

Nov. 30 de 1970  
a las 18:00 hrs.

173768



PROFESORADO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

# REACCIONES DE DIHALOCARBENOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

MARIA DEL CARMEN PEDROZA MOYO

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

**PRESIDENTE:** José Herrán Arellano.  
**VOCAL:** Martha Albores Velasco.  
**SECRETARIO:** Ma. Luisa García Padilla.  
**1er. SUPLENTE:** Rosa Martha González Muñoz.  
**2o. SUPLENTE:** Alfredo Ortega Hernández.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Bibliotecas.

Nombre completo y firma del sustentante:

MA. DEL CARMEN PEDROZA MOYO.



Nombre completo y firma del asesor del Tema:

QUIMICA. MARTHA ALBORES VELASCO.



A MI FAMILIA

MI AGRADECIMIENTO A LA SRITA.  
MARTHA ALBORES VELAZCO POR  
SU VALIOSA AYUDA Y ORIENTACION.

CON CARIÑO Y GRATITUD A:

FAMILIA MIRANDA GOMEZ  
FAMILIA OSEGUERA MAGAÑA  
FAMILIA ALLENDE VEGA  
FAMILIA FRIAS GARCIA

CON CARINO A MIS PADRES

A MANUEL, YOLANDA, MARTA  
AIDEE GRACIELA  
Y RUBEN.

A ELIAS

## C A P I T U L O S

### 1 INTRODUCCION

### 2 OBTENCION DE DIHALOCARBENOS

- 2.1 Hidrólisis Básica de Haloformos.
- 2.2 Otros Métodos.

### 3 REACCIONES

- 3.1 Adiciones.
  - 3.1.1 A dobles enlaces.
  - 3.1.2 A triples enlaces.
  - 3.1.3 Adiciones con transposición.
- 3.2 Inserciones.
- 3.3 Reacción de Reimer-Tiemann.
- 3.4 Otras reacciones.

### 4 BIBLIOGRAFIA

**I N T R O D U C C I O N**

El uso de los Dihalocarbenos en síntesis orgánicas se ha intensificado en los últimos años. Aunque Geuther había propuesto la existencia de los dihalocarbenos en 1862, no es sino hasta 1954, con los trabajos de Doering y Hoffmann, cuando se confirma su presencia en la hidrólisis básica de haloformos.

A partir de los trabajos de Doering y Hoffmann se han reportado otros métodos para obtener dihalocarbenos, así como un enorme número de trabajos en los que se utilizan para efectuar diferentes transformaciones (construcción de anillos del ciclopropano, expansiones de anillos, inserciones, etc).

El objetivo de este trabajo ha sido el llevar a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva sobre métodos de obtención y reacciones de dihalocarbenos; se ha reunido información a partir de 1954 con la idea de que será de alguna utilidad para quién tenga interés en este campo de la síntesis orgánica.

## OBTENCION DE DIHALOCARBENOS

- 2.1 Hidrólisis Básica de Haloformos.
- 2.2 Otros Métodos.

## MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE DIHALOCARBENOS

### 2.1 HIDROLISIS BÁSICA DE HALOFORMOS.

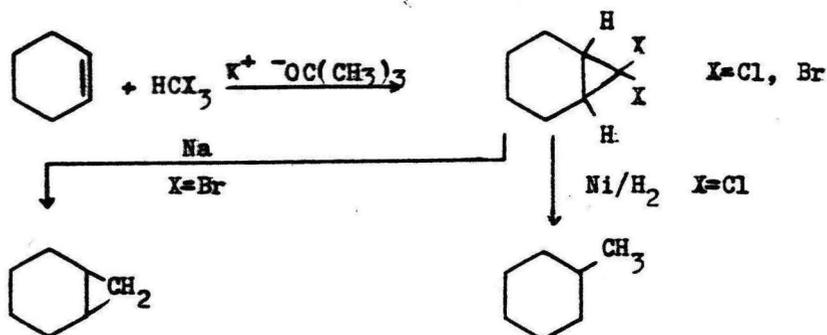
El estudio de los Dihalocarbénos se remonta a 1862, año en que Geuther<sup>51</sup> sugirió que el Diclorocarbénico (carbón divalente) era un intermediario en la hidrólisis básica de cloroformo.

Durante algún tiempo esta idea no fue comprobada, pero en 1954 Doering y Hoffmann<sup>41</sup> reportaron la adición de Diclorocarbénico ( $:CCl_2$ ), formado por hidrólisis básica de cloroformo, a -- una serie de olefinas y abrieron con ello un extenso campo a la investigación.

Doering y Hoffmann<sup>41</sup> trataron una mezcla fría de ciclohexeno y una solución saturada de tert-butoxido de potasio en alcohol terbutílico, con cloroformo gota a gota. La reacción fue vigorosa, exotérmica y acompañada por la precipitación inmediata de cloruro de potasio. De la mezcla neutra aislaron un producto en 40% de rendimiento con fórmula molecular  $C_7H_{10}Cl_2$ . En forma similar pero usando bromoformo se obtuvo  $C_7H_{10}Br_2$  en un 75%. Estos productos se trataron con solución de permanganato, no habiendo reacción. Estos resultados y la ausencia de absorción en 6-6.5  $\mu$  demostró que no había dobles ligaduras. Tampoco hubo precipitación con nitrato de plata alcohólico a temperatura ambiente.

La hidrogenación catalítica de  $C_7H_{10}Cl_2$  con Ni Raney dio como producto el metilciclohexano y la reducción de  $C_7H_{10}Br_2$  -- con sodio en alcohol produjo el biciclo (4.1.0) heptano (Norcarreno)

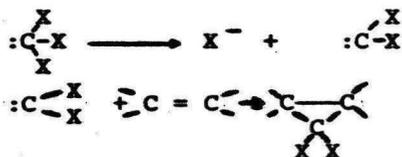
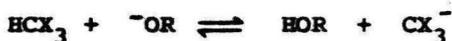
Reacciones:



Estos resultados se explican si se supone que el átomo de carbono se adiciona a la doble ligadura del ciclohexeno formando así el anillo del ciclopropano, por lo que la reacción del cloroformo y bromoformo con ter-butóxido de potasio asume la -- formación de Dicloro y Dibromo carbeno ( $:CCL_2$ ,  $:CBr_2$ ).

Doering y Hoffmann<sup>41</sup> proponen que el primer paso del mecanismo de la reacción sería quitar un protón del haloformo para formar un ión trihalometuro. Este ión perdería un haluro para dar el Dihalocarbeneo neutro, el cual se adiciona a la doble ligadura del sustrato.

Mecanismo:



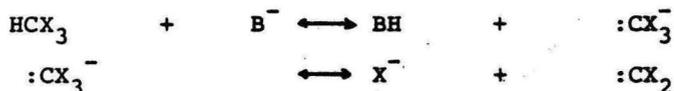
El experimento también se llevo a cabo usando otras olefinas: Isobutileno, 2-metil-buteno, 1-hexeno, 4-vinil-ciclohexeno, alfa-pineno y beta-pineno.

La reacción con yodoformo aparentemente fue un fracaso ya que no se pudo aislar el producto y por lo tanto, no se identi-

ficó.

Hine <sup>57</sup> en un estudio cinético llevado a cabo con haloformos y bases fuertes demostró que efectivamente la molécula  $\text{HCX}_3$  pierde H y X para dejar el Dihalocarbeno muy reactivo que se --adiciona a olefinas

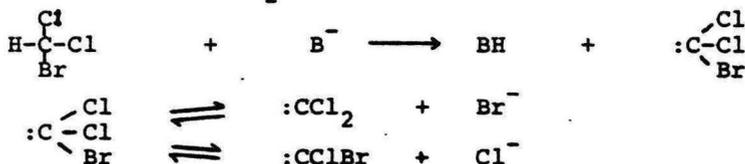
Mecanismo:



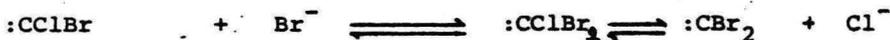
Posteriormente otros investigadores han hecho la hidrólisis básica de haloformos mixtos.

Parham y Twelves <sup>109</sup> por ejemplo, hacen un estudio de los metanos sustituidos siguientes: Bromodiodorometano, Clorodibromometano, Fluordiodorometano y Clorodifluorometano.

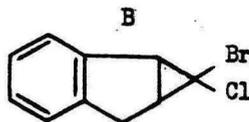
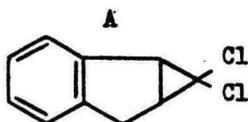
Parham demostró que cuando en la molécula del metano, hay dos halógenos diferentes se pueden producir tres Dihalocarbenos. Por ejemplo en el  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ :



y reaccionando:



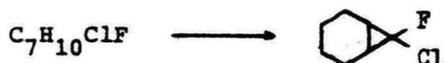
Parham <sup>109</sup> haciendo reaccionar  $\text{HCBrCl}_2$ , Indeno y tert-butóxido de potasio, separando las sales inorgánicas formadas obtuvo dos productos:



El rendimiento de A fue mayor que el de B y se calculó que la velocidad de eliminación del ión bromuro en el  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Br}$  es seis veces mayor que la tendencia de eliminación del cloro.

Parham llevo a cabo también la hidrólisis de  $\text{CHCl}_2\text{F}$  en presencia de ciclohexeno y obtuvo en un 24% un producto con punto de ebullición de 185-186/736 mm. conteniendo pequeñas cantidades de carbonilo, el cual fue extraído por cromatografía. El producto puro reacciona lentamente con bromo en tetracloruro y con permanganato de potasio.

La fórmula empírica  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClF}$  y el espectro IR proporcionó los siguientes datos: C-F ( $1085\text{ cm}^{-1}$ ), anillo del ciclopropano ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ), anillo del ciclohexano ( $1447, 1042$  y  $925\text{ cm}^{-1}$ ) y la ausencia de insaturación ( $1610-1700\text{ cm}^{-1}$ ), llevaron a proponer la estructura siguiente para el compuesto:

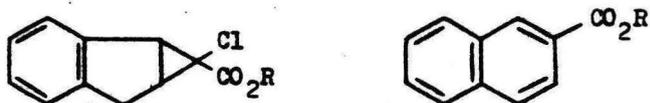


lo que demostró que el Cl se elimina más fácilmente que el F, como era de esperarse.

## 2.2. OTROS METODOS DE OBTENCION DE DIHALOCARBENOS.

2.2.1. A partir de metanos sustituidos.- Parham<sup>109</sup> en el trabajo mencionado anteriormente, también estudió otros metanos sustituidos para delucidar si era posible obtener Dihalocarbemos a partir de ellos.

Haciendo reaccionar Dicloroacetato de etilo y Dicloroacetato de tert-butilo con tert-butóxido de potasio e Indeno se obtienen estructuras de ésteres ó ácidos.



En la reacción empleando Dicloroacetato de tert-butilo, se tienen pequeñas cantidades de un material ácido, cuya estructu-

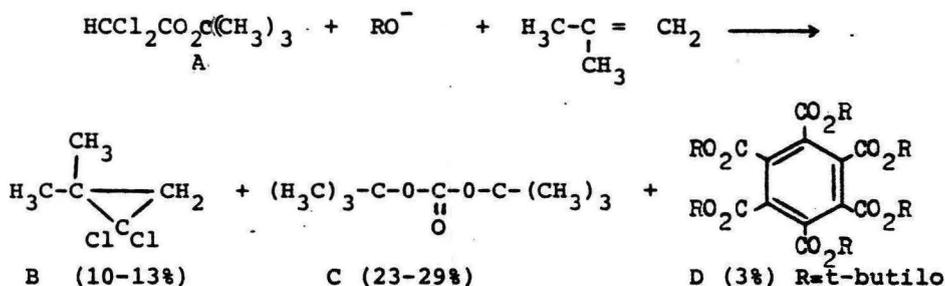
ra no fue establecida (punto de fusión 199-202°), pero se sabe que no era ninguna de las fórmulas anteriores.

De las experiencias anteriores Parham concluyó que el Dicloroacetato de etilo y Dicloroacetato de tert-butilo sí son -- convertidos a carbenos bajo estas condiciones experimentales. -- Aunque los carbenos formados no se adicionan apreciablemente al Indeno, sin embargo la reacción con otras olefinas indica la -- generación de carbenos que se adicionan a olefinas más reactivas que el Indeno.

Este trabajo dió a Parham y Loew <sup>105</sup> la idea para generar Dihalocarbenos de alfa-haloésteres.

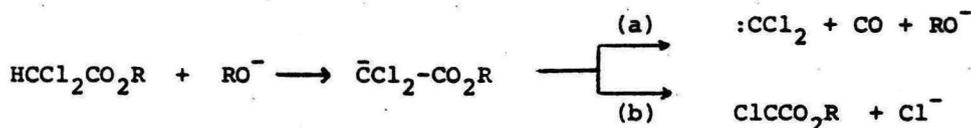
Demostraron, haciendo reaccionar el ión t-butilato, sobre ésteres cloro, dicloro y tricloroacetato de t-butilo, que el -- :CCl<sub>2</sub> sólo se forma de los dos últimos ésteres.

La reacción de Dicloroacetato de t-butilo (A) con el ión - tert-butilato en Isobutileno, produjo 1:1-dicloro-2,2-dimetilciclopropano, t-butilcarbonato y un éster neutro Melitato de hexa-t-butilo.



La formación de B afirma la generación de Diclorocarbeno -- pues se tiene el anillo del ciclopropano.

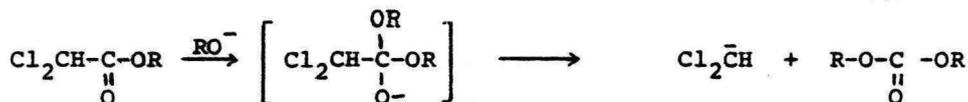
Este Diclorocarbeno se forma según la reacción (a)



El monóxido de carbono fue identificado plenamente como -- producto de la reacción. El carbeno  $\text{ClCCO}_2\text{R}$  no se produjo en - cantidad apreciable o bien no formó un aducto con el Isobutíle- no.

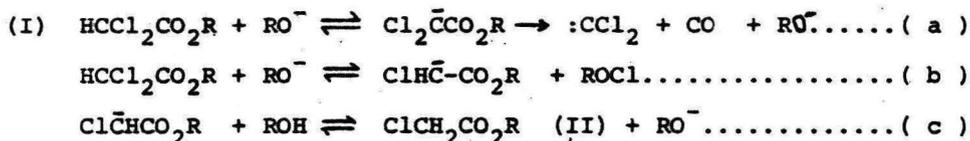
El Melitato de hexa-butilo fue inesperado. La estructura de este compuesto se estableció en base a que el éster neutro - tenía un peso molecular igual a D, el IR presenta absorción de grupo carbonilo a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , el éster se hidrolizó por la ac--- ción de HCl al 20%, a ácido melítico y después se obtuvo el clo- ruro del ácido y el melitato. Las propiedades de estas últimas sustancias fueron idénticas con muestras verdaderas. Por lo -- tanto el Melitato de hexa-t-butilo se forma por la trimeriza- - ción del posible intermediario Di-t-butilacetilendicarboxilato o bien por otro mecanismo, que según Parham y Loew se reporta-- ría más tarde

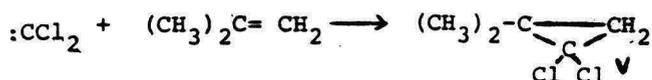
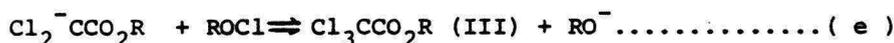
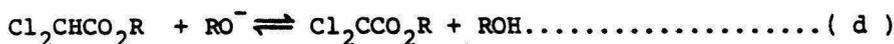
El carbonato de ter-butilo se obtiene en cantidades relati- vamente grandes:



Basándose en estos resultados Parham sugiere que los alfa- haloésteres, que no contengan átomos alfa hidrógeno pueden ge-- nerar carbenos. Los rendimientos de 1,1-dicloro-2, 2-dimetilci- clopropanos y di-t-butilcarbonato son 59% y 91% respectivamente, obtenidos de la reacción entre el Tricloroacetato de t-butilo y t-butilato de potasio en presencia de Isobutileno.

Parham <sup>105a</sup> modificó el mecanismo de reacción que él mismo había sugerido, reemplazando (a) por el de (b) a (f).

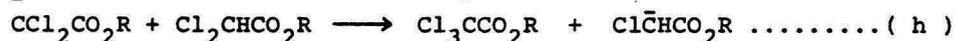




En este mecanismo se propone que el Dicloroacetato de ter-butilo se convierte en presencia de t-butilato de potasio a una mezcla de monocloroacetato y tricloroacetato (II y III respectivamente).

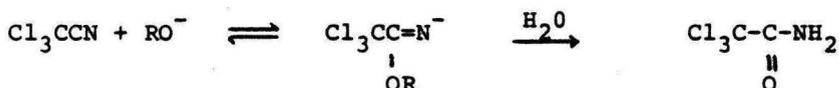
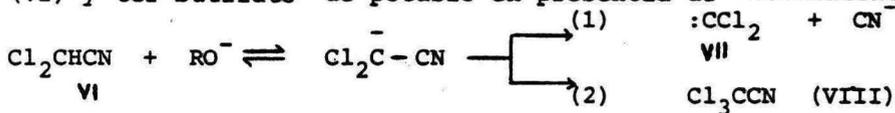
Parham en su reporte anterior había dicho que el monocloroacetato de ter-butilo formaba el producto de peso molecular alto por condensación y que era el tricloroacetato de ter-butilo (III) el que pasaba a  $\text{:CCl}_2$  y al carbonato de diter-butilo (IV). Así, si ocurriera un cambio de cloro, el máximo rendimiento de 1,1-dicloro-2-dimetilciclopropano (V) obtenido de (I) sería menos de la mitad del obtenido del compuesto (III) bajo las mismas condiciones.

La reacción se lleva a cabo en una relación equimolecular. El rendimiento del compuesto (V) fue comparable al obtenido anteriormente con t-butilato y tricloroacetato de ter-butilo --- (55%) estableciendo que la cloración del dicloroacetato de ter-butilo (I) inicial puede efectuarse por un cloro positivo y aceptarse el paso (e). El paso (b) no fue demostrado por la inhabilidad de los investigadores para aislar el hipoclorito de ter-butilo. Sin embargo la formación del intermediario hipoclorito de ter-butilo, como agente de cloración, se comprobó por la cloración del carbanión dicloroacetato de ter-butilo por dicloroacetato de ter-butilo.



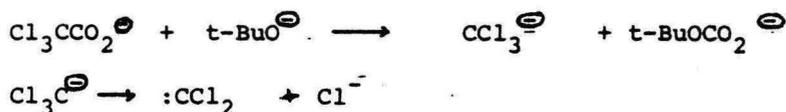
La cloración de carbaniones por hipoclorito de t-butilo es bien conocida.

Parham y Loew presentaron otra evidencia para las reacciones de este tipo de (b) a (e) por medio de dicloroacetronitrilo (VI) y ter-butolato de potasio en presencia de Isobutileno.

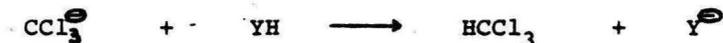


De esta reacción se tiene un material alquitranado, no se forma el ión cianida y después de hidrólisis, tricloroacetamida en 10%. La separación de la tricloroacetamida estableció el -- primer paso de cloración en la reacción análoga con dicloroacetato de t-butilo.

2.2.2 A partir de Tricloroacetato de Sodio. - Wagner <sup>166</sup> más tarde usa el Tricloroacetato de sodio como generador de  $\text{:CCl}_2$  con el ter-butóxido de potasio, en medio no -protónico según la reacción:



Los donadores de protones (YH) interfieren la reacción de la manera siguiente:



Refluyendo una solución al 15% de Tricloroacetato de sodio en Dimetoxietileno (DME) se obtiene un rendimiento cuantitativo de cloruro de sodio.

La reacción puede ser seguida por el tratamiento del ión -cloruro en partes alícuotas representativas. Cuando la descarboxilación se lleva a cabo en presencia de aceptores de  $\text{:CCl}_2$ , se obtienen productos de adición. La ventaja de este método pue de ser la posibilidad de mantener condiciones esencialmente neu

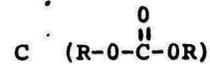
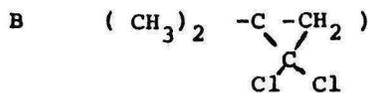
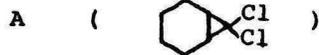
tras durante toda la reacción.

2.2.3. A partir de Tricloroacetato de Etilo.- En 1959 Parham - y Schweiser <sup>108</sup> informan la generación de  $\text{CCl}_2$  a partir de -- Tricloroacetato de Etilo con etóxido de sodio, t-butilato de potasio y con metóxido de sodio comercial.

Las reacciones se llevaron a cabo en presencia y ausencia de disolvente (pentano) con las olefinas Isobutileno y Ciclohexeno. Las condiciones y los rendimientos de los experimentos que dieron lugar a 1,1-dicloro-2,2-dimetilciclopropano de Isobutileno y de 7,7-diclorobiciclo (4.1.0) heptano de ciclohexeno se exponen en la tabla siguiente:

TABLA

METODO	BASE	MOL BASE	TIEMPO AD EN MIN.	SOLVENTE ML PENTANO	OLEFINA ML	% (A)	% (B)	% (C)
1	t-butilato de K	0.32	96	0	250	43		
2	"	0.32	90	150	75	72		
3	"	0.25	0.25	0	250	53		
4	"	0.25	0.25	150	100	56		
5	MeONa	0.25	0.25	0	250	78		
6	"	0.32	0.25	0	250	79		
7	"	0.32	0.25	0	250	79		
8	"	0.32	0.25	150	154	88		
9	t-butilato de K	0.25	72	100	75	-	86	89
10	"	0.32	30	125	150	-	74	72
11	EtONa	0.32	120	150	150	-	73	69
12	"	0.32	0.25	150	150	-	78	86
13	"	0.25	0.25	150	150	-	74	93
14	"	0.25	0.25	0	250	-	82	94
15	MeONa	0.25	0.25	0	250	-	76	73



En la tabla se ve que los rendimientos son bastante altos (72-88%).

Los rendimientos de 1,1 dicloro 2,2 dimetilciclopropano son similares tomando en cuenta la base (t-butilato de potasio 86%, etóxido de sodio, 82% y metóxido de sodio 76%).

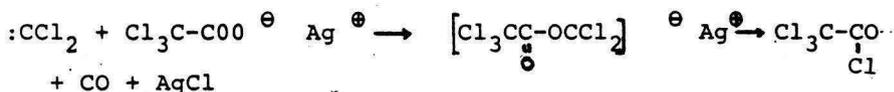
En las reacciones donde se usa MeONa o EtONa, la presencia de disolvente o la ayuda de adición del éster tiene pequeño --- efecto sobre el rendimiento del ciclopropano derivado (método - 6,7 y 11-14). Sin embargo cuando se empleó el t-butilato de po- tasio los rendimientos mejoraron por la presencia de disolvente (método 1 y 2) y por una muy baja adición de tricloroacetato de etilo (método 2, 4).

El uso de MeONa comercial tiene ventajas sobre el uso de - t-butilato de potasio: se consigue fácilmente y la reacción es poco exotérmica debido a la menor solubilidad del metóxido so- bre la solubilidad del t-butilato de potasio.

2.2.4 A partir de Tricloroacetato de Plata<sup>8-</sup> La reacción entre tricloroacetato de plata y ciclohexeno produce el 7,7-di- cloronorcarena en 10%. La formación del diclorocarbena se ex- plica por la reacción:



El bajo rendimiento del producto se debe a las reacciones secundarias que se producen entre el Diclorocarbena y el triclo- roacetato de plata:



2.2.5 A partir de Hexacloroacetona.- Pankaja, Kadaba y Edwards<sup>98</sup>

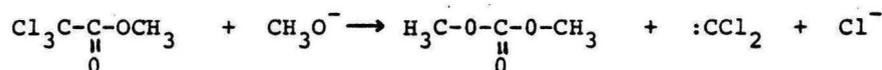
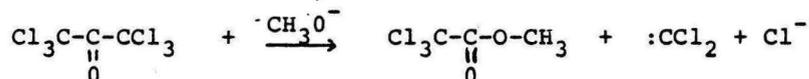
■ basados en los estudios electrométricos realizados por ---- Edwards, Evans y Wastson<sup>44a</sup> sobre soluciones diluídas de ceto- nas halogenadas, descubrieron la presencia de iones halógeno y  $\text{HCCl}_3$  en soluciones de Hexacloroacetona.

Explican estas observaciones como resultados de la hidrólisis de dos tipos, a) halogenuro de alcohol en el caso de mono y dihaloacetonas y b) tipo haloformo en cetonas polihalogenadas, conteniendo el grupo  $CX_3$ , en este caso se envuelve ataque sobre el carbón del carbonilo. El carácter atractor de electrones de los átomos de halógeno en  $R-CO-CX_3$  deja el grupo carbonilo altamente reactivo hacia nucleófilos. De ahí que el  $CX_3$  sea capaz de romper el enlace al cual está unido al carbonilo.



Estos investigadores encontraron que esta reacción es importante en cetonas en las cuales tres halógenos están unidos al mismo átomo de carbono. En la Hexacloroacetona el grupo carbonilo está tan activado que la reacción 2 ocurre casi con completa exclusión de la reacción 1.

De los resultados se dedujo que la Hexacloroacetona produce Diclorocarbano en medio no protónico en presencia de una base como metóxido de sodio. Más tarde el Tricloroacetato de metilo formado en el primer paso, reaccionaría con más metóxido para producir más  $:CCl_2$  en una manera similar. Así de cada mol de Hexacloroacetona resultan dos de Diclorocarbano:



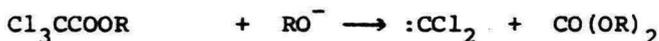
La manera en que se probó la presencia de este  $:CCl_2$  fue haciendo uso de aceptores y se comprobó la generación del Diclorocarbano. Los experimentos llevados a cabo se realizaron con tres aceptores:

Olefina	Base	Generador	Producto
Benzalanilina	MeONa	$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3$	1,2-difenil-3,3-dicloro- etilen-imina. 61%.
Ciclohexeno	MeONa	$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3$	7,7-diclorobiciclo-hepta no. 43%.
2-metil-2-buteno	MeONa	$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3$	1,1-dicloro-2,2,3-trime tilciclopropano.

Los rendimientos obtenidos de Hexacloroacetona no fueron - tan altos como los que se tienen con Tricloroacetato de etilo. Sin embargo la Hexacloroacetona es un generador de  $:\text{CCl}_2$  de -- gran actividad, a bajo precio y puede ser deseable como un pre-  
cursor de  $:\text{CCl}_2$  para preparaciones en gran escala.

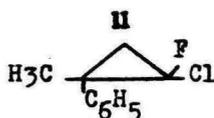
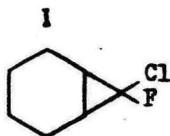
Grant y Cassie <sup>55</sup> llevaron a cabo la reacción de Hexacloro acetona Ciclohexeno, metóxido de sodio y propusieron un mecanis-  
mo. La Hexacloroacetona tiene la ventaja de ofrecer dos equiva-  
lentes de Diclorocarbena por molécula.

Mecanismo:



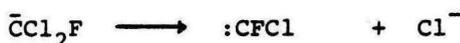
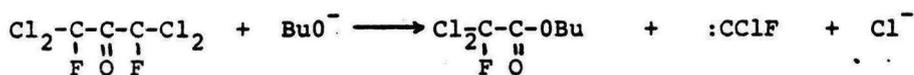
Confirmando lo reportado por Edwards, Kadaba y Pankaja.

2.2.6 A partir de Sym-Difluorotetracloroacetona.- Farah y Ho--  
rensky <sup>46</sup> demuestran en 1963 que la Sym-difluorotetracloroaceto-  
na con t-butóxido de potasio en medio no protónico, produce el  
 $:\text{CFC}$  como intermediario. Las olefinas usadas como aceptores -  
fueron el ciclohexeno y alfa-metilestireno dando los respectivos  
aductos 7,cloro-7-fluoro-biciclo-(4.1.0)heptano (I) y 1-cloro-1-  
fluor-2-fenil-2-metilciclopropano (II).



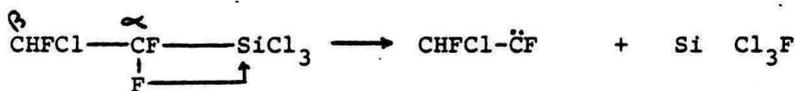
Este método muestra que la degradación de Sym-difluorote--

tracloroacetona puede diferir de la Hexacloroacetona en que el  $:CClF$  se produce por eliminación concertada de cloruro y fluorodichloroacetato de Bu y la formación más tarde del ión  $:CCl_2F$ .

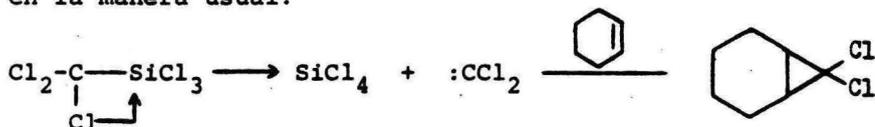


Las estructuras de los productos fueron confirmados por -- sus espectros en el IR.

