



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

“SÍNTESIS DE CARBENOS MONONUCLEARES Y  
HETERONUCLEARES DE TUNGSTENO E HIERRO”

## **TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTAN :

**GARCIA VARGAS JOSE MIGUEL**  
**REMIGIO HERNANDEZ FRANCISCO**

DIRECTOR DE TESIS :

**DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO**

**FALLA DE ORIGEN**

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO,

1989



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

I. - OBJETIVOS.....	pag. 1
II. - INTRODUCCIÓN.....	pag. 2
III. - GENERALIDADES .....	pag. 3
IV. - SINTESIS DE CARBENOS DE METALES DE TRANSICION	
Transformación del enlace metal-carbono.....	pag. 6
Precusores Metal-carbenos.....	pag. 9
Organo carbenos.....	pag. 10
V. - REACCIONES DE LOS CARBENOS DE METALES DE TRANSICION	
Sustituciones nucleofílicas.....	pag. 13
Reacción con agentes electrofílicos.....	pag. 23
Formación de anión carbenos y reacciones.....	pag. 26
Desplazamiento de ligantes no carbenicos.....	pag. 28
Desplazamiento de ligantes carbenicos.....	pag. 30
* Oxidación.....	pag. 30
* Reducción.....	pag. 31
* Descomposición con ácidos.....	pag. 32
* Descomposición térmica.....	pag. 33
* Descomposición con bases.....	pag. 33
* Sustitución del ligante.....	pag. 34
* Transferencia intermetálica.....	pag. 34
* Reacciones de inserción.....	pag. 35
Reacciones de ciclopropanación y metátesis	
* A partir de complejos tipo Fischer.....	pag. 36
* Metátesis de olefinas.....	pag. 39
VI. - ANTECEDENTES A LA PARTE EXPERIMENTAL	
Síntesis de complejos mononucleares de tungsteno.....	pag. 43
Síntesis de complejos heteronucleares de hierro y tungsteno.....	pag. 45

VII. -PARTE EXPERIMENTAL

Complejos mononucleares..... pag. 47

Complejos heteronucleares..... pag. 53

VIII. -DISCUSION DE RESULTADOS

Complejos mononucleares..... pag. 57

Complejos heteronucleares..... pag. 62

IX. - CONCLUSIONES..... pag. 66

X. - BIBLIOGRAFIA..... pag. 68

XI. - ESPECTROS Y FIGURAS..... pag. 73

## OBJETIVOS

## OBJETIVO

A través del presente trabajo se expone la síntesis, aislamiento y caracterización de un grupo de nuevos complejos aminocarbenicos de Fischer, siguiendo los métodos generales de preparación, así como sus reacciones de coordinación al centro metálico

De igual forma, se presenta la síntesis de complejos  $\mu$ -alquilidénicos a partir de carbenos de Fischer, y su comportamiento particular en especies que poseen una cadena de alqueno de 4 y 5 miembros.

Como objetivo personal al tema, este trabajo pretende ser una breve recopilación para los ingenieros químicos interesados en química organometálica, y en particular en el estudio de los carbenos del tipo Fischer.

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Los metales de transición han encontrado un uso creciente en la síntesis orgánica, principalmente como intermediarios de y como catalizadores.

Una de las características sobresalientes de los metales de transición es su facilidad para estabilizar moléculas de vida corta como ligantes en compuestos de coordinación.

Las ventajas de esta propiedad son:

- 1) Una molécula reactiva puede ser estudiada como el ligante de un complejo, lo cual es más sencillo de manejar, haciendo de esta propiedad un instrumento útil y atractivo para químicos interesados en su estudio y/o identificación.
- 2) El fragmento metálico se le puede considerar como un grupo protector, el cual puede ser desplazado cuando así se desee.

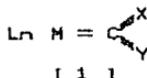
Por esto, ha existido un notable desarrollo de los compuestos organometálicos de metales de transición, haciéndose evidente en una de sus ramas más productivas: los complejos carbénicos.

Los complejos carbénicos de metales de transición se han convertido de una simple y curiosa entidad organometálica en potenciales e importantes intermediarios en síntesis orgánica, como en la producción de productos naturales<sup>1</sup>, vitaminas<sup>2</sup> y antibióticos<sup>3</sup>, así como en las polimerizaciones de Ziegler-Natta<sup>4</sup> o en las formilaciones de Fischer-Throps<sup>5</sup>.

## GENERALIDADES

## GENERALIDADES

Los carbenos de metales de transición son derivados que poseen la fórmula general [1], donde el carbeno :CXY está coordinado al átomo metálico [M] y Ln simplemente representa los otros ligandos presentes en la esfera de coordinación del metal.

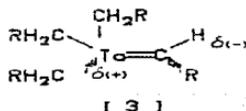
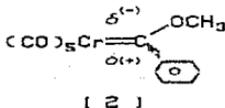


La gran mayoría de los complejos carbénicos conocidos son especies neutras y mononucleares, con un ligante carbénico terminal unidentado coordinado a un metal de transición, el cual está en un estado de oxidación bajo.

El desarrollo de los complejos carbénicos de metales de transición se inicia con los compuestos preparados por Chugaev<sup>6</sup> en 1915, aunque corresponde a Fischer y Mäsbol<sup>7</sup> su identificación y caracterización en 1964.

Los carbenos de metales de transición se dividen en dos clases o tipos:

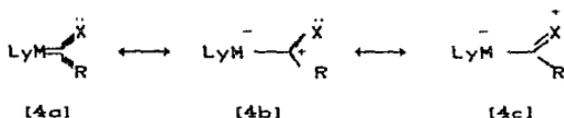
- a) Los carbenos de Fischer<sup>8</sup>, [2]
- b) Los carbenos Schrock<sup>9</sup>, también conocidos como carbenos alquilidénicos, [3].



En los complejos del tipo Fischer [2], la naturaleza electrofílica del átomo de carbono carbenico es resultado de la existencia de un enlace múltiple con el heteroátomo del ligante carbenico (generalmente O, N y S) y, en una menor extensión, de un retroenlace (d-p)  $\pi$  con el metal (generalmente perteneciente a los grupos VI a VIII en un estado de oxidación bajo).

Esta preferencia es esperada debido a que el orbital  $P_z$  del carbono carbenico puede interactuar más fuertemente con los orbitales llenos  $2p$  del heteroátomo, que con los orbitales 'd' del metal.

De tal forma, existen tres estructuras canónicas que representan al complejo carbenico de metal de transición (de 4a a 4c), de las cuales la [4c] proporciona la mayor contribución.



X=Heteroátomo; M=Metal; Ly=Ligantes al metal  
R=Ligantes al carbono

El ligante carbenico en estos complejos es entonces un fuerte donador  $\sigma$  y un débil aceptor  $\pi$ , como ocurre en una fosfina terciaria.

De tal suerte, el complejo es estabilizado también por ligantes con una pronunciada propiedad aceptoras en el metal (como con los grupos CO).

Se considera que el carbono carbenico de este tipo de complejos tiene una hibridación  $sp_2$ ; la distancia de enlace entre los sustituyentes del metal al átomo de carbono carbenico es más corta que la que se exhibe en enlaces simples.

Las conclusiones derivadas de las estructuras canónicas implican:

- 1) La presencia de un carácter significativamente mayor de

enlace simple en la unidad M-Carbenico, que de doble enlace.

- i) Un considerable carácter electrofílico del átomo de carbono carbenico.
- ii) Un considerable carácter de enlace múltiple en la unidad carbono-heteroátomo.
- iv) Un marcado efecto electrónico de los ligantes carbenicos sobre el átomo del metal.

Así mismo, existe otro tipo de carbenos metálicos llamados de Schrock; éstos difieren significativamente de los carbenos de Fischer por las siguientes razones:

- i) El átomo de carbono carbenico es de un carácter nucleofílico, en lugar del carácter electrofílico presente en el tipo Fischer.

Esta diferencia se atribuye principalmente a un solapamiento efectivo entre los orbitales 'd' del metal y el orbital 'p' del átomo de carbono carbenico, al igual que por un importante componente de retrodonación de enlace debido a la ausencia de un heteroátomo estabilizante.

- ii) Un mayor carácter de enlace múltiple entre la unidad M-Carb.

**SINTESIS DE CARBENOS  
DE METALES  
DE TRANSICION**

## SINTESIS

A partir del primer reporte de Fischer y Mäsabol<sup>7</sup>, evidenciando por primera vez la presencia de un complejo carbenico de un metal de transición, un gran número de rutas preparativas se han descubierto y desarrollado, por lo cual, muchos compendios de las mismas se han elaborado<sup>9,10</sup>.

Los métodos de síntesis de carbenos de metales de transición pueden clasificarse, de acuerdo a su método de obtención, en cuatro tipos principales:

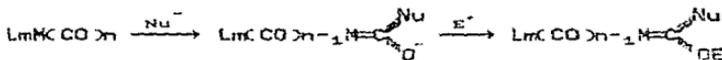
- A. -Transformación de un enlace metal-carbono.
- B. -A partir de precursores metal-carbeno.
- C. -De organo-carbenos.
- D. -Métodos diversos<sup>10b</sup>

En el diagrama [5] se muestra una sinopsis de estos métodos.

### A. - Transformación del enlace metal-carbono.

En este tipo de síntesis, la de mayor interés la constituye la vía a partir de carbonilos metálicos<sup>7</sup>.

La reacción es una adición sucesiva de un nucleófilo y un electrófilo [6]:



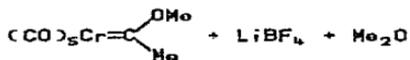
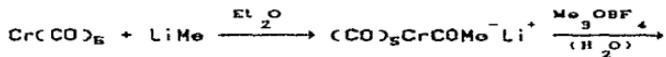
[ 6 ]

Los compuestos organolitíados han probado ser más útiles que los correspondientes reactivos de Grignard<sup>11</sup> ya que se adicionan rápidamente aún a temperaturas bajas y proporcionan mejores rendimientos.

Aspectos importantes de esta reacción son el que la velocidad de adición del nucleófilo depende del carácter elec-

trifílico del carbono carbonílico, así como de los factores estéricos, determinados por el número y tipo de coligantes<sup>12</sup>.

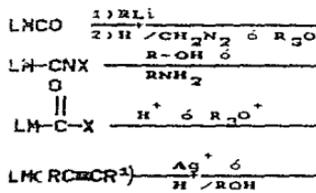
Los acil metalatos generados son preferentemente alquilados por sales de oxonio o de fluoroalcanosulfonatos, teniendo como generalidad rendimientos entre el 70 y 90%<sup>13</sup> [7]:



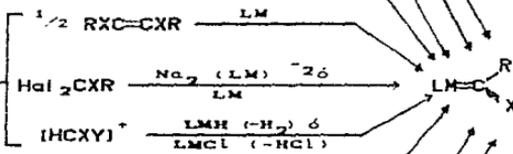
[ 7 ]

T i p o d e P r e c u r s o r

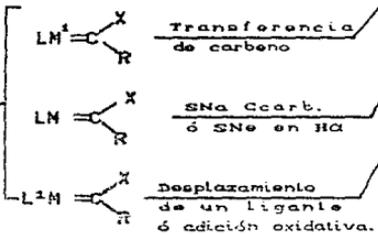
Transformación enlace Metal-Carbono



Organo Carbonos



Precursores Metal Carbono.



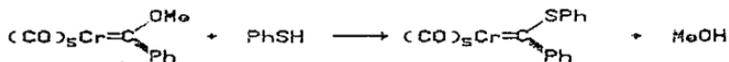
[5]

Métodos de Síntesis de Carbeno de Metales de Transición

### 3. -Precursores metal carbénos

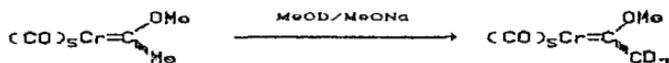
En este conjunto de reacciones se involucra principalmente:

- i) La modificación de un ligante de la función carbénica.
- ii) La sustitución de un ligante coordinado al metal carbénico.
- iii) La estructura de los ligantes oxycarbénicos guarda una estrecha similitud con los ésteres carboxílicos<sup>14</sup>, haciéndose evidente ese comportamiento en reacciones con aminas, cetoiminas y tioles<sup>15</sup> [8]:



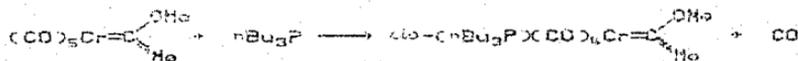
[ 8 ]

Dentro de este tipo de reacciones, están aquellas que involucran la propiedad ácida de los H's  $\alpha$  a la función carbénica, los cuales pueden ser intercambiados por deuterio<sup>16</sup>, [9]:



[ 9 ]

- ii) La lability de los ligandos carbonílicos coordinados al metal ha encontrado una gran aplicación en la síntesis de compuestos con fosfinas para Cr, Mo y W como se muestra en [10]<sup>17</sup>:



[ 10 ]

## 2. - Organo carbenos

Para este método de síntesis, los precursores orgánicos se dividen en:

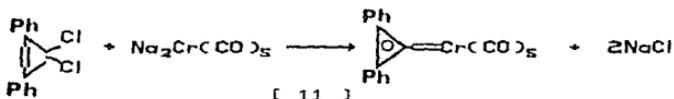
- a) Sales orgánicas.
- b) Precursores carbenicos.
- c) A partir de una adición oxidante.

a) El alto calor de formación asociado con muchas sales simples puede dar como resultado un  $-AG$  de reacción global favorable para la preparación de productos que termodinámicamente son inestables.

Este método de síntesis se ve favorecido por una asociación de la insolubilidad de subproductos en un medio orgánico adecuado, lo cual facilita su aislamiento y purificación.

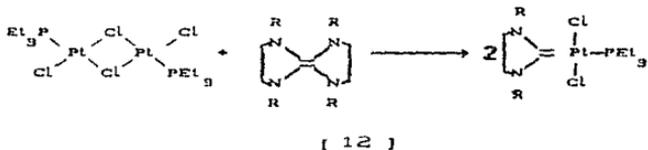
Por ello, estas reacciones son atractivas, aunque sus rendimientos no son muy altos.

Ejemplo de este tipo de reacción se muestra en la ecuación [11]<sup>18</sup>:

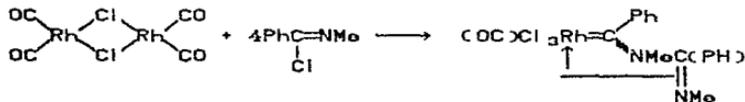


2) Las olefinas ricas en electrones, como las que se muestran en [12], son buenos nucleófilos y tienen un excepcionalmente bajo potencial de ionización.

Estas reaccionan con ciertos sustratos de metales de transición, los cuales son susceptibles a ataques nucleofílicos para generar complejos carbenicos<sup>19</sup>:



3) La síntesis de complejos carbenicos, en donde el metal se encuentra en un estado de oxidación relativamente alto, puede alcanzarse a través de una adición oxidante, la cual involucra la adición de tres fragmentos a un sustrato metálico coordinadamente insaturado, con un estado de oxidación bajo, como se muestra en [13]<sup>20</sup>;

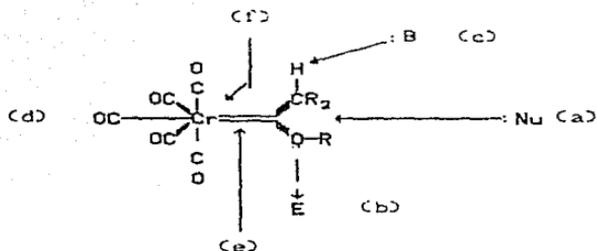


[ 13 ]

**REACCIONES DE LOS CARBENOS  
DE METALES  
DE TRANSICION**

## REACCIONES DE LOS CARBENOS DE METALES DE TRANSICION.

Las reacciones más comunes que presentan los carbenos metálicos de Fischer están representadas por el esquema [14]:



[ 14 ]

- RUTA A. -Debido a la característica electrofílica del átomo de carbono carbenico, es el sitio preferido para ataques por agentes nucleofílicos (:Nu).
- RUTA B. -En contraste, los agentes electrofílicos (E<sup>+</sup>) se coordinan al heteroátomo del carbeno, lo cual proporciona una ruta simple para la síntesis de complejos carbenícos.
- RUTA C. -Por otra parte, la ácida de los hidrógenos en los grupos C-H en posición α al átomo de carbono carbenico, proporciona otras posibilidades de reacción, siendo desprotonados por bases (:B), y al formar aniones, conllevan a la formación de diferentes productos cuando reaccionan con electrófilos apropiados.
- RUTA D. -Por la naturaleza y química de los ligantes carbonilo del átomo metálico, éstos pueden ser sustituidos por otros ligantes.

