na	IXe	94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	AcONa	Xa	70
4-CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	AcONa	Xb	72
4-CH <sub>3</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	AcONa	Xc	75
4-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	AcONa	Xd	78
2-Furil	AcONa	Xe	73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sub>2</sub> Hg	XIa	87
4-CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> Hg	XIb	89
4-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> Hg	XIc	90
4-CH <sub>3</sub> O · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> Hg	XId	92
3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> Hg	XIe	99
2-Furil	Cl <sub>2</sub> Hg	XIf	93

## EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión no están corregidos y se han realizado en un aparato Mettler FP 1, provisto de lectura digital, a una velocidad de aumento de temperatura de 2°/minuto. Los espectros de I.R. se han realizado en suspensión de Nujol en un aparato Perkin-Elmer, modelo 177. Para la realización de los espectros de <sup>1</sup>H-R.M.N. se ha utilizado un modelo Varian FT-80 y como patrón interno se ha empleado TMS. Los análisis elementales se han realizado en un aparato Perkin-Elmer, modelo 240. Los espectros de masas se han verificado a 70 eV en un aparato Hewlett-Packard, modelo 5980A.

## 4,6-DIFENIL-2-PIRONA

Una mezcla de benzoilacetato de etilo (132 g; 0,68 moles) y ácido sulfúrico concentrado (132 g; 1,24 moles) se deja estar a temperatura de ambiente entre 3 y 4 semanas, hasta que se forma una masa viscosa de color verde oscuro. La mezcla de reacción se vierte sobre hielo picado, lo que origina la formación de un sólido amarillo que se separa por filtración y se lava con una mezcla de metanol/agua (1:1 v/v) a 0°. El sólido resultante se recristaliza de etanol para dar 4,6-difenil-2-pirona (32,9 g; 39 %) en forma de cristales de color amarillo de P.F. 138°.

## 4,6-DIFENILPIRAN-2-TIONA (I).

A una disolución de 4,6-difenil-2-pirona (24,8 g; 0,1 mol) en benceno seco (380 ml) se añade pentasulfuro de fósforo (50 g). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 6 horas. A continuación se deja enfriar, se decanta la fase bencénica y el residuo se extrae con benceno caliente (3 × 30 ml).

Los extractos bencénicos combinados, se lavan con disolución de sulfuro de amonio al 30 % (3 × 50 ml) y finalmente con agua. A continuación se dejan secar sobre sulfato de sodio anhidro durante 24 horas. Se filtra, el disolvente se elimina bajo presión reducida, el residuo se recristaliza de benceno-hexano (2:1, v/v) para dar 4,6-difenilpiran-2-tiona (I) (21,1 g; 80 %) en forma de cristales de color rojo de P.F. 120°.

## 4,6-DIFENILPIRIDIN-2-TIONAS N-SUSTITUIDAS (II); PROCEDIMIENTO GENERAL.

A una disolución de 4,6-difenilpiran-2-tiona (2,64 g; 10<sup>-2</sup> moles) en metanol (150 ml), se añade la correspondiente amina (1,5 10<sup>-2</sup> moles). La mezcla de reacción se mantiene con agitación y a temperatura de reflujo del





disolvente durante 3 horas. A continuación se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se recrystaliza de etanol para dar (II). De este modo, se han preparado los siguientes compuestos:

- 1-bencil-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 170°; 70 %);
- 1-(4-metilbencil)-4,6-difenilpiridin-2 tiona* (P.F. 173°; 71 %);
- 1-(4-clorobencil)-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 190°; 85 %);
- 1-(4-metoxibencil)-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 177°; 73 %);
- 1-(3,4-dimetoxibencil)-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 120°; 70 %);
- 1-(2-furilmetil)-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 102°; 65 %);
- 1-(3-picolilmetil)-4,6-difenilpiridin-2-tiona* (P.F. 145°; 66 %).

