



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Compuestos Fierro-carbonilo en Síntesis Orgánicas

MARTINEZ MARTINEZ ISABEL MA. ELENA

Q U I M I C O

I 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 AUTÓNOMA DE MÉXICO

ACADEMIA DE QUÍMICA

CLAS Tesis 1977

ABO M-267

FECHA _____

PRBO _____



QUÍMICA

Jurado asignado originalmente.

PRESIDENTE.- Gabriel Siade Barquet

VOCAL.- Angel Guzmán Sánchez

SECRETARIO.- Gloria Pérez Cendejas

1er.SUPLENTE Rocio Pozas Horcasitas

2o.SUPLENTE Yolanda Caballero A.

Sitio donde se desarrolló el tema.- Facultad de Química.

Nombre del sustentante: Martínez Martínez Isabel Ma.
Elena

Nombre del asesor del tema: Gloria Pérez Cendejas.

Hago patente mi agradecimiento por su
colaboración en forma desinteresada a
la realización de este trabajo.

A la Dra. Gloria Pérez C.

Con Sincero Cariño y Agradecimiento

A mi Madre

A la memoria de mi Padre
y Hermano

A mis Hermanos y

Sobrinos

Al Señor Pedro Bazaldúa M.

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

Los compuestos fierro-carbonilo son conocidos desde la antigüedad; sin embargo hasta los últimos años - se han aplicado ampliamente en reacciones de síntesis orgánicas.

Los reactivos fierro-carbonilo mas usados son:

Fierro-pentacarbonilo	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Difierro-nonacarbonilo	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
Trifierro-eneacarbonilo	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Sin embargo el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es el mas conocido -- pues ha sido estudiado exhaustivamente. Se determinó su potencial de ionización, (1) se obtuvo el espectro de masas y se hicieron reacciones de protonación y oxidación. (2)

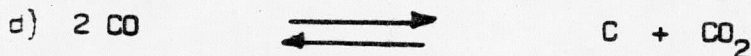
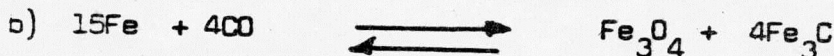
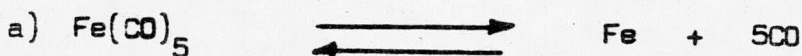
La estructura del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fue estudiada por - Davis y Hanson (3) por el método de difracción del electrón en fase gaseosa y encontraron que es una bipiramide trigonal.

También se encontro que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es altamente tóxico a exposiciones aproximadas de 0.1 ppm.

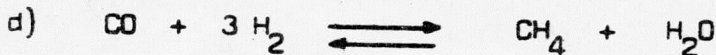
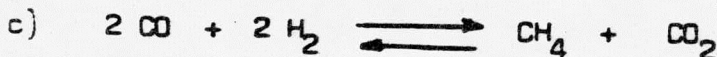
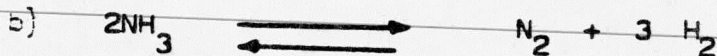
Existen varias síntesis para la obtención - - (5, 6, 7,) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, siendo la mas usada cuando se parte de $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,56 gr) y Na_2S (0.27 gr) disueltos en metanol (200 ml.) los cuales son agitados a 20°/25 hr. con polvo de manganeso (3.5 gr.) en atmosfera de CO. Después de las 25 hr. de agitación se destila el disolvente junto con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dentro, de una trampa enfriada. Si se desea se

Existe una nueva síntesis electroquímica (8) de metal-carbonilo de la primera serie de metales de transición es por reducción electroquímica de quelatos de metal ó sales disueltas en medio conductor saturado con CO a varias presiones.

El Fe(CO)₅ sufre diversas reacciones de descomposición térmica: (9)

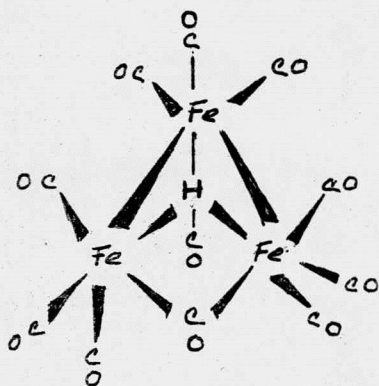


En presencia de amoníaco, además de las reacciones indicadas, se observan las siguientes:

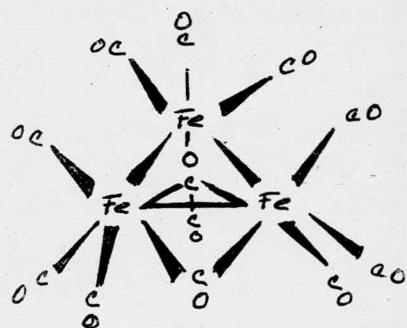


La estructura de Fe₃(CO)₁₂ (10) se obtiene por similitud a la estructura de HFe₃(CO)₁₁ determinada por rayos X de la sal (Et₃NH) (HFe₃(CO)₁₁) para la cual -

se postula la estructura I y en base a ella se asigna una configuración II para el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.