RUTA E. -Por medio de diferentes reacciones, es posible desplazar el fragmento metálico de los carbenos, lo cual los hace útiles como intermediarios de síntesis.

RUTA F. -La metátesis de olefinas, con un posterior desplazamiento del fragmento metálico, es una de las rutas preferidas para la formación de bicíclicos conteniendo un heteroátomo, de los cuales uno es un ciclopropano.

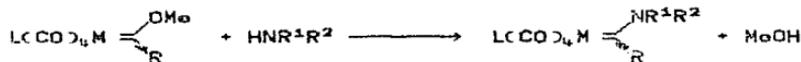
Por último, existen una serie de combinaciones de dos o más tipos de patrones de reacción de los anteriormente descritos.

#### Ruta A : Sustituciones nucleofílicas

En este aspecto, se distinguen los siguientes tipos de reacción:

- a) Reacciones de aminólisis y relacionadas directamente con ella.
- b) Reacciones de adición-rearreglo.
- c) Reducción de ligantes.
- d) Reacciones de ciclización intramolecular.
- e) Reacciones de carbenos tipo anhídrido.

a) Debido al comportamiento tan similar que exhiben los complejos alcoxi-carbenicos con los ésteres orgánicos<sup>21</sup>, estas especies sufren de forma similar las reacciones de aminólisis, tiólisis<sup>22</sup> y selenólisis<sup>23</sup>, como se muestra en el siguiente patrón de reacción [15]:

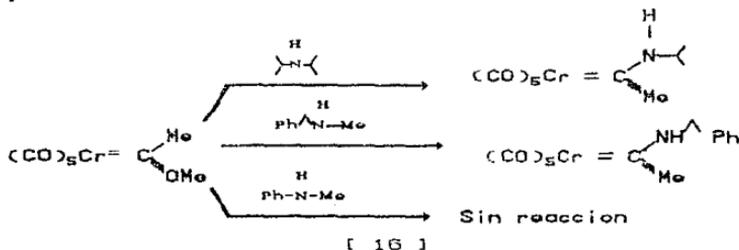


M = Cr, Mo, W    R = alquilo ó arilo  
 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = alquilo ó H    L = CO, PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>

[ 15 ]

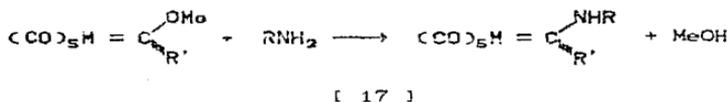
En el caso de las aminas, y de acuerdo con el concepto de una fuerte donación electrónica estabilizadora por parte del átomo de nitrógeno al átomo de carbono carbenico en estos complejos, los estudios de RMN indican la existencia de una barrera rotacional alta en el enlace C-N.

Este concepto se ha extendido en el uso de aminas secundarias, donde la velocidad de reacción decrece conforme el factor estérico aumenta<sup>24</sup>, observandose en algunos casos que el aminocarbene resultante ha perdido uno de los n-alquil sustituyentes [16]:



Adicionalmente, existe un marcado isomerismo, generalidad en las aminas primarias, donde el isómero predominante es el 'Z', aunque puede inducirse su inversión mediante el uso de bases fuertes<sup>25</sup> para la obtención del isómero 'E'.

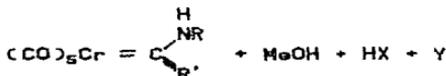
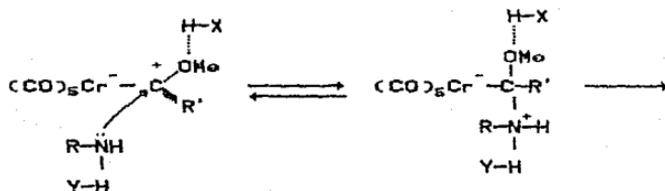
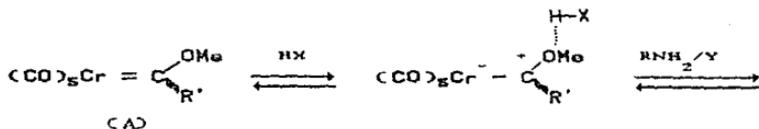
Esta isomerización se piensa que procede por la formación de un anión, como resultado de la abstracción de un protón del grupo amino<sup>26</sup> [17]:



Fischer ha estudiado con mayor detalle la cinética de esta reacción, cuyos resultados se muestran en [18], y son aplicables a otras reacciones de sustitución nucleofílica<sup>27</sup>.

La reacción en términos generales se expresa:

$$\frac{d[A]}{dt} = k [RNH_2] [HX] [Y] [A]$$



[ 18 ]

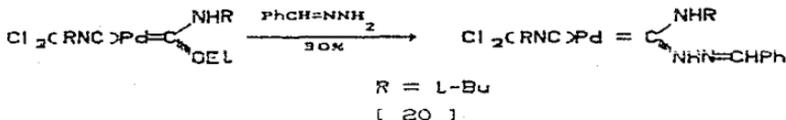
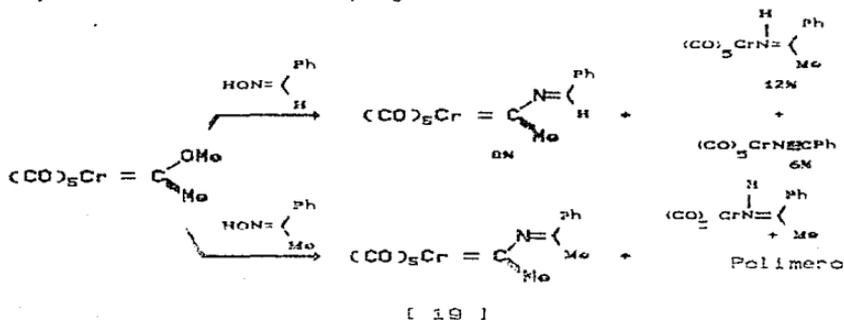
Las conclusiones que se desprenden de este estudio son:

- 1) La formación de un aducto enlazado al H con el aceptor de protones, mediante puente de hidrógeno, el cual induce la ruptura del doble enlace entre el átomo de carbono carbonílico-oxígeno; un incremento en la carga parcial positiva del átomo de carbono carbonílico, y por tanto, una polarización en el enlace.

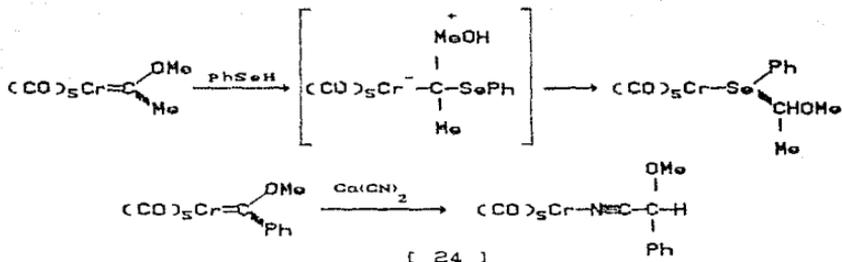
2) Facilidad del ataque nucleofílico de la amina debido al efecto polarizante causado por la formación de el enlace de hidrógeno con una especie aceptora de protones.

Cabe citar que la energía de activación de Arrhenius de la reacción es una consecuencia directa de la presencia sincrónica de dos enlaces de hidrógeno, lo cual explica el por qué las aminas secundarias pierden un grupo alquilo.

Algunos nucleófilos derivados de nitrógeno exhiben un comportamiento totalmente diferente al enunciado arriba, como ocurre con las oximas de aldehídos y cetonas para la formación de iminocarbenos<sup>20</sup>, ocurriendo la reducción de la oxima a la imina [19]; las hidrazonas, en contraste, exhiben el mismo patrón que el mostrado en la aminólisis<sup>20</sup>, [20], mientras que las bases de nitrógeno HNC(R)X, donde X es un grupo aniónico que puede ser desplazado fácilmente, tales como las hidrazinas sustituidas, dan el producto esperado de la sustitución nucleofílica, pero el ligante carbonílico se rearregla para dar un nitril-complejo<sup>30</sup> [21]:



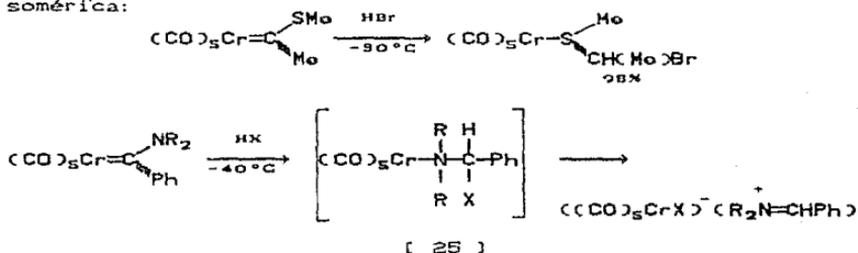




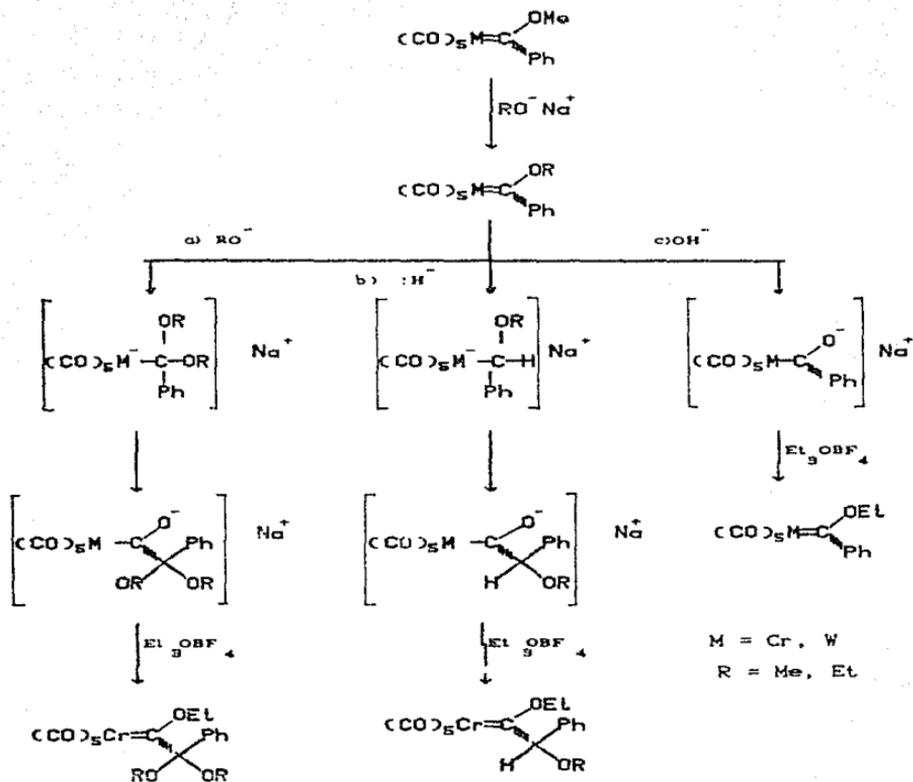
En ambos casos, la migración de hidrógeno al átomo de carbono carbenico ocurre.

Se cree que la reacción es precedida por una protonación del heteroátomo, seguida de una posterior adición nucleofílica al átomo de carbono carbenico.

Una transformación similar ocurre cuando los carbenos son tratados con los halogenuros de hidrógeno a bajas temperaturas<sup>34</sup>, [25], observandose que en la reacción con aminocarbenos el aducto de haluro es inestable y se transforma a la sal mesomérica:



La reacción de carbenos con alcóxidos de sodio<sup>35</sup> lleva a rearrreglos interesantes, los cuales se muestran en [26], en donde se puede visualizar que en los productos finales el grupo metoxilo se ha perdido.



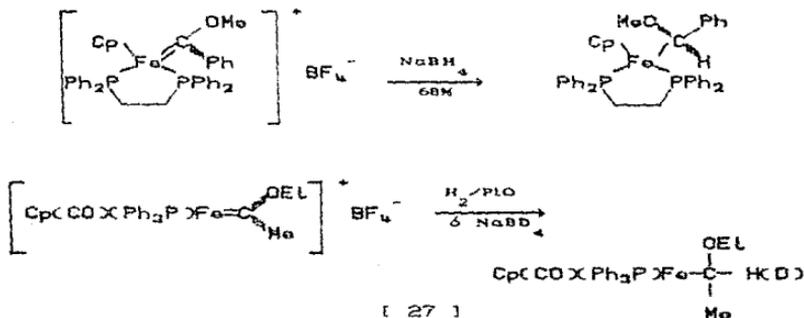
M = Cr, W  
R = Me, Et

[ 26 ]

c) Reducción de ligandos:

Esta reacción es sumamente difícil, ya que existe la posibilidad de una descomposición del complejo<sup>10a</sup>, debido al cambio desfavorable en el estado de oxidación involucrado.

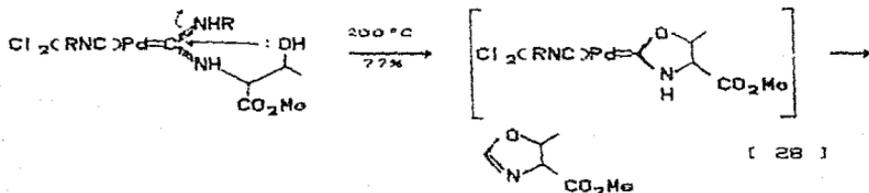
No obstante, ejemplos de esta reacción son típicos para carbenos del grupo VIII B<sup>36</sup> [27]:

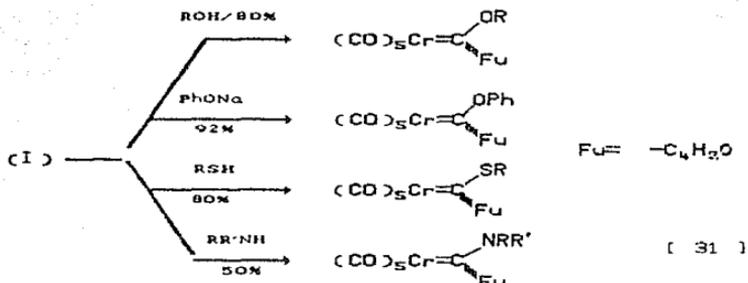


Cuando el átomo de carbono carbenico es proquiral, la reducción da como resultado la formación de un centro asimétrico no existiendo una inducción asimétrica en la reacción<sup>36</sup>.

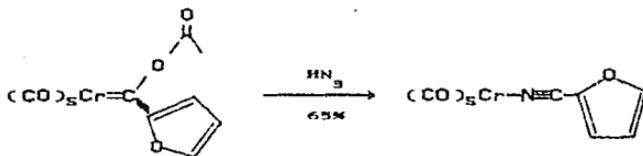
d) Reacciones de ciclización intramolecular:

La adición  $\alpha$  de alcoholes, aminas y tioles a isocianatos da lugar a la formación de carbenos mediante catálisis metálica<sup>37</sup>, [28]:



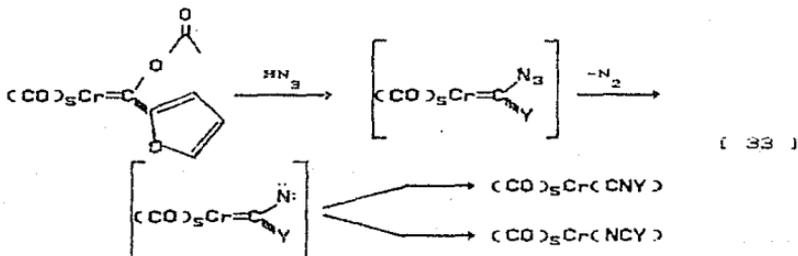


Una particularidad de estas adiciones ocurre con la azida de hidrógeno para dar un ciano complejo<sup>40</sup> [32]:



Esta reacción se piensa que procede vía pérdida de nitrógeno gas y un subsecuente rearrreglo del intermediario azido-carbena [33].

Esta conversión es análoga a la que ocurre en la reacción de Schmidt.