2.2.7 A partir de compuestos Halogeno-Si-Alcoholo-Haszeldine y Young <sup>16</sup> reportan una nueva obtención de dihalocarbenos en -- 1961. Se había sugerido que la formación de la olefina -----  $CHF:CFCl$  en la pirólisis del compuesto  $[CHCl-CF_2-SiCl_3]$  ocurre por una alfa-eliminación que envuelve un ataque nucleofílico in terno de tres centros y un rearrreglo del carbeno para formar --  $CHF:CFCl$ , así:



Que los carbenos pueden ser intermediarios de la reacción de alfa eliminación en compuestos halógeno-Si-alcoholo, se demuestra en la pirólisis a 250° del compuesto  $Cl_3CSiCl_3$ . El Di clorocarbeno puede ser atrapado por la reacción con Ciclohexeno en la manera usual:



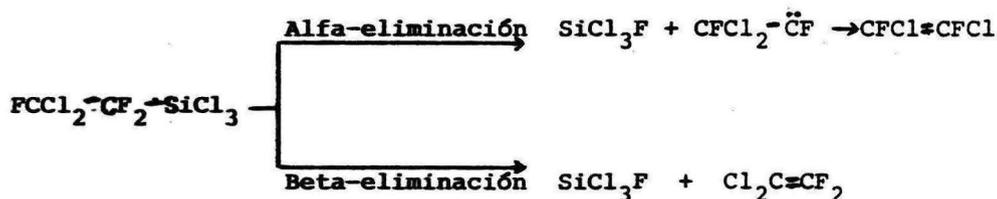
Los investigadores encontraron que el producto obtenido -- era el dicloronorcaradieno, punto de ebullición 78-80/15mm,  $N_D^{25} 1.502$ ,

espectroscópicamente idéntico a una muestra conocida. El rendimiento fue de 60%.

La alfa-eliminación de compuestos halógeno-Si-alcoholo para obtener carbenos es probablemente una reacción general, particularmente cuando la presencia de metales más electropositivos facilite el ataque interno nucleofílico. Así sugiere Bevan la formación de perfluorociclopropano en la pirólisis de trimetiltrifluorometilestaño, en presencia de tetrafluoro etileno, - puede ser un generador de difluorocarbena.

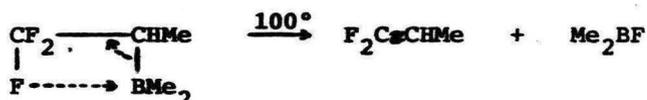


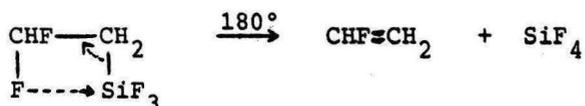
Cuando el halógeno está presente en ambos átomos de carbono alfa y beta, la beta eliminación compite con la alfa eliminación.



A 185°, los rendimientos de las olefinas  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$  y  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$  son 80% y 7% respectivamente. En este ejemplo la cantidad de beta-eliminación es muy pequeña y puede ser completamente ausente. Otra explicación para la formación de la olefina  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ , puede ser también la migración de fluoruro durante el ---rearrreglo del carbena  $\text{FCCl}_2 \text{---} \overset{\ominus}{\text{C}}\text{F}$ .

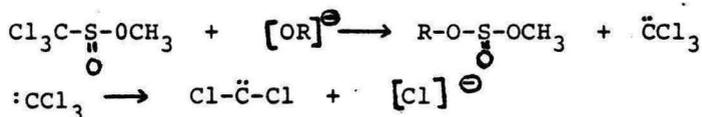
La reacción de beta-eliminación de compuestos polifluoruro-Si-alcoholo y de Boro también es conocida, por ejemplo se han reportado las siguientes reacciones:





2.2.8 A partir de Acido Triclorometansulfínico.- Schoelkopf and <sup>132</sup> informó que la reacción entre el éster metílico del ácido triclorometansulfínico, una olefina (ciclohexeno, isobutileno) y ter-butóxido de potasio ó metóxido de sodio, producían derivados del ciclopropano: El ciclohexeno produjo 48% de Dicloronorcarena y el isobutileno en las mismas condiciones produce 15% de 1,1-dicloro-2,2-dimetilciclopropano.

Mecanismo para la generación de Diclorocarbena:

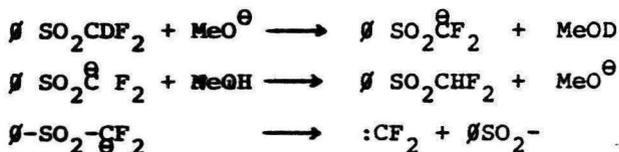


Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

OLEFINA	BASE	TEMP °C	ADUCTO	REND.
Ciclohexeno	t-Butóxido de K	82	Dicloronorcarena	40%
Ciclohexeno	t-butóxido de K	82	Dicloronorcarena	48%
Ciclohexeno	t-butóxido de K	-10 a 25	Dicloronorcarena	37%
Ciclohexeno	Metóxido de sodio	82	Dicloronorcarena	32%
Isobuteno	t-butóxido de K	-6	1,1-dicloro-2,2-dimetilciclopropano.	15%

2.2.9 A partir de Difluorometil-Fenil-Sulfona.- Hine y poster <sup>56</sup> estudiaron la reacción entre el metóxido de sodio y Difluorometil-fenil-sulfona encontrando que formaba un intermediario el  $:\text{CF}_2$ .

substituyendo el H por Deuterio y observando el efecto isotópico propuso el siguiente mecanismo para la formación del Difluorocarbena:



Igualmente el Difluorocarbena se genera por el  $\text{HCF}_2\text{Cl}$ , ---  $\text{Br}_2\text{F}_2\text{C}$ , por descarboxilación del Difluorocloroacetato de sodio. Recientemente de derivados Trifluorometil de Fe, P, Sn, y Ge.

2.2.10 A partir de Compuestos Trihalometil-Metal-Arilo.- Seyferth y otros Investigadores<sup>139</sup> han propuesto un camino mejor para la producción de dihalocarbena basado en la descomposi--- ción de compuestos de fórmula general  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CX}_3$ . El método - tiene la ventaja de excluir el medio básico, así como aumentar en gran cantidad el rendimiento de los productos obtenidos.

El trabajo de Haszeldine y colaboradores en el cual proponían que la pirólisis de triclorometil-tricloro-silano a  $250^\circ$ -- procedía através de un dihalocarbena intermediario, se sugirió que también la descomposición de compuestos triclorometil y tri bromometil-Hg-R originan el dihalocarbena. Haciendo este estudio se llegó a la conclusión que efectivamente el dihalocarbena se formaba en la reacción.

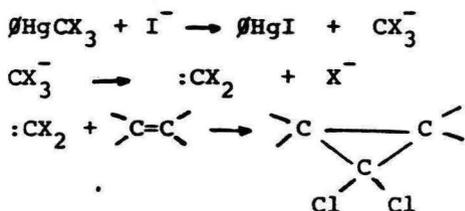
Reutov y Loutsova<sup>126</sup> describen la síntesis de compuestos Aril-Hg-CX<sub>3</sub> haciendo reaccionar, haluro de fenil mercurio, cloroformo o bromoformo en presencia de una solución bencénica de t-butóxido de potasio. Ellos proponían que el dihalocarbena generado por el haloformo en una reacción de inserción a la ligadura Hg-halógeno daba lugar a Hg-CX<sub>3</sub>. Por lo cual el bromuro de fenil-Hg, cloroformo y t-butóxido de potasio en benceno a  $0^\circ$  y con agitación generó el  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CCl}_3$ , punto de fusión ---  $116.5 - 118^\circ$  (de hexano) en un 51%. El bromuro de fenil-Hg recuperado fue de un 33%.

Usando  $\text{HCCl}_2\text{Br}$  en vez de  $\text{CHCl}_3$  se obtiene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CCl}_2\text{Br}$ , punto de fusión  $110\text{-}111^\circ\text{C}$

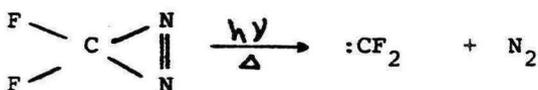
Otra ventaja del método, es que el  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-X}$  puede volver a usarse para generar más  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CX}_3$ , ya que se recupera en alto rendimiento y gran pureza.

Usando con estos generadores  $\text{NaI}$  los rendimientos de ciclopropanos se incrementan considerablemente.<sup>29,143</sup>

El mecanismo es:



2.2.11 A partir de Difluorodiazirina.- Mistch<sup>84</sup>, reportó la pirólisis de Difluorodiazirina como un medio para producir Difluorocarbene.



este difluorocarbene se ha atrapado con olefinas para producir los aductos correspondientes.

En general se usa un exceso de 10.5 moles de olefina. La temperatura está en un rango de  $25$  a  $185^\circ\text{C}$ . Sin embargo el experimento ha dado buenos resultados a temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ .

De una mezcla gaseosa de isobutileno y Difluorodiazirina - en relación 5:1 irradiada por 20 hrs. a temperatura ambiente, - se aisló por destilación fraccionada 71% de 1,1-difluoro-2,2-dimetilciclopropano. El aducto fue identificado por espectro IR, RMN y análisis elemental.

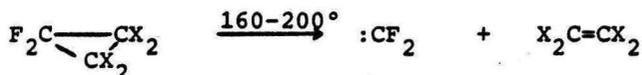
Con cis-buteno-2 se utilizaron dos condiciones diferentes:

a) Se utilizó irradiación U.V. a  $25^\circ$ , el 1,1-difluoro-2,3-cis-

dimetil-ciclopropano se aisló en 26%.

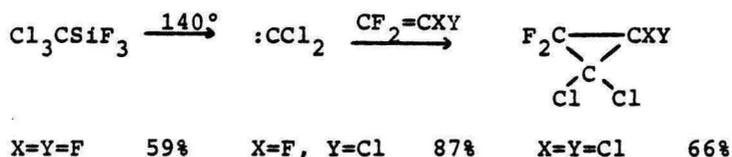
b) Se calentó el cis-buteno-2 y difluorodiazirina a 175-185°C por dos horas y el rendimiento del aducto subió a 83%.

2.2.12 A partir de Clorofluorociclopropanos.- La descomposición térmica de Clorofluorociclopropanos también genera Difluorocarbeno:<sup>22</sup>

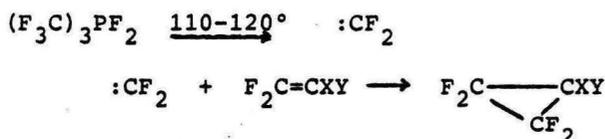


donde X=Cl o F

Los clorofluorociclopropanos se obtienen por la reacción - en fase gaseosa de Diclorocarbeno generado de triclorometil-trifluoro-silano con olefina <sup>176</sup>,



ó por la reacción de Difluorocarbeno generado por Difluoro-trifluorometil-fosforano con una olefina <sup>176a</sup>



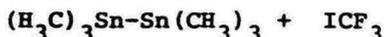
X=Y=F    86%    X=F, Y=Cl    91%

La descomposición de Hexafluorociclopropanos, Cloropentafluorociclopropano ó 1,1-diclorotetrafluorociclopropano a ---- 160-170° libera :CF<sub>2</sub> que es atrapado por ciclohexeno ó el buteno-2 para dar el correspondiente gem-difluorociclopropano en -- 89-99%. La reacción del :CF<sub>2</sub> con cis o trans-buteno-2 es este reoespecífica indicando que el carbeno es liberado en estado de singulete. La descomposición térmica de 1,1,2-tricloro-trifluorociclopropano ó 1,2,2-tetraclorodifluorociclopropano requiere

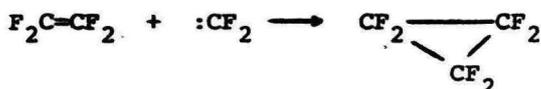
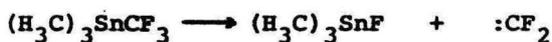
temperaturas de cerca a 200°.

2.2.13 A partir de otros compuestos.- Seyferth sugiere que el difluorocarbeno se origina de compuestos de tipo  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnCF}_3$ .

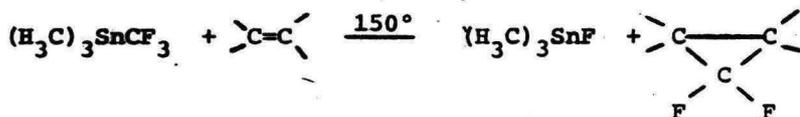
El  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnCF}_3$  se obtiene por la reacción:



Se encontró que calentando  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnCF}_3$  a 50° por 20 hrs. - se obtenía el trimetilfluoro-estaño y el hexafluorociclopropano. La formación del aducto se razonó en términos de una alfa-eliminación inicial de  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnF}$  seguido por dimerización del difluorocarbeno generado y la adición posterior de difluorocarbeno a tetrafluoroetileno.



La pirólisis de  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnF}_3$  en presencia de tetrafluoroetileno daba el mismo aducto. Así la posibilidad de producir derivados del ciclopropano con  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnCF}_3$  no había sido investigada y estos estudios demostraban el camino a seguir:



Por lo tanto la pirólisis de compuestos trifluorometil derivados del Fe, P, Ge, y Se ha observado que genera difluorocarbeno.

$(\text{CF}_3)_3\text{As}$  y  $(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$  en descomposición térmica a 180-220° - daban una mezcla de tetrafluoroetileno y hexafluorociclopropano.

La reacción entre  $\text{Me}_3\text{SnCF}_3$  y NaI origina derivados del ci-

clopropano con olefinas:



La presencia del anión trifluorometano se demuestra con -- acetona ya que se protona el ión  $\text{CF}_3^-$  produciendo fluoroformo - en 23%. Los rendimientos de los aductos por este método para - gem-fluorociclopropanos son altos comparados con el método de - difluorodiazirina.

## REACCIONES

### 3.1 Adiciones

#### 3.1.1. A dobles enlaces

#### 3.1.2 A triples enlaces

#### 3.1.3 Adiciones con transposición

### 3.2 Inserción

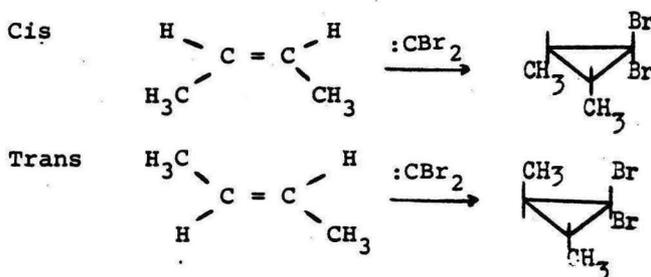
### 3.3. Reacción de Reimer-Tiemann

### 3.4 Otras Reacciones

### 3.1.1 A Dobles Enlaces

## ADICION DE DIHALOCARBENOS A DOBLES ENLACES

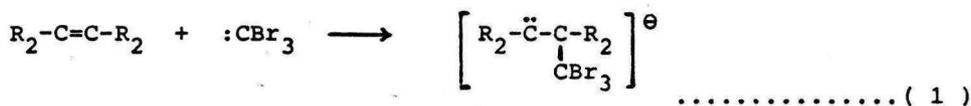
Mecanismo <sup>148</sup>: Cuando se hicieron reaccionar 1.0 mol de -cis ó trans 2-buteno, 0.4 mol de t-butóxido de potasio libre de alcohol y 0.3 mol de bromoformo, a una temperatura de -10 a 24° se obtuvo de 70 a 80% de rendimiento de los 3,3-dibromo-1,2-dimetilciclopropanos, que no reaccionan con bromo en tetracloruro; y cuyos infrarrojos son diferentes entre sí y corresponden a estructuras como las propuestas:

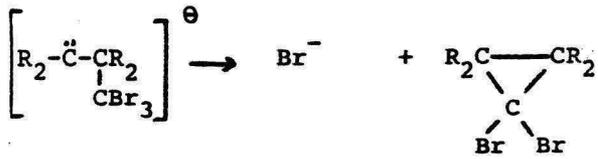


Para dilucidar el mecanismo, se hicieron las siguientes --consideraciones:

En primer lugar se rechazó la posibilidad de un mecanismo por radicales libres, ya que debían obtenerse productos insaturados y además debería obtenerse una mezcla idéntica de ambos -butenos.

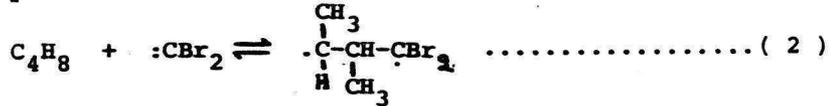
Doering y Hoffmann<sup>41</sup> habían considerado improbable un mecanismo en el cual interviniera la adición de un ión  $\text{CBr}_3^-$  a la olefina, seguida por el cerramiento del anillo, ya que los aniones no reaccionan con dobles ligaduras no activadas. Este argumento tiene mérito pero hubo que reconsiderar esta posibilidad, por los reportes que aparecen más tarde sobre adición de olefinas inactivas a Alcohol Sodio y Alcohol-Aluminio, reacciones --que presentan analogías con el tipo:





Si se tuviera una especie como (1), se esperaría un equilibrio entre los carbaniones diastereoisómeros; por lo que se podría predecir que de ambos butenos se obtendrían una mezcla idéntica de ciclopropanos diastereoisómeros, a menos que el anillo se cerrara a una velocidad muy grande, lo que es muy improbable.

Un mecanismo que envuelva una asociación reversible de  $:\text{CBr}_2$  y 2-buteno para producir un birradical se rechazó porque no hay isomerización en la olefina recuperada:



I Como un intermediario relativamente estable, por una asociación irreversible de  $\text{C}_4\text{H}_8$  y  $:\text{CBr}_2$  puede ser considerada, ya que Bawn y Hunter demostraron que el  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$  producido en fase gaseosa de la reacción de sodio con 1,3-dibromopropano puede tener una apreciable vida media y sobrevivir a numerosas colisiones. La evidencia estereoquímica rechazó también este mecanismo porque si este radical fuera estable sufriría una reacción de equilibrio, a través de rotaciones e inversiones tan rápidamente como el radical obtenido de la reacción de  $:\text{CCl}_3$  con los 2 butenos.

De lo anterior Skell y Garner<sup>149</sup> dedujeron que el intermediario podía ser (3) o una estructura de ciclopropano en el que la unión a los dos carbonos se hace simultáneamente o (4) la estructura de un birradical con longitudes y ángulos del ciclopropano que cicliza a ciclopropano.

Para poder distinguir entre 3 y 4 y para tener evidencia de la naturaleza del intermediario, se estudiaron las velocidades de adición de  $:\text{CBr}_2$  y  $:\text{CCl}_3$  a olefinas.

Así, si 4 representara correctamente la estructura del intermediario en esta reacción las velocidades relativas de la reacción con olefinas deberían ser esencialmente las mismas pa-

ra  $:\text{CBr}_2$  y un radical como  $.\text{CCl}_3$ .

Para eliminar la posibilidad del intermediario birradical se determinaron las constantes de velocidad para la adición de  $.\text{CCl}_3$  y  $:\text{CBr}_2$  y se obtuvieron los resultados de la tabla.

CONSTANTES DE VELOCIDAD RELATIVAS PARA  $.\text{CCl}_3$  Y  $:\text{CBr}_2$  EN ADICIONES A OLEFINAS.

OLEFINA	$.\text{CCl}_3$	$:\text{CBr}_2$
Butadieno	38	0.5
Estireno	19	0.4
Isobutileno	1.00	1.00
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	0.19	0.07
Trimetiletfleno	0.17	3.2
Ciclopenteno	0.15	0.5
Alilbenceno	0.13	0.2
Ciclohexeno	0.045	0.4

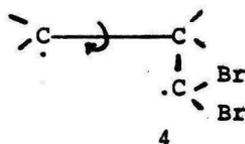
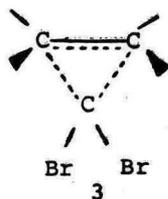
Observando los resultados se llegó a la conclusión de que no se tiene una reactividad similar de la olefina frente a  $.\text{CCl}_3$  y  $:\text{CBr}_2$ .

Esto y la completa estereoespecificidad de la reacción de 2-buteno y  $:\text{CBr}_2$  llevaron a la eliminación de 4 como intermediario de la reacción.

Para investigar las constantes de velocidad relativas necesarias el  $:\text{CBr}_2$  fue generado en solución de alcohol t-butílico (de bromoformo y t-butilato de potasio) en presencia de cantidades conocidas de olefina. Con los reportes anteriores de que los aductos de dihalocarbenos son estables, se determinaron las cantidades de productos dibromociclopropanos, tomando en cuenta la olefina que no reaccionó.

La eliminación de 4 deja como alternativa más probable una

representación en la cual el Dibromocarbeno se une simultáneamente a ambos átomos de carbono de la doble ligadura, como lo muestra 3. Los autores sugieren la forma en que pueden ser descritos los carbenos, como compuestos con estructura de ión carbonión en los cuales dos electrones completan un orbital, dejando un orbital desocupado. La sobreposición del orbital p vacante del carbón con los orbitales p llenos de los átomos de bromo pueden hacer una contribución importante al estado basal de esta molécula.



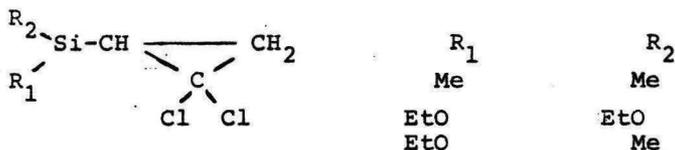
Se acepta generalmente que cuando se adiciona a una olefina una especie con deficiencia de dos electrones la reacción tiene lugar a través de la unión simultánea a ambos átomos del doble enlace.

La estereoespecificidad y reactividad para adiciones de Dibromocarbonos son consistentes con la formación del complejo intermediario como un ciclopropano parcialmente formado que tiene algo de carácter de ión carbonio formado sobre uno de los carbonos de la doble ligadura que subsecuentemente pase a ciclopropano.

Se muestra a continuación una tabla que resume los trabajos que se han efectuado hasta la fecha sobre adición de Dihalo carbonos a monoolefinas acíclicas.

OLEFINA	GENERADOR DE CX <sub>2</sub>	PRODUCTO	REND	REF.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\text{HCCl}_3 + t\text{-BuOK}$		65%	41
"	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$	"	60%	167a
"	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} + t\text{-BuOK}$	"	86%	108
"	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{SO}_2\text{Me} + t\text{-BuOK}$	"	15%	132
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\text{HCCl}_3 + t\text{-BuOK}$		66%	41
"	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CCl}_3 + \text{NaOMe}$	"	23%	63a
$\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{HCCl}_3 + t\text{-BuOK}$		74%	36a
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HCCl}_3 + t\text{-BuOK}$		75%	36a
$\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{HCBBr}_3 + t\text{-BuOK}$		72%	36a
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HCBBr}_3 + t\text{-BuOK}$		81%	36a
2-metil-2 buteno	$\text{Cl}_3\text{CCOCl}_3$	1,1-dicloro-2,2,3-trimetilciclopropano.		
Isobutileno	$\text{HCl}_3$	1,1-diiodo-2, 3-dimetil- ciclopropano.		97
Cis-buteno-2	$\text{HCl}_3$	1,1-diiodo-2,3-dimetilci clopropano.		97
Trans-buteno 2	$\text{HCl}_3$	1,1-diiodo-2,3-trans-di metilciclopropano.		97
Acrilonitrilo	$\text{H}_9\text{gCCl}_2\text{Br}$	78% 1,1-dicloro-2-cianociclo propano.		143
Cis-1,4-poliisoprenos y poli butadienos.		gem-dihalociclopropanos.		117 118 119

Adición de  $:CCl_2$  a alilsilanos.- Los alilsilanos de fórmula  $R_2R_1SiCH_2CH=CH_2$  con  $Cl_3CCO_2Na$  en  $(MeOCH_2)_2$  producen el ciclopropano correspondiente. Entre ellos tenemos <sup>28</sup>



Por pirólisis de  $Cl_3SiCCl_3$  como generador de  $:CCl_2$  se han obtenido los siguientes compuestos:<sup>87</sup>

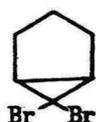
		P.F.	Rend. .
$CH_2=CH-SiCl_3$	$  \begin{array}{c}  CH_2-CH-SiCl_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  CCl_2  \end{array}  $	186°	50%
$Me-CH=CH-SiCl_3$	$  \begin{array}{c}  Me-CH-CH-SiCl_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  CCl_2  \end{array}  $	201°	65%
$CH_2=CH-CH_2-SiCl_3$	$  \begin{array}{c}  CH_2-CH-CH_2-SiCl_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  CCl_2  \end{array}  $	209°	85%
$Me-CH=CH-CH_2-SiCl_3$	$  \begin{array}{c}  Me-CH-CH-CH_2-SiCl_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  CCl_2  \end{array}  $	220°	72%

Para la adición de  $:CCl_2$  con grasas y aceites ver la referencia<sup>67</sup>.

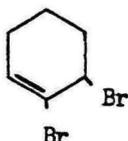
OLEFINA	GENERADOR	PRODUCTO	REND.	REF.
$\beta$ -CH=CH <sub>2</sub>	HCCl <sub>3</sub> + t-BuOK	1-fenil-2,2-diclorociclopropano	84	92
1-hepteno	"	1-pentil-2,2-diclorociclopropano	69%	"
2-hepteno	"	1-metil-2-butil-3,3-diclorociclopropano	80%	"
Me <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	Me <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> \ / CCl <sub>2</sub>	18.5%	34
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -CH—CH <sub>2</sub> \ / CCl <sub>2</sub>	40%	34, 35
Me <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	"	Me <sub>3</sub> SiCH—CH <sub>2</sub> \ / CCl <sub>2</sub>	0.2%	35
Et-S-CH=CH <sub>2</sub>	"	Et-S-CH—CH <sub>2</sub> \ / CCl <sub>2</sub>	40%	120
$\beta$ -S-CH=CH <sub>2</sub>	"	$\beta$ -S-CH—CH <sub>2</sub> \ / CCl <sub>2</sub>	25.9%	120

## ADICION A OLEFINAS CICLICAS

La adición de Dibromocarbena a Ciclopenteno produjo el ---  
6,6,-dibromobiciclo (3.1.0) hexano (I). También por otra parte  
fue obtenido el compuesto dibromado (II)<sup>153</sup>.



I

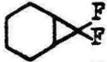
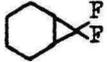


II

El 6,6-dibromuro (I) en ausencia de solventes, se isomeri-  
za a 2,3-dibromuro (II), cuando se calienta a 155° por un corto  
tiempo.

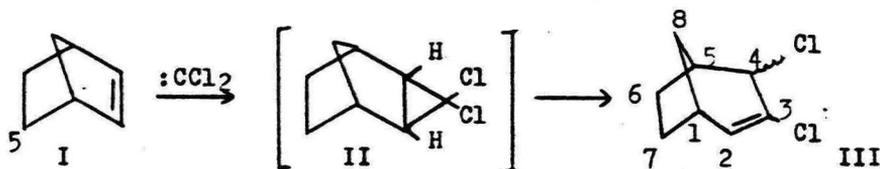
Adición a Ciclohexeno.- Este compuesto sirvió a muchos in-  
vestigadores para atrapar el dihalocarbena intermediario.

Doering y Hoffmann<sup>41</sup> lo usaron como sustrato identifican-  
do el aducto como 7,7-diclorobiciclo (4.1.0)hexano o Norcareno.  
Casi todos los investigadores al descubrir generadores de carbe-  
nos usaron el ciclohexeno como aceptor.

OLEFINA	GENERADOR	PRODUCTO	REND.	REF.
Ciclohexeno	$\text{HCCl}_3 + t\text{-BuOK}$		59%	41
"	$\text{HCCl}_3 + \text{MeONa}$		38%	169
"	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Na}$		65%	166
"	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Ag}$		10%	8, 63
"	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et} + \text{MeONa}$		88%	108
"	$\text{Cl}_2\text{HCCO}_2\text{Et} + \text{MeONa}$		13%	105a
"	$\text{Cl}_3\text{CCOCl}_3 + \text{MeONa}$		43-59%	55
"	$\text{Cl}_3\text{C-SO}_2\text{-Me} + t\text{-BuOK}$		48%	132
"	$\text{Cl}_3\text{-SO}_2\text{-Cl} + t\text{-BuOK}$		35%	132
"	$\text{CCl}_4 + n\text{-BuLi}$		50%	83
"	$\text{CBrCl}_3 + \text{MeLi}$		67%	83
"	$\text{CBrCl}_3 + n\text{-BuLi}$		91%	83
"	$\text{CCl}_3\text{-Si-Cl}_3$		60%	16
"	$\text{ØHgCCl}_2\text{Br} + \text{NaI}$		75%	29
"	$\text{ØHgCCl}_2\text{Br}$		85%	134
"	$\text{ØHgCCl}_3$		95%	134
"	$\text{HCCl}_3 + \text{NaOH}$		83%	127
"	$\text{CBr}_4 + n\text{-BuLi}$		60%	83
"	$\text{Ø-Hg-CBr}_3$		88%	139
"	$\text{HCBBr}_3 + t\text{BuOK}$		75%	41
"	$\text{ØHgBr}_2\text{Cl}$		91%	134
"	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$		73%	29
"	$\text{ØHgCCl}_2\text{F}$			134, 136
"	$\text{CF}_2\text{Cl-CO}_2\text{Na}$		11%	21
"	$\text{CBr}_2\text{F}_2 + n\text{-BuLi}$		?	50a, 50b
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$		89%	134
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCBr}_3$		88%	139

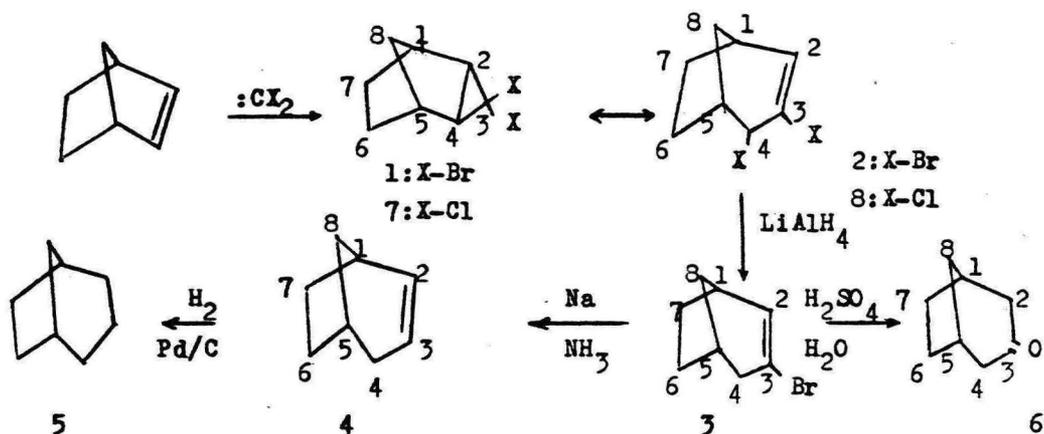
Adición a Norbonileno.- La reacción de Norbonileno en pentano usando como generador el Tricloroacetato de metilo con metóxido de sodio, a 0°, producía un líquido de fórmula molecular  $C_8H_{10}Cl_2$  (punto de ebullición 86-87°/3mm,  $N_D^{25}$  1.53227) en un -- 50% de rendimiento. La estructura de (III) se obtiene por un -- rearreglo sugerido por el autor de la forma siguiente:<sup>52</sup>

Reacciones:



En conclusión el autor sugirió que la formación del compuesto III puede ser explicado por medio de un rearreglo del -- aducto II pero no pudo comprobar que efectivamente este era el intermediario.