I



II

Estos compuestos fierro-carbonilo se usan -- principalmente en la obtención sintética de aldehidos, cetonas, aminas, amidas esterés y olefinas.

También son usados en reacciones de isomerización térmicas y fotoquímicas de olefinas.

Aparte de los usos ya indicados el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en Israel (11) se ha utilizado como aditivo para aceites.

Existen varios métodos para el análisis cuantitativo de los compuestos fierro-carbonilo:

Por cromatografía de gases, (12,13) por absorción de un complejo (7) y por su permeabilidad magnética efectiva. (14)

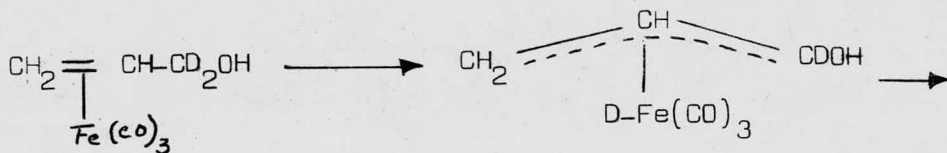
I.- OBTENCIÓN DE ALDEHIDOS Y CETONAS POR ISOMERIZACIÓN DE DOBLES LIGADURAS EN ALCOHOLES ALÍLICOS.

Las olefinas pueden isomerizarse en presencia de cantidades catalíticas de fierro pentacarbonilo (15) - produciendo aldehidos ó cetonas. Para la realización de esta reacción se han propuesto dos mecanismos:

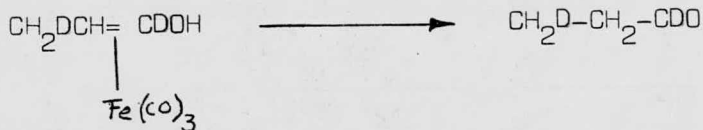
- a).- Adición - Eliminación
- b).- Abstracción de un hidrógeno alílico.

La isomerización del alcohol alílico catalizada por fierro pentacarbonilo produce propionaldehido, a través del mecanismo de abstracción de un hidrógeno; (16) si la reacción se lleva a cabo usando el compuesto deuterado se obtiene propionaldehido, en el cual aparece el grupo metilo deuterado y el grupo metileno sin deuterar.

La transposición procede a través del complejo fierro-tricarbonilo-hidrógeno- π -alílico 1.



1



También se piensa que el mecanismo procede -- con migración de hidrógeno a través de un camino suprafacial concertado que no requiere la intervención del intermediario 1 . Sin embargo no existen datos reportados para hacer una distinción entre los dos mecanismos.

A continuación en los esquemas I y II se ilustran los dos mecanismos posibles, en los cuales se piensa que el acercamiento de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es por el lado exo, ó sea el menos impedido.

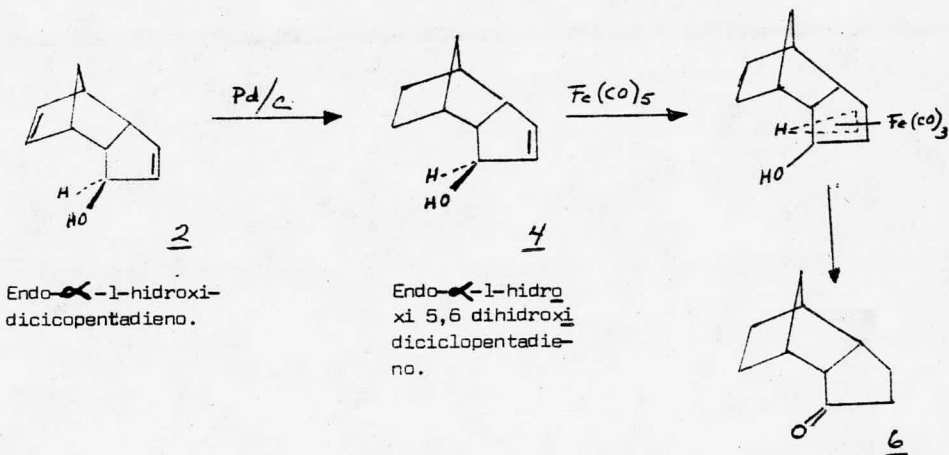
En el esquema I la transposición del alcohol 4 a tetrahidro dicitlopentadien-1-ona. 6, ocurre solamente cuando hay un cambio de hidrógeno 1,3 suprafacial. En este caso el hidrógeno migrante no permite la formación del complejo π - alílico-hidro-fierro-tricarbonilo.