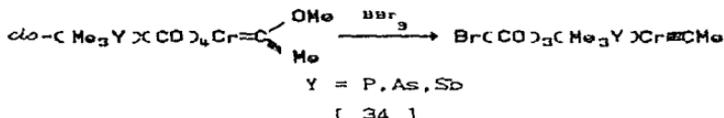
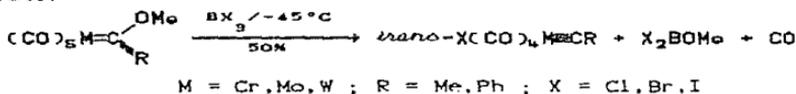
### Ruta B. -Reacción con Agentes electrofílicos

Las reacciones de carbenos con electrófilos de mayor importancia son aquellas empleadas para formar carbinos.

La formación de carbinos fue descubierta por accidente en un intento por reemplazar a un grupo metoxilo por un halógeno empleando  $\text{BCl}_3$ <sup>41</sup>.

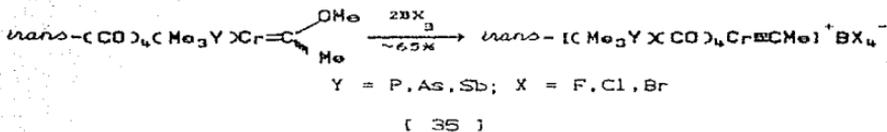
La técnica es general y ha sido empleada para preparar un gran número de carbinos<sup>42</sup>, encontrándose que los halúros de aluminio son tan activos como los trihaluros de boro<sup>43</sup> para sustituir grupos alcoxílicos, así como grupos fenilo, amino, ésteres y tioles<sup>43</sup>.

Se ha observado que los complejos carbenicos con ligantes que han sustituido grupos carbonilos enlazados al metal, son más reactivos que sus análogos no sustituidos, como se muestra en [34]:

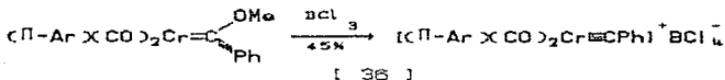


Esta propiedad se aduce al incremento en basicidad de Lewis del heteroátomo enlazado al carbono<sup>44</sup>.

Si se bloquea la posición *trans* del carbono con un grupo que tenga relación  $\sigma$  donador/ $\pi$  aceptora mayor que el grupo carbonilo, no hay desplazamiento del CO necesario para formar el carbino, como se muestra en [35], aislándose un carbinocomplejo catiónico<sup>45</sup>:



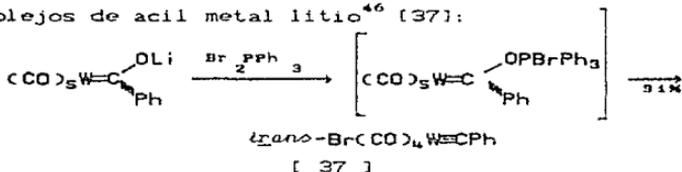
En forma similar ocurre con los ligantes  $\pi$  enlazados al metal <sup>45b</sup>, [36]:



En estas reacciones es importante la fuerza que exhiba el ácido de Lewis.

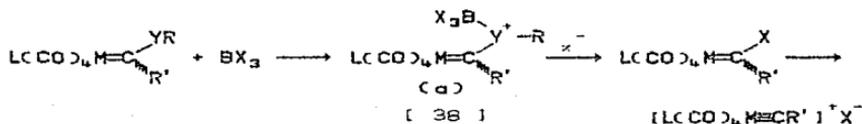
Se ha detectado que la fuerza en orden decreciente en los trihaluros de boro es  $\text{BBr}_3 \gg \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ .

Otro método para la preparación de carbinos es mediante los complejos de acil metal litio <sup>46</sup> [37]:



Fischer ha resumizado su trabajo en la síntesis de carbinos <sup>47</sup> y las conclusiones más sobresalientes en este tipo de reacciones se muestran en [38], y son:

a) La reacción del complejo carbenico con el agente electrofilico para formar el aducto (a), el cual da por resultado la labilización del enlace carbono carbenico-heteroátomo.



- b) Como segunda etapa, el ataque nucleofílico en el carbono carbenico causa la completa ruptura del enlace entre el carbono carbenico y el heteroátomo que porta el par electrónico de enlace.
- c) Si el nucleófilo es un ión haluro, se forma un halocarbon-complejo inestable que se descompone subsecuentemente a un carbin-complejo catiónico.
- d) La fuerza motriz de la reacción la constituye la habilidad del agente electrofílico para formar un enlace más estable con el heteroátomo, que el existente entre el heteroátomo y el carbono carbenico.
- e) El paso final de la reacción (cuando un pentacarbonil carben-complejo es el componente inicial) ocurre mediante un desplazamiento de un ligante carbonilo en posición *trans* por un anión (usualmente el halogenuro) para generar el carbino neutro.

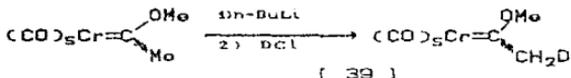
Cabe señalar que la deslocalización parcial de la carga positiva a el metal, en el aducto complejo catiónico del carbino, es resultado del debilitamiento en el retroenlace del metal a sus ligantes remanentes.

El efecto es más pronunciado con aquellos ligantes *trans* al carbino, causando su labilidad en el enlace; es decir, si un CO se encuentra *trans* al carbino, éste es desplazado por un ión halogenuro, debido a su fuerte característica  $\sigma$  donadora.

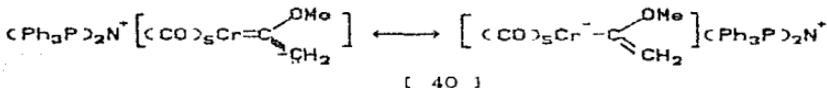
Si el ligante fuese una fosfina o cualquier especie con una alta relación  $\sigma/\pi$  aceptora, ninguna labilización decisiva ocurre y el complejo catiónico-carbinico constituye el producto final.

Ruta 8. -Formación de anión carbeno y reacciones.

Los átomos de hidrógeno adyacentes al átomo de carbono carbenico, exhiben un marcado carácter ácido, de tal suerte que pueden intercambiarse rápidamente con deuterio a través del empleo de metanol deuterado<sup>49</sup> en solución alcalina [39].



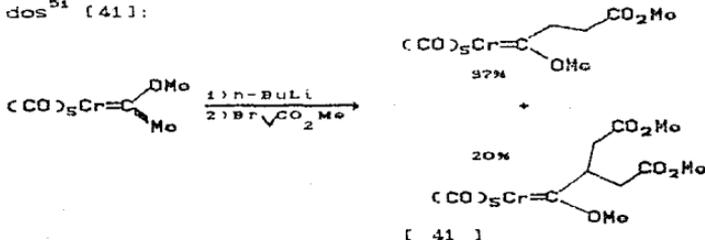
No obstante, este resultado sugiere la existencia de un anión carbenico altamente estabilizado, corroborándose esta suposición por el aislamiento de la sal del siguiente anión<sup>49</sup> [40]:

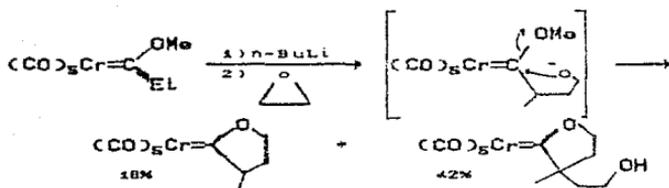


De tal propiedad, Casey ha tomado ventaja para generar complejos carbenicos que son inaccesibles de preparar por los métodos tradicionales.

Los carbeniones complejos son generados por la adición estequiométrica de n-butilitio, a temperaturas bajas y con una posterior adición de agentes alquilantes a temperatura ambiente<sup>50</sup>.

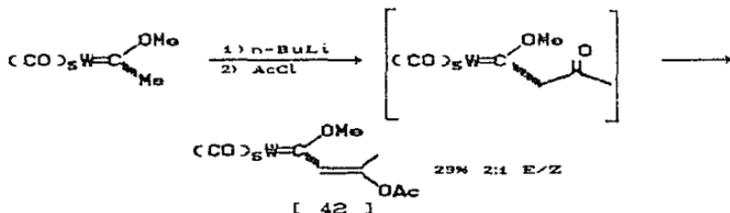
Estas adiciones se han extendido a bromo ésteres y epóxidos<sup>51</sup> [41]:





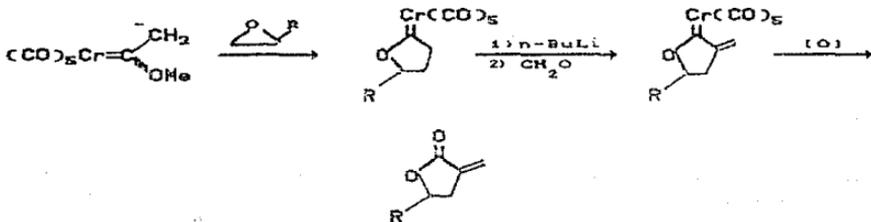
[ 41 ]

En la reacción con cloruros de acilo, existe la particularidad de obtener enol ésteres, cuando el producto contiene hidrógenos  $\alpha$  enolizables al átomo de carbono carbonílico<sup>50</sup> [42]:

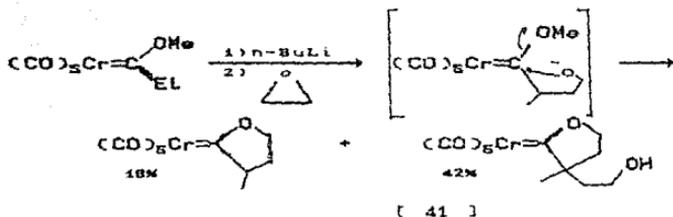


[ 42 ]

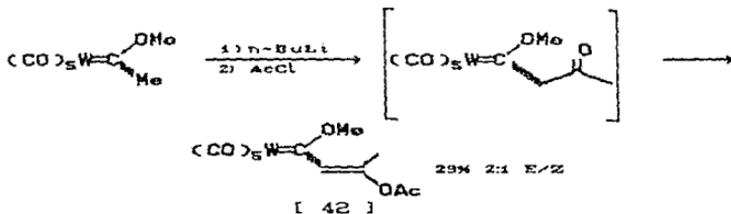
Casey reconoció la posibilidad de preparar  $\alpha$ -metileno- $\gamma$ -butirolactonas, llave estructural de muchos compuestos de alta actividad fisiológica, a través del uso de los carbonenos [43]:



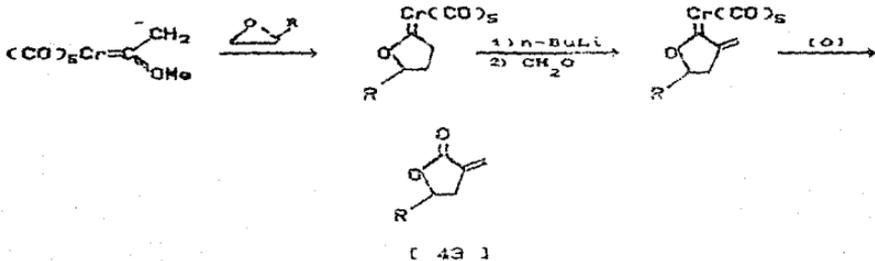
[ 43 ]



En la reacción con cloruros de acilo, existe la particularidad de obtener enol ésteres, cuando el producto contiene hidrógenos  $\alpha$  enolizables al átomo de carbono carbenico<sup>50</sup> [42]:

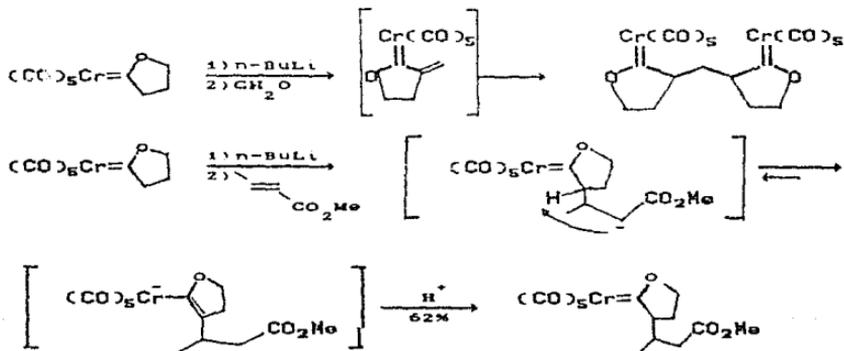


Casey reconoció la posibilidad de preparar  $\alpha$ -metileno- $\gamma$ -butirolactonas, llave estructural de muchos compuestos de alta actividad fisiológica, a través del uso de los carbeniones [43]:



En la reacción debe tenerse cuidado en las proporciones de formaldehído, ya que se ha observado la formación de un dímero carbencomplejo debido a la adición conjugada del propio carbenión al grupo exo- metileno del producto final<sup>51</sup> [44].

La adición inicial da por resultado un anión enolato, menos estable que el anión carbonico original, dado por una transferencia de protón al ión vinilo metálico:



[ 44 ]

#### Ruta D. —Desplazamiento de ligantes no carbonicos

La sustitución de ligantes carbonicos ocurre en los complejos de carbenos a menudo por mecanismos disociativos.

El estudio de estas reacciones proporciona información a cerca de los intermediarios carbonicos coordinadamente insaturados, que son importantes en los procesos de ciclopropanación y metátesis de olefinas.

Estas reacciones son:

a) Sustitución de grupos carbonilo por fosfinas y trialquilfosfinas<sup>52</sup>.



### Ruta 3. -Desplazamiento de ligandos carbonicos.

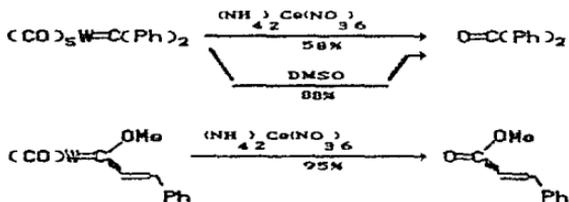
Uno de los problemas más difíciles, en relación al uso de los carbenos de metales de transición en síntesis orgánica, ha sido el de encontrar maneras de liberar el ligante carbonico del metal complejante.

Se pensó originalmente que los complejos carbonicos servirían como fuente de carbenos libres; no obstante, en estudios posteriores se ha demostrado que no se involucra la participación de carbenos libres; sin embargo, la inquietud por descubrir métodos para la liberación de los carbenos ha hecho de estas especies agentes útiles en la síntesis orgánica.

A continuación se describe brevemente los métodos para desplazar el metal del ligante carbonico:

#### A. -DESPLAZAMIENTO POR OXIDACION:

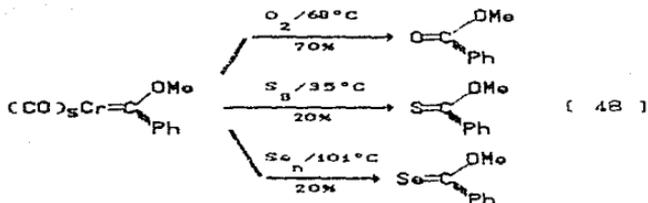
La oxidación de carbenos reemplaza al enlace M-Carbonico por un enlace C=O, como se muestra en [47]<sup>55</sup>:



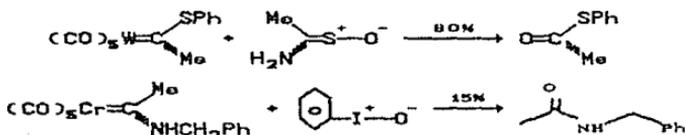
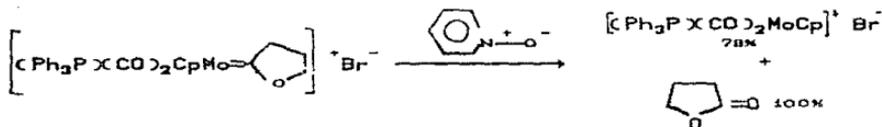
[ 47 ]

Estas reacciones son normalmente limpias y con rendimientos altos. Otras investigaciones sugieren el uso de oxígeno molecular como agente oxidante<sup>56</sup>.

Asimismo, Fischer ha empleado azufre y selenio como agentes oxidantes<sup>57</sup>, como se muestra en [48]:



La adición de n-óxido de piridina y reactivos similares constituye otro método de oxidación<sup>58</sup>, [49], donde se postula la presencia de un dipolo 1-2 en el enlace N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, lo que facilita el desplazamiento del carbeno.

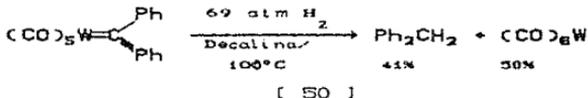


[ 49 ]

El iodobenceno es reconocido como el único agente oxidante que desplaza el ligante carbenico de aminocarbenos, para la formación de amidas<sup>59</sup>.