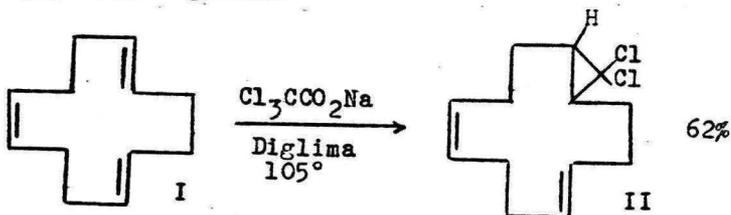
La reacción de bromoformo con t-butóxido de potasio en presencia de biciclo (2.2.1)hepteno, en pentano a -15° producía un dibromuro, de fórmula molecular  $C_8H_{10}Br_2$  (1) (o el endo-isómero del cual por rearreglo pasaba a 2. La reducción del dibromuro 2 con  $LiAlH_4$  produjo el bromuro de vinilo 3 que se redujo con -- Na en  $NH_3$  a el Biciclo (3.2.1) octeno-2 (4). La identificación de 4 se hizo por hidrogenación, para llegar al Biciclo (3.2.1.) octano 5 que es un sólido de punto de fusión alto<sup>86a</sup>.



La hidrólisis del bromuro de vinilo 3 con ácido sulfúrico acuoso dió rendimientos moderados de Bicyclo (3.2.1) octanona-3, (6). Este procedimiento es el camino que se sigue para la síntesis de esta cetona (6).

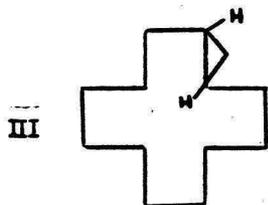
Selms y Combs(40) efectuaron también la adición de Dicloro-carbena a Norbornileno y detectaron únicamente 3,3-dicloro-exo-triciclo (3.2.1<sup>2.4</sup>) octano II. La configuración del aducto -- que fue comprobada por RMN, demostró ser exo.

En un sistema de dobles ligaduras como en el cis, trans, -trans-1, 5,9-ciclododecatrieno I hay una adición preferencial a una de las tres ligaduras <sup>78</sup>.

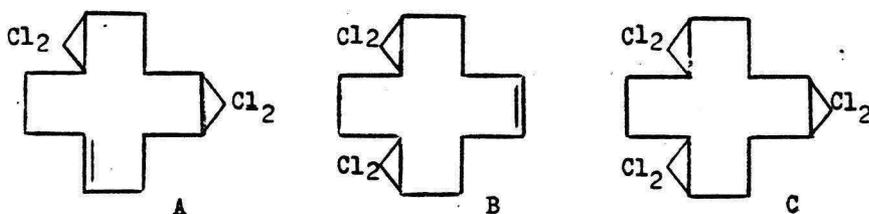


(II) fue microhidrogenado con paladio como catalizador e indicó la presencia de dos dobles ligaduras, el IR de éste, presentó fuerte absorción a 697 y 965  $\text{cm}^{-1}$  indicado dobles ligaduras cis y trans.

La reducción de (II) con sodio en metanol llevaba a (III) en un 68%.



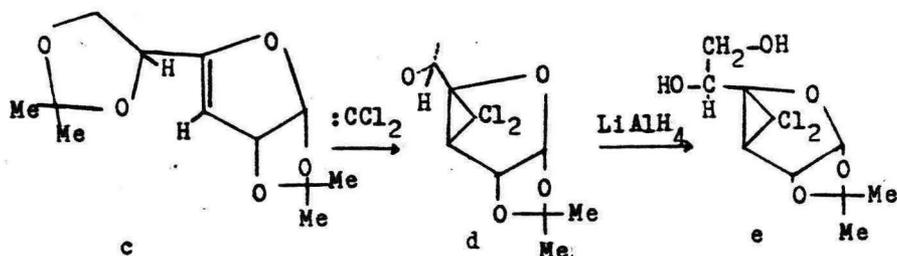
Otros productos son:<sup>94</sup> A, B, y C, obtenidos en menores rendimientos.



REACCION CON AZUCARES INSATURADOS<sup>26</sup>.— La adición de  $:CCl_2$  a 3,4,6-tri-0-metil-D-glucosa produce sólo un producto que identificado por estereoquímica, se consideró que era 1,5-anhidro-2-deoxi-1,2-C-(diclorometileno)-3,4,6-tri-0-metil-D-glicero-D-idohexitol (a) y fue caracterizado después de metilación por el --tribenzoato (b)



El 3-deoxi-1,2:5,6-dio-isopropilideno-alfa-D-eritro-hex-3-exofuranosa reaccionó con  $:CCl_2$  para dar 3-deoxi-3,4-C-(diclorometileno)-1,2:5,6-di-0-isopropilideno-alfa-D-galactofurano---sa la que pasó por hidrólisis con ácido a 1,2-0-isopropilideno.



La reducción de los compuestos obtenidos con  $LiAlH_4$  da --- los correspondientes derivados del ciclopropano.

#### ADICIONES A OLEFINAS

Olefina	Generador	$:CX_2$	Producto(s)	Rend.	Ref.
1,5-Ciclooctadienos.	$CCl_3CO_2Et$ NaOMe	$:CCl_2$	9,9-dihalo-4-bi ciclo(6.1.0)nonenos		11
	$CHBr_3$	$:CBr_2$	5,5,10,10-tetra- halotriciclo(7.1. 0.0. <sup>4.6</sup> ) decanos		"
Ciclohexeno	$CHBr_3$	$:CBr_2$	7,7-dibromonorca- reno	75%	92
1-Metilciclohexeno	"	$:CBr_2$	1, Metil-7,7-dibro monorcareno.	79%	92
5-Metil-1,5-hexadieno-3-hexino.		$:CCl_2$	Adición a los do- bles enlaces.	51%	7
5-Metil-1,5-heptadieno 3 heptino		"	"	53%	7
1-Viniletinil		"	"		
1-Ciclohexeno				46%	7
3-Metil-3penten 1-pentino	$CCl_3CO_2Et$	"	2,2-dicloro-1, 3-dimetil-1- etinil ciclopropano	25%	36
$Me-C=C-\overset{Me}{C}-CH_2$	$CCl_3CO_2Na$	$:CCl_2$	$Me-C=C-\overset{Me}{C}-CH_2$ $CCl_2$	45%	43

Para Dihaloetnilciclopropanos ver la ref.<sup>165</sup>

ADICIONES A OLEFINAS

Olefina	Generador	:CX <sub>2</sub>	Producto (s)	Rend	Ref.
3, Metil-1, 2- pentadieno	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Et}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{Me} \quad \text{CCl}_2 \end{array}$	60-70%	17
"	"	"	$\begin{array}{c} \text{Et}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	60-70%	17
"	CHBr <sub>3</sub> /t-BuOK	:CBr <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Et}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CBr}_2 \end{array}$	60-70%	17
3-Metil-1, 2- butadieno	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Me}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	60-70%	17
"	CHBr <sub>3</sub> /t-BuOK	:CBr <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CBr}_2 \end{array}$	60-70%	17
2-Metil-1, 3- butadieno	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	-	156
2, 3-Dimetil- 1, 3-butadieno	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{MeMe} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	-	156
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{H} \end{array}$	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CCl}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad \equiv \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{H} \end{array}$	49%	11
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{H} \end{array}$	"	"	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CCl}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad \equiv \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{H} \end{array}$	50%	11

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>N-pentil</p>	CHCl <sub>3</sub> /t-BuOK	:CCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{:CCl}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ <p>N-pentil</p>	36%	11
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	CHBr <sub>3</sub> /t-BuOK	:CBr <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} \xrightarrow{\text{CBr}_2} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	68%	11
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	"	"	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} \xrightarrow{\text{CBr}_2} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	58%	11
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N-Pr} \end{array}$	"	"	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \xrightarrow{\text{CBr}_2} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N-Pr} \end{array}$	43%	11
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{H} \end{array}$	"	"	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C} \xrightarrow{\text{CBr}_2} \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{H} \end{array}$	50%	11
1,3-Ciclohexa dienos		:CCl <sub>2</sub>	7,7-diclorociclo- propanos.	75	
		:CBr <sub>2</sub>	7,7-dibromociclo- propanos.	"	
1,4-Ciclohexa dienos	Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> Et + NaOMe	:CCl <sub>2</sub>	7,7-Dihalo-3-bici- clo (4.1.0) hepte- nos	12	

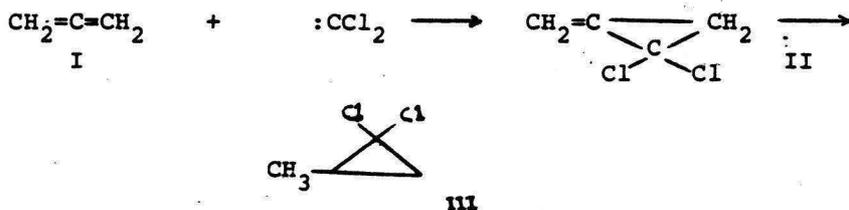
4,4,8,8-Tetraha  
lotriciclo (5.1.  
00<sup>3.5</sup>) octanos.

12

---

## ADICION A DIENOS

La reacción de Propadieno (1) <sup>115</sup>HCCL<sub>3</sub> y t-butóxido de potasio sólo produjo una sustancia viscosa. Cuando el Diclorocarbeno se generó de Tricloroacetato de sodio en (MeOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se obtiene II (1,1-dicloro-2metilenciclopropano).



II Hidrogenando con paladio-carbón en ACOH produce 1,1-dicloro-2-metilciclopropano III. Se esperaba que la adición de -Dihalocarbenos a 1,3-butadieno, <sup>173</sup> produjera dos tipos de sustancias: 4,4 dihalociclopentenos en adición 1,4 (IV) o 1,1-dihalo-2-vinilciclopropano V en adición 1,2.



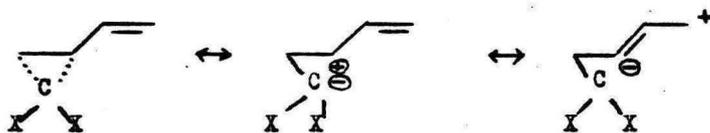
El rendimiento mayor se obtiene en la reacción de 1,3 - -butadieno Bromoformo y t-butóxido de potasio, 70% y con Cloro--formo 50%.

Además del producto diclorado se aislaba una sustancia que tenía un punto de ebullición 5°C más bajo que el producto principal, y que resultó ser 1,1-dicloro-2,2-dimetilciclopropano, - que se comparó con una muestra verdadera.

La explicación para la formación de esta sustancia, es que puede producirse Isobutileno en la reacción de t-butóxido de potasio, en presencia de alcohol t-butílico por la acción de deshidratación de Diclorocarbeno sobre alcoholes.

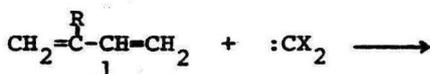
Para identificar el producto de la reacción, se hizo la -- ozonólisis de los productos, que llevaría a fijar su estructura; así, IV daría un ácido dicarboxílico y V un monocarboxílico. De los productos diclorados y dibromados por ozonólisis se obtienen ácidos monocarboxílicos, a los cuales se les determinó su equivalente de neutralización siendo los ácidos 2,2-diclorociclopropano y el 2,2-dibromociclopropano. La conclusión es que el Dihalocarbeno exhibe una adición 1,2- en 1,3 butadieno y el producto tiene estructura V.

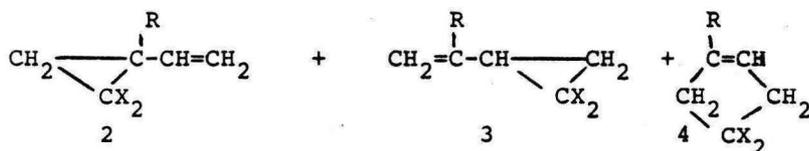
Los autores sugieren que el mecanismo de la reacción de -- Dihalocarbeno a 1,3 butadieno puede ser descrito así:



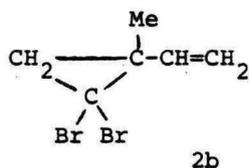
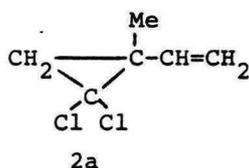
La adición de Dihalocarbeno puede ser en cualquiera de --- las dos dobles ligaduras.

Más tarde se sugiere que la adición de Dihalocarbeno a dienos conjugados puede dar lugar a la obtención de tres sustan--- cias <sup>76</sup>, Si tenemos que:





La reacción de Isopreno (99% de pureza) con Diclorocarbena y Dibromocarbena produce 1,1-dicloro-2-metil-2-vinilciclopropano (2a) y 1,1-dibromo-2-metil-2-vinilciclopropano (2b) respectivamente.



La ausencia de aductos en posición 3,4 demostraron lo sugerido por Wordworth y Skell. <sup>76,82.</sup>

En dienos del tipo (A) <sup>10</sup> la adición de Dihalocarbena produce metilenciclopropanos en 40-60% (B).

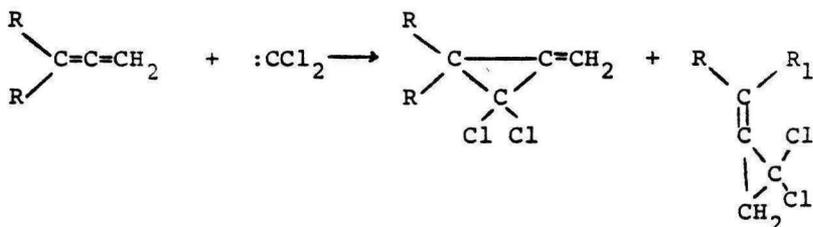


Aductos obtenidos con este tipo de sistema, X=Br

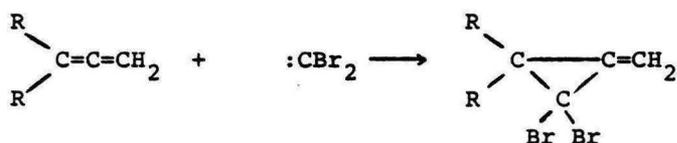
R	R'	R''	Pe/mm
Me	Me	H	37-40°/1.7 mm.
Et	Me	H	46-49°/17 mm.
Pr	H	H	44-50°/3.5 mm.
Me	Me	Me	39-40°/44 mm.

La adición es también 1,2.

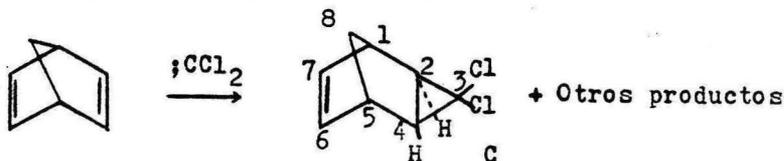
Cuando sólo se tienen dos sustituyentes los dos aductos -- son:



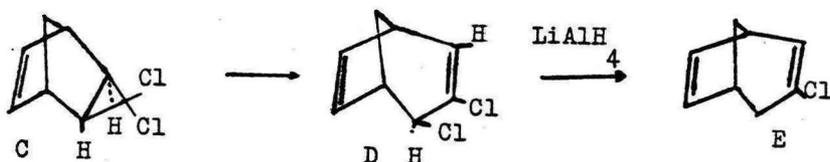
Con Dibromocarbena, solamente se obtienen:



Adición a Norbornadieno.-<sup>86a</sup> La reacción de Diclorocarbena con Norbornadieno produjo no menos de seis productos diferentes. Destilaron en un rango de 70-80° a 4.4 y 4.5 mm. lo que indicó que probablemente eran isómeros. Se logró aislar el 3,3-dicloro-ex-triciclo(3.2.1.0)octeno-6 (C).

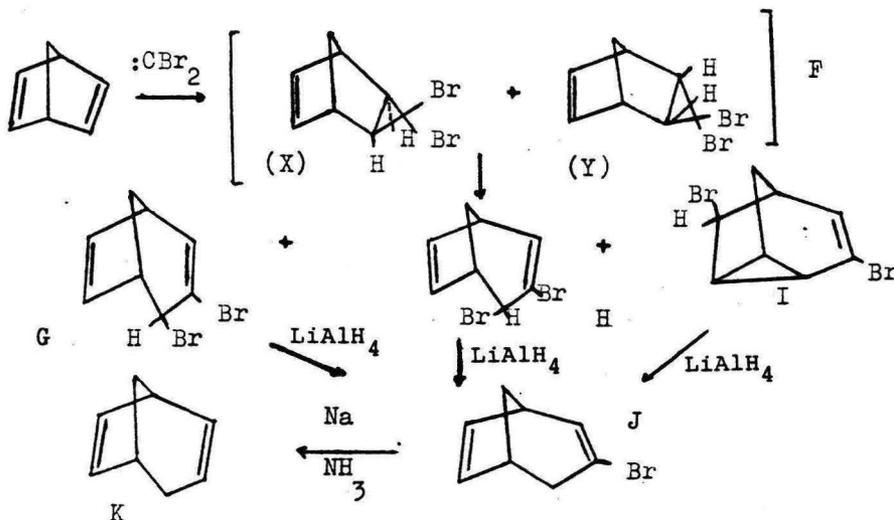


de C se pasó a D exo-diclorobiciclo(3.2.1.)octano,2,6-dieno y posteriormente a 3-clorobiciclo(3.2.1.) octano-2,6 dieno E.



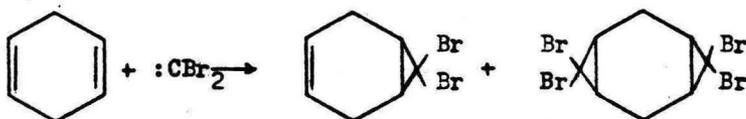
La acción de Dibromocarbena daba un producto de fórmula molecular C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. El IR y la resonancia de este dibromuro antes de destilar (el producto no se calienta arriba de la temperatu-

ra ambiente) indicó que no era el compuesto F sino que era una sustancia que había sufrido un rearrreglo. El espectro de resonancia estableció que consiste en una mezcla de 3 productos G, H e I.

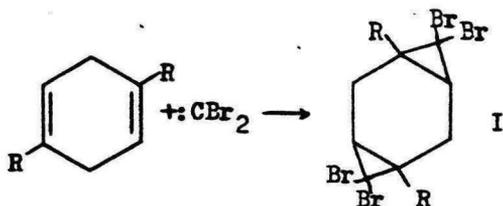


Así se concluye que los isómeros (X) y (Y) se forman en la reacción; pero se transponen y se produce una mezcla de tres -- productos. Este punto de vista se apoya en que G se isomeriza a I y poco a H. También que G puede provenir de (X) y H de (Y).

El Dibromocarbénico con 1,4-ciclohexadieno produce mono y -- diadición<sup>18</sup>.

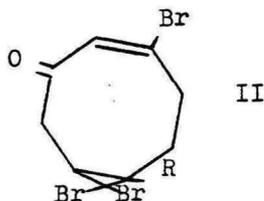


En la reacción:

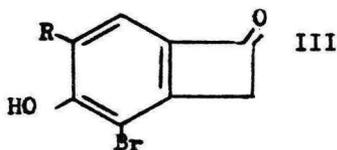


(en que  $R=H$ ,  $R'=OMe$  y  $R=R' = OMe$ )

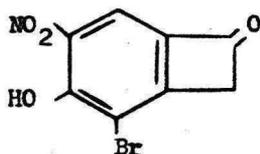
La acción del perclorato o bien nitrato de plata (etánolica ó acuosa) a ebullición sobre I produce cetonas insaturadas - II ( $R=H$  y  $OMe$  respectivamente)



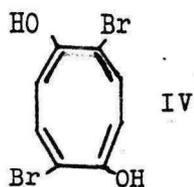
Cuando a I ( $R,R' = OMe$ ) se adiciona perclorato de plata, - da 50% de III ( $R=H$ )



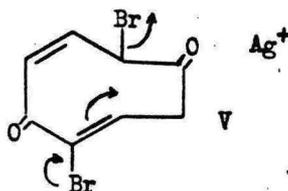
I en nitrato de plata (19%) de III ( $R=NO_2$ )



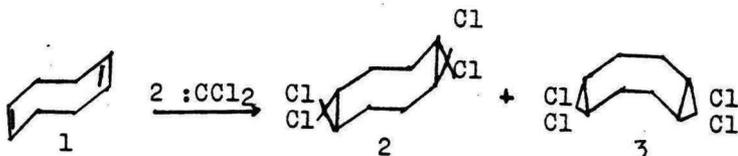
La formación del sistema de la benzociclobutenona puede en volver un anillo de 8 "intermediario" por un enol conjugado IV el cual pudo fusionarse en un anillo de 6 y otro de 4.



y

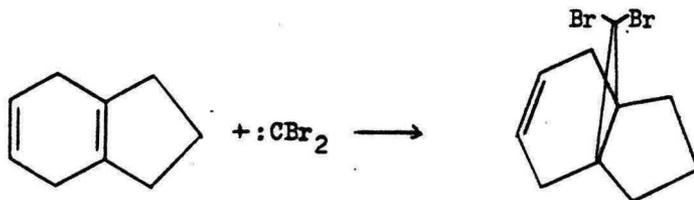


Adición a *cis*-5, *cis*-1,5-ciclooctadieno<sup>49</sup>. - La reacción con diclorocarbena produce 2 y 3:

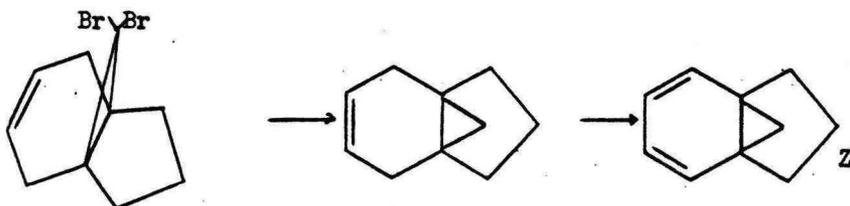


el isómero más abundante es *cis*.

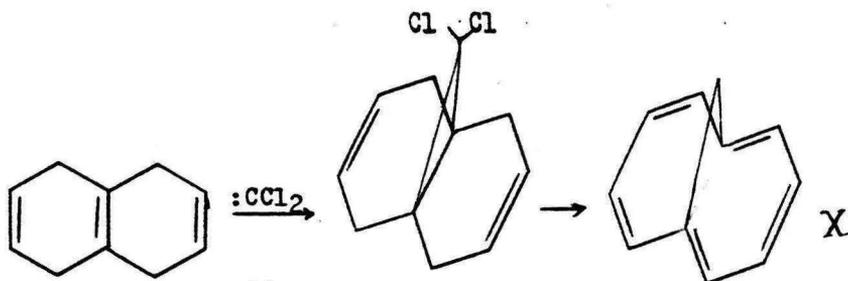
Adición a 4,7-dihidroindano<sup>162</sup>. - La adición de  $:CBr_2$  a este compuesto ha llevado a la síntesis del producto Z.



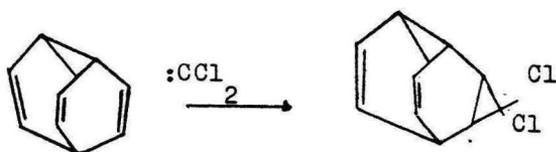
que con reacciones posteriores pasa al producto Z. Norcadieno.



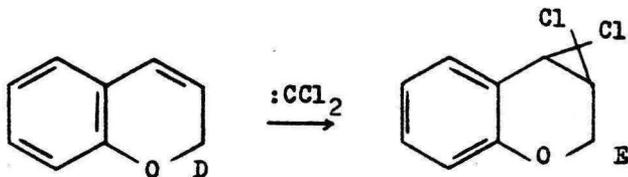
La adición a 1,4,5,8-tetrahidronaftaleno produce el 1,6-metanciclododecapenteno (X)<sup>163</sup>.



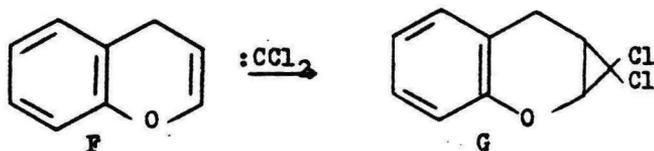
Con Triciclo (3.3.2.0<sup>4.6</sup>) deca 2,7,9-trieno produce derivados del homotropilideno.<sup>146</sup>



Adición a 2,3-cromeno y 3,4-cromeno.-<sup>103</sup> La reacción entre  $:CCl_2$  (generado de Tricloroacetato de etilo y MeONa) y 3,4 cromeno D produjo 1,1-diclorociclopropano (c) (1) benzopirano en - 92% E.



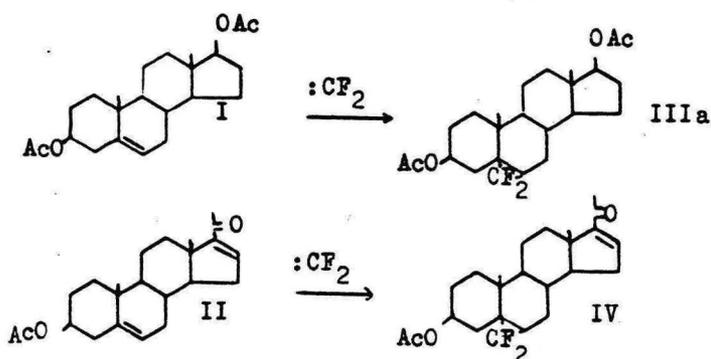
El 2,3 cromeno F, produce 1,1-diclorociclopropano (b) (1) benzopirano G en 83%.



Adición a Esteroides.-<sup>68</sup> Los intentos para aislar deriva

dos 5,6 o 16,17 diclorometilenos por la acción de Diclorocarbena al diacetato  $\Delta^5$ -androstano 3 $\beta$ , 17 $\beta$ -diol (I) ó acetato  $\Delta^{5,16}$ -pregnadieno-3 $\beta$ -ol-20-ona (II), bajo una variedad de condiciones fueron inútiles ya que se recuperaron los materiales iniciales.

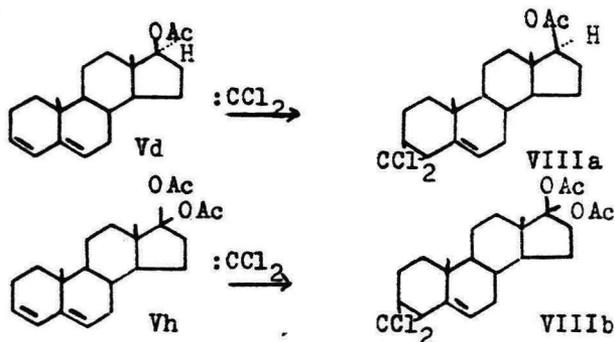
Sin embargo, el  $:CF_2$  reaccionó con ambos  $\Delta^5$  y  $\Delta^{5,16}$  (I) y (II) produciendo solamente un compuesto en cada caso siendo 5 $\beta$ ,6 $\beta$ -difluorometileno (IIIa) y IV respectivamente.