El esquema II ilustra la isomerización del β alcohol 5 a la cetona 6, via un complejo π -alílico-hidrofierro-tricarbonilo. En este caso el hidrógeno migrante esta en una posición favorable para permitir la fácil transferencia al fierro y la transposición ocurre por un mecanismo el cual envuelve una ligadura Fe-H.

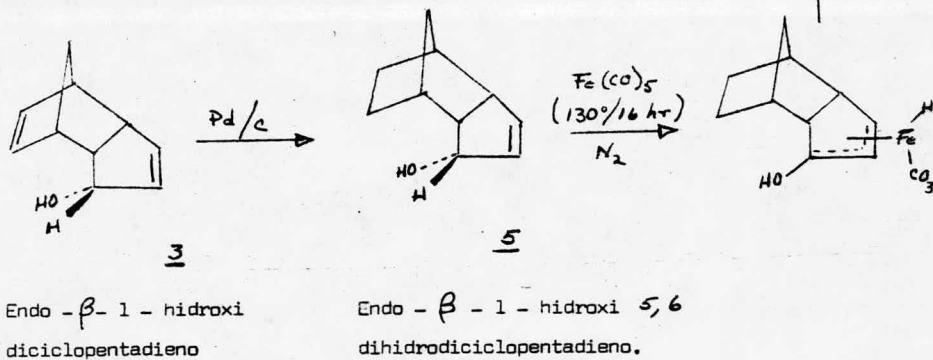
La isomerización del alcohol 5 a la cetona 6 se lleva a cabo, con un rendimiento de 40%, cuando se calienta bajo corriente de nitrógeno a 130° C durante 16 hrs. con 10 moles de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

En el caso de la isomerización de 2 \rightarrow 6 bajo las mismas condiciones y mediante un calentamiento prolongado a 160° C solamente presenta un cambio mínimo.

Esquema I.



Esquema II

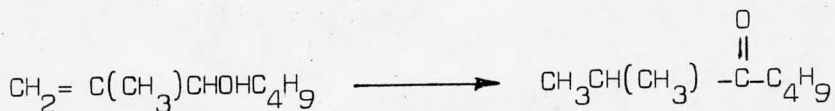
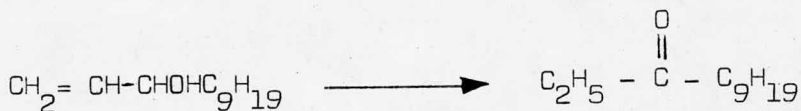
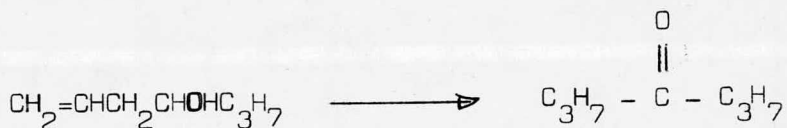


Por los resultados obtenidos por Emerson y Pettit, se encuentra que la isomerización de alcoholes insaturados, así como de otras olefinas - similares por reacción con Fe(CO)_5 , requiere una relación estereoquímica en

tre el hidrógeno migrante y el átomo de fierro, ó sea un mecanismo vía un complejo π -alílico-Hidrofierro tricarbonylo.

R. Damico y T.J. Logan, estudiaron la isomerización (17) de algunos alcoholes no saturados a cetonas y aldehidos saturados; y describen detalles experimentales necesarios para incrementar los rendimientos obtenidos -- por Emerson y Pettit.