#### B. -DESPLAZAMIENTO POR REDUCCION:

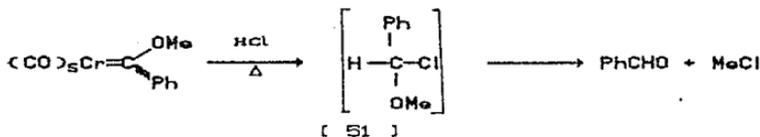
La reacción con hidrógeno, en ausencia de catalizador, da por resultado la hidrogenólisis de estos complejos<sup>60</sup> [50]:



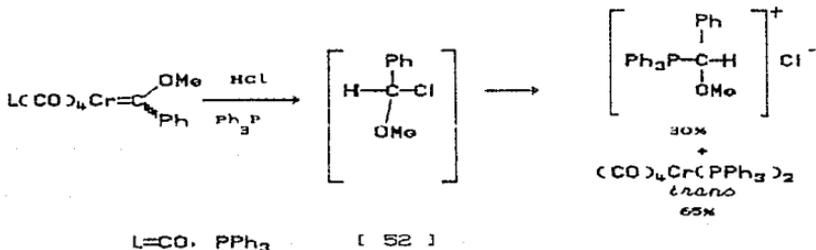
Si la presión de hidrógeno disminuye, se generan dímeros de carbenos, concluyendo que la relación  $\text{H}_2/\text{carbeno}$  es importante en este tipo de reacciones, ya que la temperatura requerida para su desarrollo es similar a la que necesitan el intercambio de CO y de la descomposición térmica.

### C. -DESCOMPOSICION POR ACIDOS:

Fischer encontró que los ligantes carbenicos podían ser desplazados de su metal complejante por la acción de halógenos de hidrógeno<sup>61</sup> [51]:



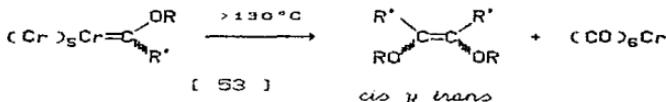
La utilidad de este tipo de descomposición se centra en la síntesis de sales de fosonio, por adición de un exceso de fosfina terciaria en la mezcla de reacción<sup>62</sup> [52]:



Los compuestos de fósforo pueden ser aislados en forma cristalina como sus sales de hexafluorofosfato, y rápidamente transformados a fosforanos por la acción del fenilitio.

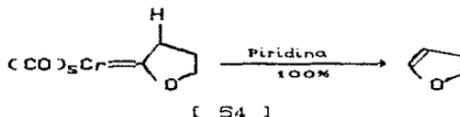
D. -DESCOMPOSICION TERMICA:

Su acción proporciona el aislamiento de dímeros provenientes de los ligantes carbonicos<sup>63</sup> [53]:



E. - DESCOMPOSICION INDUCIDA POR BASES:

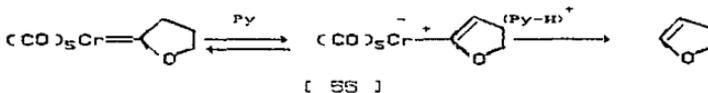
Esta ocurre a una temperatura baja, en relación a la necesaria para la descomposición térmica; además, el producto es el resultado de una migración de un hidrógeno  $\alpha$  al C carbonico, en vez de la dimerización<sup>64</sup> [54]:



Fischer ha estudiado con más detalle este desplazamiento, y ha establecido que una cantidad suficiente de un compuesto con un par de electrones sin compartir, puede inducir el desplazamiento de hidrógeno.

Además, es necesario que el complejo carbonico contenga hidrógenos  $\alpha$ , para que se lleve a cabo esta reacción.

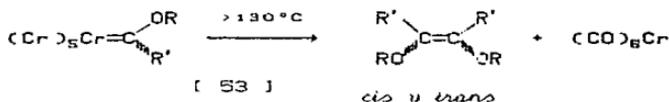
Se ha propuesto en el mecanismo la formación de un anión carbonico, seguido de una protonólisis [55]:



Los compuestos de fósforo pueden ser aislados en forma cristalina como sus sales de hexafluorofosfato, y rápidamente transformados a fosforanos por la acción del fenilitio,...

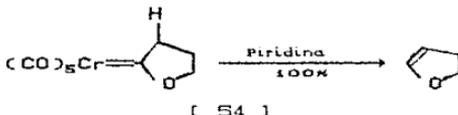
#### D. -DESCOMPOSICION TERMICA:

Su acción proporciona el aislamiento de dímeros provenientes de los ligantes carbenicos<sup>63</sup> [53]:



#### E. - DESCOMPOSICION INDUCIDA POR BASES:

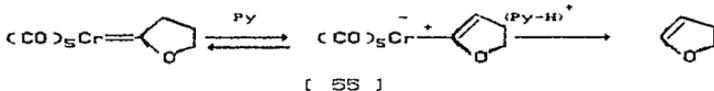
Esta ocurre a una temperatura baja, en relación a la necesaria para la descomposición térmica; además, el producto es el resultado de una migración de un hidrógeno  $\alpha$  al Ccarbenico, en vez de la dimerización<sup>64</sup> [54]:



Fischer ha estudiado con más detalle este desplazamiento, y ha establecido que una cantidad suficiente de un compuesto con un par de electrones sin compartir, puede inducir el desplazamiento de hidrógeno.

Además, es necesario que el complejo carbenico contenga hidrógenos  $\alpha$ , para que se lleve a cabo esta reacción.

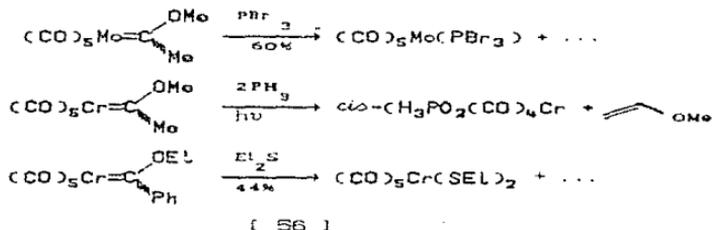
Se ha propuesto en el mecanismo la formación de un anión carbenico, seguido de una protonólisis [55]:



## F. - SUSTITUCION DEL LIGANTE:

Existen un gran número de reacciones en donde el ligante carbenico es desplazado del metal por otro ligante; aunque no es claro el mecanismo de reacción de las sustituciones, ni los factores que controlan la labilización del enlace entre el metal y el ligante carbenico.

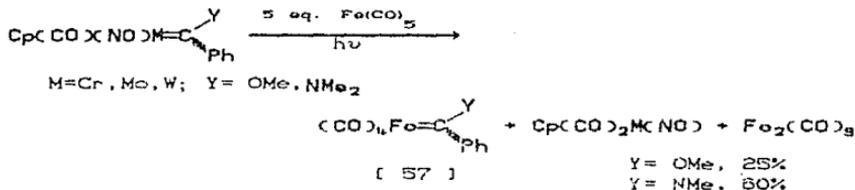
Ejemplos de estas reacciones se delinean en [56]<sup>10b</sup>:



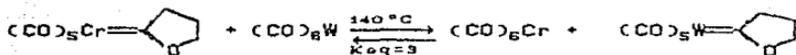
## G. -TRANSFERENCIA INTERMETALICA DE UN LIGANTE CARBENICO:

En muy pocos casos se ha transferido el ligante carbenico de un metal a otro.

Esta reacción se logra a través de irradiación [57], con lo cual el ligante es 'atrapado' por coordinación con  $\text{FeCO}_5$ <sup>65</sup>



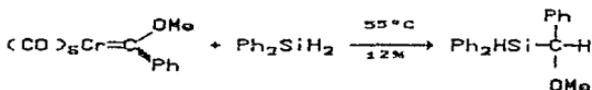
La transferencia por inducción termica [58] se ha observado en compuestos de cromo para dar compuestos de tungsteno<sup>64</sup> se ha observado :



[ 58 ]

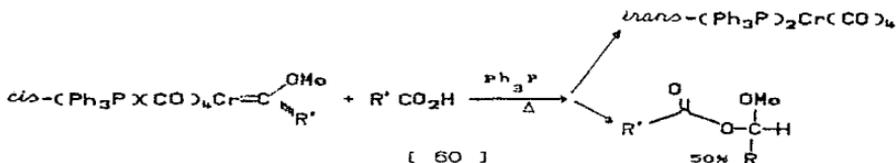
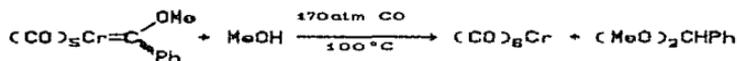
#### H.-REACCIONES DE INSERCIÓN:

Fischer ha observado la inserción de difenilsilano en metoxifenil carbonos<sup>66</sup> [59]:



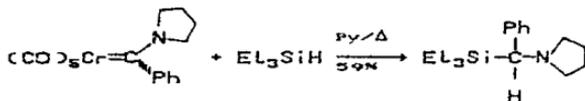
[ 59 ]

Otro tipo de reacción es la inserción de alcoholes<sup>67</sup> y de ácidos carboxílicos<sup>61</sup>, como se observa en [60]:



Connors ha estudiado la inserción de silicio mediante trimetilsilano, inducida por piridina<sup>68</sup>.

En esta reacción se emplearon ligandos carbenicos sin hidrógenos  $\alpha$ , para evitar la reacción paralela de migración de hidrógenos 1-2 [61]:



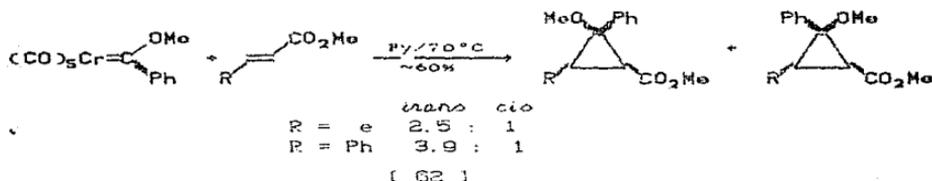
[ 61 ]

*Regla F. - Reacciones de ciclopropanación y metédiso.*

Uno de los usos más extensos de los carbenos de metales de transición es como agentes para la formación de derivados de ciclopropano a partir de olefinas.

A. -A PARTIR DE COMPLEJOS CARBENICOS DEL TIPO FISCHER:

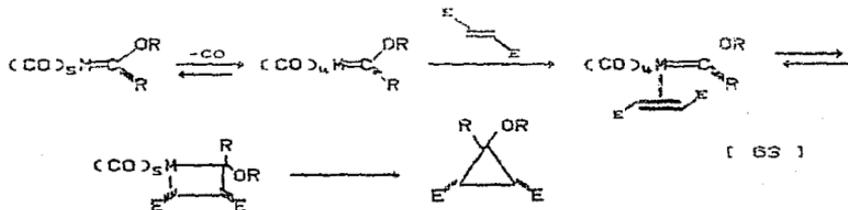
Se han obtenido derivados de ciclopropano a partir de ésteres  $\alpha$ - $\beta$  insaturados, mediante descomposición térmica o con piridina<sup>69</sup> [62]:



La ciclopropanación procede estereoespecíficamente.

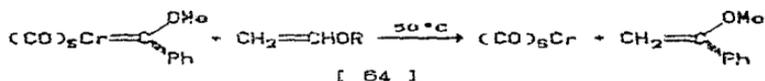
Esta reacción tiene una marcada dependencia del metal, siendo esta relación  $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$ , la cual esta de acuerdo con las diferencias que se encuentran con la fuerza del enlace metal-carbenico de estos complejos (La extensión en el retroenlace 'd' - 'p' del metal con el carbenico se incrementa en el orden  $\text{Mo} \ll \text{Cr} < \text{W}$ ).

La complejación de olefinas con el metal aproxima al alqueno a la proximidad del ligante carbenico, sugiriéndose el siguiente mecanismo<sup>70</sup> [63]:

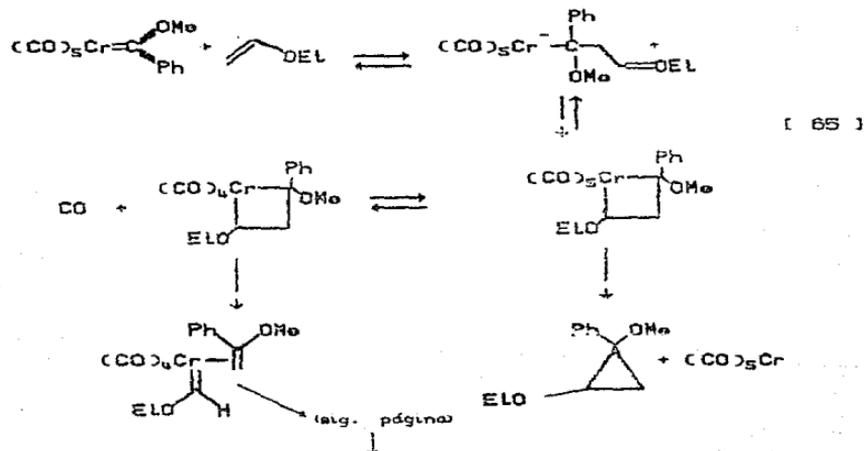
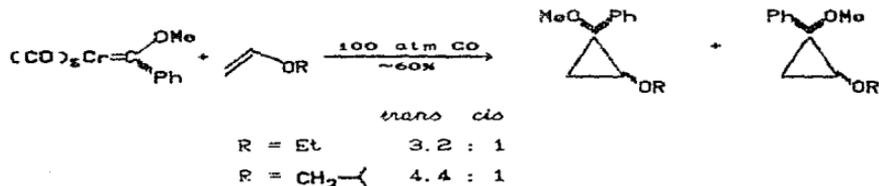


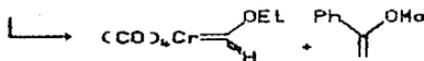
La reacción con vinil-éteres es posible bajo presión externa de CO y a temperaturas bajas<sup>71</sup>.

Bajo descomposición térmica, los productos finales son los generados por la escisión química [64]:



No obstante, bajo presión de CO y con las condiciones suaves de reacción, aunado a la naturaleza nucleofílica de los vinil-éteres, sugiere un mecanismo diferente al expuesto anteriormente [65]:





( 65 )

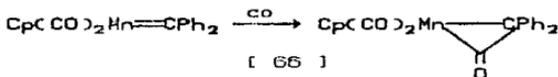
El primer paso de la transformación es el ataque nucleofílico del vinil-éter al Carbenico.

Este aducto se rearrregla a un metalociclobuteno heptacoordinado, el cual es favorecido por la alta presión de CO, y sufre una eliminación reductiva para dar el ciclopropano.

La eliminación reductiva del aducto hexacoordinado es poco probable, ya que es un proceso muy energético, además de producir un fragmento  $\text{Cr}(\text{CO})_4$  de 14 electrones.

En vez de eso, ocurre la apertura del anillo para generar los productos de escisión de alquenos.

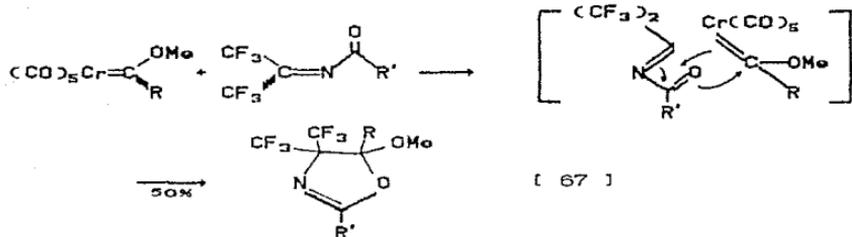
Herrman llevó a cabo la primera carbonilación de carbenos de metales de transición, para obtener ceten-complejos<sup>72</sup> [66]:



[ 66 ]

Esto corrobora la intermediaridad de cetenas en las reacciones de carbenos de Fischer, y proporciona un modelo para las reacciones de Fischer-Thropsch.

La preparación de derivados de ciclopropano a partir de las reacciones anteriores con olefinas polarizadas, sugiere que la descomposición térmica de un ligante carbenico, en presencia de un sustrato apropiado, puede llevar a la formación de compuestos heterocíclicos, como lo es la generación de oxazolin<sup>73</sup> [67]:

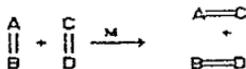


### B. -METATESIS DE OLEFINAS:

Desde su descubrimiento en 1957<sup>74</sup>, ha sido objeto de una extensa investigación para elucidar el mecanismo de transformación.