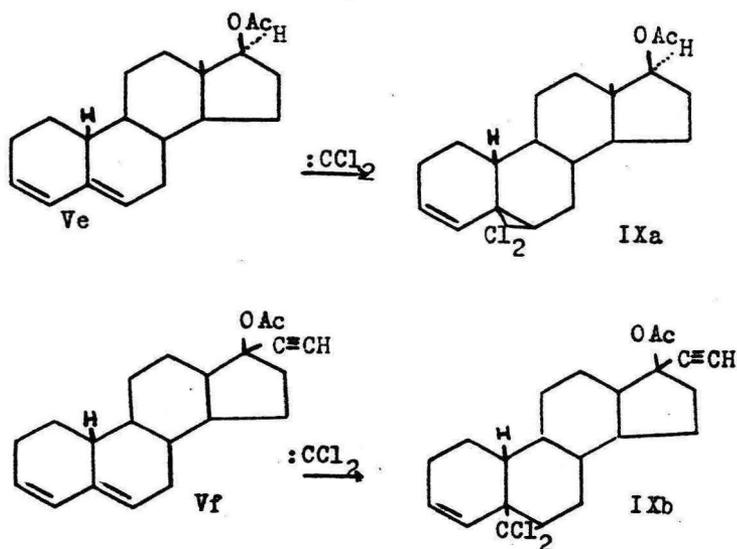
La adición del Difluorocarbena al doble enlace  $\Delta^5$  es beta, ya que si la adición fuera alfa, no hay razón para que no se obtenga el Diclorociclopropano.

La reacción de dihalocarbenos a esteroides diénicos conjugados  $\Delta^{3,5}$  la adición se efectuó en  $\Delta^3$  cuando se tiene un grupo metilo en 10 $\beta$ , con compuestos 19-nor la adición ocurre exclusivamente en el doble enlace  $\Delta^5$ .

Así, el acetato  $\Delta^{3,5}$ -androstadieno 17-ol (Vd) y el acetato  $\Delta^{3,5}$ -pregnadieno-17-ol-20-ona (Vh) reaccionaron con  $:CCl_2$  para producir los aductos VIIIa y VIIIb respectivamente.

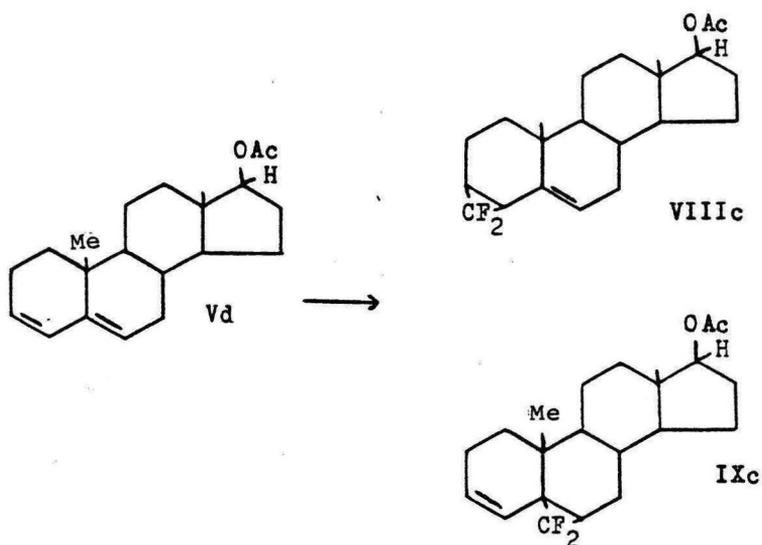


En contraste, el acetato  $\Delta^{3,5}$ -19-norandrostadieno-17  $\beta$ -ol (Ve) y su derivado 17- $\alpha$ -etnil (Vf) producen exclusivamente los derivados 5,6 diclorometileno IX y IXb.

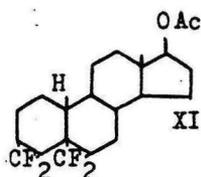


Como excepción, el Difluorocarbeno, en contraste al Diclrocarbena, reaccionó con esteroides  $\Delta^{3,5}$  teniendo un grupo 19 metil, formando dos derivados isómeros difluorometilenos, habiendo un ataque a  $\Delta^3$  y  $\Delta^5$  de dobles enlaces respectivamente.

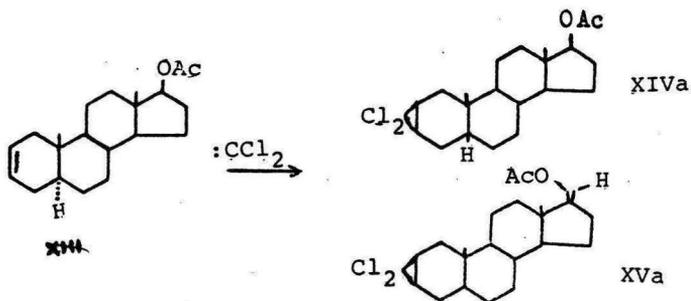
Así el esteroide  $\Delta^{3,5}$  (Vd) con  $:\text{CF}_2$  produjo VIIIc y IXc.



Se logro afslar un diaducto XI en buen rendimiento.



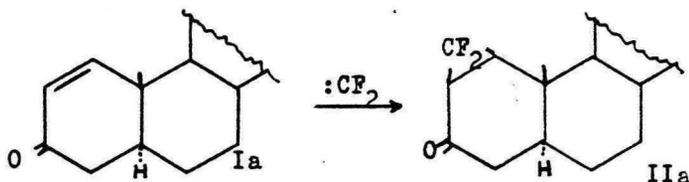
El acetato  $\Delta^2$  androsten-17  $\beta$ -ol (XIII) con  $:\text{CCl}_2$  produjo XIVa ó su estereoisómero XVa.



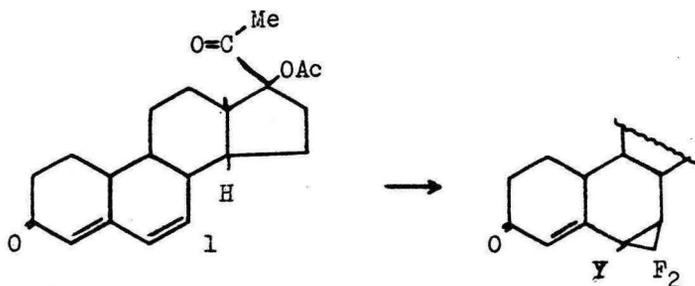
Con  $:CF_2$  los aductos no pudieron ser separados por cromatografía.

La adición a esteroides conteniendo un grupo cetónico conjugado con un doble enlace ha producido los ciclopropanos deseados.<sup>13</sup>

El 17  $\beta$ -hidroxi-5  $\alpha$ -androst-1-en-3-ona acetato Ia da 1  $\alpha$ , 2  $\alpha$ -difluorometileno-17  $\beta$ -hidroxi-5  $\alpha$ -androstan-3-ona. IIa.

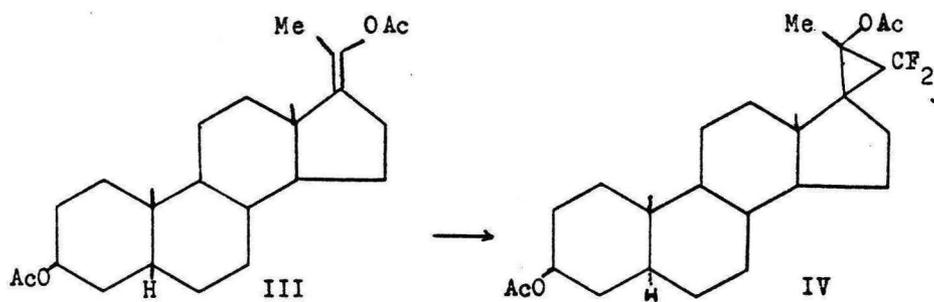


El 17  $\alpha$ -hidroxipregnan-4,6-dieno-3,20-diona acetato I forma el aducto 6  $\alpha$ , 7  $\alpha$ -difluorometileno 17- $\alpha$ -hidroxipregnan-4-ene-3,20 dionacetato II.<sup>14</sup>

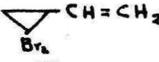
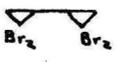
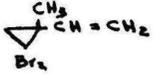
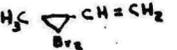
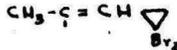
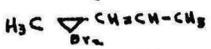
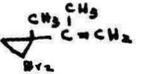
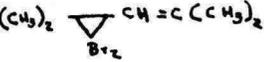
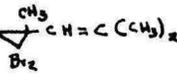
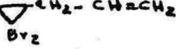
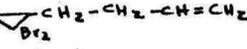
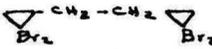
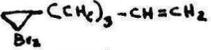
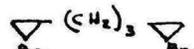
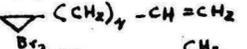
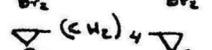
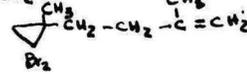
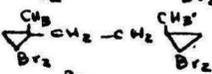
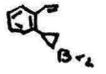


El 6-cloro derivado de I produce II con  $Y=Cl$ .

La adición de  $:CF_2$  a 5  $\beta$ -pregn-17(20)-ene-3  $\alpha$ -20diol diacetato (III) produce IV.<sup>33</sup>



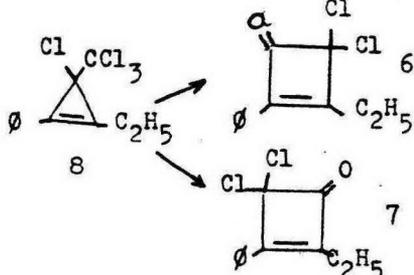
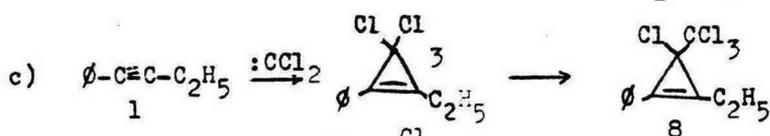
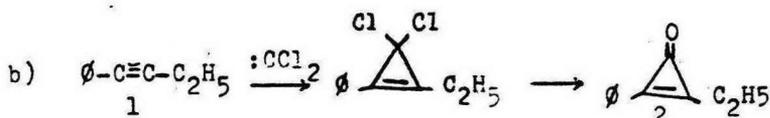
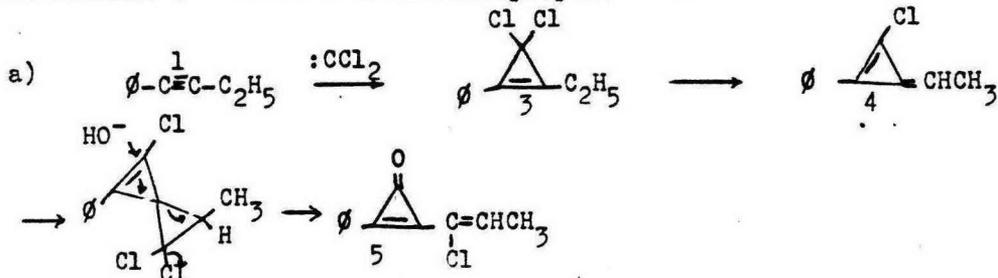
REACCIONES DE DIENOS CON DIBROMOCARBENO <sup>147</sup>

Dieno	Monoadducto	Rend	Diaducto	Rend
1,3-Butadieno		40%		9%
2-Metil-1,3-butadieno		60%		
1,3-Pentadieno	 	64%		
2,4-Hexadieno		74%		4%
2,3-Dimetil-1,3-butadieno		75%		32%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno		7%		20%
2,4-Dimetil-1,3-pentadieno		62%		
1,4-Pentadieno		34%		
1,5-Hexadieno		44%		12%
1,6-Heptadieno		47%		11%
1,7-Octadieno		46%		12%
2,5-Dimetil-1,5-hexadieno		44%		14%
o-Divinilbenceno		27%		8%

### 3.1.2 A Triples Enlaces

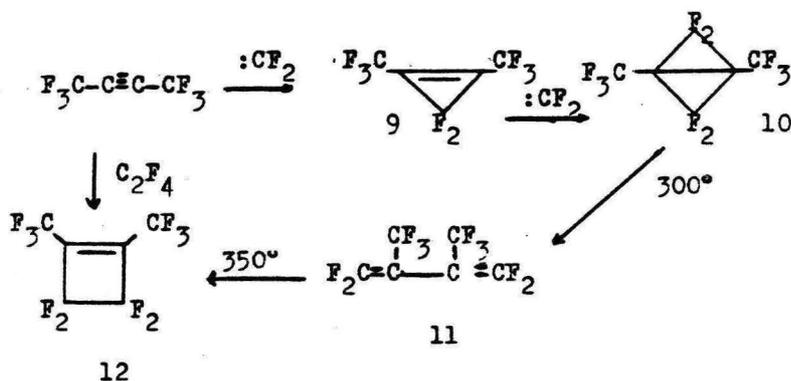


cloroformo y t-butoxido de potasio, después de hidrólisis de 5 se obtiene la 1-etil-2-fenilciclopropenona<sup>39</sup>:



El  $:CF_2$  generado por pirólisis de  $(CF_3)_3PF_2$  a  $100^\circ$  se adiciona en fase gaseosa a hexafluoro-2-butino, para producir 1,2-bis-(trifluorometil)-3,3-difluorociclopropeno(9) de punto de ebullición  $11^\circ$  y de punto de fusión  $-86^\circ$ .<sup>80</sup>

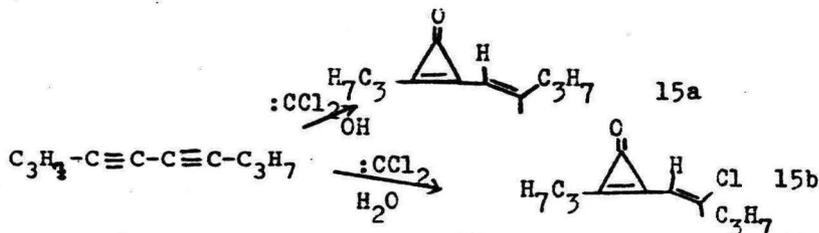
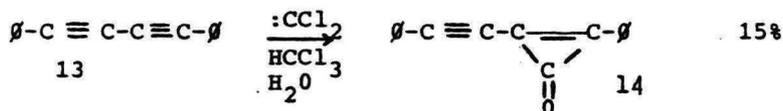
Una segunda adición de  $:CF_2$  a  $110^\circ$  producía 25% de 1,3-bis-(trifluorometil)-2,2,4,4-tetrafluorobiciclobutano (10) p.e.  $39^\circ$  p.f.  $-90^\circ$ , junto con un 8% de 2,3-bis-(trifluorometil)-1,1,4,4-tetrafluorobutadieno (11) p.e.  $52^\circ$ ; p.f.  $-91^\circ$ .



A 300° el biciclobuteno (10) se traspone suavemente al butadieno (11) (20% conversión, 95% de rendimiento en 16 hrs.).

A 350° el butadieno (11) cicliza a 1,2-bis-(trifluorometil) 3,3,4,4, tetrafluorociclobuteno (12) (15% conversión, 100% de -- rendimiento en 48 hr. Este último es preparado por la cicloadición de hexafluoro-2-butino a tetrafluoroetileno a 230° (3% rendimiento en 4 hrs) p.e. 36° , p.f. -66°.

Adición a Dibutinos <sup>37</sup>.-- Un ejemplo lo tenemos en el Difenil-dibutino reaccionando con cloroformo.



Así al hacer reaccionar (13), con  $\text{CHCl}_3$  y  $t\text{-BuOK}$ , se recupera de 75-80% del material inicial y pequeñas cantidades de -- 2-2-fenil-3-feniletinilciclopropenona (14), p.f. 92°, en 15% de rendimiento en relación al por ciento recuperado de 13.

Al tratar de llevar a cabo esta reacción con Decadiño --- (4,6) como representante de un difino alifático no se obtuvo el producto correspondiente, pero al cromatografiar la mezcla de reacción se analizaron dos isómeros clorados de la ciclopropeno na 15a y 15b en proporción de 5:2 que se originan por la adición de HCl a la triple ligadura. 15a es n-2-propil-3-(2'-Cl-trans-penten-(1')-yl) ciclopropenona y el 15b es correspondiente cis.

En la siguiente tabla se muestran los sistemas estudiados.

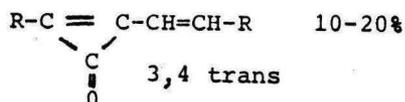
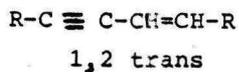
+ se obtuvo el sistema ciclopropenona.

- no se obtiene el ciclo.

TABLA

Generador de :CCl <sub>2</sub>	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /HCCl <sub>3</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(C≡C) <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-(C≡C) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-(C≡C) <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH≡CH -
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C≡C-Br	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C≡CH -
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-COOR	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C≡C-CH <sub>3</sub> +
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-C-CH=CH <sub>2</sub>	+	HC≡C-COOR -
ROOC≡C-COOR	-	CH <sub>3</sub> OCO-CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub> -
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C≡C-CH=CH-CH <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	+	φ-C≡CH +
p-NO <sub>2</sub> -φ-C≡CH	-	p-CH <sub>3</sub> O-φ-C≡CH +
φ-C≡C-C(OR) <sub>3</sub>	-	φ-C≡C-COOR -
φ-C≡C-CH-CH-φ	+	φ-C≡C-OR +
φ-C≡C-Br	-	

Entre las adiciones tenemos también a compuestos que contienen dobles y triples enlaces efectuándose las adiciones entre la doble ligadura ó la triple ligadura, como podemos observar en la reacción general.<sup>38</sup>

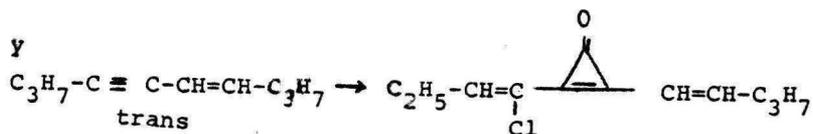
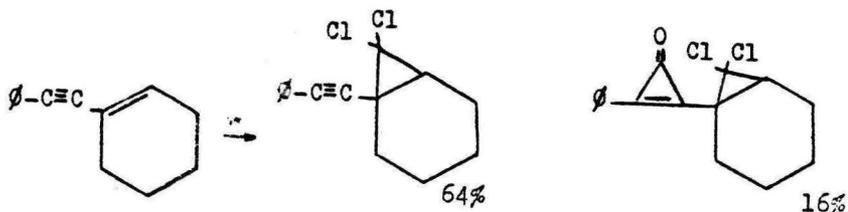


En la reacción siguiente tenemos adición en la doble ligadura:



1,1-dicloro-2-metil-2-propenilciclopropenona.

Así como en:

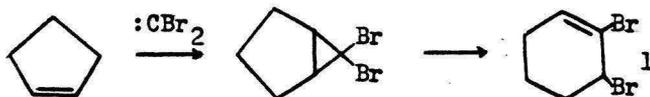


### 3.1.3 Adiciones con Transposición

## EXPANSION DE ANILLOS POR LA ACCION DE DIHALOCARBENOS

La importante reacción de expansión de anillos por la adición de Dihalocarbonos a la doble ligadura, formando un ciclo--propano y después el rompimiento de este ciclo para generar un anillo con un átomo de carbono más que el anillo inicial, es presentada por las siguientes reacciones.

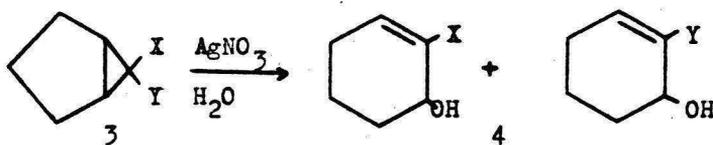
El aducto formado por ciclopenteno y Dibromocarbena que -- puede aislarse a bajas temperaturas, se transpone en la destilación para formar 2,3-dibromo-ciclohexeno 1.<sup>153</sup>



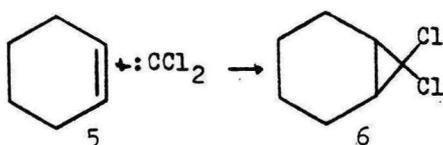
1 tratado con  $\text{CH}_3\text{Li}$  produce 2.<sup>86</sup>



Así la conversión de varios dihalo-biciclo(3.1.0) hexanos (3) a 2-halo-3-hidroxiciclohexenos (4) por nitrato de plata acuosa pueden también proceder por un rearrreglo de dihaluro de ciclohexeno.<sup>150</sup>

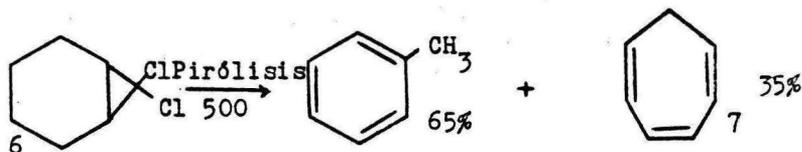


Síntesis de Cicloheptatrieno.<sup>169</sup> Este compuesto puede ser obtenido haciendo reaccionar  $:\text{CCl}_2$  ( $\text{HCCl}_3$  con  $\text{MeONa}$ ) con Ciclohexeno 5.

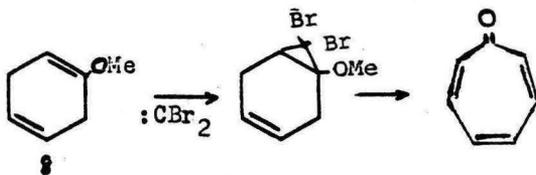


59% 7,7,diclorobiciclo -  
(4.1.0) heptano.

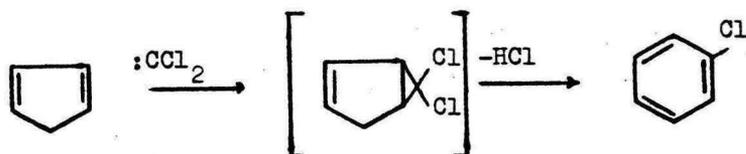
La pirólisis de 6 a  $500^\circ$  produce una mezcla en 57%, de la cual el 65% es tolueno y 35% de Cicloheptatrieno 7.



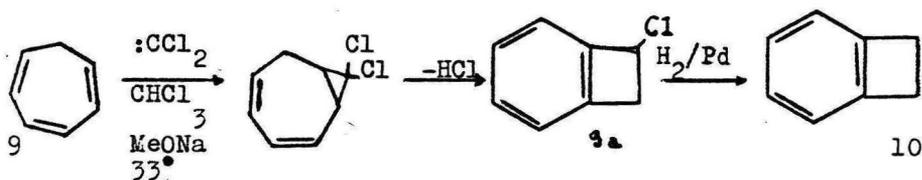
Birch<sup>19,20</sup> obtiene derivados de Tropona por adición de  $\text{:CBr}_2$  a 1-metoxi(1-2,4-5) ciclohexadieno.



terBorg y Bickel<sup>23</sup> sintetizaron el Clorobenceno a partir de ciclopentadieno y cloroformo:

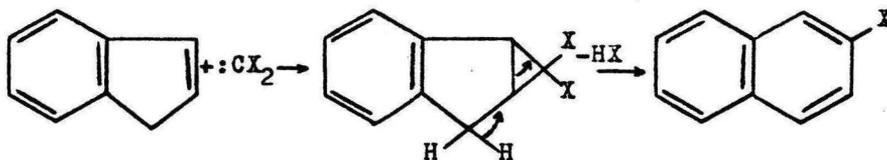


Los mismos investigadores hicieron reaccionar Ciclohepta--trieno 9 con  $:CCl_2$  y llegaron al Benzociclobuteno 10 como producto final.

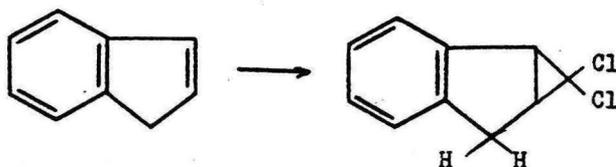


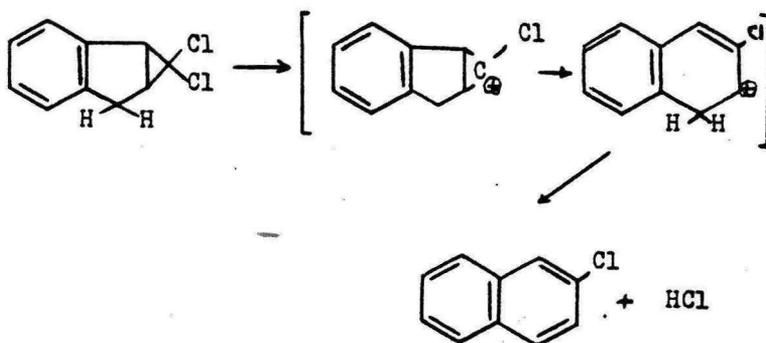
Aquí se sugiere la formación del aducto, que por pirólisis da 1-clorobenzociclobuteno 9a con otros dos compuestos que los autores no identificaron. 9a es fácilmente hidrogenado a Benzociclobuteno 10.

Reacción con Indeno.- La adición de Dihalocarbenos a Indeno produce derivados del naftaleno. En forma general tenemos - que el mecanismo es:



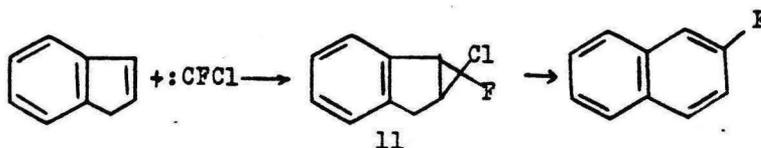
El Diclorocarbeno ( $CHCl_3 + Base$ ) con Indeno, produce el aducto Diclorociclopropano, que puede ser aislado y que rearregla fácilmente perdiendo  $HCl$  y expandiendo el anillo para producir 2-cloronaftaleno. 107,112,109.



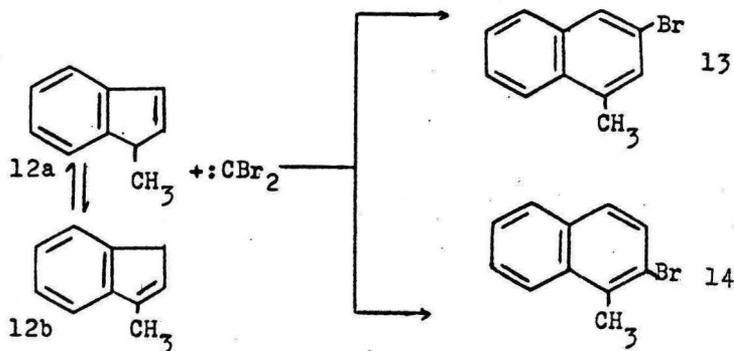


Con Bromoformo se obtiene el 2-bromonaftaleno.<sup>112</sup>

Reaccionando Diclorofluorometano en base se produce Cloro-fluorocarbeno que con Indeno forma el aducto 11 que finalmente pasa a 2-fluoro-naftaleno<sup>109</sup> en un 7-9%.



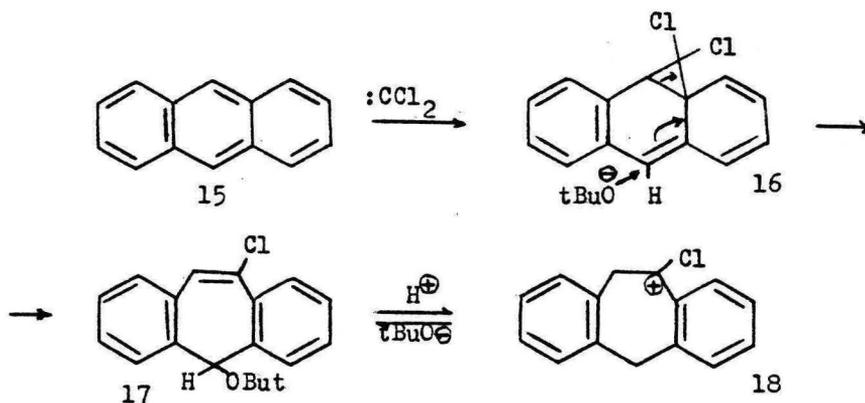
Los Alquil-Indenos también producen Alquil-halo-naftale--- nos.<sup>109</sup>



El Metil-1-Indeno 12a puede existir en la forma de tautómero, con el Metil-3-Indeno 12b y en consecuencia puede obtenerse 13 y 14, sin embargo el 3-metil-Indeno es predominante y se produce en 44%. 13 funde a 46-47° y 14 a 32-33°.

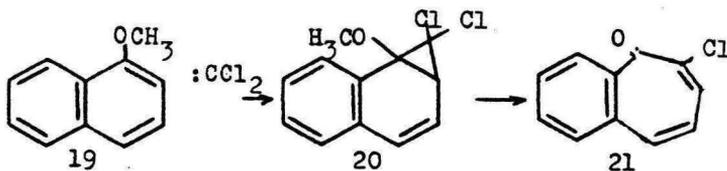
Los compuestos aromáticos son inertes a los Dihalocarbenos, sin embargo encontramos reacciones interesantes.

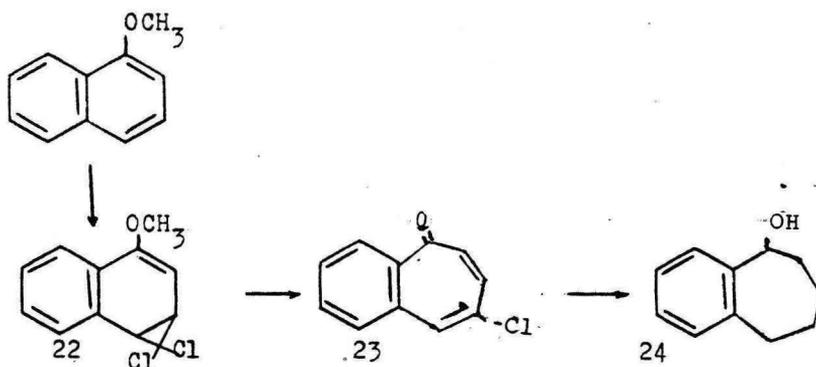
El Antraceno 15 origina un aducto 16 con Diclorocarbeno el cual por acción de t-OBu forma 17 que se transpone al ión 10---cloro-dibenzo-tropolina 18. El aducto no se ha identificado -- satisfactoriamente.<sup>88</sup>



17 se forma del aducto "Teórico" diclorado 16, por desplazamiento de un ión cloruro por acción de  $t-BuO^-$ .