#### YODUROS DE 4,6-DIFENIL-2-METILTIOPIRIDINIO N-SUSTITUIDOS (III); PROCEDIMIENTO GENERAL.

A una disolución de 4,6-difenilpiridin-2-tiona N-sustituida ( $10^{-2}$  moles) en benceno anhidro (100 ml) se añade yoduro de metilo ( $10^{-2}$  moles). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura de ambiente durante 1 hora. Del medio de reacción se separa un sólido amarillo que se recrystaliza de etanol para dar (III). De este modo se han preparado los siguientes compuestos:

- Yoduro de 1-bencil-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P.F. 150°; 73 %);
- Yoduro de 1-(4-metilbencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P.F. 170°; 75 %);
- Yoduro de 1-(4-clorobencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P. F. 152°; 85 %);
- Yoduro de 1-(4-metoxibencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P. F. 130°; 72 %);
- Yoduro de 1-(3,4-dimetoxibencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P.F. 200°; 78 %);
- Yoduro de 1-(2-furilmetil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P.F. 89°; 70 %);
- Yoduro de 1-(3-picolil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio* (P. F. 96°; 65 %).

Análisis: Calculado para  $C_{24}H_{21}IN_2S$ ; C 58,07; H 4,26; N 5,64; S 6,46.  
Encontrado: C 57,88; H 4,17; N 5,46; S 6,21. I.R. (Nujol): 1.620, 1.600, 1.540, 1.415, 1.320, 1.230, 1.160, 1.080, 1.030, 1.000, 860, 770 y  $690\text{ cm}^{-1}$ .

## REACCIÓN DE (III) CON TRIFENILFOSFINA: PREPARACIÓN DE YODUROS DE TRIFENILARILMETIL FOSFONIO (V); PROCEDIMIENTO GENERAL.

Una mezcla de trifenilfosfina (0,526 g, 2 mmol) y el correspondiente yoduro de piridinio (III) (2 mmol), se calienta durante 1 hora entre 180-185° bajo atmósfera de nitrógeno. El crudo de reacción resultante se deja enfriar hasta temperatura de ambiente y se trata con una mezcla de etanol/éter (2:1, v/v), lo que provoca la separación de un sólido amarillo que recristalizado de etanol/éter da (V).

De este modo, se han preparado los siguientes compuestos:

*Yoduro de trifenilbencil fosfonio (Va)* (P.F. 265°, 85 %). Análisis: Calculado para  $C_{25}H_{22}IP$ ; C 60,73; H 4,45. Encontrado: C 60,58; H 4,21. I.R. (Nujol): 1.720, 1.630, 1.600, 1.580, 1.520, 1.300, 1.250, 1.140, 980, 900, 885, 860, 850, 835 y 825  $cm^{-1}$ . E.M. m/e (%): 353  $M^+$  42); 262 (89); 185 (100).

*Yoduro de trifenil (3,4-dimetoxibencil) fosfonio (Vc)* (P.F. 240°, 90 %). Análisis: Calculado para  $C_{27}H_{26}IO_2P$ ; C 58,38; H 4,68. Encontrado: C 58,19; H 4,41. I.R. (Nujol): 1.590, 1.520, 1.470, 1.445, 1.405, 1.265, 1.255, 1.235, 1.145, 1.110, 1.030, 1.000, 885, 865, 830, 750, 745, 730 y 690  $cm^{-1}$ . E.M. m/e (%): 413 (29); 276 (11); 262 (32); 185 (100); 153 (26).

*Yoduro de trifenil, 4-metoxibencil fosfonio (Vd)* (P.F. 284°, 89 %). Análisis: Calculado para  $C_{26}H_{24}IOP$ ; C 59,43; H 4,57. Encontrado: C 59,42; H 4,32. I.R. (Nujol): 1.605, 1.590, 1.535, 1.510, 1.440, 1.330, 1.305, 1.255, 1.180, 1.165, 1.150, 1.115, 1.030, 995, 865, 835, 810; 760; 740, 720, 690 y 650  $cm^{-1}$ . E.M. m/e (%): 383 (27); 262 (76); 185 (100); 121 (88).

*Yoduro de trifenil, 4-metilbencil fosfonio (Ve)* (P.F. 275°, 88 %). Análisis: Calculado para  $C_{26}H_{24}IP$ ; C 61,30; H 4,72. Encontrado: C 61,27; H 4,52. I.R. (Nujol): 1.580, 1.510, 1.485, 1.460, 1.440, 1.335, 1.190, 1.110, 1.000, 865, 830, 770, 755, 740, 720 y 690  $cm^{-1}$ . E.M. m/e (%): 367 (25); 262 (100); 185 (48); 105 (71).