Chauvin fue el primero en proponer un mecanismo de reacción de propagación en cadena<sup>75</sup>, siendo retomado para su estudio recientemente.

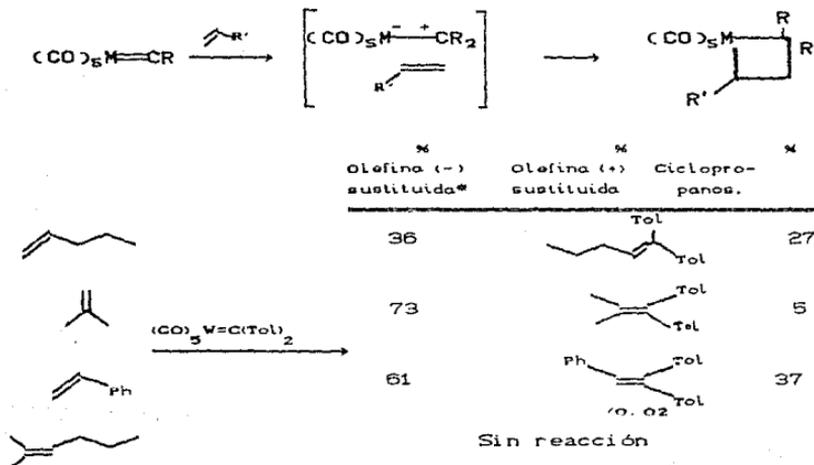
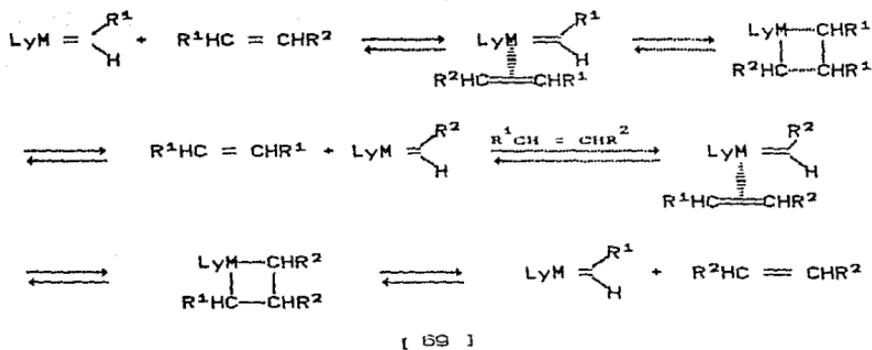
La metátesis de olefinas consiste en un intercambio de los ligantes a través de una catálisis metálica o por inducción térmica [68]:



[ 68 ]

El mecanismo se ilustra en [69], el cual involucra la intermediariedad de metalociclobutenos.

Asimismo, los estudios de Katz<sup>76</sup> con la reacción de difenilcarbenocomplejos de tungsteno y mezclas de hexenos y octenos deuterados, han mostrado ser consistentes con la alta selectividad en la adición de una olefina a un enlace metal--Coordenado polarizado, de tal forma que produce un metalociclobuteno, donde el Cvinílico más sustituido es enlazado al metal [70]:

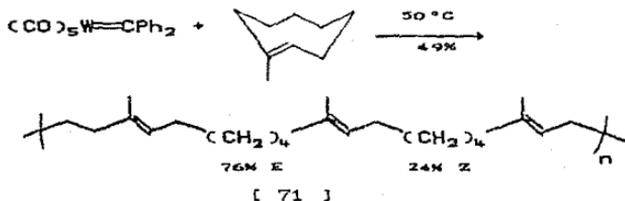


[ 70 ]

Se ha pensado que la formación del carbeno más estable agtua, al menos en parte, como la fuerza impulsora para la reacción de metátesis.

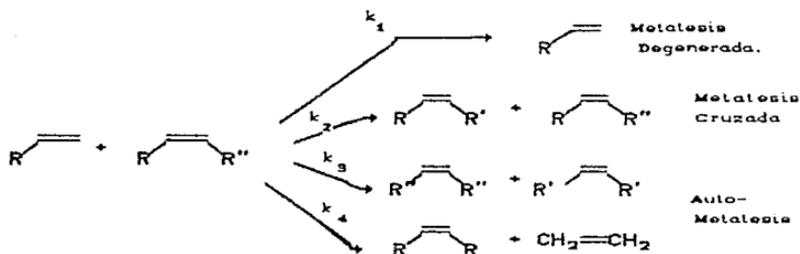
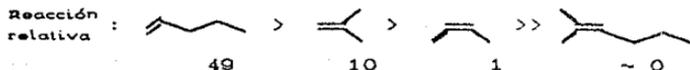
Esta conclusión podría explicar el porqué el etileno prefiere formar ciclopropanos.

Tal selectividad explica el porqué los alquenos cíclicos asimétricos conllevan a la formación de polímeros<sup>77</sup> [71]:



Los cálculos indican que cada cadena de polímero contiene aproximadamente una unidad difeniletieno, corroborando la idea de que la metátesis procede por un mecanismo de un metalocarbeno en cadena.

Se han desarrollado equilibrios de competencia entre olefinas, descritos en [72], y *cis*-2 buteno, demostrando que los alquenos menos sustituidos son más reactivos en la reacción de metátesis.



Velocidad de Reacción :  $k > k_1 > k_2 > k_3 > k_4$

[ 72 ]

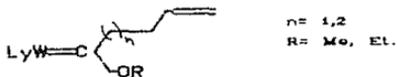
Una comparación de la información en [72], ilustra que la selectividad para la transferencia del último fragmento alquilidénico más sustituido de una olefina asimétrica a un ligante carbenico es mucho mayor que la selectividad para la reacción de un complejo carbenico con el menos sustituido de los alquenos, lo cual explica la observación de que en una mezcla de olefinas terminales e internas, la reacción conlleva predominantemente a la metátesis cruzada.

**ANTECEDENTES  
A LA PARTE  
EXPERIMENTAL**

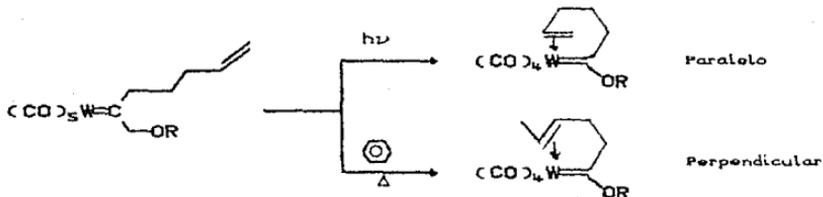
*Síntesis de carbenos Mononucleares de Tungsteno*

ANTECEDENTES. -

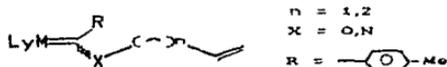
De acuerdo a los estudios realizados sobre la síntesis y reactividad de los complejos carbenicos con formula general I, en donde se determinó el comportamiento de dobles enlaces carbono-carbono frente al centro metálico<sup>78</sup>, se encontró que el doble enlace puede coordinarse al metal en diferentes formas, reportándose las estructuras en donde el grupo alqueno se coordina en forma perpendicular y paralela a la función carbenica de lo cual depende la reactividad posterior del complejo.



(I)



Asimismo, Casey preparó complejos del tipo II, en donde coexiste un heteroátomo  $\alpha$  al Carbenico, así como un doble enlace carbono-carbono, en los que de igual manera se observa la coordinación del doble enlace<sup>79</sup>:



(II)



*Síntesis de complejos carbenicos heteronucleares de tungsteno hierro.*

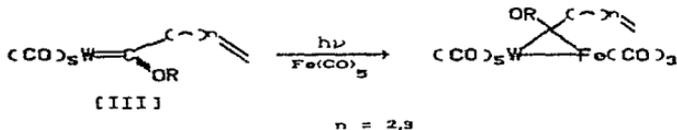
*$\mu$ -Alquilideno complejos de tungsteno hierro.*

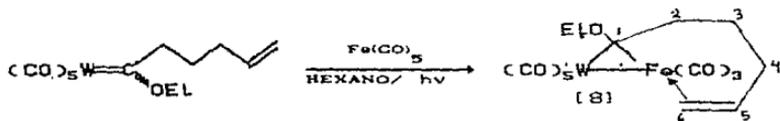
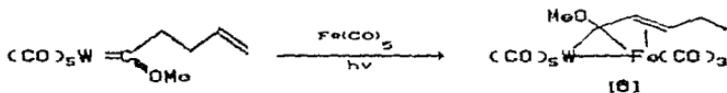
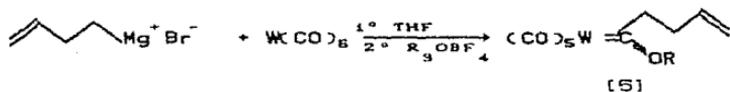
ANTECEDENTES. -

Desde el descubrimiento de los primeros  $\mu$ -metileno complejos de manganeso sintetizados por Herrman<sup>60</sup>, mucho se ha escrito a cerca de la síntesis y química de los  $\mu$  alquilideno complejos de metales de transición<sup>78</sup>.

Stone y sus colaboradores encontraron que los complejos carbenicos del tipo Fischer reaccionan de la misma forma en la que lo hacen los complejos de platino con bajo estado de oxidación, para dar los correspondientes  $\mu$ -alquilideno complejos<sup>61</sup>.

En el presente trabajo se procedió a estudiar la reactividad del doble enlace carbono-carbono en los complejos de tipo [III] por irradiación a luz ultravioleta en presencia de penta-carbonilo de hierro (agente de isomerización de dobles enlaces) de acuerdo al esquema experimental (2):





( 2 )

*Secuencia experimenta a la síntesis de complejos  $\mu$ -alquilidénicos.*

**PARTE**  
**EXPERIMENTAL**

## PARTE EXPERIMENTAL

En todas las reacciones, los reactivos son grado analítico; los solventes fueron purificados por los métodos comunes<sup>82</sup> las reacciones se desarrollaron bajo atmósfera de argón o nitrógeno.

El material de vidrio empleado es limpio y libre de humedad.

Las cromatografías en columna se realizaron sobre sílica gel Merck (70-230 mallas), las preparativas y en capa fina utilizando sílica gel Merck G 60.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se cogrieron en espectrofotómetros Bruker WM 200 y Varian FT 80A, tomando como referencia interna tetrametilsilano.

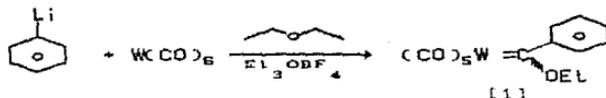
Los espectros de infrarrojo (IR) se desarrollaron en un aparato Perkin Elmer 263B y Nicolet FT 55X.

Los espectros de masa (EM) se desarrollaron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 5985 B.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones y no se encuentran corregidos.

## PARTE EXPERIMENTAL (1) :

Pentacarbonil [(fenil)(etoxi) carbenol] de tungsteno (CO) [1]



Una solución de fenillitio (100 ml., 50 mmol) fue adicionada a una suspensión de hexacarbonilo de tungsteno (17.6 g., 50 mmol) en éter etílico (250 ml.), y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos, después de las cuales, el solvente se evapora a vacío, sin calentamiento.

Al residuo se le adiciona una mezcla de agua-hielo (150 ml.); la solución resultante se filtra sobre algodón para remover el  $WCO_6$  residual.

A este filtrado se le adicionó tetrafluoroborato de trietiloxonio ( $Et_3OBF_4$ : 8.7 g., 50 mmol) hasta un pH ligeramente ácido (5-6); se efectúa una extracción con hexano en repetidas veces.

La fase orgánica se lavó con una solución saturada de carbonato ácido de sodio. Se separa la fase orgánica y posteriormente se seca con sulfato de sodio anhidro; se filtra y se concentra el residuo hasta sequedad, sin calentamiento, hasta obtener un aceite rojo como residuo.

El residuo se pasa a través de una columna de sílica gel, utilizando como eluyente hexano, recogiendo la primera fracción; se desolventiza a vacío (sin calentamiento) y se obtiene un aceite rojo (7.5 g., 38 % rendimiento).

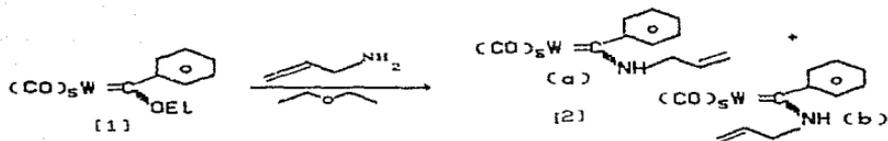
IR (ciclohexano): 2068, 1982, 1942.

RMN<sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , 200 Mhz): 7.33 (2H, m, Ar-H); 7.14 (1H, m, Ar-H);

6.7 (2H, d, Ar-H); 5.2 (2H, c, O- $CH_2$ ); 1.4 (3H, t,  $-CH_2-CH_3$ )

EM  $m/z$  458 ( $M^+$ )

Pentacarbonil [(alilamino)(fenil) carbeno] de tungsteno (O) [2]



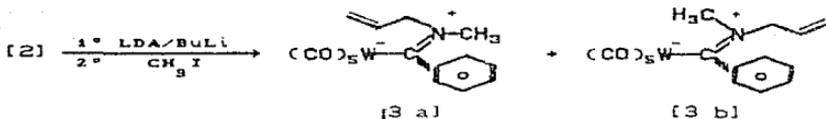
Al complejo [1] (5g., 11 mmol.), disuelto en éter etílico anhidro (50 ml.), con agitación y a temperatura ambiente, se adiciona lentamente una solución de alilamina ( 8.2 ml., 110 mmol., en 25 ml. de éter etílico); se observa durante la adición un cambio repentino en la coloración de la solución, tornándose de rojo a amarillo.

Después de seguir la reacción por cromatografía en capa fina (TLC) durante tres horas hasta el punto final de la reacción, se evapora el solvente a vacío (sin calentamiento) y el residuo se cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente una solución de hexano-diclorometano, relación 80/20, obteniéndose una mezcla de complejos [2] (4.4 g., 85% rendimiento), en forma de un aceite amarillo.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 Mhz): 8.98 (1H, s, NH); 7.33 (2H, m, Ar-H),  
 7.14 (1H, m, Ar-H); 6.7 (2H, d, -Ar-H); 5.62 (1H, m,  
 -CH=CH<sub>2</sub>), 4.49 (2H, m, NCH<sub>2</sub>, Z); 3.69 (2H, m, NCH<sub>2</sub>, E);  
 3.2 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>).

EM m/z 469 (M<sup>+</sup>)

Pentacarbonil [(CN-metil alilamino), (fenil) carbeno] de tungsteno (CO) [3]



A una solución de amiduro de diisopropil litio (LDA), preparada a partir de diisopropilamina (1.5 ml.) disueltos en 25 ml. de tetrahidrofurano (THF) y butil litio (1 equivalente) a una temperatura de 70° C, se le adicionaron 4.14 g. de la mezcla de [2], disueltos en THF (50 ml.); después de la adición, se deja enfriar a temperatura ambiente, y se baja la temperatura a -70° C con una mezcla de etanol/hielo seco.

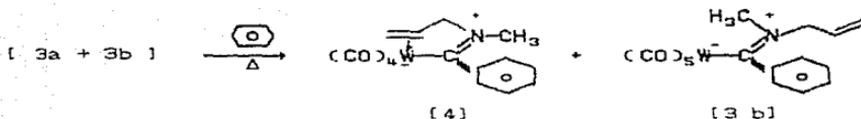
Al alcanzar dicha temperatura, se adicionaron 3 ml. de CH<sub>3</sub>I. Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente; se continúa la reacción con agitación por otras dos horas, después de las cuales se evapora el solvente a vacío. El residuo se extrae con éter (3\*50 ml.); la fase orgánica se lava con agua; se separa y se seca con sulfato de sodio anhidro.

Se concentra la fase orgánica para cromatografiar sobre sílica gel, utilizando como eluyente hexano/diclorometano, -- 80/20, recogiendo las primeras dos fracciones (que salen como mezcla). Se evaporan las fracciones, obteniéndose cristales amarillos (4.5 g., 100%).

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 Mhz): 7.33 (2H, m, Ar-H); 7.14 (1H, m, Ar-H); 6.70 (2H, d, Ar-H); 6.0, 5.55, 5.48, 5.30, 5.15, (6H, m, 2 CH=CH<sub>2</sub>, 2 CH=CH-H, 2 CH=CH-H); 4.85 (2H, d, NCH<sub>2</sub>); 3.93 (2H, d, NCH<sub>2</sub>); 3.80 (3H, s, NCH<sub>3</sub>, E); 2.92 (3H, s, NCH<sub>3</sub>, Z).