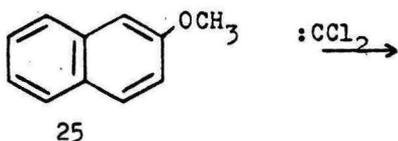
La reacción de expansión de anillo es aprovechada en la síntesis de Clorotroponas a partir de 1-metoxi-naftalenos.<sup>110</sup>

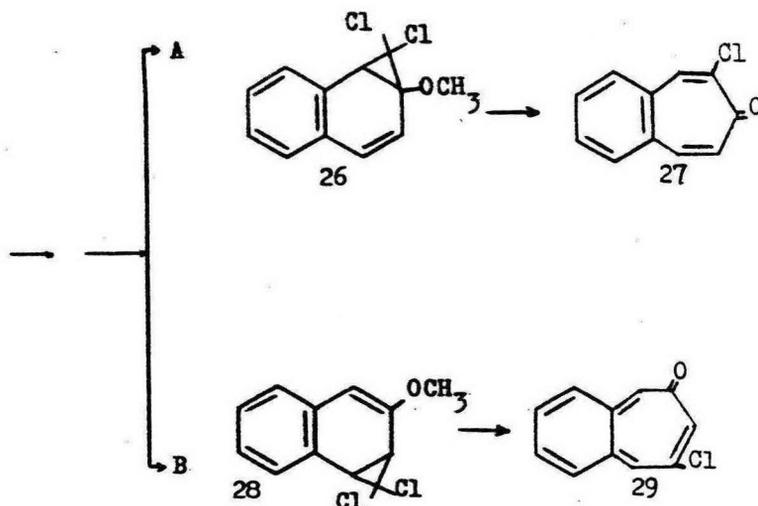




La reacción se lleva a cabo en éter de petróleo a 25°. Los productos aislados de la mezcla de reacción fueron 1-metoxi-naftaleno (recuperado) 85%, MeCl y una cetona de fórmula molecular  $C_{11}H_7OCl$ . Esta cetona es un producto de expansión del anillo, que puede ser 21 ó 23. Tanto 21 como 23 producen Benzsuberol 24. Los intentos para separar los aductos 20 y 22 fracasaron, sin embargo se concluye que estos intermediarios son inestables y que se descomponen a cloruro de metilo y Benzoclorotropona bajo las condiciones de reacción (20°).

Con 2-metoxi-naftaleno, la reacción es parecida a la anterior, se recupera el 75% del material inicial y una cetona 27 ó 29, en 13% que es un isómero de 21 ó 22.

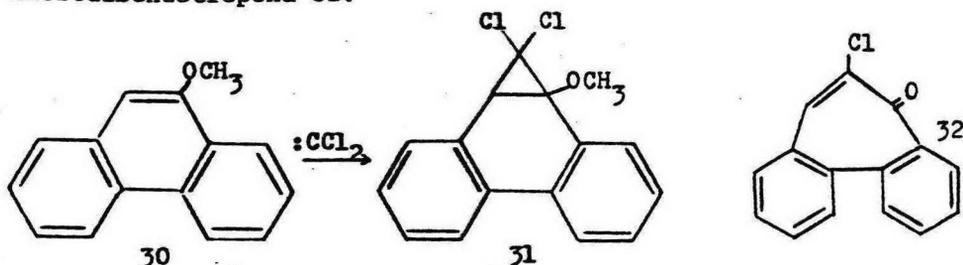




La cetona que se obtiene es más probable que sea 27 por:

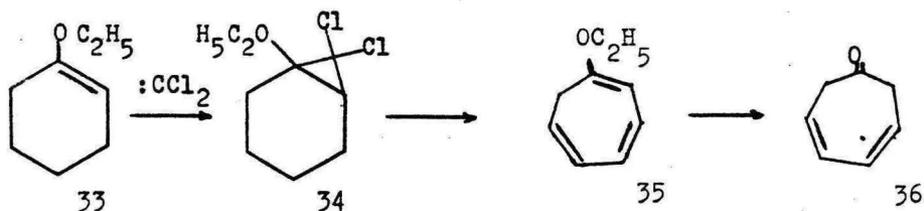
- La cetona es blanca, punto de fusión 105-106°
- El IR es similar al de 21 ó 22.
- La estructura 29, sería colorida y posee un espectro diferente a Benzotropolona.

El Diclorocarbeno y 9-metoxi-fenantreno 30 producen un --- "aducto" 31 en 52% de rendimiento, que genera finalmente MeCl y Clorodibenzotropona 32.



La síntesis de 3,5-cicloheptadienona <sup>113</sup> (36), se hace a -

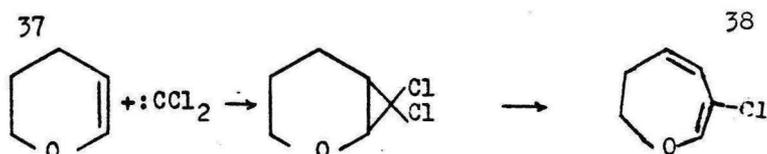
partir de 1-etoxi-ciclohexeno 33 con Diclorocarbena:



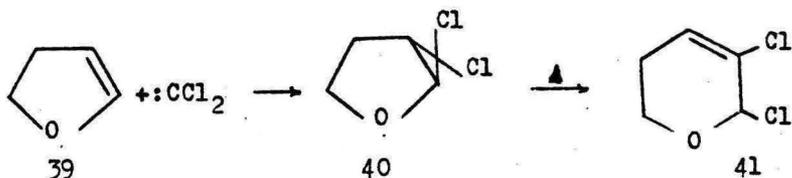
El 1-etoxi-ciclohexeno 33, con el  $\text{:CCl}_2$  produce 1-etoxi-7,7-dicloro-norcareno 34, en 87%, el rearreglo de 34 en quinolina caliente, elimina dos cloros, formando 1-etoxi-1,3,5-ciclohepta trieno 35 en 37%.

La hidrólisis de 35 con HCl en metanol-agua produce 36 en 91%.

El Dihidropirano 37 produce Dihidrooxepinas 38 en alto rendimiento.<sup>133a</sup>

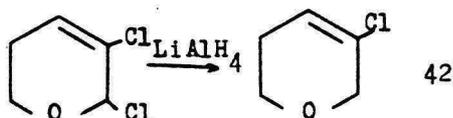


El 2,3-dihidrofurano 39 tratado con  $\text{:CCl}_2$  (generado de tri cloroacetato de étilo y metóxido de sodio), produjo el aducto - 6,6-dicloro-2-oxa-biciclo(3.1.0)hexano 40 en 58% (este aducto - debe conservarse en un baño abajo de  $60^\circ\text{C}$ ).<sup>4</sup>

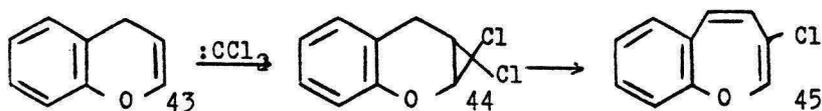


El rearreglo térmico de 40 forma 41 2,3-dicloro-5,6-dihid--

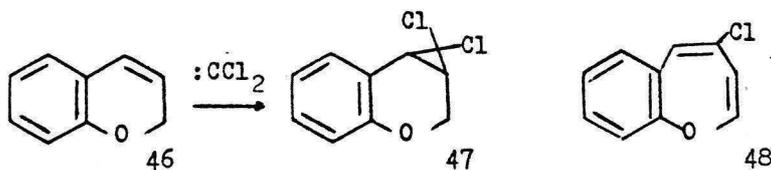
dro-2-H pirano. El IR presenta banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  y la RMN están de acuerdo con la estructura asignada de 41. 41 con  $\text{AlLiH}_4$  en solución de éter da 3-cloro-5,6-dihidro-2H-pirano 42.



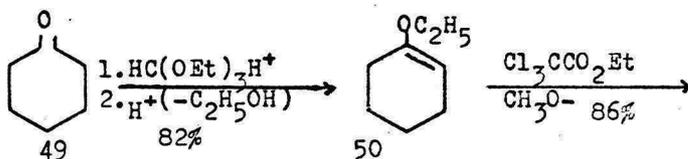
La adición a 43 de  $:\text{CCl}_2$  lleva a 44 que pasa a 3-clorobenzoxepina 45.

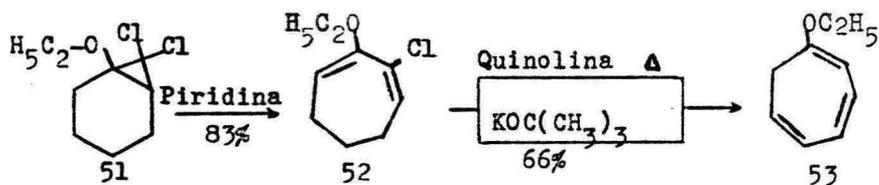


Y en forma similar:

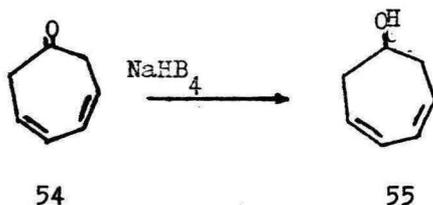


La Ciclohexanona se convierte a 1-etoxi-cicloheptatrieno - por las reacciones siguientes:<sup>113</sup>



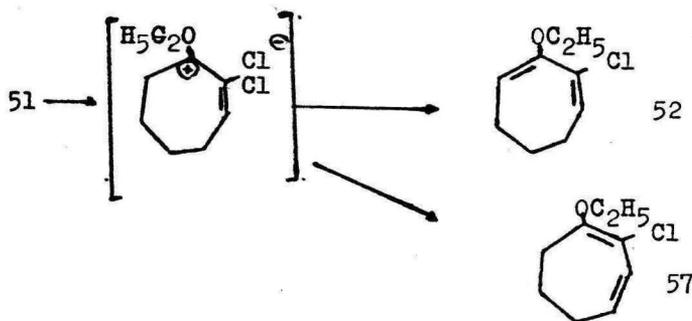


(51) produce con quinolina caliente 1-etoxicicloheptatrieno (53) en 38%, hidrolizando se tiene 3,5-cicloheptadienona (54) en 91%.<sup>114</sup>

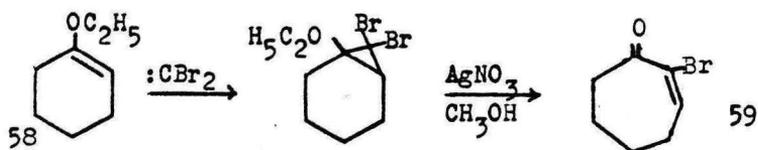


(54) por reducción produce 3,5-cicloheptadienol-1 (55).

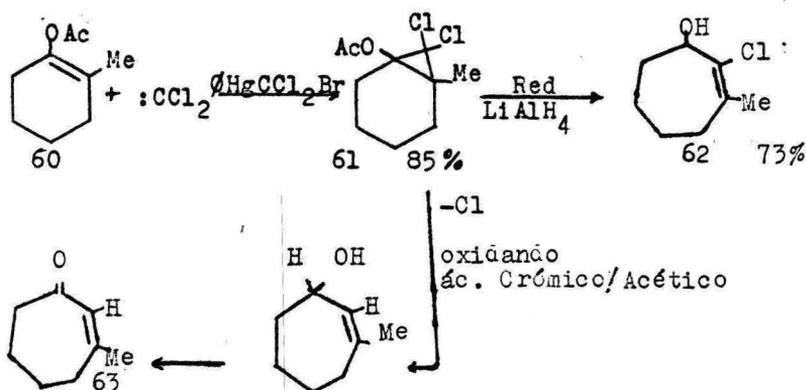
La expansión de (51) a (52) sugieren los autores que sea por un ión intermediario 56, que podría producir (52) ó (57). - Por RMN, se comprobó que solo se forma (52).



También el 1-etoxiciclohexeno con  $:\text{CBr}_2$  produce con nitrato de plata y metanol, 2-bromo-2-ciclohepten-1-ona (59) en 87%.

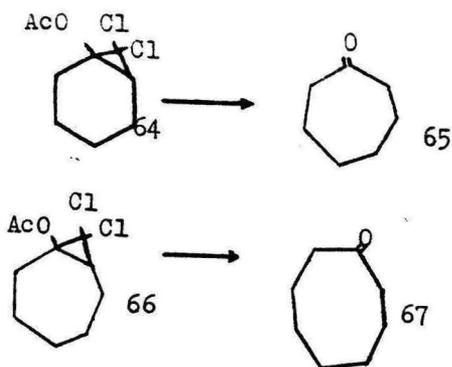


El 1-acetoxi-2-metilciclohexeno (60), con  $:CCl_2$  produce -  
3-metilcicloheptanona (63).<sup>155</sup>

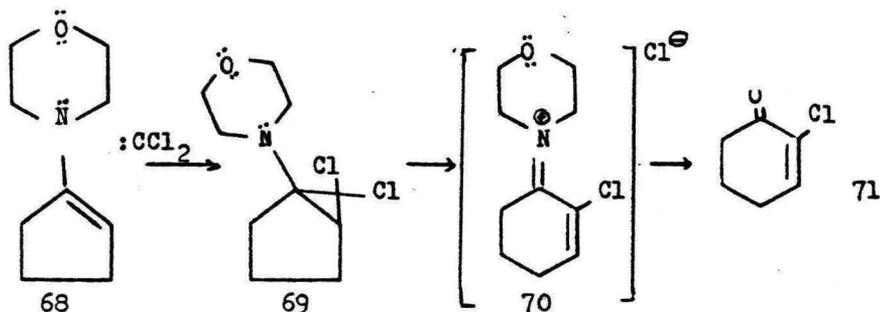


El aducto (61) se obtiene de la reacción de (60) con  $C_6H_5-Hg-CCl_2Br$  en 85%. La reducción con  $LiAlH_4$  en éter produjo 2-cloro-3-metil-2-cicloheptenol (62). La reducción con sodio en amoníaco líquido, para quitar  $Cl^-$ , seguida por oxidación con ácido crómico-acetona da 3-metil-2-cicloheptenona (63) en buen rendimiento.

En forma similar los aductos de los acetatos de enol de ciclohexanona (64) y cicloheptanona (66) se convierten a cicloheptanona (65) y ciclooctanona (67).



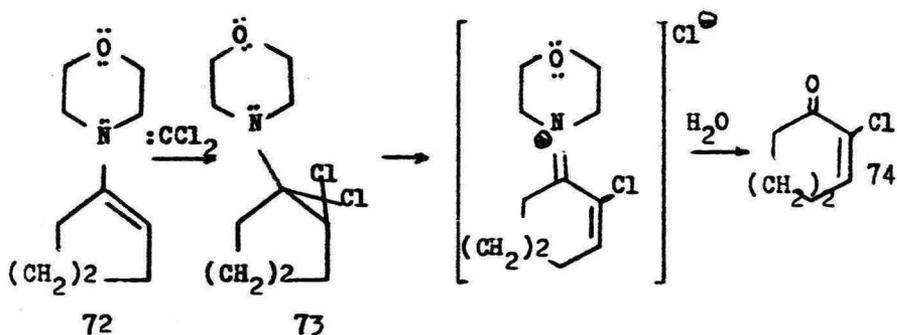
Reacción de Enaminas con Diclorocarbena.<sup>81,171</sup> El 1-morfolino-1-ciclohexeno (68) con  $\text{HCCl}_3$  en presencia de *t*-BuOK en exceso, producía una cetona insaturada de punto de fusión 70-71° en 50% de rendimiento basado en la enamina.



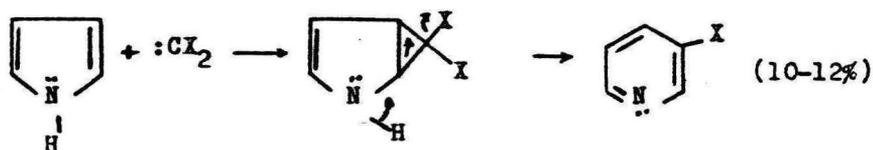
La cetona obtenida resultó ser 2-cloro-2-ciclohexen-1-ona (71) la cual en IR absorbe a  $1695\text{ cm}^{-1}$  (fuerte) y  $1612\text{ cm}^{-1}$  (débil) y  $242\text{ }\mu\text{m}$  (17000) para cetona alfa-beta-no-saturada.

Cuando la reacción se hace con 1-morfolino-1-ciclohexeno (72), da un aducto estable (73) con punto de fusión 84-85°, en 85% en el cual no hay protón olefínico en RMN, ni IR.

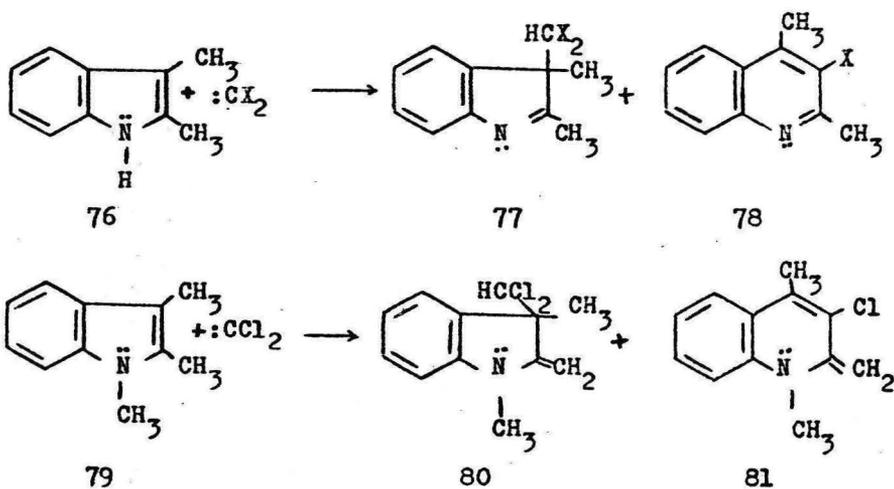
La descomposición térmica de (73) a 120-130° en xileno por 3 hr, daba un solo producto (74) en 17% con punto de fusión --- 171-173° que presentó un IR y UV absorción a  $1692\text{ cm}^{-1}$  (fuerte) y  $1612\text{ cm}^{-1}$  (débil) y  $245\text{ }\mu\text{m}$  ( $\epsilon$ , 6 770) respectivamente.



La interacción de Pirrol con Dihalocarbena procede con expansión del anillo para producir 3-halopiridinas.<sup>1</sup>



Algunos Indoles disustituídos aceptan Diclorocarbena y Dibromocarbena con formación de indoleninas y un producto de expansión de anillo.<sup>121</sup>



La reacción se lleva a cabo con  $\text{HCCl}_3$  en EtONa y 2,3-dimetil-indol (76) produciendo 3-Cl-2,4-dimetilquinolina-3 en 11% y 3-diclorometil-2,3-dimetilindolenina 2 en 13%. En forma similar los autores obtuvieron el 3-difluorometil-2,3-dimetilindolenina de Dimetilindol y difluorocloroacetato en t-BuOK.

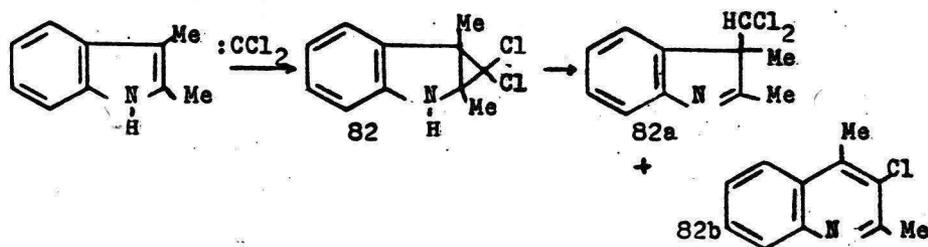
La relación de 3-cloro-2,4-dimetilquinolina (78, X=Cl) a 3-diclorometil-2,3-dimetilindolenina (77, X=Cl) depende de las condiciones de reacción.

La relación de 78 a 77 es igual a 0.4 cuando el Diclorocarbano es generado de Tricloroacetato de Etilo y t-BuOK, pero cambia a 2.6 si es por descomposición de Tricloroacetato de sodio en reflujo con 1,2-dimetoxietano.

La expansión del anillo para producir 78 es similar a la expansión del anillo del Pirrol, 77 se produce por ataque electrofílico del Diclorocarbano en la posición 3 del ión indolil (que se encuentra en alta concentración en un medio fuertemente alcalino).

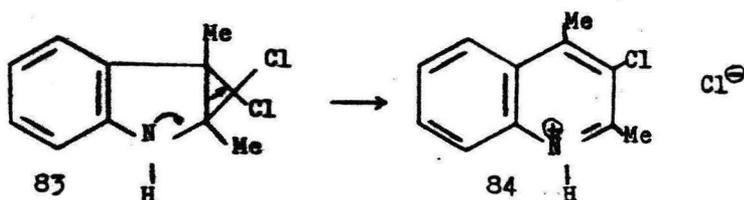
Rees y Smithen hacen un estudio del mecanismo de expansión de anillo heterocíclico con el 2,3-dimetilindol con Diclorocarbano. <sup>122</sup>

Nakazaki<sup>91</sup> propuso que la adición del diclorocarbano al anión indolil producía el aducto 2,3 (82) como el precursor de 3H Indol (82a) y la quinolina (82b)

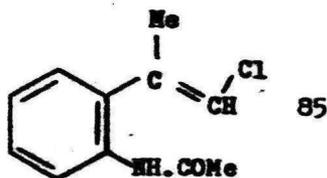


Como se tuvo una buena evidencia para la estructura (82a)

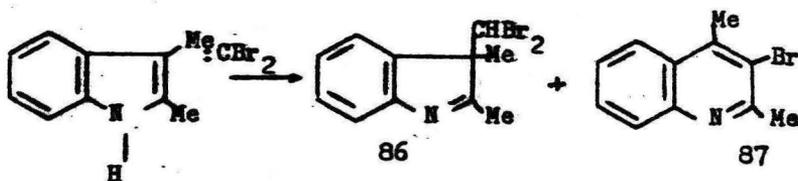
y una razonable justificación para su conversión a (82b) que -- puede seguir el mecanismo de formación de 2-cloro-naftaleno para formar (84).



Para probar que (82a) no produce (82b), se trató con etóxido de sodio etánolico a 100° por 5 hr, (método usado por Plancher y Carrasco, para experimentos en expansión de anillos) recuperándose (82a) en alto rendimiento junto con un producto 2-acetamido-beta-cloro-alfa-metilestireno (85), llegando a la conclusión de que (82a) no es precursor de (82b).

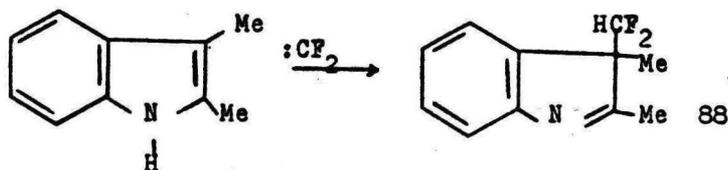


El 2,3-dimetilindol con bromoformo y EtONa da dos productos básicos  $C_{11}H_{11}Br_2N$ , punto de fusión 92-93° y  $C_{11}H_{10}BrN$ , punto de fusión 68-70°; se asignaron las estructuras basándose en propiedades espectrales (86) y (87).<sup>123</sup>

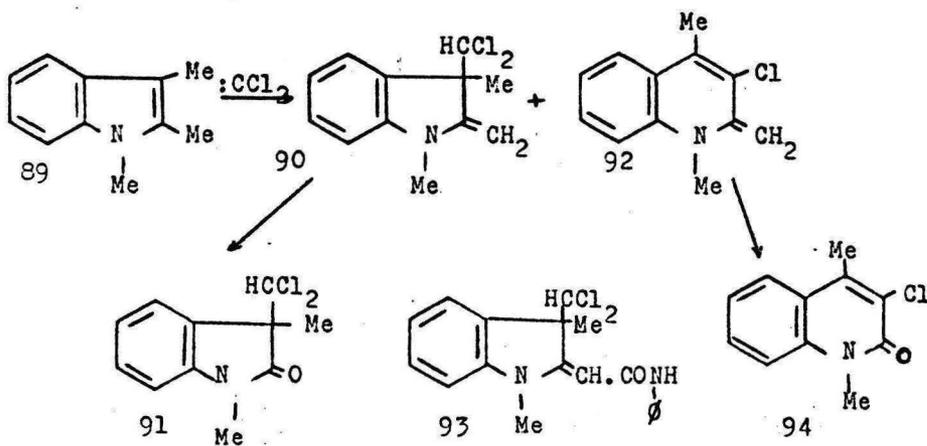


El 2-3-dimetilindol con  $:CF_2$  (de clorodifluoroacetato de -

etilo) solamente dió  $C_{11}H_{11}F_2N$  (88).

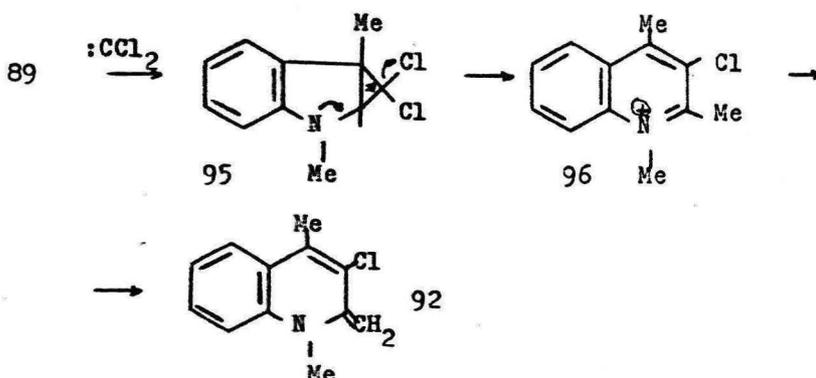


La nucleofilicidad de la ligadura 2-3 de 1,2,3-trimetilindol (89) sería semejante al 2,3-dimetilindol. El trimetilindol pasó al producto inestable 3-diclorometil-1,3-dimetil-2-metilenindoleína (90) bajo condiciones de reacción de Reimer-Tiemann. Bajo diferentes condiciones de reacción fueron obtenidos los -- mismos productos y sus estructuras confirmadas.



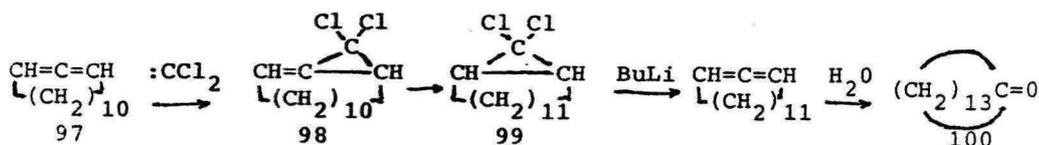
(89) produce 3-cloro-1,2-dihidro-1,4-dimetil-2-metilenquinolina (92) como cristales amarillos inestables (punto de fusión  $75^\circ$  - con descomposición) por oxidación da (94) 3-cloro-1,4-dimetil-2-quinolina.

(89) con Diclorocarbena produce el aducto (95) que se transpone a (96) 1-metilquinolina (cloruro) y que se aísla como el -metilendihidroquinolina (92).



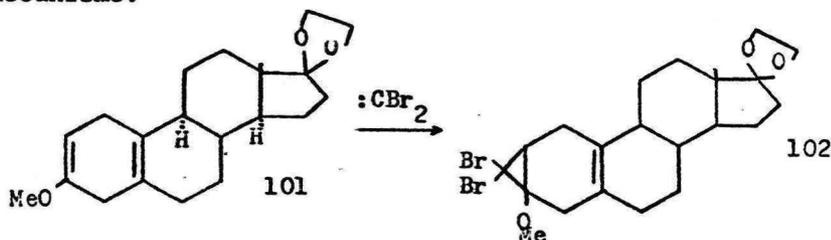
La adición de  $:CCl_2$  a 1,5,9-ciclododecatrieno, lleva a la síntesis de cetonas cicloalifáticas. <sup>89,90</sup>

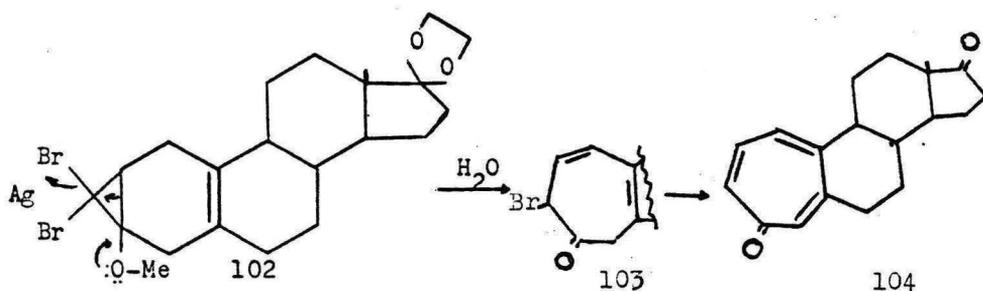
En compuestos como (97) con Diclorocarbeno, produce (98) - pasando a (99) y llegando finalmente a 100.