*Yoduro de trifenil, 4-clorobencil fosfonio (Vf)* (P.F. 249°, 85 %). Análisis: Calculado para  $C_{25}H_{21}ClPI$ ; C 56,66; H 3,97. Encontrado: C 56,48; H 3,79. I.R. (Nujol): 1.590, 1.490, 1.465, 1.445, 1.420, 1.340, 1.170, 1.160, 1.115, 1.100, 1.020, 1.000, 865, 850, 840, 830, 770, 765, 740, 730, 720, 705, 690 y 655  $cm^{-1}$ . E.M. m/e (%): 387 (30); 262 (71); 185 (100); 125 (56).

*Yoduro de trifenil, 3-picolil fosfonio (Vg)* (P.F. 253°, 88 %). Análisis: Calculado para  $C_{24}H_{21}NIP$ ; C 58,1; H 4,23; N 2,82. Encontrado:



C 58,0; H 3,99; N 2,63; I.R. (Nujol): 1.585, 1.565, 1.485, 1.460, 1.440, 1.420, 1.190, 1.110, 1.030, 995, 850, 820, 760, 740, 720 y 690  $\text{cm}^{-1}$ . E.M. m/e (%): 353 (26); 262 (100); 185 (93); 92 (65).

REACCIÓN DE (III) CON TRIETILAMINA: PREPARACIÓN DE YODUROS DE TRIETILARILMETIL AMONIO (VI); PROCEDIMIENTO GENERAL.

A una disolución de yoduro de piridinio (III) (2 mmol) en acetonitrilo anhidro (25 ml), se añade con agitación trietilamina (2 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a temperatura de reflujo del disolvente durante 24 horas. A continuación se deja enfriar hasta temperatura de ambiente y el disolvente se elimina bajo presión reducida. Al residuo se le añade metanol, lo que provoca la separación de un sólido de P.F.  $85^{\circ}$  que se identifica como 4,6-difenil-2-metiltiopiridina (IV). A la disolución resultante se le añade éter, lo que provoca la separación de un sólido que recristalizado de etanol da (VI).

De este modo se han preparado los siguientes compuestos:

*Yoduro de trietilbencil amonio* (VIa) (P.F.  $165-167^{\circ}$ , 70 %). Análisis: Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{IN}$ ; C 48,91; H 6,94; N 4,38. Encontrado: C 48,76; H 6,81; N 4,58.

*Yoduro de trietil 4-metilbencil amonio* (VIb) (P.F.  $180^{\circ}$ , 71 %). Análisis: Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{IN}$ ; C 50,45; H 7,25; N 4,20. Encontrado: C 50,31; H 7,09; N 4,36.

*Yoduro de trietil 4-clorbencil amonio* (VIc) (P.F.  $186^{\circ}$ , 72 %). Análisis: Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClIN}$ ; C 44,15; H 5,98; N 3,96. Encontrado: 44,01 H 5,24; N 3,85.

*Yoduro de trietil 4-metoxibencil amonio* (VIId) (P.F.  $141^{\circ}$ , 83 %) Análisis: Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{INO}$ ; C 48,15; H 6,93; N 4,01. Encontrado: C 47,99; H 6,77; N 4,15.

*Yoduro de trietil 3,4-dimetoxibencil amonio* (VIe) (P.F.  $153^{\circ}$ , 69 %). Análisis: Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{INO}_2$ ; C 47,50; H 6,91; N 3,78. Encontrado: 47,35; H 6,78; N 3,60.

Los espectros de  $^1\text{H-R.M.N.}$  de los compuestos (VI) muestran un singlete a  $\delta$  4,67 ppm debido a la agrupación  $\text{Ar-CH}_2$ ; un cuadruplete a  $\delta$  3,33 ppm debido al metileno  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y un triplete a  $\delta$  1,52 debido al metilo  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ .

**REACCIÓN DE (III) CON AZIDA DE SODIO: PREPARACIÓN DE ARILMETIL AZIDAS;  
PROCEDIMIENTO GENERAL.**

A una disolución de yoduro de piridinio (III) (2 mmol) en dimetilformamida (25 ml), se añade azida de sodio (2,1 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a temperatura de reflujo del disolvente durante 6 horas. A continuación se deja enfriar a temperatura de ambiente y se vierte sobre agua-hielo y se extrae con hexano frío ( $3 \times 20$  ml). La eliminación del disolvente conduce a la separación de un crudo de reacción constituido por una mezcla de azida y (IV). Por tratamiento sucesivo de dicho crudo con hexano con posterior eliminación del disolvente bajo presión reducida conduce a la separación de la azida (IX).