EM m/z 483 (M<sup>+</sup>)

Pentacarbonil-Z/E-(N-metil alilamino)(fenil) carbenol  
de tungsteno (O) [4].



La mezcla de [3] (4.5 g., 9.3 mmol.) se colocó en benceno, agitación magnética y a temperatura de reflujo durante 12 Hrs., siguiendo el avance de la reacción por TLC.

Posteriormente se evaporó el disolvente a vacío; el residuo se cromatografió en columna de sílica gel, la cual se eluye sucesivamente con una mezcla de hexano/acetato de etilo, 95/5; se obtiene la primera fracción, que es [4] en forma pura (P.f. 56° C, cristales amarillos), y con la elución de 90/10 de la misma mezcla se obtiene la segunda fracción, que es [3b] (2.25 g., 50%), que al desolventizar se obtiene en forma de agujas de color naranja.

[ 4 ]:

P.f. 56° C.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 Mhz): 7.33 (2H, m, Ar-H); 7.14 (1H, m, Ar-H);  
6.7 (2H, d, Ar-H); 5.62 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5.30 (1H, d,  
j=10Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 5.15 (1H, d, j=16 Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 3.93  
(2H, d, j=5Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.80 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>).

RMN<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 Mhz): 256.2 (W=C); 204.5, 198.9 (CO); 152.9,  
126, 126.4 (C aromáticos); 130.7 (-CH=CH<sub>2</sub>); 119.4  
(CH<sub>2</sub>=CH-), 58.8 (N-CH<sub>2</sub>); 50.6 (-CH<sub>3</sub>)

EM m/z 483 (M<sup>+</sup>)

[3 B]:

P. f. 97-98°C

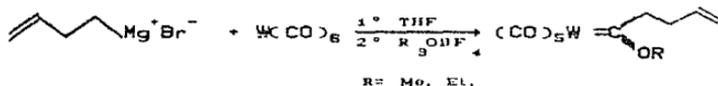
RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 7.33 (2H, m, Ar-H); 7.14 (1H, m, Ar-H);  
6.7 (2H, d, Ar-H); 4.75 (1H, dd, *j*=5Hz, CH=CH<sub>2</sub>); 4.6  
(1H, m, CH=CH<sub>2</sub>); 3.95 (1H, dd, *j*=7Hz, CH-CH<sub>2</sub>); 3.43  
(2H, dd, *j*=5Hz, N-CH<sub>3</sub>); 2.94 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>).

RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): 262 (W=C); 210, 203 (CO); 149.3, 128.8,  
126.8, 120.4 (Caromdticos); 69.1 (-CH=CH<sub>2</sub>), 64.4  
(N=CH<sub>2</sub>); 58.6 (CH=CH<sub>2</sub>); 40.8 (N-CH<sub>3</sub>).

EM m/z 455 (M<sup>+</sup>)

## SECUENCIA EXPERIMENTAL (2) :

Preparación del complejo [5]  
Pentacarbonil [(2-butenil)(metoxi/etoxi) carbeno]  
de tungsteno (O)



Una solución de bromuro de 2 butenil magnesio, (30 ml., 50 mmol) fue adicionada a una suspensión de  $\text{W}(\text{CO})_6$  (18 g., 50 mmol), en THF (300 ml.).

La mezcla fue agitada a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas, después de las cuales se desolventizo a vacío (sin calentamiento).

Posteriormente se siguió el mismo tratamiento que al aplicado en la síntesis de complejo [1].

Se obtiene [5] en forma pura como un aceite amarillo amarillado.

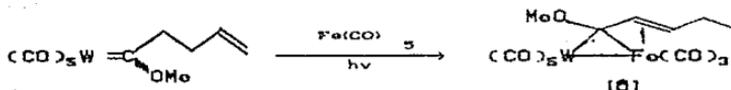
IR (Ciclohexano): 2035, 1980, 1940  $\text{cm}^{-1}$

RMN<sup>1</sup>H (80 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.75 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.03-4.99 (2H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 4.75 (2H, q,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 3.25 (2H, m,  $\text{W}=\text{C}-\text{CH}_2$ ); 2.25 (2H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1.6 (3H, t,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )

EM 436  $m/z$  ( $\text{M}^+$ )

Preparación del complejo [6]

$\mu$ -Butiliden (metoxi) complejo de tungsteno-hierro.



Una solución de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (1.486 g., 7.6 mmol) en hexano (30 ml.) fueron irradiados en presencia del complejo [5], ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ), (1.6 g., 3.8 mmol) a temperatura ambiente por doce horas.

Posteriormente, la solución es filtrada a través de celita, y el filtrado es evaporado a vacío; el residuo se redissuelve en un poco de éter de petróleo o una mezcla de hexano/pentano, y cromatografiada en sílica gel (sistema hexano/acetato de etilo 90/10) para dar el complejo [6], ( $\text{R}=\text{Me}$ ) (0.26g., 12 %) como un aceite café.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{CO})$  2080, 2060, 2020, 2000, 1945  $\text{cm}^{-1}$ .

RMN<sup>1</sup>H: (60 Mhz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5.00 (1H, d,  $j=12$  Hz,  $\text{C}_{(2)}\text{H}$ ); 3.12 (3H, s,

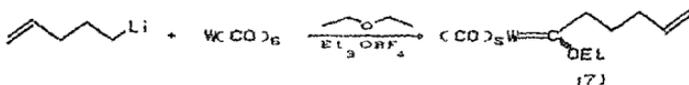
$\text{OCH}_3$ ), 2.0 (1H, m,  $\text{C}_{(3)}\text{H}$ ); 1.50 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0.73

(3H, t,  $j=8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

EM 562  $m/z$  ( $\text{M}^+$ )

Preparación del complejo [7]

Pentacarbonil [(4-pentenil)(etoxi) carbeno] de tungsteno CO



Una solución de 4-pentenil-1-litio (100 ml., 0.044 mmol.), fue adicionada a una suspensión de  $W(CO)_5$  (15.4 g., 0.044 mmol) en éter etílico (250 ml.)

Siguiendo el mismo modo operativo que el empleado para obtener [5], se obtienen el complejo [7] (8g., 41%), como un aceite amarillo.

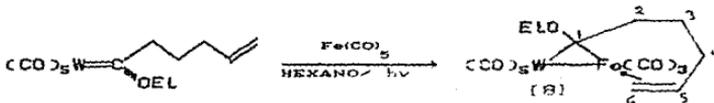
IR ( $CHCl_3$ ): 2070, 1980, 1940  $cm^{-1}$

RMN<sup>1</sup>H: ( $CDCl_3$ , 200 Mhz); 5.55 (1H, m,  $CH=CH_2$ ); 5.10 (2H, m,  $CH=CH_2$ ); 4.85 (2H, q,  $J=7$  Hz,  $OCH_2CH_3$ ); 3.15 (2H, m,  $W=C-CH_2$ ); 2.00 (2H, m,  $CH_2-CH=CH_2$ ); 1.53 (3H, t,  $J=7$  Hz,  $-CH_2-CH_3$ ); 1.35 (2H, m,  $-CH_2-CH_2-$ )

EM: 450 m/z ( $M^+$ )

Preparación del complejo [8]

$\mu$ -Pentenil(etoxi)complejo de tungsteno-hierro



Una solución de  $Fe(CO)_5$  (1.96 g., 10 mmol.) en hexano (40 ml), fue irradiada a temperatura ambiente en presencia del complejo [7], ( $R=Et$ ), (2.25 g., 5 mmol) por espacio de 12 horas.

Después de filtrar la solución sobre celita y desolventar a vacío, el residuo se cromatografía sobre sílica gel (sistema hexano/acetato de etilo 90/10), se obtiene el complejo [8], ( $R=Et$ ) como un aceite amarillo (0.510 g., 18%).

IR (CHCl<sub>3</sub>) : ν(CO) 2085, 2070, 2005, 1980, 1838 cm<sup>-1</sup>.

RMN<sup>1</sup>H: (250 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 4.48 (2H, q, j=8 Hz, OCH<sub>2</sub>); 2.93 (3H, m,

C<sub>(5)</sub>H y C<sub>(2)</sub>H); 2.29 (1H, d, j=5.6 Hz, C<sub>(6)</sub>H); 2.02

(1H, d, j=11.2 Hz, C<sub>(6)</sub>H); 1.80 (2H, m, C<sub>(4)</sub>H<sub>2</sub>); 1.45

(2H, m, C<sub>(9)</sub>H<sub>2</sub>); 1.05 (3H, t, j=8 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

La señal a 2.93 ppm, transforma los dos dobletes a 2.29 y 2.02 ppm en dos singuletes.

RMN<sup>13</sup>C (80 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 212 (C<sub>1</sub>); 197.7 (CO); 80.9 (OCH<sub>2</sub>);

84.4 (C<sub>5</sub>); 61.8 (C<sub>6</sub>); 39.4 (C<sub>2</sub>); 38.5 (C<sub>4</sub>); 29.7

(C<sub>3</sub>); 14.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

EM 562 m/z (M<sup>+</sup>)

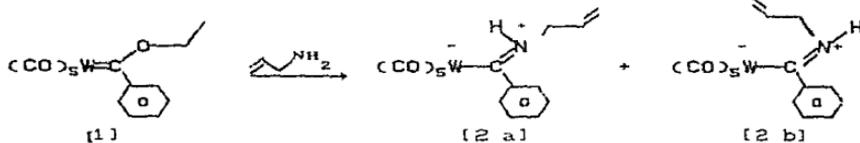
## **DISCUSION DE RESULTADOS**

## Discusión de Resultados

### I. -Complejos carbenicos mononucleares:

Los complejos aminocarbenicos sintetizados fueron obtenidos de manera general, siguiendo el método de Fischer<sup>83</sup>, por una reacción de sustitución sobre el alcoxicarbeno.

En ellos se obtuvo una mezcla de diastereoisómeros E y Z ( inseparable por métodos físicos ), la cual se manifiesta en el espectro de RMN<sup>1</sup>H por la aparición de dos señales correspondientes a los protones  $\alpha$  al átomo de nitrógeno, y de acuerdo a los estudios de Casey<sup>84</sup> y Kreiter<sup>85</sup>, el isómero E es el predominante.

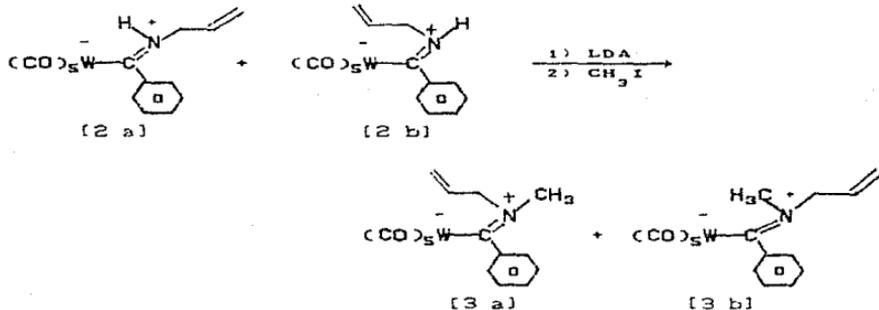


De la reacción entre el pentacarbonyl [(fenil)(etoxi)carbeno] de tungsteno (CO), [1], y la alilamina, se obtuvo por --reacción de aminólisis, la mezcla de pentacarbonyl-E-[(alilamino)(fenil)carbeno] de tungsteno (CO) [2 a], y el pentacarbonyl-Z-[(alilamino)(fenil)carbeno] de tungsteno (CO) [2 b], en la -cual se observan, dentro del espectro de RMN<sup>1</sup>H (fig 1), dos se-ñales multiples en 3.6 ppm y 4.49 ppm, atribuidas a los pro-tones  $\alpha$  al heteroátomo (NCH<sub>2</sub>) de los isómeros E y Z respectiva-mente.

La asignación de dichas señales fue hecha ya que Casey<sup>84</sup>, en complejos similares a 2(a) y 2(b), en donde el anillo aromático contiene un grupo metilo en posición *para*, realiza la asignación estereoquímica de los isómeros en base a las observaciones que hiciera Fischer<sup>85</sup>, al reconocer

en espectros de resonancia magnética que los grupos alquiloxi al metal ( isómeros Z ) aparecen a campo más bajo respecto a los *trans* (isómeros E ).

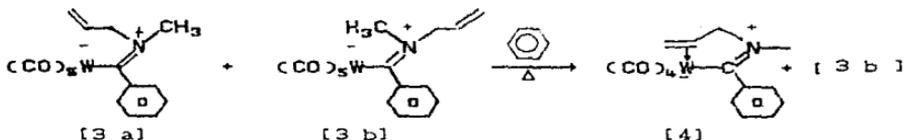
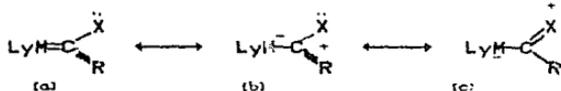
Así, Casey atribuye la señal en 3.44 ppm al grupo  $NCH_2$  del isómero Z, mientras al  $NCH_2$  del isómero E le asigna la señal que aparece a 2.84 ppm.



Del tratamiento de la mezcla de isómeros [2] con amiduro de diisopropil litio (LDA), seguido de la adición de  $CH_3I$ , se obtiene la formación de una nueva mezcla de isómeros N-alquilados; pentacarbonil-Z-[(N-metil alilamino)(fenil) carbeno] de tungsteno (O), [3 a], y pentacarbonil-E-[(N-metil alilamino)-(fenil) carbeno] de tungsteno (O), [3 b], la cual se observa en el espectro de RMN<sup>1</sup>H (fig 2) por la aparición de dos señales simples a 2.92 ppm y 3.83 ppm, asignadas respectivamente a los grupos  $NCH_3$  de los isómeros E y Z, observándose también dos señales dobles a 3.95 ppm y 4.85 ppm, correspondientes a los protones del  $NCH_2$  de los isómeros E y Z.

Estos resultados eran de esperarse, considerando que la estructura de resonancia [4 c], postulada para complejos carbenicos estabilizados por heteroátomos, es la predominante.

Estructuras de resonancia para carbenos estabilizados por un heteroátomo.



Cuando la mezcla [3] se calentó a la temperatura de reflujo de benceno, y por medio de una reacción de sustitución intramolecular de un grupo CO, se aísla bajo la forma de cristales anaranjados, un nuevo complejo, el tetracarbonil[(N-metilalilamino)(fenil)carbeno] de tungsteno [4], conteniendo un doble enlace coordinado al tungsteno.

La coordinación del doble enlace al centro metálico en [4] se pone de manifiesto en la espectroscopía de masas por la disminución en 28 unidades de masa, respecto al sustrato de partida, [3].

Los espectros de RMN<sup>1</sup>H y RMN<sup>13</sup>C de [4] confirman que efectivamente el doble enlace se encuentra coordinado.

En el espectro de RMN<sup>13</sup>C (fig 3), se evidencia por la aparición a campo alto de las señales correspondientes a los carbonos etilénicos a 58.6 ppm y a 69.1 ppm (-CH=CH<sub>2</sub>) y (-CH=CH<sub>2</sub>) respectivamente.

Mientras que el espectro de RMN<sup>13</sup>C de [3b], donde el doble enlace no se encuentra coordinado (fig 4), las señales para -

estos carbonos aparecen a 119.1 ppm ( $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ) y 130.1 ppm ( $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ).

Similarmente en el espectro de RMN'H de [4], la coordinación del doble enlace al tungsteno da por consecuencia que los protones vinílicos sean desplazados a campo alto, observándose las señales de dobles a 4.75 ppm (1H,  $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ) y 3.95 ppm (1H,  $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ) así como una señal múltiple en 4.6 ppm (1H,  $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ).

Además, debido a la formación del anillo quelatado carbono-metal-alqueno, los protones del  $\text{NCH}_2$  se convierten en protones químicamente no equivalentes, generando una señal doble de doble en 3.43 ppm (fig 5).

Debido a que la conversión de la mezcla de [3] en el producto coordinado [4] no es total, ya que en la cromatografía en columna de dicha mezcla de reacción, se eluye en un 50% una fracción menos polar que [4], cuyo espectro de RMN'H indica - que se trata del isómero [3 b] puro.