En otros compuestos similares se han logrado también las reacciones de expansión del anillo. <sup>157</sup>

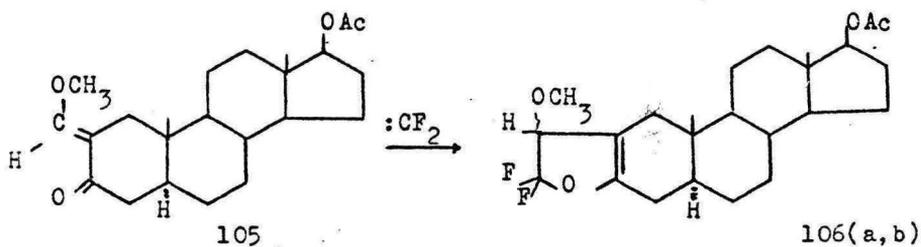
La adición de  $:CBr_2$  al compuesto (101) daba el producto -- (102).<sup>19</sup> 102 a reflujo con metanol y nitrato de plata daba el -- A-homo-esteroide de 104 en buen rendimiento por el siguiente -- mecanismo.





Otra reacción en la cual el Difluorocarbena se adiciona a la cetona (105) para producir aductos 1,4 en buenos rendimientos.<sup>58</sup>

La 17beta-acetoxi-2-metoximetileno-5alfa-androstan-3ona -- (105) produjo dos monoadductos en 42 y 28% respectivamente, siendo 3' epimeros de 17beta-acetoxi-5alfa-androstan(2,3-d), 2'-difluoro-3'-metoxi-2',3' -dihidrofurano (106 a,b).



### 3.2 Inserción

## REACCIONES DE INSERCIÓN

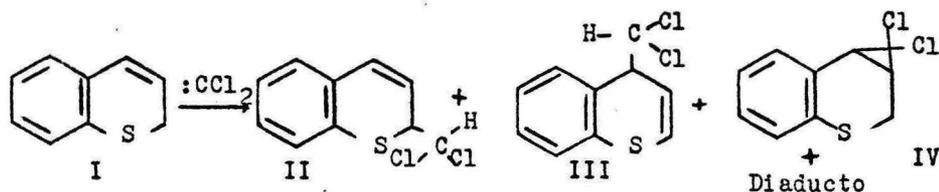
INSERCIÓN EN LA LIGADURA CARBON-HIDROGENO.- La inserción de Dihalocarbena en la ligadura C-H fue observada primero en la reacción efectuada por Parham y Koncos, <sup>104</sup> con 2H-1-benzotiofipirano (I) y tricloraacetato de etilo en metóxido de sodio a 25°.

Se aislaron tres productos:

1.- Se recupero el 2H-1-benzotiofipirano, cuando se empleó un equivalente de tricloraacetato de etilo.

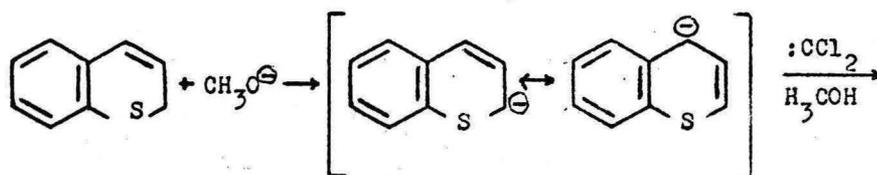
2.- Un aceite de punto de ebullición 108-115°/0.65 mm en 31% con una composición molecular para un monoadducto que podría ser II, III ó IV y...

3.- Un diadducto cuyo punto de fusión fue de 125° en 8 ó 4% según se empleará 1 ó 2 equivalentes de Diclorocarbena.



II parcialmente recristalizado tiene un punto de fusión de --- 57-58° y su estructura se estableció por RMN el cual dió también la estructura de III encontrándose que II y III están en una relación de 2.4 a 1. La RMN no da ninguna evidencia para la estructura de IV.

Sugieren los autores que los productos II y III se obtienen por la generación de un ión intermediario de la acción de  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$  en I; así tenemos:



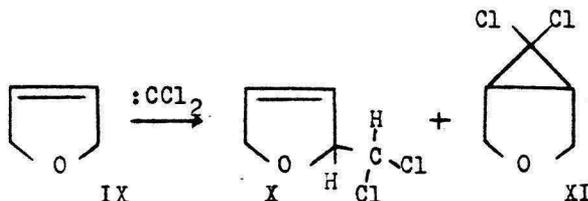


$\text{CHCl}_3 + \text{t-BuOK}$ -----0.5 % de VIII

$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et} + \text{MeONa}$ -----5 % de VIII

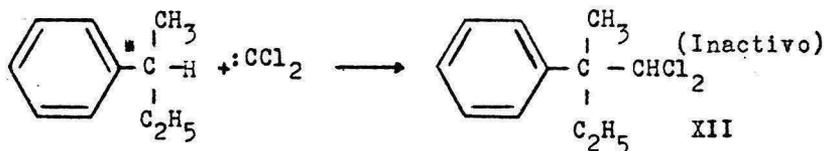
Como puede observarse el rendimiento mayor se tiene cuando el Dihalocarbeno se genera por descomposición térmica de tricloroacetato de sodio.

Cuando el 2-5-dihidrofurano (IX) se trató con exceso de diclorocarbeno (generado de tricloroacetato y en metóxido de sodio), se obtuvo un líquido de punto de ebullición  $70-74^\circ/20$  mm en un 62% de rendimiento, de una mezcla de dos compuestos con fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$  en una relación de 1:1.88. El más volátil de ellos, con punto de ebullición  $72-74^\circ/19$  mm,  $n_D^{19}$  --- 1.4933 tiene estructura X, propuesta por su espectro de RMN. El otro de punto de ebullición  $76-78^\circ/21$  mm por RMN, es el 6,6-dicloro-3-oxabicyclo(3.1.0)hexano (XI)<sup>2,3</sup>.

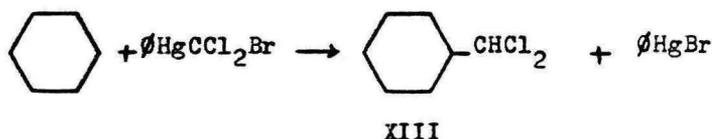


En el compuesto X tenemos otro caso de Inserción C-H.

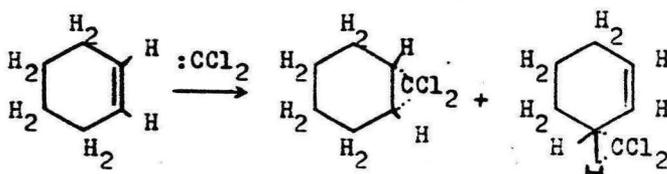
La reacción de sec-butilbenceno ópticamente activo con diclorocarbeno produce XII en completa racemización.<sup>50</sup>



El Ciclohexano y diclorocarbeno (generado de  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_g-\text{CCl}_2\text{Br}$ ) reacciona para dar un producto de inserción en un 32% de rendimiento XIII.<sup>141</sup>



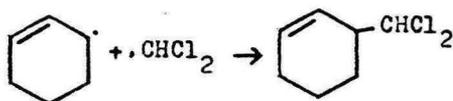
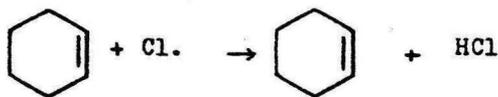
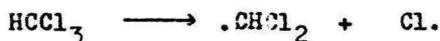
La reacción térmica de cloroformo con ciclohexeno produce el Dicloronorcáreno y un producto de inserción en la ligadura -C-H. Esto fue investigado por King y Bissinger. Así: <sup>74</sup>



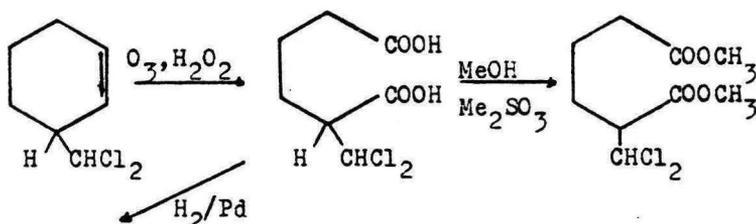
El mecanismo estaba sostenido por la formación de cantidades apreciables de Tolueno como otro producto de reacción.

La posibilidad de que el Diclorometilciclohexeno se forma por isomerización térmica de Dicloronorcáreno fue realizada --- cuando la pirólisis de Dicloronorcáreno no produjo Diclorometilciclohexeno.

El mecanismo de formación sugerido para Diclorometilciclohexeno es:



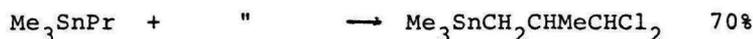
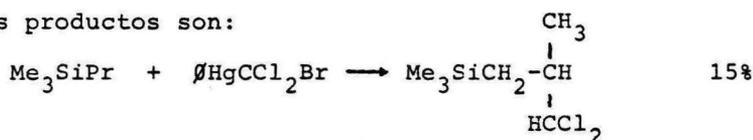
Reacciones llevadas a cabo con el Diclorometilciclohexeno:



Acido  $\alpha$ -metil adípico  $\xrightarrow[\text{ØNH}_2]{\text{SOCl}_2}$   $\alpha$ -metil adipanilida

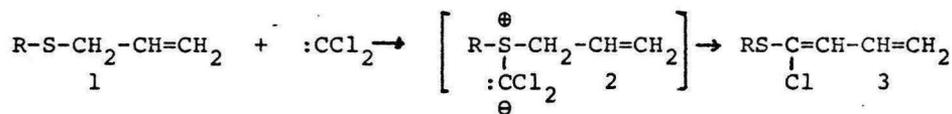
El 1,1-dimetil-1-silaciclohexano con  $\text{ØHgCl}_2\text{Br}$  en benceno produce 68% de 3-diclorometil-1,1-dimetil-1-silaciclohexano.<sup>138</sup>

Otros productos son:

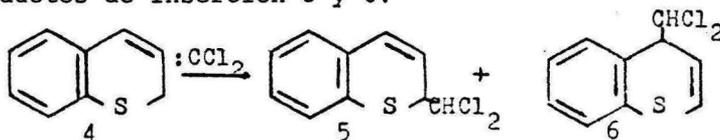


1,1-dimetil-1-Sn-ciclohexano +  $\text{ØHgCl}_2\text{Br} \longrightarrow$  diclorometil-1,1-dimetil-1-Sn-ciclohexano, 50%.

Reacción con sulfuros alílicos.- La adición de diclorocarbenceno a sulfuros alílicos de cadena abierta<sup>99</sup> (1), producen 1-cloro-1-sustituidos mercaptobutadienos.



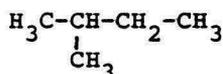
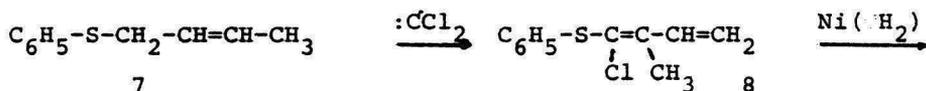
y con sulfuros cíclicos alílicos<sup>104,111</sup>. como 4 producen dos productos de inserción 5 y 6.



Se pensó que 2 era un intermediario de la reacción pero no se demostró su existencia.

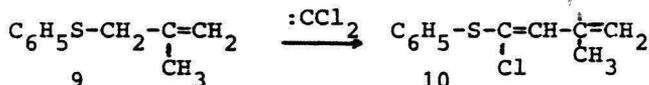
Parham y Groen<sup>100</sup>, llevaron a cabo un estudio para tener la evidencia de la formación de 2, así como dilucidar un mecanismo que condujera al butadieno 3.

Las reacciones tipo fueron: a)

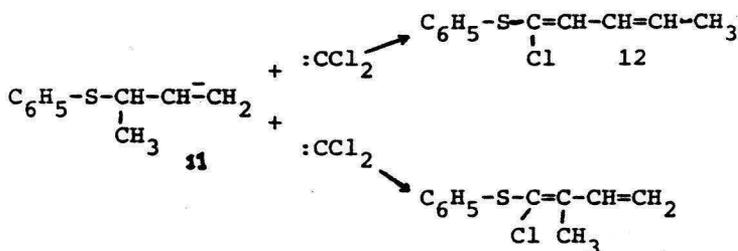


El sulfuro  $\gamma$  metil-fenilalfílico 7, produce 1-cloro-2-metil-1-fenilmercaptobutadieno 8 y se comprobó su estructura por reducción con Ni Raney.

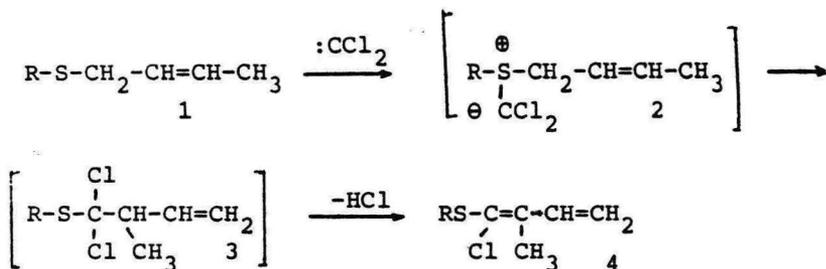
b) la reacción del sulfuro  $\beta$  fenil-metilalfílico 9 produce 42% de 1-cloro-metil-fenilmercaptobutadieno 10.



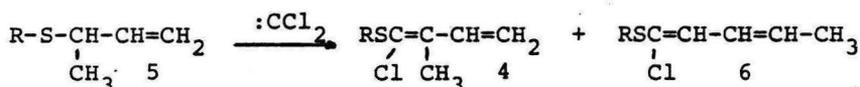
c) de la misma manera el  $\alpha$  sulfuro fenil-metil-alfílico 11 produce 60% de una mezcla de dos productos, los cuales son el 1---cloro-1-fenilmercaptopentadieno-1,3 (12) y el 1-cloro-2-metil-1-fenilmercaptobutadieno 8.



Para la formación del butadieno 4 por el siguiente mecanismo:

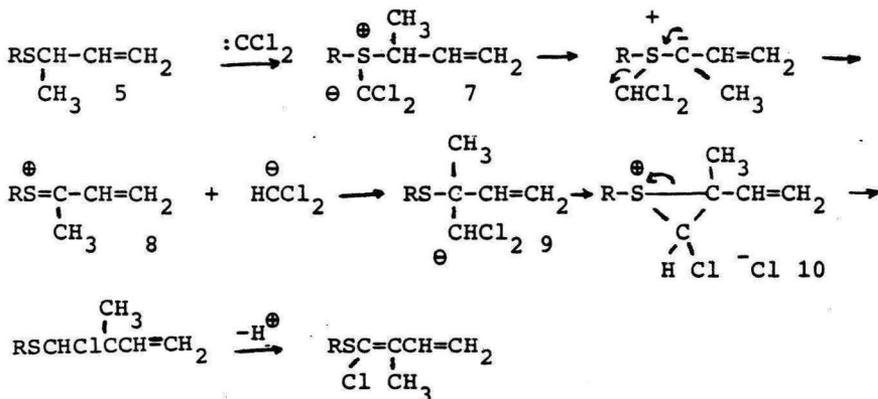


y con sulfuros sustituidos como 5 para producir dos compuestos 4 y 6.



Así los butadienos se forman totalmente (1 → 4) ó en parte (5 → 6) envolviendo un rearrreglo alílico del "intermediario" -ilido 2.

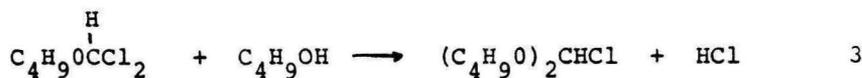
Para la reacción alternativa, la "α inserción" (5 → 4) - se propuso el siguiente mecanismo:



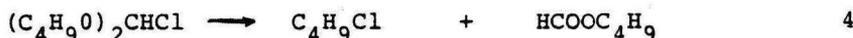
Este mecanismo es análogo a la reacción de Pummerer, que envuelve la intervención de un ión fenilmercaptocarbonio ó un par de iones 8 y otro mecanismo alternativo es análogo a un rearrreglo de Steven:



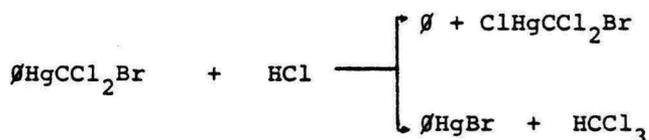




y



Los productos benceno y cloroformo se forman en la reacción entre:  $\text{HCl}$  y  $\text{ØHgCCl}_2\text{Br}$



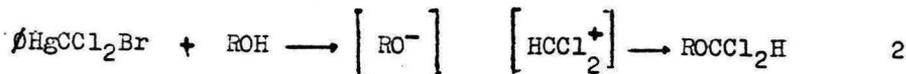
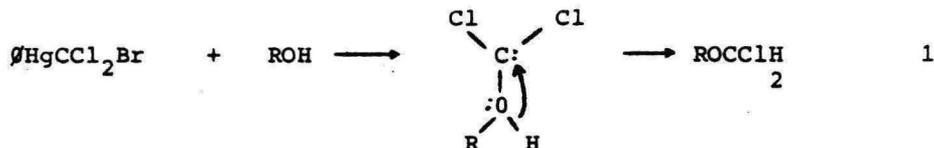
El alcohol alílico produce cloruro de alilo, formato de -- alilo, benceno y cloroformo.

El alcohol bencílico, produce cloruro de bencilo, formato, benceno y cloroformo.

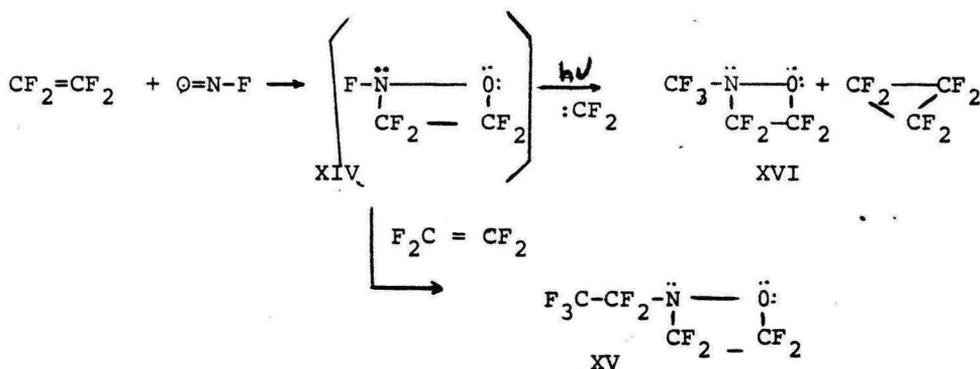
El mecanismo sugerido sería:

a) Ataque electrofílico por diclorocarbena al átomo de oxígeno del alcohol, seguido por migración del protón del oxígeno al carbón (1)

b) Ataque nucleofílico por diclorocarbena al protón del alcohol (2)



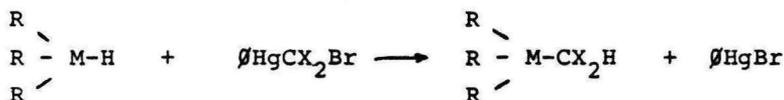
INSERCIÓN EN LA LIGADURA NITROGENO-FLUOR.- El análisis de la mezcla de reacción de tetrafluoroetileno y fluoruro de nitrosilo, indica la inserción en la ligadura N-F del  $:\text{CF}_2$ .<sup>5</sup> XIV



Con  $h\nu$  y difluorocarbena se obtienen Hexafluorociclopropano y 2-trifluorometil-3,3,4,4-tetrafluorooxazetidina.

En ausencia de  $h\nu$  se obtienen únicamente 2-pentafluoroetil 3,3,4,4,tetrafluorooxazetidina XV.

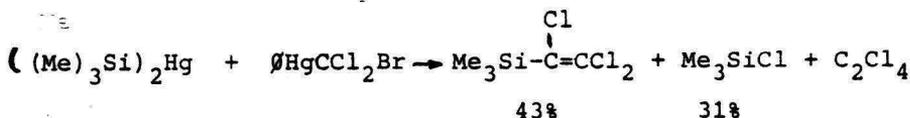
INSERCIÓN EN LA LIGADURA Si-H y Ge-H.- La inserción de  $-\text{CCl}_2$  y  $-\text{CBr}_2$  en las ligaduras Si-H y Ge-H ha llevado a la síntesis de los siguientes productos, siendo la reacción general:



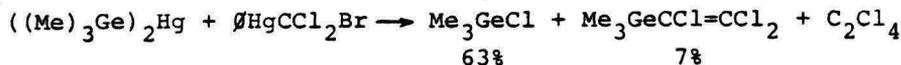
M-H= Si-H, Ge-H

Material Inicial	Producto	Rend. %	P. de F °C
$\text{Ø}_3\text{SiH}$	$\text{Ø}_3\text{SiCCl}_2\text{H}$	90%	151-152°
$\text{Ø}_3\text{SiH}$	$\text{Ø}_3\text{SiCBr}_2\text{H}$	89%	154-156°
$(\text{Et})_3\text{SiH}$	$(\text{Et})_3\text{SiCCl}_2\text{H}$	79%	97-99°
$\text{Ø}_2\text{SiH}_2$	$(\text{Ø})_2\text{Si}(\text{CCl}_2\text{H})\text{H}$	78%	118-119°
$\text{Ø}_2\text{SiH}_2$	$(\text{Ø})_2\text{Si}(\text{CCl}_2\text{H})_2$	83%	100-102°
$\text{Ø}_3\text{GeH}$	$\text{Ø}_3\text{GeCCl}_2\text{H}$	88%	154-155°

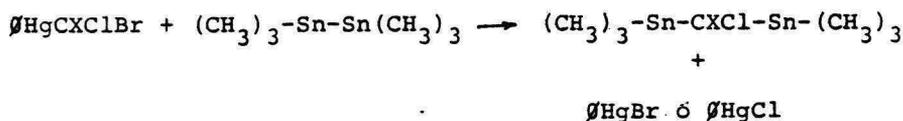
OTRAS INSERCCIONES.- Como ejemplo de la inserción en Si-Hg tenemos la siguiente reacción:



así como en la ligadura Ge-Hg:



INSERCIÓN EN LA LIGADURA METAL-METAL.- Seyferth<sup>133b</sup> investigó la inserción de diclorocarbena en la ligadura metal-metal para formar un sistema estable como  $\text{M}-\text{CX}_2-\text{M}$ . La reacción se llevó a cabo con  $\text{ØHgCXClBr}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  ó  $\text{Br}$ ) y hexa metil estaño:



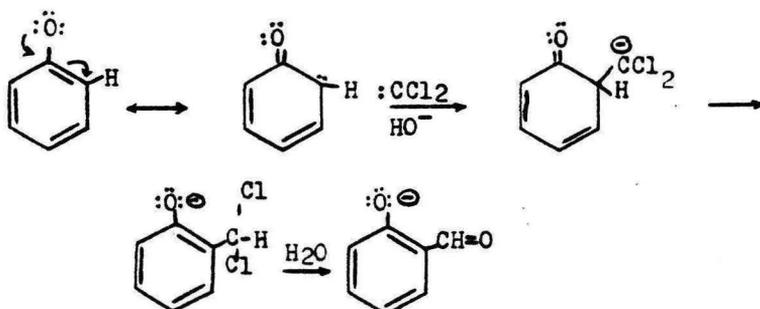
INSERCIÓN EN LA LIGADURA HIDROGENO-CLORO.-<sup>143a</sup> Los dihalocarbena obtenidos de correspondiente  $\text{ØHgCXYBr}$  ( $:\text{CCl}_2, :\text{CClBr}, : \text{CBr}_2$ ) reaccionan con el  $\text{HCl}$  para producir los respectivos halocarbena, en una reacción de inserción en la ligadura  $\text{H}-\text{Cl}$ .

NOTA: La síntesis de compuestos Aril-trihalomercuriales para la generación de dihalocarbena a partir de Aril-Hg-X con cloroformo o bromoformo en ter-butóxido de potasio se atribuyó a la inserción de  $:\text{CX}_2$  en la ligadura  $\text{Hg}-\text{X}$ ; pero estudios posteriores demostraron que la reacción procedía por un simple desplazamiento nucleofílico del ión haluro por el ión trihalometaluro. 126,140,54.

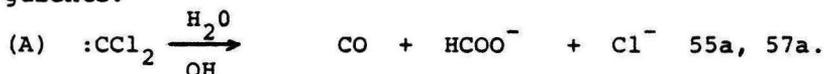
### 3.3 Reacción de Reimer-Tiemann

## REACCION DE REIMER-TIEMANN

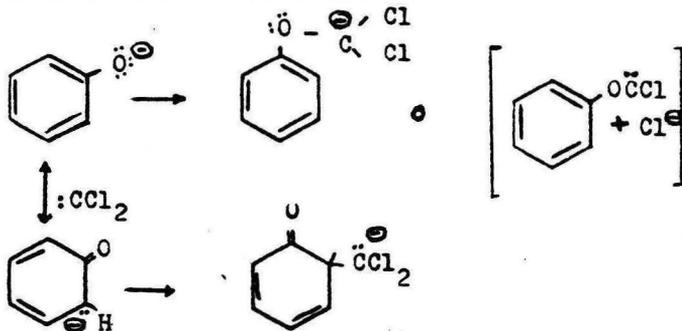
La adición de  $\text{HCCl}_3$  a fenoles para producir aldehído en posición orto-para, ha sido usada durante más de 80 años. El mecanismo propuesto para la reacción sugiere la intervención del Diclorocarbeno como intermediario, así:<sup>174a</sup>



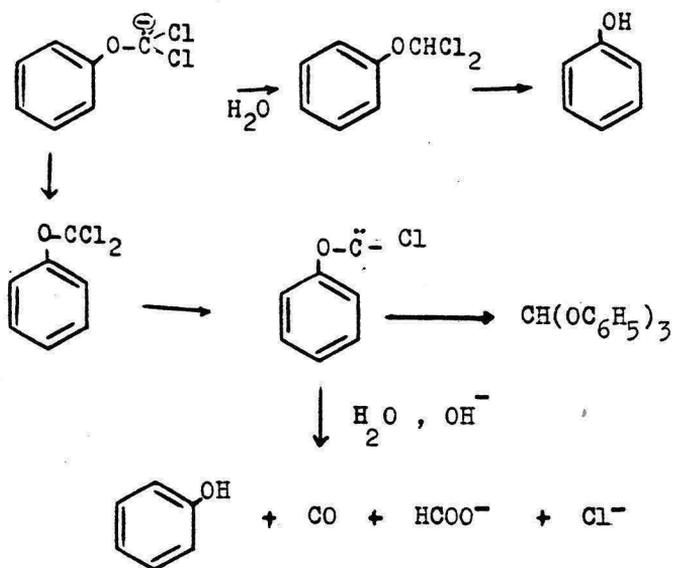
Se ha efectuado un estudio de la reacción en presencia de un exceso de reactivos nucleofílicos y se ha obtenido lo siguiente:



Por esto se necesita en la reacción un exceso de cloroformo ya que parte se consume por la acción del Diclorocarbeno generado con agua y la base presente, para formar monóxido de carbono, ácido fórmico e ión cloruro.

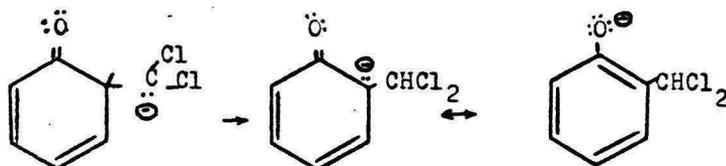


En esta forma sólo se obtiene de 1-3% de éster orto-formico, ya que el intermediario se descompone rápidamente por acción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}^-$ .

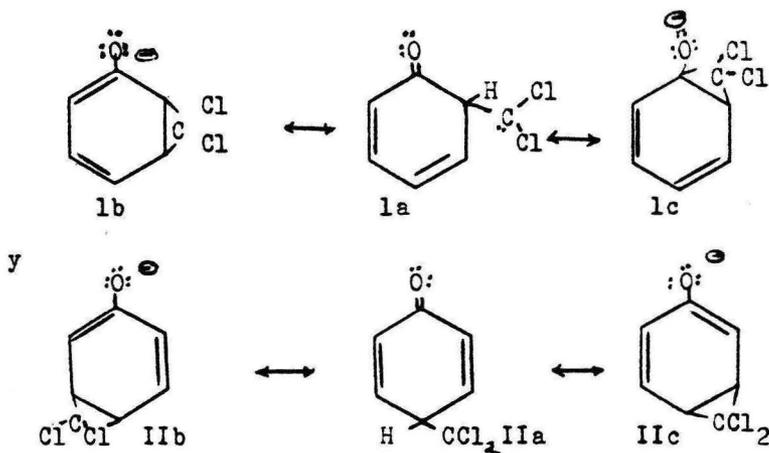


Aquí se considera posible el desplazamiento nucleofílico - del fenóxido sobre el Diclorocarbeno.<sup>57b</sup>

Finalmente el intermediario alcoholado en el anillo puede estabilizarse por abstracción del protón:



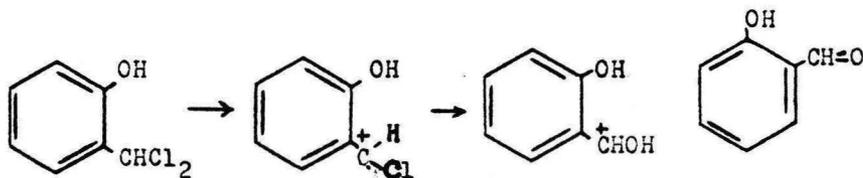
es razonable asignar una estructura "canónica" verdadera de un aducto de Diclorocarbeno para contribuir a la estabilización -- del carbanión intermediario:



En las estructuras 1b, 1c, 11b, 11c se nota que al abrirse el anillo del ciclopropano daría solamente productos alcoholado sorto y para, pero no meta.