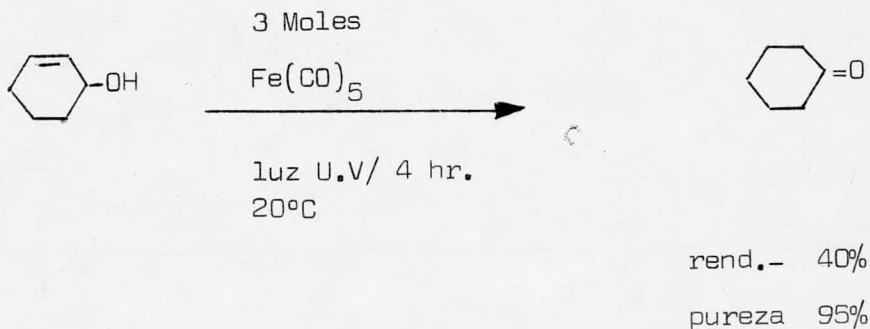
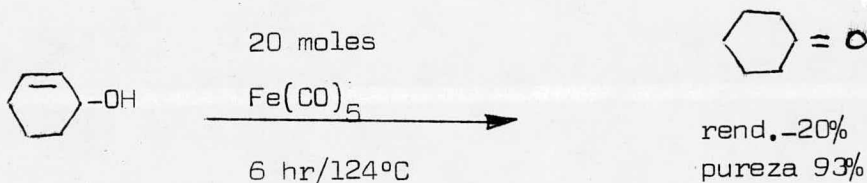
Cuando se calientan alcoholes secundarios alifáticos insaturados, en octano a 124°C, con 10-20 moles de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, durante 2-6 hrs., se obtienen con rendimientos de 60-80% y purezas de 98%. Ejemplos:

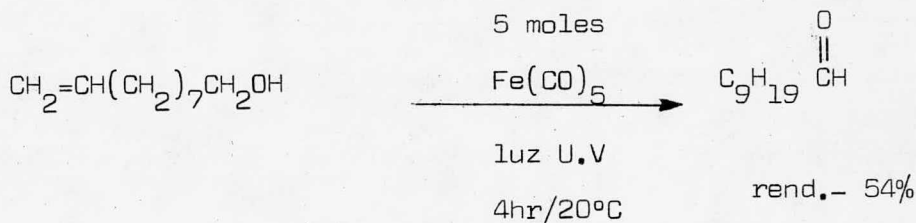
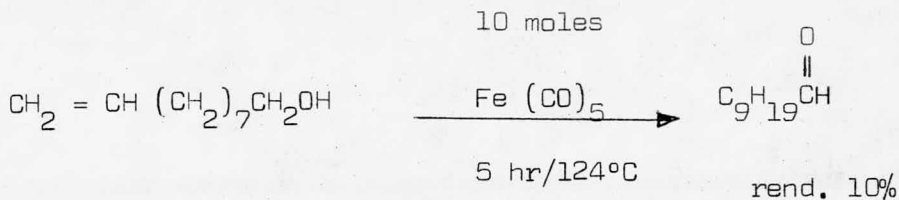


Los productos se identifican por datos espectroscópicos ó por conversión a las 2,4 dinitrofenilhidrazonas correspondientes.

Cuando los Alcoholes primarios no saturados y los alcohóles olefinicos cíclicos se sometieron a las --

condiciones de isomerización descritas, se obtuvieron los correspondientes aldehidos y cetonas y se encontró que la transformación se efectua con muy bajos rendimientos. Un estudio realizado con cis-3hexen-1-ol reveló que durante el período de calentamiento se lleva a cabo una dimerización extensiva, por lo cual la reacción con este tipo de alcoholes se efectua en pentano a 20°C y usando una lampara de mercurio de alta presión de 200w., utilizando 3-5% de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Después de 1-6 Hrs. de irradiación se obtienen los productos correspondientes con rendimientos de -- 40-60%. Normalmente durante este tiempo se forma la máxima cantidad de producto, pues si la irradiación se continua el producto se dimeriza, lo cual baja el rendimiento. Algunos ejemplos de este tipo de isomerización son los siguientes:





Usando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalizador en la isomerización de alcoholes insaturados se tienen por lo menos -- tres ventajas en relación a la catálisis ácida y básica.

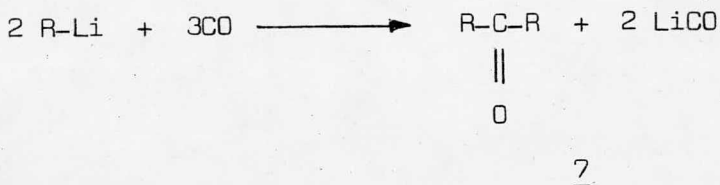
A.- El fierro-pentacarbonilo se usa en concentraciones muy bajas (3-5%) y en un tiempo de reacción corto (1-6 hr), se logra la isomerización.