En efecto, el espectro de RMN'H de [3 b] puro (fig 6), aparece una señal doble a 3.98 ppm, correspondiente a los protones del  $\text{NCH}_2$ , además de una señal múltiple a 5.7 ppm (1H,  $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ) y dos señales dobles a 5.3 ppm ( $j=6$  Hz) y 5.15 ppm ( $j=11.2$  Hz) correspondientes a los protones vinílicos no terminales del doble enlace libre, cuya geometría no es adecuada para sufrir la reacción de coordinación.

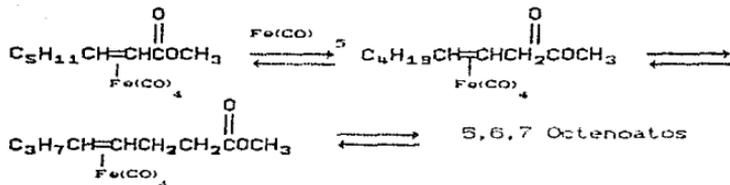
En el espectro de [3b], desaparecieron las señales en 2.92 ppm ( $\text{NCH}_2$ ) y en 4.85 ppm ( $\text{NCH}_2$ ), que son observadas en la mezcla original [2], (fig. 2), y deben de corresponder necesariamente al isómero [3a].

El estudio por difracción de rayos X del complejo [3b] pudo ser realizado, ya que se obtuvieron monocristales adecuados; así, la proyección ORTEP (fig 7) de [3b], reafirma que la doble ligadura libre se encuentra en posición *trans* con respecto al tungsteno.



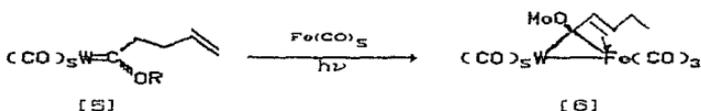
## II. -Compuestos carbenicos heteronucleares de W-Fe

Se sabe que los ésteres conjugados reaccionan rápidamente con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>67</sup> para dar complejos estables isomerizados.



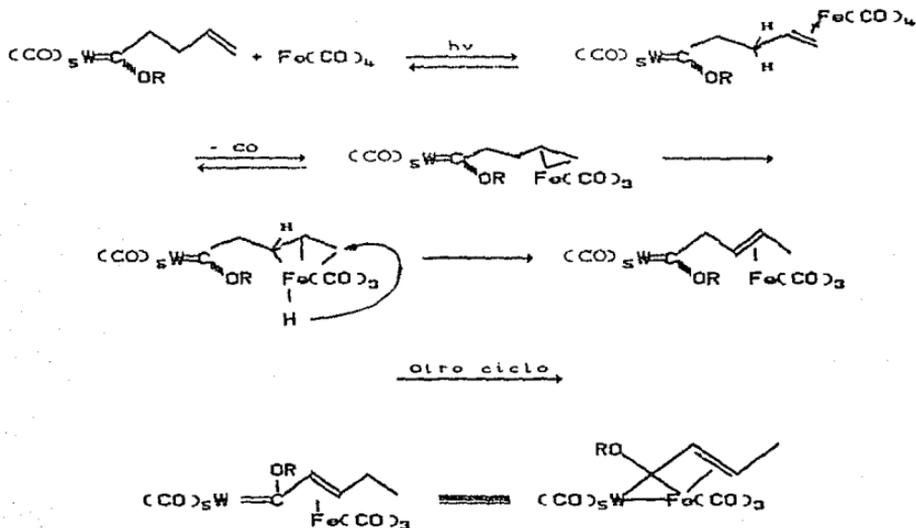
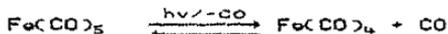
Dado que los carbenos de Fischer pueden reaccionar de manera semejante a los ésteres, con el fin de estudiar la reactividad del doble enlace carbono-carbono en los complejos del tipo [5] y [7], éstos fueron tratados bajo irradiación de luz ultravioleta en presencia de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

El complejo [5] reacciona con el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en hexano, bajo irradiación ultravioleta, para dar un compuesto rojo/cafe en un 12% de rendimiento, el cual, de acuerdo a su espectro de RMN'H corresponde aun complejo  $\mu$  alquilidénico binuclear de tungsteno - hierro, [6], donde el doble enlace se encuentra coordinado al hierro.



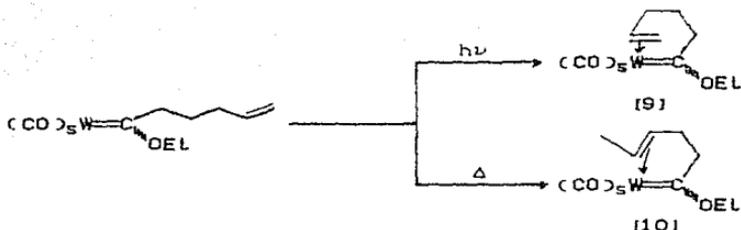
Así, se observa una señal triple para un grupo metilo en 0.73 ppm (3H, t, j=8 Hz) una señal múltiple para un  $-\text{CH}_2-$  a 1.50 ppm y las señales para el doble enlace isomerizado y coordinado, desplazados a campo alto, a 5 ppm (1H, d, j=12 Hz) como una señal doble, y otra señal múltiple, para un protón a 2.00

ppm., lo cual demuestra que ocurrió una isomerización, propiciada por la interacción del pentacarbonilo de hierro con el doble enlace, por un mecanismo  $\pi$ -alílico:

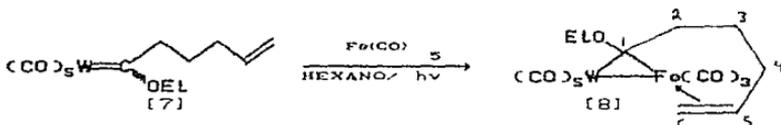


Por otro lado, el complejo [7], conteniendo un átomo de carbono demás, muestra un comportamiento diferente respecto al anterior con el pentacarbonilo de hierro.

Previamente se observó que en el carbeno [7] el doble enlace se coordina al metal por irradiación al ultravioleta para dar el complejo [9] no isomerizado, y por tratamiento térmico el carbeno [10]<sup>86</sup> coordinado e isomerizado.



En este trabajo se estudio el comportamiento de [7] en presencia de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y luz ultravioleta, observandose en lugar de una isomerización completa como la que ocurrió en [5] para dar un compuesto heteronuclear  $\mu$ -alquilidénico [6], la formación de un complejo heteronuclear  $\mu$ -alquilidénico, no isomerizado, con el doble enlace terminal coordinado al átomo de hierro, [8].



Así el espectro de RMN<sup>1</sup>H, se observó que no hay isomerización del doble enlace, como se esperaba que ocurriría, dado que solo aparece una señal triple para un metilo a 1.05 ppm. (3H,  $J = 6\text{ Hz.}$ ) que corresponden al grupo  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$ .

Las señales correspondientes a los protones olefinicos se desplazaron a campo alto, observandose una señal multiple a 2.93 ppm (3H) que corresponde al grupo  $-\text{CH}_2-$  en posición 2 y el protón olefinico en 5, así como señales dobles en 2.29 ppm (1H,  $J = 5.6\text{ Hz.}$ ) y 2.02 (1H,  $J = 11.2\text{ Hz.}$ ) correspondientes a los protones en posición 6.

La irradiación a 2.93 ppm transforma las señales dobles en 2.29 y 2.02 ppm. por pérdida de acoplamiento con el  $\text{H}_5$  en

dos señales simples.

En el espectro de masas de [8] se obtiene el ión molecular esperado,  $m/z = 562$ .

Asimismo, el comportamiento fotoquímico de [7] es parecido en ausencia de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ : en ambos casos se coordina el doble enlace sin isomerizarse.

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

A través de las secuencias experimentales se puede concluir lo siguiente:

I) Con respecto a la síntesis de complejos mononucleares:

- 1) Se efectuó la síntesis, aislamiento y caracterización total para un isómero geométrico de un carbeno de Fischer, [4], que anteriormente solo había sido detectado en una mezcla de isómeros por métodos espectroscópicos y no separado por métodos físicos.
- 2) La caracterización del isómero anterior fue lograda gracias a que se favorece la reacción de coordinación térmica del doble enlace en el diastereoisómero 'Z' sobre el 'E'.

II) En lo referente a la síntesis de complejos  $\mu$ -alquilidénicos de hierro y tungsteno:

- 1) Se realizó la síntesis y aislamiento de complejos  $\mu$ -alquilidénicos de hierro-tungsteno a partir de métodos generales que utilizan como sustratos de partida los complejos del tipo Fischer.
- 2) Se realizó un estudio del efecto que tiene un agente externo de isomerización para el doble enlace en estas especies.

Se puede concluir que los carbenos conteniendo una cadena de alqueno con cuatro o menos átomos de carbono sufren una isomerización total del doble enlace carbono-carbono, mientras que en especies teniendo más de cuatro átomos de carbono, tienden a la formación del

respectivo complejo  $\mu$ -alquilidénico coordinado no isomerizado.



## *Bibliografía*

1. - Fischer, E.O. y K Weiss; Chem. Ber., 106, 1277, (1973).
2. - Dötz, K.H.; Pure Appl. Chem., 55, 1669, (1983).
3. - Semmelhack, M.F.; Bozell, J.J.; Sato, T.; Wulff, W.; Spiess, E.; Zaks, A.; J. Amer. Chem. Soc., 104, 5850, (1982).
4. - Boor, J.; Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization, Academic Press, Nueva York, 1981.
5. - Herrman, W.A.; Angew. Chem. Int. Ed., 21, 117, (1982).
6. - Cardin, D.J.; Centinkaya, B.; Lappert, M.F.; Chem. Revs., 72, 545, (1972).
7. - Fischer, E.O.; Mäasbol, P.; Angew. Chem. Int. Ed., 3, 580, (1964).
8. - Fischer, E.O.; Angew. Chem. Int. Ed., 86, 651, (1974).
9. - Schrock, R.R.; Acc Chem. Res., 12, 98, (1979).
10. - a) Dötz, K.H.; Angew. Chem. Int. Ed., 23, 587, (1984).  
b) Brown, F.J.; Prog. in Inorg. Chem., 27, 1, (1980).
11. - Darensburg, D.J.; Darensburg, M.Y.; Inorg. Chem. Acta, 5, 247, (1971).
12. - Dobson, G.R.; Paxson, J.R.; J. Am. Chem. Soc., 95, 5925, (1973).
13. - Shriver, D.F.; Inorg Synth., 19, 164, (1979).
14. - Casey, C.P.; Anderson, R.L.; Chem. Comm., 1078, (1971).
15. - Fischer, E.O.; Rev. Pure Appl. Chem., 24, 407, (1970).
16. - Kreiter, C.G.; Angew. Chem. Int. Ed., 7, 390, (1968).
17. - Calderazzo, F.; Ercoli, R.; Heck, P.F.; Hougzand, C.; Wender, I.; Pino, P.; Org. Synthesis via metal carbonils, (1968).
18. - a) Orele, K.J.; Angew. Chem. Int. Ed., 8, 916, (1969).  
b) Wanzlick, H.W.; Schönherr, H.J.; Angew. Chem. Int. Ed., 7, 141, (1968).
19. - Hoffman, R.W.; Angew. Chem. Int. Ed., 7, 754, (1968).

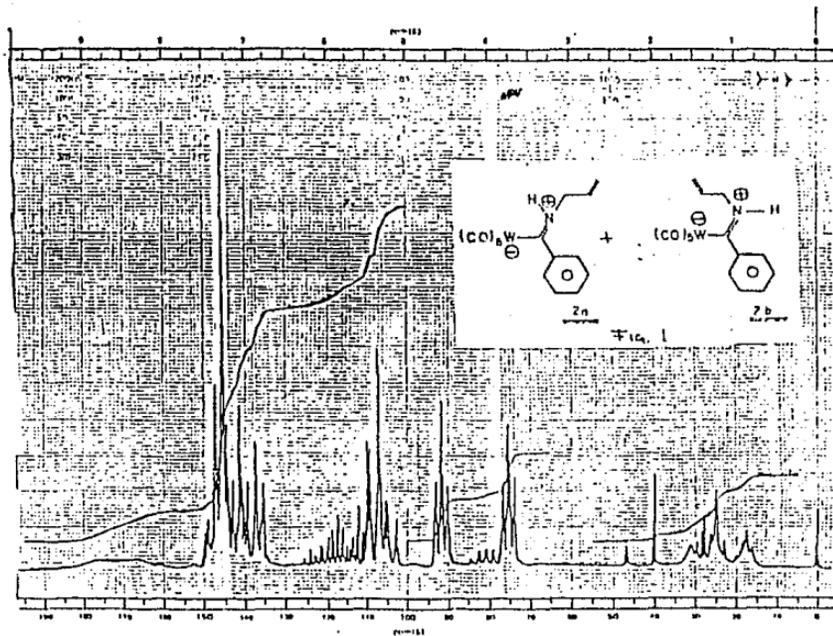
20. - Lappert, M.F.; Oliver, A.J.; Chem. Comm., 274, (1972).
21. - Fischer, E.O.; Kollmeier, H.J.; Chem. Ber., 104, 1339, (1971).
22. - Fischer, E.O.; Leupold, M.; Kreiter, C.G.; Müller, J.; Chem. Ber., 105, 150, (1972).
23. - Fischer, E.O.; Kreiss, G.; Kreibl, F.R.; Kreiter, C.G.; Müller, J.; Chem. Ber., 106, 3910, (1973).
24. - Connor, J.A.; Fischer, E.O.; Chem. Comm., 1024, (1967).
25. - Brunner, H.; Doppelberger, J.; Fischer, E.O.; Lappus, M. J. Organometall. Chem., 112, 65, (1976).
26. - Fischer, E.O.; Moser, E.O.; J. Organometall. Chem., 15, 147, (1968).
27. - Heckl, B.; Werner, H.; Fischer, E.O.; Angew. Chem. Int. Ed., 7, 817, (1968).
28. - Fischer, E.O.; Knauss, I.; Chem. Ber., 103, 1262, (1970).
29. - Ito, Y.; Saegusa, T.; Hirao, T.; J. Organometall. Chem., 131, 121, (1977).
30. - Fischer, E.O.; Aumann, R.; Angew. Chem. Int. Ed., 6, 191, (1967).
31. - Kreissl, F.R.; Fischer, E.O.; Kreitzer, C.G.; Weiss, K.; Angew. Chem. Int. Ed., 12, 563, (1973).
32. - Kreissl, F.R.; Fischer, E.O.; J. Organometall. Chem., 35, C47, (1972).
33. - Fischer, E.O.; Kiener, V.; Angew. Chem. Int. Ed., 6, 961, (1967).
34. - Fischer, E.O.; Kreiss, G.; Chem. Ber., 106, 2310, (1973).
35. - Schubert, U.; Fischer, E.O.; Justus Liebig's Ann. Chem., 393, (1975).
36. - Felkin, H.; Meunier, B.; Pascard, C.; Prange, T.; J. Organometallic. Chem., 136, 361, (1977).
37. - Ito, Y.; Saegusa, T.; Isonitrile Chemistry, Academic Press, Nueva York, (1971), pp. 65.