La abstracción de un protón en medio acuoso llevaría a la hidrólisis del producto hasta llegar al aldehído. <sup>174a</sup>

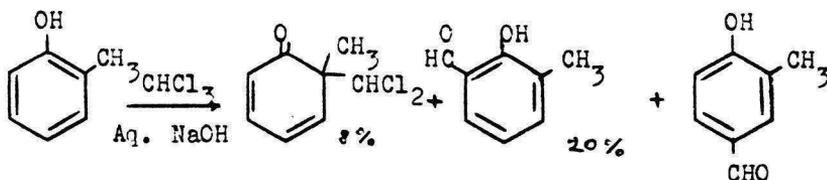


Formación del grupo aldehído por la acción del Diclorocarbena intermediario. Esta reacción se ha hecho con diferentes sustratos y se ha encontrado lo siguiente:

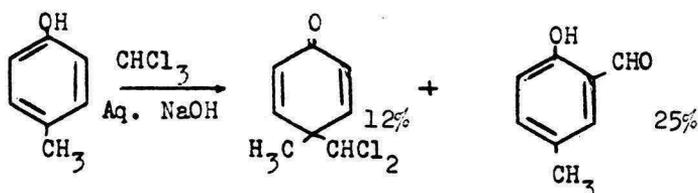
Reacción con orto-hidroxi-tropolona: <sup>32</sup>



174a  
Reacción de orto-cresol:

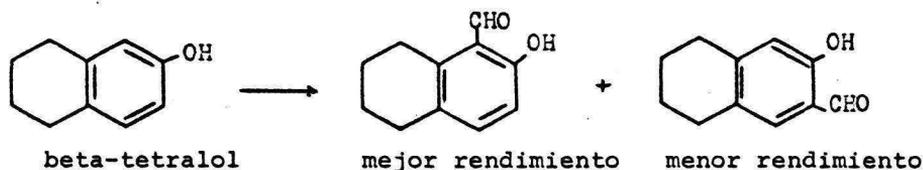
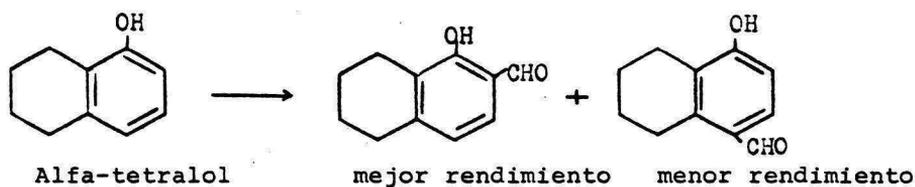


Reacción de para-cresol: 174a

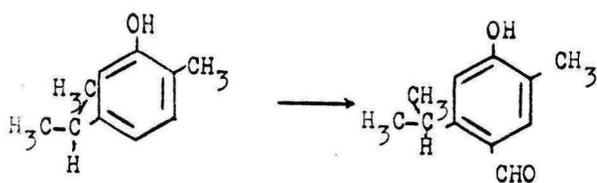


Este es el caso de fenoles orto y para sustituidos que con la reacción de Reimer-Tiemann produce 2,2-, 4,4 ciclohexadienas disustituídas obtenidas en una adición normal.

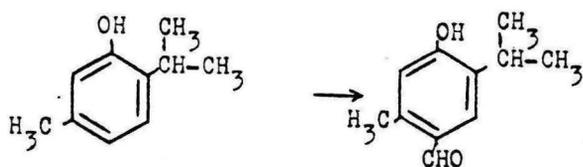
El Ar-alfa-tetralol y Ar-beta-tetralol introducen orto-para: 6,172,174.



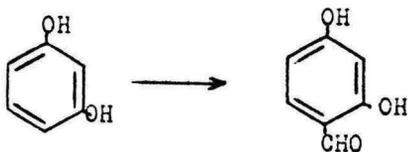
Reacción con Carvacrol: 15, 79, 93.



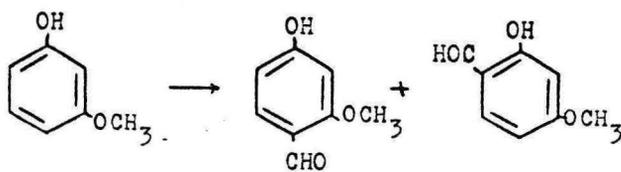
Reacción con Timol: 15,69.



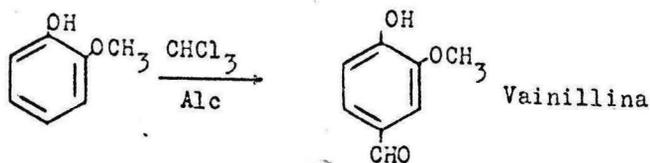
Reacción con Resorcinol: 158,159,160.



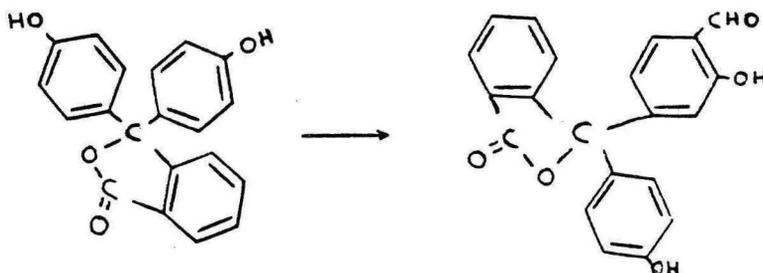
Reacción con meta éter metílico de Resorcinol: 158,159,160.



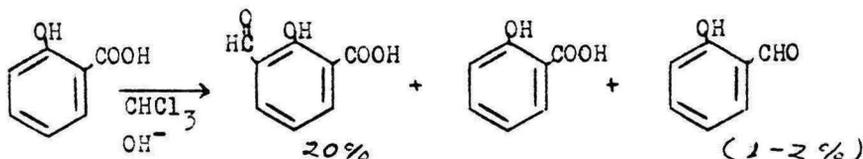
Reacción con Guayacol: 161



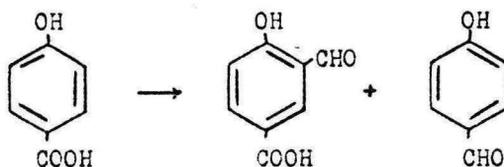
Reacción con Fenoltalefina: 61,64



Reacción con ácido Salicílico: 160a



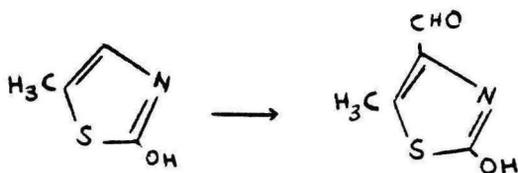
con el para-hidroxibenzoico da trazas de para-hidroxibenzaldehído pero no produce Salicilaldehído.



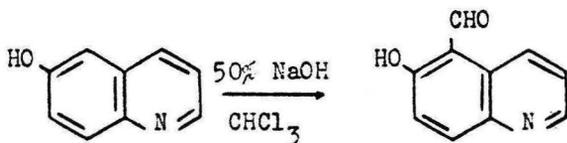
Los bajos rendimientos en estos dos isómeros son debidos - aparentemente en parte a la competición entre la reacción de -- sustitución nuclear y las reacciones que se producen con los - productos en presencia de alcalí y cloroformo.

Estos resultados sugieren fuertemente un reemplazamiento directo de carboxilo por el átomo de carbono del cloroformo y - después (a) una descarboxilación anterior o (b) descarboxila--- ción subsecuente. 124

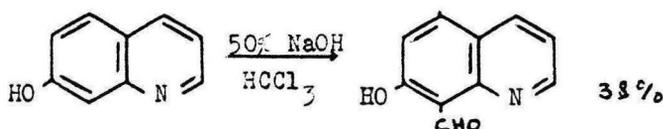
Se han obtenido por la reacción de Reimer-Tiemann varias - hidroxiquinolinas y un hidroxitiazol. Así, el 2-hidroxi-4-me--- tiltiazol produjo el derivado aldehídico en bajo rendimiento. 95



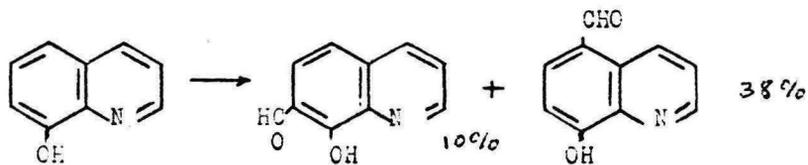
Así también ██████████-6-hidroxi-quinolina produce 5-formil-6-hidroxiquinolina. 128, 129



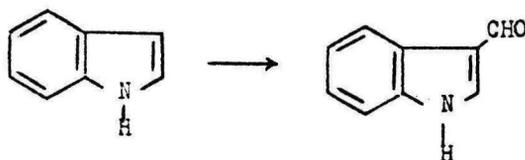
Mientras que 7-hidroxiquinolina da el aldehído en 38%.<sup>70</sup>



La 8-hidroxiquinolina da los productos de reacción: 65



Llevada a cabo la reacción con Indol: 24

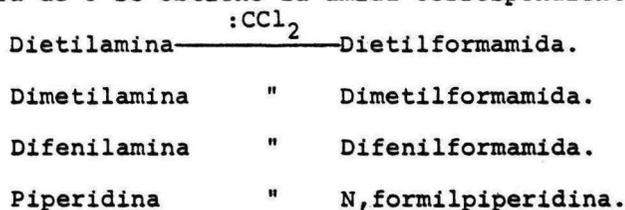


en esta reacción hay competencia con la reacción de expansión -  
de anillo.

#### 3.4 Otras Reacciones

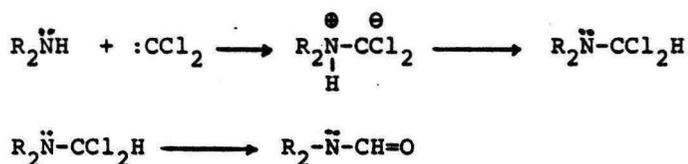
## OTRAS REACCIONES

Reacción con aminas.- Cuando se hace reaccionar  $\text{CHCl}_3$  con una amina, benceno y t-butylato de potasio manteniendo una temperatura de  $5^\circ$  se obtiene la amida correspondiente.<sup>130</sup>



Los rendimientos de estas amidas reportadas por Saunders - están entre 1-31%. Se sugiere que la reacción procede por un -- ataque de Diclorocarbena sobre la amina produciendo la Diclorometilamina intermedia y pasando posteriormente a la amida.

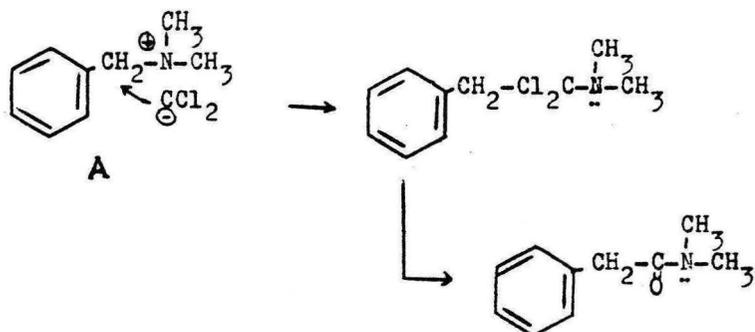
Smith<sup>151</sup> obtiene pequeñas cantidades de 3-dietil-amino-propilformamida en la preparación de la isocianida de 3-dietilaminopropilamina por tratamiento de  $\text{CHCl}_3$  y base y pensó que el Diclorocarbena atacaría a la amina para producir  $\text{R}_2\ddot{\text{N}}-\text{CHCl}_2$  que por hidrólisis daría la amida.



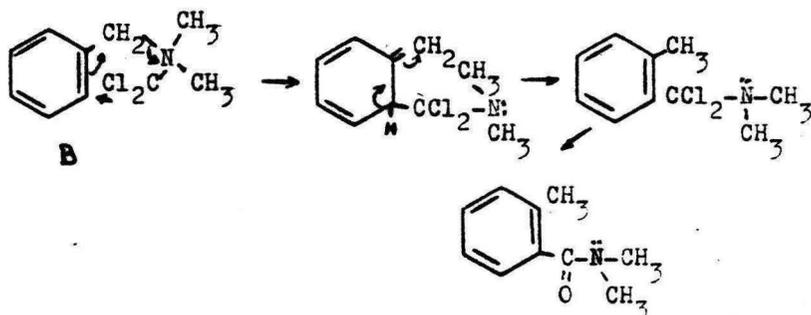
Las Diclorometilaminas intermedias no se conocen en estado puro.

Cuando las aminas terciarias son sujetas a la reacción, se producen una serie de sustancias, dependiendo de la estructura de la amina usada. La Benzildimetilamina reaccionó para dar -- N,N-dimetilfenilacetamida y Dibencilo.<sup>131</sup>

La acción de  $\text{:CCl}_2$  a Benzildimetilamina, produce el amidodicloruro que por hidrólisis forma la amida:

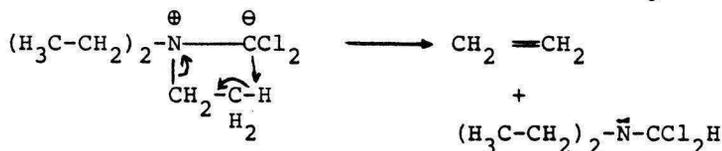


A puede sufrir un rearrreglo de Sommelet<sup>152</sup> en el cual hay un --ataque en orto al núcleo aromático, seguido por rearomatización del compuesto intermediario exometileno. En este caso el producto, después de la hidrólisis sería la N,N-dimetil-o-toluamida, que no fue detectada en la mezcla de reacción:

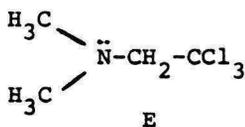
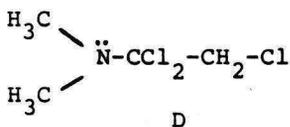


La formación de Dibencilo en la reacción entre Bencilidimetilamina y Diclorocarbena se explica por el siguiente mecanismo: A puede eliminar un ión bencilo el cual puede ser bencilado por la sal cuaternaria formada cuando se protona el ylide B. El alcohol t-butilo puede ser generador de protones para dar la sal cuaternaria.

La Trietilamina con  $\text{CHCl}_3$  y t-butilato de potasio producen dos amidas, la Dietilformamida (15.2%) y N,N-dietil-alfa-cloropropionamida (12.2%). La Dietilformamida se origina por una -Beta-eliminación de C, seguida por la hidrólisis del dietildiclorometilamina.



La trimetilamina tratada con  $\text{CHCl}_3$  y t-butolato produce un gas con reacción ácida y un producto que sublima. Este producto fue resublimado varias veces hasta que se obtuvo como un sólido amarillo, que pasaba a café. Descompone a  $185^\circ$ . También se produce un líquido  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCl}_3$  el cual destilaba a presión reducida (p.e.  $50.5^\circ/11$  mm). Cuando la destilación se efectúa a -- presión atmosférica, el líquido descompone rápidamente produciendo un gas ácido.



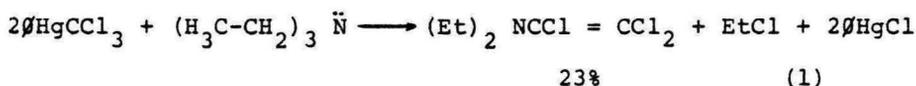
Cuando el producto sólido de la reacción se trató con base acuosa dió un líquido cuyo espectro IR fue idéntico con el producto líquido.

En solución de benceno tratado con nitrato de plata acuosa, precipita un producto blanco que se identificó como N, N-dimetil-alfa cloroacetamida.

La cloroamina podría ser D o E pero E no reaccionaría con nitrato de plata, D si reaccionaría, por lo tanto la estructura verdadera es D o sea la alfa, alfa, beta, tricloroetildimetilamina.

La trietilamina y tri-n-butilamina se estudiaron cuando se hicieron reaccionar con compuestos trihalometilfenilmercurio. 142a.

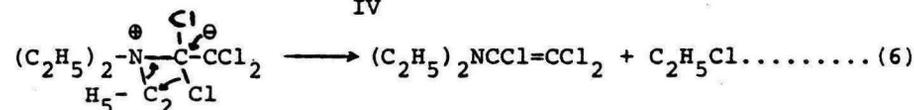
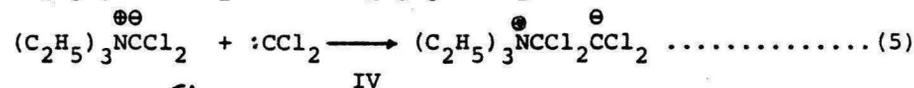
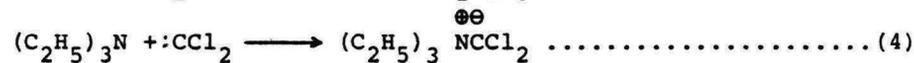
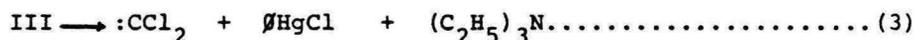
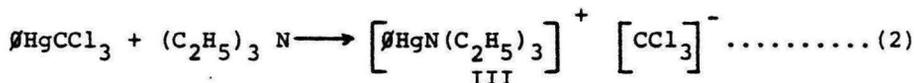
La reacción a reflujo durante 4 hrs.  $\emptyset\text{-Hg-CCl}_3$  y trietilamina produjo  $\emptyset\text{-Hg-Cl}$ ,  $\text{EtCl}$  y  $\text{N, N-dietiltriclorovinilamina}$ .



Los rendimientos de  $\text{N, N-dimetiltriclorovinilamina}$  fueron calculados asumiendo que 2 moles del compuesto mercurial producían 1 mol de triclorovinilamina. Así el rendimiento de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCCl}=\text{CCl}_2$  es de 23%.

La reacción de  $\emptyset\text{HgCBrCl}_2$  con trietilamina en benceno a  $80^\circ$  también en produjo  $\text{N-N-dietiltriclorovinilamina}$ , con un rendimiento de 5%.

Se pueden considerar varios mecanismos pero los autores se inclinan por el que se representa en las reacciones siguientes:



De la misma manera la tri-n-butilamina produce  $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCCl}=\text{CCl}_2$  en bajo rendimiento.

Para la síntesis de Isocianidas, puede usarse el método de dihalocarbenos, según Krapcho<sup>72</sup> por medio de la descomposición térmica de tricloroacetato de sodio en presencia de arilaminas.

La reacción general es la siguiente:



y después:



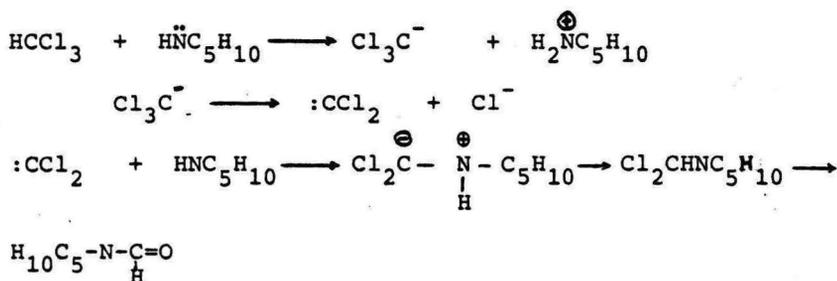
la reacción total sería:



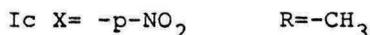
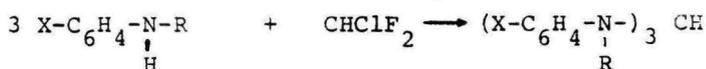
Isocianidas reportadas por el método de  $\text{:CCl}_2$ <sup>145</sup>

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NC}$	-----73%
$\text{o-MeC}_6\text{H}_4\text{-NC}$	-----81%
$\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{-NC}$	-----86%
$\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{-NC}$	-----93%
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{-NC}$	-----94%

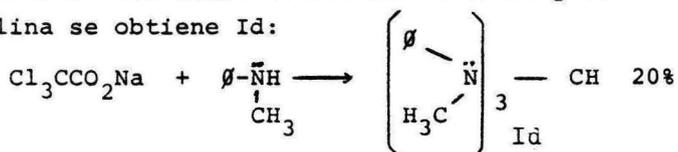
El  $\text{CHCl}_3$  es suficientemente ácido para reaccionar con una base orgánica como piperidina para dar clorhidrato de piperidina y N-diclorometilpiperidina que se hidroliza instantáneamente a N-formilpiperidina.<sup>116</sup>



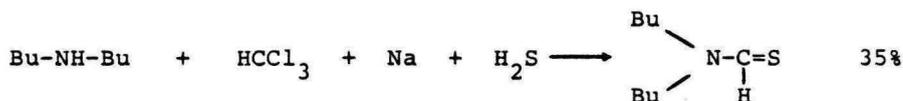
La adición de  $\text{CHCl}_2$  a N-metilanilina, N-etilanilina y p-nitro-N-metilanilina para producir las ortoformoaminas:<sup>30</sup>



$\text{ClF}_2\text{CH}$  es superior a  $\text{Cl}_2\text{FCH}$  y  $\text{HCCl}_3$  para la formación de estos productos. Con Tricloroacetato de sodio y un exceso de N-metil-anilina se obtiene Id:



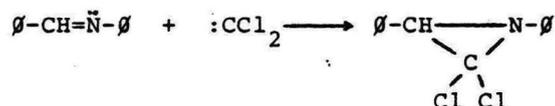
La formación de tioformamidas N,N-disustituidas se lleva a cabo con Diclorocarbena ( $\text{HCCl}_3$ ) y  $\text{H}_2\text{S}$ . Walter y Maerten<sup>168</sup> hicieron reaccionar dibutilamina con  $\text{HCCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  por la siguiente reacción:



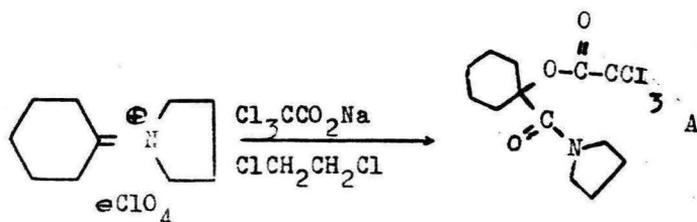
La adición de  $\text{Cl}_2\text{C}$ : a N(1) de  $\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{N}^-(1)\text{N}(2)\text{-N}$  produce el intermediario  $\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{NC}^-\text{Cl}_2$   $\text{N} \equiv \text{N}$ , esta octilazida en pentano se trata a  $0^\circ$  con un exceso de t-BuOK y  $\text{HCCl}_3$  para dar 89% de dicloruro de n-octilisocianida ( $\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{NCCl}_2$ )<sup>9</sup>.

La adición de  $:\text{CX}_2$  a la doble ligadura entre carbón y carbón produce derivados del ciclopropano. Cuando el Diclorocarbena se adiciona a la doble ligadura entre carbón y nitrógeno se obtienen 2:2-dihaloetileniminas.<sup>47</sup>

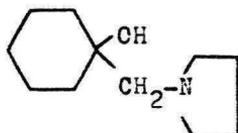
Así el Diclorocarbena ( $\text{HCCl}_3 + \text{MeONa}$ ) reacciona con N-bencilenanilina para producir el 1:3-difenil-2:2-dicloroetilenimina en 55%.



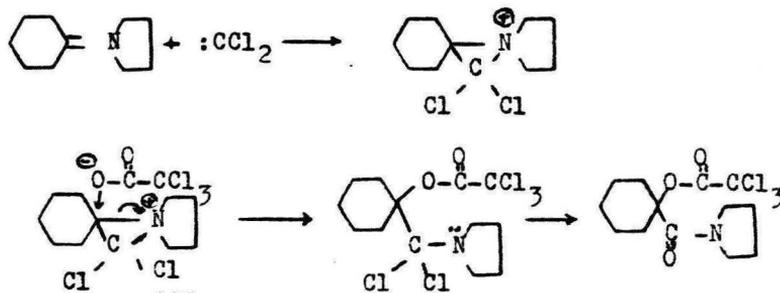




y por reducción con  $\text{LiAlH}_4$  se llega al 1-(N-pirrolidil-metil)-1-hidroxyciclohexano.

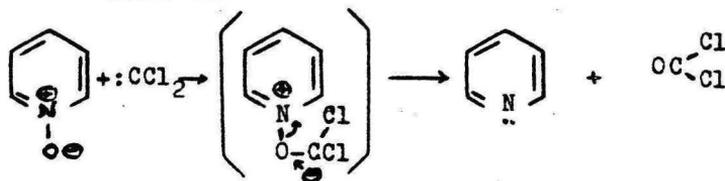


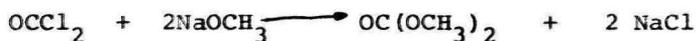
Para la formación de A Cook y Fields sugieren que el ión trichloroacetato intermediario, ataque al producto de adición -- del diclorocarbena con la sal.



Schweizer <sup>133</sup> reporta un método para desoxigenar piridina (óxido de piridina) por medio de  $:\text{CX}_2$ . La reacción se llevó a cabo con  $\text{MeONa}$  y  $\text{CHCl}_3$ , siendo identificado plenamente el Dimetilcarbonato, como producto de reacción.

El mecanismo es:

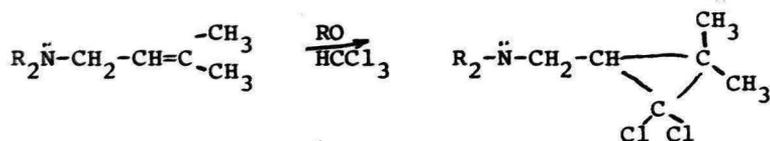




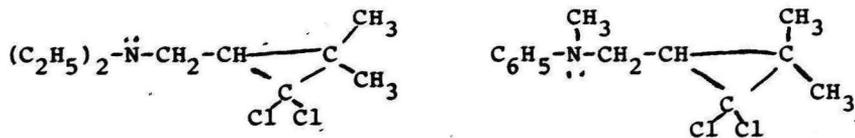
Los rendimientos de piridina usando otros generadores y la relación molar se da en la siguiente tabla:

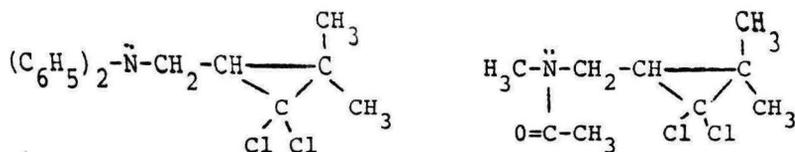
Generador	Rend. Piridina	Relación Molar.
$\text{ØHgCCl}_3$	63%	1:
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Na}$	40%, 28%, 18%	3:2, 2:1, 1:1
$\text{CHCl}_3 + t\text{-BuOK}$	Trazas de piridina	

La adición en aminas en las cuales está presente un doble enlace, el Diclorocarbena formó el ciclopropano. <sup>106</sup>



los aductos obtenidos fueron:





La reacción de alilaminas con Diclorocarbena es diferente a la reacción de alilsulfuros, ya que en estos últimos no se obtienen los ciclopropanos. En el doble enlace de la amina ocurre la adición de  $:CCl_2$  y los rendimientos de los aductos crecen -- conforme la basicidad del N decrece.

Reacción con Diazoalcanos.- La acción de Dihalocarbena - sobre diazoalcanos produjo los siguientes productos.<sup>125</sup>

beta,beta-dicloro-alfa,alfa-difeniletileno. P.f.  $80^\circ$

beta-fluoro-beta-cloro-alfa,alfa-difeniletileno. P.e  $132^\circ/18\text{ mm}$   
P. f.  $38^\circ$

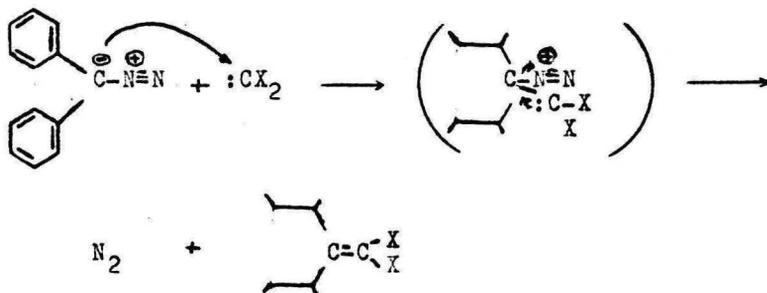
beta, beta-dibromo-alfa,alfa-difeniletileno. P.f.  $85^\circ$

beta-cloro-beta-bromo-alfa,alfa-difeniletileno. P.f.  $132-134^\circ$

beta-fluoro-beta-bromo-alfa,alfa-difeniletileno, P.f.  $92-4^\circ$

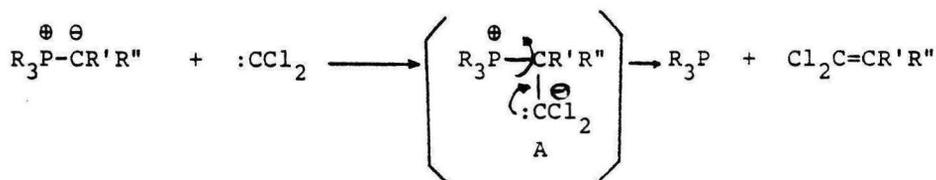
El Diazoalcano usado fue el  $\phi_2CN_2$  ó Diazofluoreno.