**REACCIÓN DE (III) CON ANIONES ACETATO: PREPARACIÓN DE ACETATOS DE ARILMETILO; PROCEDIMIENTO GENERAL.**

*Método A:* A una disolución de yoduro de piridinio (4 mmol) en ácido acético (15 ml), se añade acetato de sodio (4,5 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación y a temperatura de reflujo del disolvente durante una hora. A continuación se deja enfriar y se elimina el ácido acético a presión reducida. El residuo se somete a destilación bajo presión reducida y el destilado se identifica como el correspondiente acetato (X).

*Método B:* A una disolución de yoduro de piridinio (III) (2 mmol) en etanol seco (20 ml), se añade acetato de mercurio (II) (1 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a temperatura de ambiente durante 2 horas. El precipitado formado se separa por filtración y de la disolución se separa el etanol por destilación bajo presión reducida. Del residuo se separa el correspondiente acetato por destilación.

**REACCIÓN DE (III) CON CLORURO DE MERCURIO (II): PREPARACIÓN DE DICLOROYODOMERCURIATOS DE PIRIDINIO (XI); PROCEDIMIENTO GENERAL.**

A una disolución bien agitada de yoduro de piridinio (III) (2 mmol) en etanol (20 ml), se añade cloruro de mercurio (II) (2 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a temperatura de ambiente durante 30 minutos, al cabo de los cuales se observa la aparición de un sólido que separado por filtración y cristalizado de etanol se identifica como el piridinio (XI).



De este modo, se han preparado los siguientes compuestos:

*Dicloroyodomercuriato de 1-bencil-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIa)* (P.F. 182-183°, 87 %).

*Dicloroyodomercuriato de 1-(4-metilbencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIb)* (P.F. 158-160°, 89 %).

*Dicloroyodomercuriato de 1-(4-clorobencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIc)* (P.F. 173°, 90 %).

*Dicloroyodomercuriato de 1-(4-metoxibencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIId)* (P.F. 173°, 85 %).

*Dicloroyodomercuriato de 1-(3,4-dimetoxibencil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIe)* (P.F. 148°, 99 %).

*Dicloroyodomercuriato de 1-(2-Furil)-4,6-difenil-2-metiltiopiridinio (XIff)* (P.F. 127°, 80 %).

El espectro de I.R. de los compuestos (XI) muestran una banda de absorción en la región de  $1.610-1.620\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace  $C = N$ . Los espectros de  $^1\text{H-R.M.N.}$  muestran un singlete a  $\delta\ 5,7$  ppm correspondiente a los protones del grupo metileno N-unido y en la zona de  $\delta\ 2,87$  ppm aparece otro singlete debido al grupo metilo S-unido. Las medidas de conductividad indican que se trata de un electrolito 1:1. Los datos de microanálisis de N y Hg están de acuerdo con las estructuras propuestas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) A. LORENZO, P. MOLINA y M. J. VILAPLANA, *Synthesis*, 853 (1980).
- (2) P. M. FRESNEDA y P. MOLINA, *Synthesis*, 222 (1981).
- (3) P. M. FRESNEDA, M. J. LINDÓN, P. MOLINA y M. J. VILAPLANA, *Synthesis*, 711 (1981).
- (4) P. MOLINA, M. ALAJARIN, A. FERAO, M. J. LINDÓN, P. M. FRESNEDA y M. J. VILAPLANA, *Synthesis*, 472 (1982).
- (5) A. R. KATRITZKY, J. B. BAPAT, R. J. BLADE, B. P. LEDDY, P.-L. NIE, C. A. RAMSDEN, S. S. THIND, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 418 (1979).
- (6) J. B. BAPAT, R. J. BLADE, A. J. BOULTON, J. EPSZTAJN, A. R. KATRITZKY, J. LEWIS, P. MOLINA BUENDÍA, P.-L. NIE y C. A. RAMSDEN, *Tetrahedron Letters*, 2691 (1976).
- (7) U. GRUNTZ, A. R. KATRITZKY, D. H. KENNY, M. C. REZENDE y H. SHEIKH, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 701 (1977); *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 430 (1979).