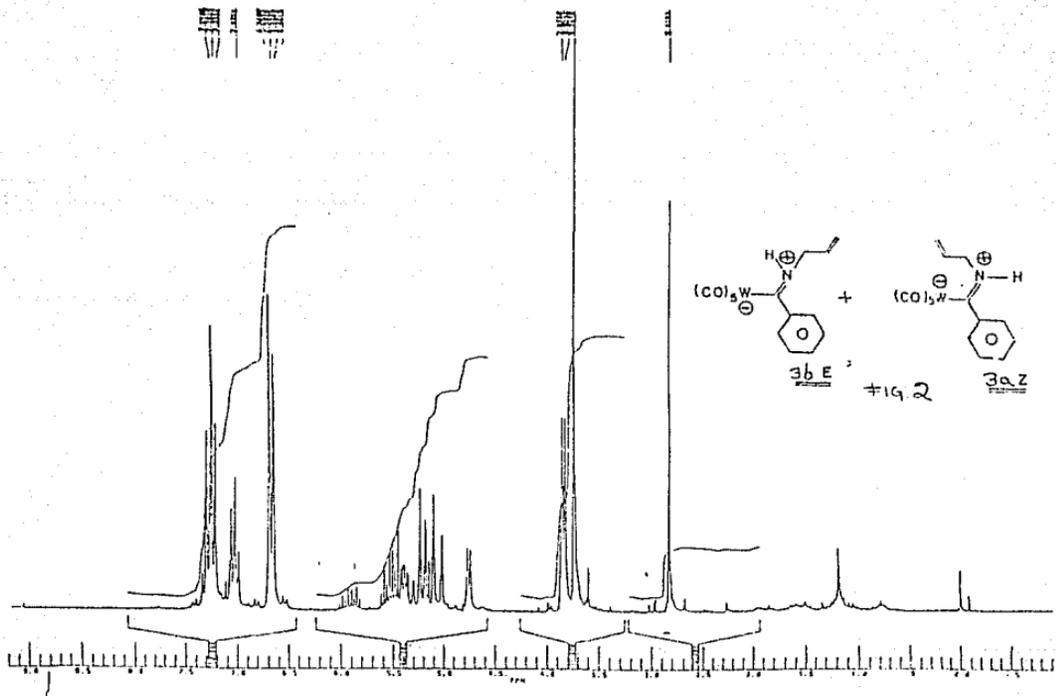
38. - Ito, Y.; Ito, I.; Hirao, T.; Saegusa, T.; Synth. Commun., 4, 97, (1974).
39. - Connor, J.A.; Jones, E.M.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 570, (1971).
40. - Connor, J.A.; Jones, E.M.; J. Chem. Soc., (A), 3368, (1971).
41. - Fischer, E.O.; Kreiss, G.; Kreiter, C.G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorene, H.; Angew. Chem. Int. Ed., 12, 564, (1973).
42. - Fischer, E.O.; Kreiss, G.; Chem. Ber., 109, 1873, (1976).
43. - Fischer, E.O.; Walz, S.; Wagner, W.R.; J. Organometallic Chem., 134, C37, (1977).
44. - Fischer, E.O.; Richter, K.; Chem. Ber., 109, 2547, (1976).
45. - Fischer, E.O.; Chem. Ber., 109, 3079, (1976).
46. - Fischer, E.O.; Fischer, H.; J. Organometallic Chem. 59, C1, (1974).
47. - Fischer, E.O.; Schubert, U.; J. Organometallic Chem. 100, 59, (1975).
48. - Kreiter, C.G.; Angew. Chem. Int. Ed., 7, 390, (1968).
49. - Casey, C.P.; Boggs, R.A.; Anderson, R.L.; J. Am. Chem. Soc. 94, 8947, (1972).
50. - Casey, C.P.; Brunsvold, W.R.; Scheck, D.M.; Inorg. Chem. 16, 3058, (1977).
51. - Casey, C.P.; Brunsvold, W.R.; J. Organometallic Chem., 102, 175, (1975).
52. - Fischer, E.O.; Fischer, H.; Chem. Ber., 107, 657, (1974).
53. - Fischer, E.O.; Richter, K.; Chem. Ber., 109, 1140, (1976).
54. - Werner, H.; J. Organometallic Chem. 94, 285, (1975).
55. - Casey, C.P.; Burkhardt, T.J.; Bunnell, C.A.; Calabrese, J.; J. Am. Chem. Soc., 95, 5833, (1973).
56. - Silvermann, R.B.; Olerson, R.A.; Chem. Comm., 1913, (1968).
57. - Fischer, E.O.; Riedmüller, S.; Chem. Ber., 107, 915, (1974).

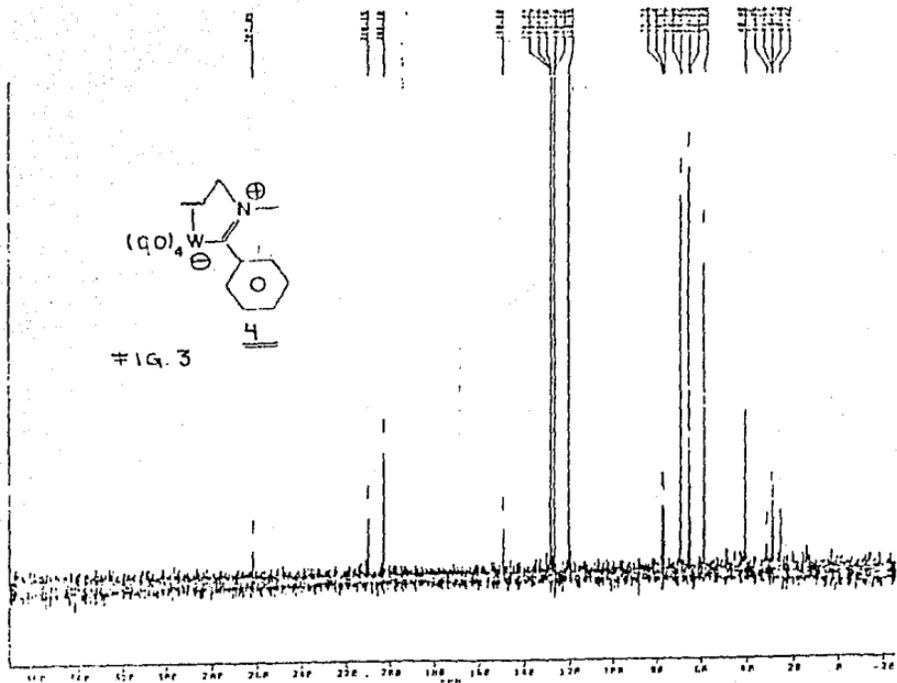
58. - Cotton, F.A.; Lukehart, C.M.; J. Am. Chem. Soc., 95, 3552, (1973).
59. - Lukehart, C.M.; Zelle, J.V.; J. Organomet. Chem., 97, 421, (1975).
60. - Casey, C.P.; Neumann, S.M.; J. Am. Chem. Soc., 99, 1651, (1977).
61. - Fischer, E.O.; Schubert, U.; Chem. Ber., 106, 3882, (1973)
62. - Schubert, U.; J. Organomet. Chem., 51, C11, (1973).
63. - Connor, J.A.; J. Chem. Soc., A, 3237, (1970).
64. - Casey, C.P.; Anderson, R.L.; Chem. Comm., 895, (1975).
65. - Fischer, E.O.; Beck, H.J.; Angew. Chem. Int. Ed., 9, 72, (1970).
66. - Fischer, E.O.; Dötz, H.; J. Organomet. Chem., 36, C4, (1972).
67. - Fischer, E.O.; Pure Appl. Chem., 30, 353, (1972).
68. - Connor, J.A.; Rose, P.D.; J. Organomet. Chem., 24, C45, (1970).
69. - Connor, J.A.; Lloyd, J.P.; J. Chem. Soc. Perkin Trans., 17, (1973).
70. - Casey, C.P.; Transition metals Organometallics in Organic Synthesis, Vol. 1; H. Alper, Ed. Academic Press, N.Y., (1976).
71. - Dorrer, B.; Fischer, E.O.; Kalssfus, W.; J. Organomet. Chem., 81, C20, (1974).
72. - Herrmann, W.A.; Plank, J.; Angew. Chem. Int. Ed., 17, 925, (1978).
73. - Fischer, E.O.; Weiss, K.; Chem. Ber., 106, 1581, (1973).
74. - Casey, C.P.; Tuinstra, H.E.; Saeman, M.C.; J. Am. Chem. Soc., 98, 608, (1976).
75. - Chauvin, Y.; Makromol Chem., 141, 161, (1977).
76. - Katz, T.J.; McGinnis, J.; Altus C.; J. Am. Chem. Soc., 98, 608, (1976).
77. - Lee, S.J.; McGinnis, J.; Katz, T.J.; J. Am. Chem. Soc.,

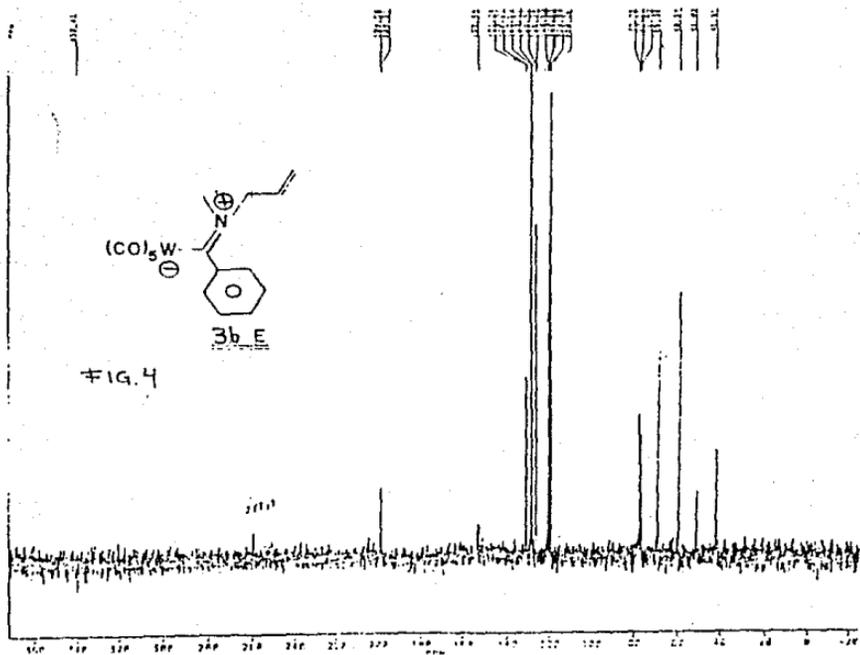
- 92, 7818, (1975).
78. -a) Alvarez, T.C.; Levisalle, J.; Rudler, H.; Rudler, M.;  
J. Organomet. Chem., 228, C7, (1978).
- b) Alvarez, T.C.; Rudler, H.; Daran, J.C.; Jeanin, Y.;  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 574, (1984).
79. - a) Casey, C.P.; Shusterman, A.J.; J. Mol. Catalysis,  
8, 1, (1980).
79. - b) Casey, C.P.; Vollendorf, N.W.; Kenneth, J.H.;  
J. Am. Chem. Soc., 106, 9754, (1984).
80. -Meyer, B.B.; Riley, P.E.; Davis, R.E.; Inorg. Chem., 20,  
3029, (1981).
81. -Dötz, K.H.; Fischer, H.; Hoffmann, P.; Kreissi, F.R.;  
Schubert, U.; Weiss, K.; Transition metal carbene comple-  
xes, Verlag Chemie Weinheim, (1983), pp 36.
82. - Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; Perrin, D.R.;  
Purification of laboratory chemicals. Ed. Pergamon  
Press, 2a. edición.
83. - Fischer, E.O.; Kreiter, C.G.; Angew. Chem. Int. Ed.,  
8, 761, (1969).
84. - Brook, L.A.; Snider, H.R.; Organic Synthesis, 25, 84,  
(1945).
85. - Kreiter, C.G.; Formacek, V.; Angew. Chem. Int. Ed., 11,  
141, (1972).
86. - Casey, C.P.; Shusterman, A.J.; Vollendorf, N.W.; J. Am.  
Chem. Soc., 104, 2417, (1982).
87. - Damico, R.; J. Org. Chem., 33, 1550, (1968).

## ESPECTROS Y FIGURAS









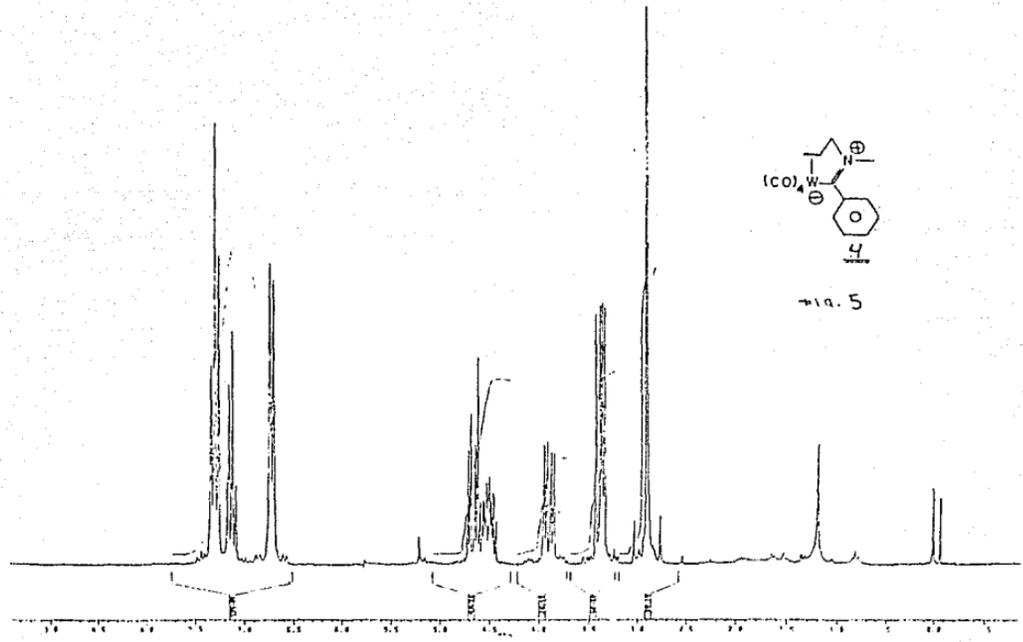
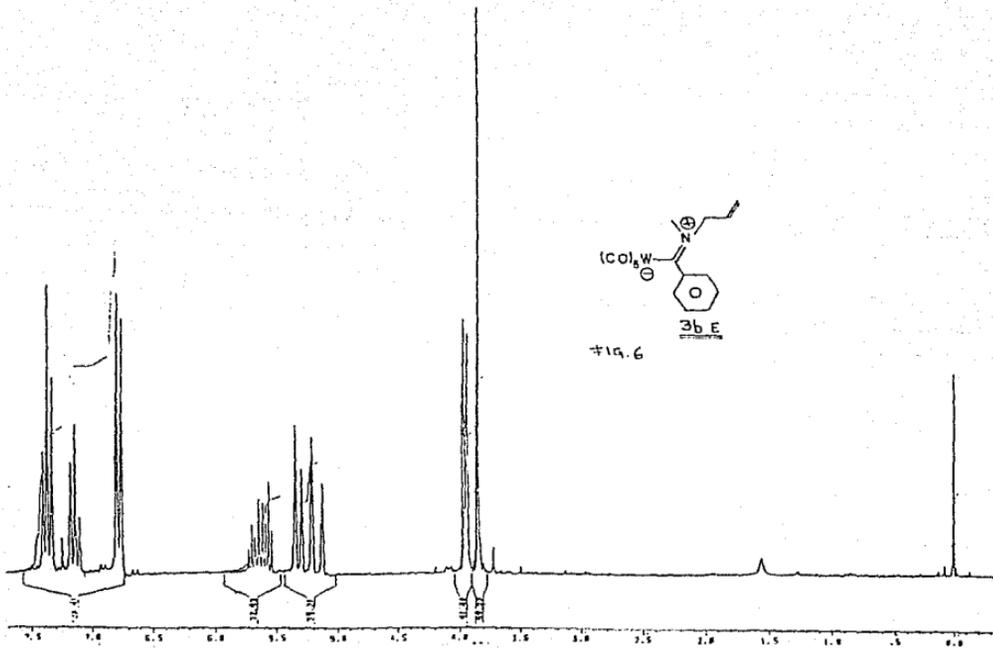


Fig. 5

78



#19.6

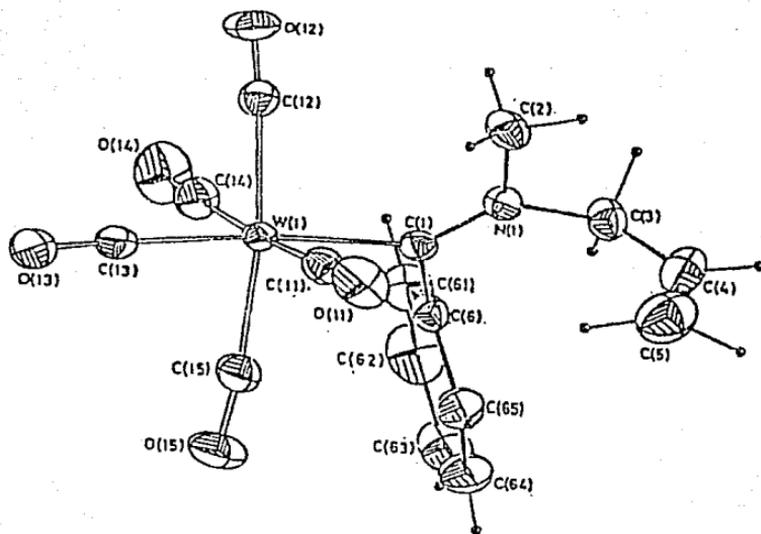


FIGURA 7

VISION ORTEP DEL COMPLEJO 3b