El mecanismo de la reacción se puede sugerir que es de la siguiente forma, donde el diazocompuesto ataca al diclorocarbena.

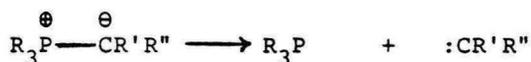


ó bien en forma general:



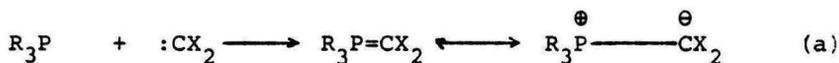


Otro mecanismo se basa en la formación de un intermediario carbeno de ilido seguida por la combinación con diclorocarbene, pero este mecanismo puede rechazarse porque no hay ningún ejemplo en el cual los ilidos se utilicen como generadores de carbenos.

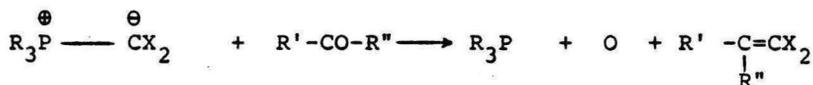


P-ilido	Generador	Condiciones de Reac.	Rend. <sup>96</sup>
$\emptyset_3P-CHCOOEt$	$Cl_3CCOONa$	75-80°, 12 hr en dióxano.	21%
$\emptyset_3P-C(CH_3)COOEt$	"	"	45%
$\emptyset_3P-C(COOEt)_2$	"	"	7%

Reacción con Fosfinas.- La adición de dihalocarbenos a fosfinas terciarias ha llevado a la síntesis de dihaloolefinas (154) acompañadas de la formación de grandes cantidades de óxidos de fosfina.



(a) reacciona con un grupo C=O de aldehídos ó cetonas para formar las olefinas:



Fosfina	Dihalocarbena	Cetona ó aldehído	Rend.
Trifenilfosfina	:CCl <sub>2</sub>	p-nitro-benzaldehído	83%
"	"	p-dimetilaminobenzaldehído	81%
"	"	Benzaldehído	48%
"	"	Cinamaldehído	77%
"	"	Ciclohexanona	33%
"	"	Benzofenona	59%
Tri-butilfosfina	"	Benzofenona	16-19%
"	"	Benzaldehído	8-9%

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Alexander G.R., Herrick A.B. and Roeder M; J. Am. Chem. -- Soc. 72, 2760 (1950).
- 2.- Anderson J.C. and Reese C.B.; Chem. and Ind. 575 (1963).
- 3.- Anderson J.C., Lindsay D.G. and Reese C.B.; J. Am. Chem. - Soc. 4874 (1964).
- 4.- Anderson J.C., Lindsay D.G. and Reese C.B.; Tetrahedron 20 (9) 2091 (1964).
- 5.- Andreades S.; Chem. and Ind. 782 (1962).
- 6.- Arnold R.T., Zaugg and Sprug J.; J. Am. Chem. Soc. 63, --- 1314 (1941).
- 7.- Avetyan M.G., Nikogossyan L.L. and Matsoyan S.G.; Izu. Akad. Nauk Arm. SSR. Khim. Nauk 18 (4) 427 (1965).
- 8.- Badea F. and Henitzescu C.D.; Angew. Chem. 72, 415 (1960)
- 9.- Baldwin J.E.P.; Chem. Comun. 968 (16) 1968. CA 69:95903h.
- 10.- Ball W.J. and Landor S.R.; Proc. Chem. Soc. 246 (1961).
- 11.- Ball W.J. Landor S.R. and Punja N.; J.Chem.Soc. 194 (3) -- 1967.
- 12.- Basil S.F. and Everett E.; J. Chem. Eng. Data 7, 568 (1962) CA 58:6713d.
- 13.- Beard C.H. and Dyson N.H.; Tetrahedron Letters 3281 (28) - 1966.
- 14.- Beard C.H.; Tetrahedron Letters 3287 (28) 1966.
- 15.- Bell F. and Henry T.A.; J. Chem. Soc. 2219 (1928)
- 16.- Bevan W.I. and Young J.C.; Chem. and Ind. 789 (1961).
- 17.- Bezaguet A.; Compt. Rend. 254, 3371 (1962) CA 57:7113f.
- 18.- Birch A.J. and Brown J.M.; J. Chem. Soc. 5343 (1964).
- 19.- Birch A.J., Graves J.M.H. and Siddall J.B.; Soc. 4234 --- (1963).
- 20.- Birch A.J. Graves J.M.H. and Stanfield F.; Proc. Chem. --

- Soc. 282 (1962).
- 21.- Birchall J.M., Gross G.V. and Haszeldine R.N.; Proc. Chem. Soc 81 (1960).
  - 22.- Birchall J.M. and Roberts D.W.; Chem. Commun. 287 (6) 1967.
  - 23.- TerBorg A.P. and Bickel A.F.; Proc. Chem. Soc. 283 (1958)
  - 24.- Boyd W.J. and Robson W.; Biochem. J. 29, 555 (1933).
  - 25.- Breslow R. and Perterson R.; J. Am. Chem. Soc. 82, 4426 -- (1960)
  - 26.- Brimacombe J.S., Evans M.E. etal Carbohyd. Res. 4 (3) 239 (1967). CA 67:44035c.
  - 27.- Buntin G.A.; CA 63:16393d.
  - 28.- Chao-Lun Tseng, Len-Hsocho. CA 62:584c.
  - 29.- Clark H.C. and Willis C.J.; J. am. Chem. Soc. 87 (3) 681 - (1965).
  - 30.- Clemens D.H., Shropshire E.Y. and Emmons W.D.; J. Org. --- Chem. 27, 3664 (1962).
  - 31.- Cook A.G. and Fields E.K.; J. Org. Chem. 27, 3686 (1962).
  - 32.- Cook J.W., Raphael R.A. and Scott A.A.; J. Chem. Soc. 4416 (1952).
  - 33.- Crabbe P. etal; Chem. Commun. 79 (1968).
  - 34.- Cudlin J. and Chvalousky V.; CA 58:2465h.
  - 35.- Cudlin J. and Chvalousky V.; CA 61:5683a.
  - 36.- Danilkina L.P.; Zh. Organ. Khim. 1(3) 465 (1965) CA 63:1688c
  - 36a.-Dale W.J. and Schwartzentruber P.E.; J. Org. Chem. 24, 955 (1959).
  - 37.- Dehmlow E.V.; Tetrahedron Letters 27, 2317 (1965).
  - 38.- Dehmlow E.V.; Tetrahedron Letters 31, 3763 (1966).
  - 39.- Dehmlow E.V.; Tetrahedron Letters 45, 4003 (1965).

- 40.- DeSelms R. and Combs C.M.; J. Org. Chem. 2206 (28) (9) (1963).
- 41.- Doering W.E. and Hoffmann A.K.; J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954).
- 42.- D'yakonow I.A. and Danilkina L.P.; Zh Obshch Khim 32, --- 1008 (1962) CA 58:6703d.
- 43.- D'yakonow I.A. and Danilkina L.P.; Zh. Obshch. Khim 34 (3) 738 (1964) CA 60:15745a.
- 44.- D'yakonow I.A., Favorskaya I.A. and Danilkina L.P.; Shur. Obschei. Khim. 30, 3503 (1960) CA 55:19814h.
- 44a.-Edwards E.G., Evans D.P. and Watson H.B.; J. Chem. Soc. -- 1942 (1937).
- 45.- Elkik E. and Vaudesca P. Comp. Rend. 261 (4) g(8) 1015 CA 63:14690g.
- 46.- Farah B.S. and Horensky; J. Org. Chem. 28(9) 2494 (1963).
- 47.- Fields E.K. and Sandri J.M.; Chem. and Ind. 1216 (1959).
- 48.- Fields E.J.; J. Am. Chem. Soc. 84, 1744 (1962).
- 49.- Fieser L.F. and Sachs D.H.; J. Org. Chem. 29 (5) 1113 ---- (1964).
- 50.- Franzen V. Resultados no publicados. (1962).
- 50a.-Franzen V.; Angew. Chem. 72, 566 (1960).
- 50b.-Franzen V.; Chem. Ber. 95, 1964 (1962).
- 51.- Geuther A.; Ann. 125, 121 (1862).
- 52.- Ghosez L. and Laroche P.; Proc. Chem. Soc. 90 (1963).
- 53.- Goodyear Tire and Rubber Co. Brit 1, 010, 125 (Cl08g) Nov. 17, (1965) CA 64:14393e.
- 54.- Gordon M.E. Darragh K.V. and Seyferth D.; J. Am. Chem. Soc. 88(8) 1831 (1966).
- 55.- Grant F.W. and Cassie W.B.; J. Org. Chem. 25, 1433 (1960).
- 55a.-Hine J. and Dowell, M.; J. Am. Chem. Soc. 76, 2688 (1954).

- 56.- Hine J. and Porter J.; J. Am. Chem. Soc. 82, 6178 (1960)
- 57.- Hine J.; J. Am. Chem. Soc. 72, 2438 (1950).
- 57a.-Hine J.; Physical Organic Chemistry p 133 McGraw Hill ----  
Book Co., Inc., New York 1956.
- 57b.-Hine J., Pollitzer E.L. and Wagner H.; J. Am. Chem. Soc. -  
75, 5607 (1953).
- 58.- Hodge P.E., Fried J.H.; Tetrahedron Letters 42, 5175 (1966)
- 59.- Hoffman H.; J. Am. Chem. Soc. 79, 3608 (1957).
- 60.- Hoffman H.; J. Am. Chem. Soc. 81, 992 (1959).
- 61.- Houben-Heyl; Methodender Organischen Chemie. 4th edition,  
edited by E. Muller, Saverstoffverbindungen II, Teil 1,  
p 36 G Thieme. Stuttgart (1952).
- 62.- Ito. M., Okano M. and Oda R.; Tetrahedron 22(8) 2615 (1966)
- 63.- Joan V., Badea F., Corianesco E. and Ninetzesco C.D.; An--  
gew. Chem. 72, 416 (1960).
- 63a.-Kadaba P.K. and Edwards J.O.; J. Org. Chem. 25, 1431 (1960)
- 64.- Kampen E.J. vans; Rev. Trav. Chim. 71, 954 (1952).
- 65.- Kauffman G.; Ber. 15, 804 (1882).
- 67.- Kenney H.E. and Komanowak D.; J. Am. Oil Chemist's Soc. -- ,  
42, (1) 19 (1965).
- 68.- Knox L.H. etal.; J. Am. Chem. Soc. 85, 1851 (1963).
- 69.- Kobek H.; Ber. 16, 2097 (1883).
- 70.- Kochanska L. and Bobranski B.; Ber. 69, 1807 (1936).
- 71.- Kolesnikov G.S., Korshak V.V. and Krakovnaya I.P.; Zhur -  
Obshchei Khim 21, 379 (1951).
- 72.- Krapcho A.P.; J. Org. Chem. 27, 1089 (1962).
- 73.- Krapcho A.P.; J. Org. Chem. 27, 2375 (1962).
- 74.- Kung F. E. And Bissinger W. E.; J. Org. Chem. 29(9) 2739 -  
(1964).

- 75.- Landgrebec J. A. and Mathis R.D.; J. Am. Chem. Soc. 88 ---  
(15). 3545 (1966).
- 76.- Ledwith A. and Bell R.M. Chem. and Ind. 459 (1959).
- 77.- Lishanskii I.S.; Vysokomole Kul. Soedin 8(1)186 (1966) CA  
64: 14390
- 78.- Locke J.M., Duck E.W.; Chem. and Ind. 1727 (41) (1965).
- 79.- Lustig S.; Ber. 19,11 (1886).
- 80.- Mahler W.; J. Am. Chem. Soc. 84, 4600 (1962).
- 81.- Masaji Ohno.; Tetrahedron Letters 25, 1753 (1963).
- 82.- Milton O. and Herrick E.; J. Org. Chem. 24, 139 (1959).
- 83.- Miller W. and Kim C.S.Y.; J. Am. Chem. Soc. 81 5008 (1959)
- 84.- Mistch R.A.; J. Am. Chem. Soc. 87(4) 758 (1965).
- 85.- Moore W.R., Krikorian S.E. and LaPrade J.; J. Org. Chem. -  
28, 1404 (1963).
- 86.- Moore W.R. and Ward H.R.; Chem. and Ind. 594 (1961).
- 86a.-Moore W.R., Moser W.R. and LaPrade J. E.; J. Org. Chem. 28  
2200 (1963).
- 87.- Mueller R. and Muller W.; Chem. Ber. 98(9) 2916 (1965).
- 88.- Murray R.W.; Tetrahedron Letters 7, 27 (1960).
- 89.- Muehlstaedt M. and Graefe J. Z. Chem. G(2) 69(1966) CA 64  
17440bd.
- 90.- Muehlstaedt M. and Graefe L.; Chem. Ber. 99(4) 1192 (1966)
- 91.- Nakasaki; J. Chem. Soc. Japan 76, 1169 (1955).
- 92.- Nefedov O.M. and Novitskaya N.N.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR.  
152 (3) 639 (1963) CA 60:1609a.
- 93.- Nordmann E.; Ber. 17, 2632 (1884).
- 94.- Nozaki H., Katoy S. and Noyori R.; Can. J. Chem. 44(9) --  
1021 (1966) CA 64:17440d.

- 95.- Ochial E. and Nayasawa F.; J. Pharm. Soc. Japan 59, 43 -- (1939) Ber. 72, 1470 (1939).
- 96.- Oda R., Ito Y. and Okano M.; Tetrahedron Letters 7 (1964)
- 97.- Oliver J. and Roa U.V.; J. Org. Chem. 31(8) 2696 (1966).
- 98.- Pankaja K.K. and Edwards J.O.; J. Org. Chem. 25, 1431 --- (1960).
- 99.- Parham W.E., and Groen S.H.; J. Org. Chem. 29, 2214 (1964)
- 100.- Parham W.E. and Groen S.H.; J. Org. Chem. 30, 728 (1965).
- 101.- Parham W.E. and Groen S.H.; J. Org. Chem. 30(9) 3181 ---- (1965).
- 102.- Parham W.E. and Groen S.H.; J. Org. Chem. 31, 1964 (1966).
- 103.- Parham W.E. and Huestis L.D.; J. Am. Chem. Soc. 84, 813 - (1962).
- 104.- Parham W.E. and Koncos R.; J. Am. Chem. Soc. 83, 4034 --- (1961).
- 105.- Parham W.E. and Loew F.C.; J. Org. Chem. 23, 1705 (1958).
- 105a.- Parham W.E. Loew F. and Schweizwr E.E.; J. Org. Chem. 24, 1900 (1959).
- 106.- Parham W.E. and Potoski J.R.; J. Org. Chem. 32(2) 275 (1967).
- 107.- Parham W.E. and Reiff H.E.; J. Am. Chem. Soc. 77, 1177 -- (1955).
- 108.- Parham W.E. and Schwizer E.E.; J. Org. Chem. 24, 1733 (1959)
- 109.- Parham W.E. and Twelves R.R.; J. Org. Chem. 22, 730 (1957)
- 110.- Parham W.E., Bolon D.A. and Schweizer E.E.; J. Am. Chem. Soc. 83 603 (1961).
- 111.- Parham W.E., Christensen L. etal; J. Org. Chem. 29, 2211 (1964).

- 112.- Parham W.E., Reiff H.E. and Schwartzentruber P.; J. Am. Chem. Soc. 78, 1437 (1956).
- 113.- Parham W.E., Soeder R.W. and Dodson R.M.; J. Am. Chem. Soc. 84 1755 (1962).
- 114.- Parham W.E., Soeder R.W., et al; J. Am. Chem. Soc. 87; 321 (1965).
- 115.- Peer H.G. and Schors A.; Rec. Trav. Chim. Pay Bas 86(2) - 161 (1967) CA 66:94468w.
- 116.- Pierce A., Joullié M.M.; J. Org. Chem. 27, 2220 (1962).
- 117.- Pinazzi C. and Levesque G.; CR Acad. Sci. Paris Ser. 263 (15) 859 (1966) CA 66:3487y.
- 118.- Pinazzi C. and Levesque C.; C.R. Acad. Sci. Paris Ser. 264 (31) 288 (1967) CA: 66:76691j.
- 119.- Pinazzi C. and Levesque G. Rev. Gen. Cantchone Plastiques 42 (7-8) 1012 (1965).
- 120.- Prilezhaeva G.P.; CA:57:13632i.
- 121.- Rees C.W. and Smithen C.E.; Chem. and Ind. 1022 (1962).
- 122.- Rees C.W. and Smithen C.E.; J. Chem. Soc. 928 (1964).
- 123.- Rees C.W. and Smithen C.E.; J. Chem. Soc. 938 (1964).
- 124.- Reimer C.L.; Ber. 11, 793 (1878).
- 125.- Reimlinger H.; Angew. Chem. 74, 153 (1962).
- 126.- Reutov O.A. and Loutsova A. N.; Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim Nauk 1716 (1960) CA 55:9319h.
- 127.- Robinson G.C.; Tetrahedron Letters 22, 1749 (1965).
- 128.- Rousseau M.G.; Compt. Rend. 44, 133 (1882).
- 129.- Russell A. and Lockhart L.B. In Organic Syntheses, vol. 22 pág. 63, Jhon Wiley and Sons Inc. New York (1942).
- 130.- Saunders M. and Murray R.W.; Tetrahedron 6, 88 (1959).
- 131.- Saunders M. and Murray R.W.; Tetrahedron Letters 11, 1 --

- (1960).
- 132.- Schoellkopfand V. and Hilbert P.: Angew. Chem. 74, 431 -- (1962).
- 133.- Schweizer E.E.; J. Org. Chem. 28 (9) 2460 (1963).
- 133a.-Schweizer E.E. and Parham W.E.; J. Am. Chem. Soc. 82, --- 4085 (1960).
- 133b.-Seyferth D. and Armbrecht F. J. Am. Chem. Soc. 89(11) --- 2790 (1967).
- 134.- Seyferth D. and Burlitch J.; CA 65:13577b.
- 135.- Seyferth D. and Damraver D.; J. Org. Chem. 31(5) 1660 --- (1966).
- 136.- Seyferth D. and Darragh K.; J. Organometal Chem. 11(1) 9 (1968) CA 68:95360h.
- 137.- Seyferth D. and Dertouzos H.; J. Org. Chem. 32(10) 2980 - (1967).
- 138.- Seyferth D. and Washburne S.; J. Organometal. Chem. 5 (4) 329 (1966) CA 64:17633b.
- 139.- Seyferth D., Burlitch J.M. and Emeleus H.; J. Org. Chem. 27 1491 (1962).
- 140.- Seyferth D., Burlitch J.M.; J. Am. Chem. Soc. 84, 1757 -- (1962).
- 141.- Seyferth D., Burlitch J.M.; J. Am. Chem. Soc. 85, 2667 -- (1963).
- 142.- Seyferth D., Cross R.J.; J. Organometal. Chem. 7 (2) 19 - (1967) CA 66:105016a.
- 142a.-Seyferth D., Gordon M. and Damraver R.; J. Org. Chem. 32, 469 (1967).
- 143.- Seyferth D.; J. Am. Chem. Soc. 89(4) 956 (1967).
- 143a.- Seyferth D., Leffrey Y. etal J. Organometal Chem.8 (1)29 (1967) CA 66:94449r.

- 144.- Seyferth D., Mui M. and Darragh K.; J. Am. Chem. Soc. 31  
(12) 4079 (1966).
- 145.- Shinyaki T. And Takebayashi M.; Bull. Chem. Soc. Japan 36  
(5) 617 (1963) CA 60:436f.
- 146.- Shróder G.; Angew. Chem. 75, 722 (1963).
- 147.- Skatterbcil L.; J. Org. Chem. 29 (10) 2951 (1964).
- 148.- Skell P.S. and Garner A.Y.; J. Am. Chem. Soc. 78, 3409 --  
(1956).
- 149.- Skell P.S. and Garner A.Y.; J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 --  
(1956).
- 150.- Skell P.S. and Sandler S.R.; J. Am. Chem. Soc. 80, 2024  
(1958).
- 151.- Smith P.A.S. and Kalenda N.W.; J. Org. Chem. 23, 1599 ---  
(1958).
- 152.- Sommelet M.C.R.; Acad. Sci., Paris 205,56 (1936).
- 153.- Sonnenberg J. and Winstein S.; J. Org. Chem. 27, 748 ----  
(1962).
- 154.- Speziale A.J. and Ratts K. W.; J. Am. Chem. Soc. 84, 854  
(1962).
- 155.- Stork G., Nussim M. and August B.; Tetrahedron 8, 105 ---  
(1966).
- 156.- Tatsuya S. and Ryohein O.; Nippon Kayaku Zasshi 80, 1200  
(1959) CA 55:4381d.
- 157.- Teiichi A. and etal.; Bull Chem. Soc. Japan 42, 2013 ----  
(1969).
- 158.- Teimann F. and Koppe P.; Ber. 14, 2015 (1881).
- 159.- Tiemann F. and Lewy L.; Ber. 10, 2211 (1887).
- 160.- Tiemann F. and Parrisius A.; Ber. 13, 2354 (1880).
- 160a.- Tiemann F. and Reimer K.L.; Ber. 10, 1562 (1877).

- 161.- Traube M.C.; Ber. 28R 524 (1895); German patent 80, 195 - (1884); Frdl 4, 1287 (1894-97).
- 162.- Vogel E. and Wiedemann W.; Tetrahedron Letters 673 (1963)
- 163.- Vogel E.; Angew. Chem. 76, 145 (1964).
- 164.- Volpin M.E., Koreshkov Y.D. and Kursanov N.D.; Izvest. -- Akad. Nauk SSSR. Otdel Khim. Nauk 560 (1959).
- 165.- Vo-Quang L. and Cadiot P.; Bull. Soc. Chim. France (5) -- 1418 (1965) CA 63:8222h.
- 166.- Wagner W.M.; Proc. Chem. Soc. 229 (1959).
- 167.- Wagner W.M., Kloosterziel H.; Rev. Trav. Chim. 8, 925 --- (1962).
- 167a.-Wagner W.M. and Kloosterziel H.; Rec. Trav. Chim. 80, 740 (1961).
- 168.- Walter W. and Maerten G.; Angew. Chem. 73, 755 (1961).
- 169.- Winberg H.E.; J. Org. Chem. 24, 264 (1959).
- 170.- Winstein S. and Sonnenber.; J. Am. Chem. Soc. 83, 3235 -- (1961).
- 171.- Wolinsky J.; Chan D. and Novak R.; Chem. and Ind. (17) -- 720 (1965).
- 172.- Woodward R.B.; J. Am. Chem. Soc. 62, 1208 (1940).
- 173.- Woodwoeth R.C. and Skell S.P.; J. Am. Chem. Soc. 79, 2542 (1957).
- 174.- Wynberg H. and Johnson W.S.; J. Org. Chem. 24, 1421 (1959)
- 174a.-Wynberg H.; Chem. Rew. 60, 169.
- 175.- Yao-Tseng Huang.; CA 61:13211f.
- 176.- Chem. Soc. Special Publ. 1964 No. 19, p 174.
- 176a.-Inorg. Chem. 2, 230 (1963).
- 177.- Bergman E.; J. Org. Chem. 28, 2210 (1963).

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

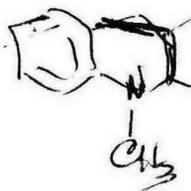
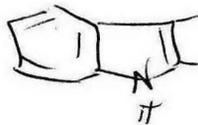
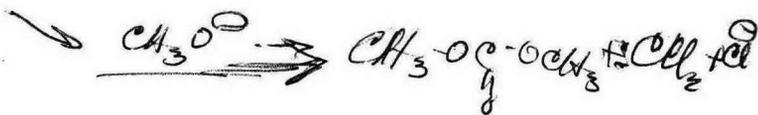
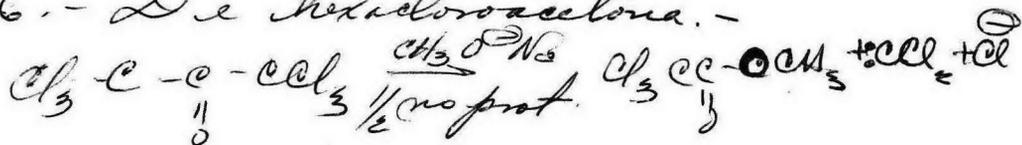
49  
11

39

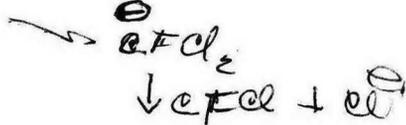
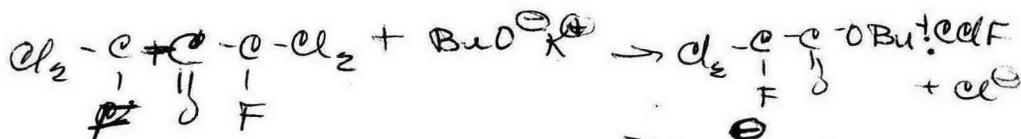
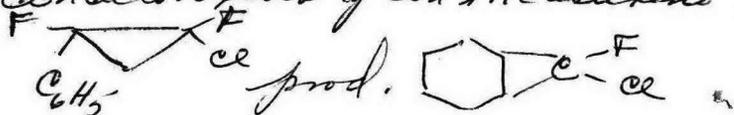
*G. de Retención IR*

W  
H  
D

6. - De hexacloroacetona. -

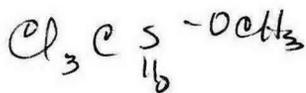


7. - De syndifluorotetracloroacetona  
condensados de con 1 Me estereos.

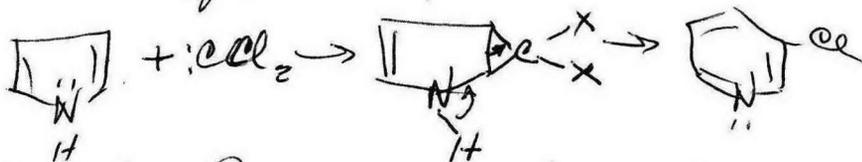


Genus a  
excess  
CCl<sub>2</sub> 1/2

8. - Cc. tricolorometan sulfurico



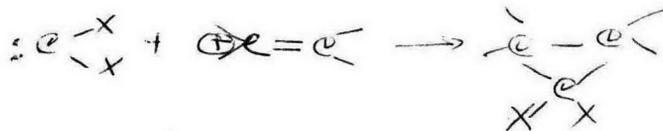
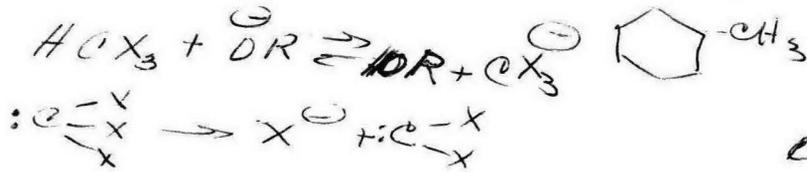
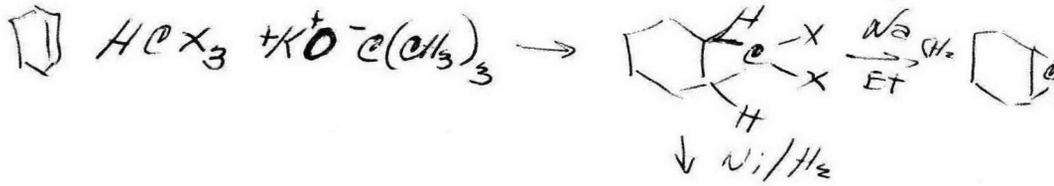
Expansión de Anillos.



Indoles, Indeno, ciclopentadieno

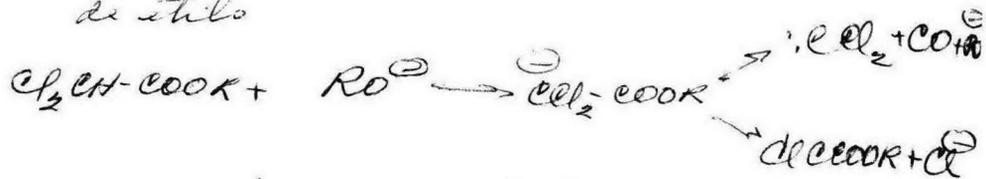
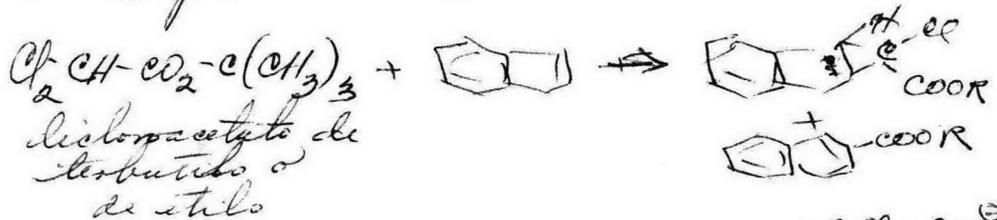
# Obtención de Dihalocarburos

## 1. - Hidrólisis básica de haloformos

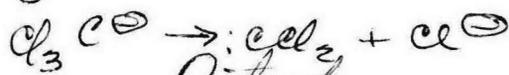


CH-Cl  
Br  
+ propano

## 2. - Epoxidación de metano sust.



## 3. - De tricloroacetato de Na



## 4. - $\text{Cl}_3\text{C-COOEt} + \text{EtONa}$