B.- Las condiciones empleadas con fierro-pentacarbonilo son suaves y no producen transposiciones ó polimerización, la cual es característica de la catálisis - ácida.

C.- El fierro-pentacarbonilo es un material - relativamente neutro y no reacciona con grupos funcionales tales como esterres carboxílicos, alcoholes y cetonas.

IA.- OBTENCION DE ALDEHIDOS Y CETONAS POR REACCION DE - -
FIERRO PENTACARBONILO CON ARIL LITIO.

1.- OBTENCION DE CETONAS.- Se ha encontrado que el monóxido de carbono reacciona con compuestos organo-litio (18) en solución eterea a -70°C para producir las correspondientes cetonas simétricas con buenos rendimientos. Se piensa que el monóxido de carbono ataca a los compuestos organo-litio y extrae al litio produciendo la cetona simétrica ? .



Cuando reacciona iodobenceno ó haluros de bencilo (Cl, Br, I) con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (relación molar 3:1) se obtienen las correspondientes cetonas simétricas en rendimientos de 18-55%. El rendimiento aumenta a 87% cuando la relación molar es 2:1 ó 1:1.

El aumento de reactividad de los organohaluros con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ es el siguiente: iodobenceno < cloruro de bencilo < bromuro de bencilo < ioduro de bencilo.

Ejemplo: La reacción de iodobenceno (0.05 mol) con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0.015 mol) disuelto en tolueno y calentando a reflujo, produce 20% de benzofenona. Si la reacción se efectua con ioduro de bencilo en T.H.F. a $40-45^{\circ}\text{C}$ se obtiene la correspondiente cetona en un rendimiento de 55%.

La reactividad del haluro es marcadamente -- afectada cuando se agrega una olefina a la reacción; así por ejemplo, la reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con iodobenceno produce 20% de benzofenona, pero esta no se efectúa en presencia de acrilonitrilo.

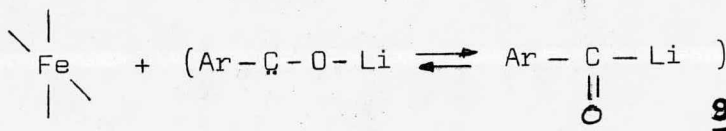
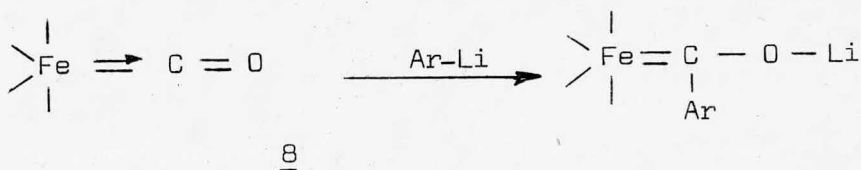
La reacción de haluros de bencilo con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en presencia de una olefina (19), da productos de bencilación ó fenilación de la misma, por ejemplo, la reacción de ioduro de bencilo con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en T.H.F. y en presencia de acrilonitrilo produce 4-fenil butironitrilo (30%) y -- 4 ciano-6-fenil hexanonitrilo (10 %). Cuando la olefina -- tiene gran facilidad de coordinación con el fierro-carbonilo el rendimiento del aducto bencilado disminuye.

La facilidad de coordinación de olefinas disminuye en el siguiente orden: anhídrido maleico > acrilonitrilo > acrilato de étilo > estireno.

Cuando el organohaluro es más reactivo, el -- rendimiento aumenta, lo cual es debido a que los organohaluros reaccionan con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ para formar complejos σ -haluros de bencilo (ó fenilo) de fierro-carbonilo, como -- intermediarios de los productos de bencilación ó fenilación.

La reacción de bencilación ó fenilación procede lentamente en disolventes polares (dimetilformamida ó etanol) obteniéndose altos rendimientos. Por ejemplo, la reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con iodobenceno en T.H.F. y en presencia de acrilonitrilo no se lleva a cabo. Sin embargo -- cuando se realiza en D.M.F. a 100°C se obtienen los correspondientes productos de fenilación de la olefina.

2.- OBTENCION DE ALDEHIDOS.- La reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con - compuestos organolitio (20) en solución eterea a -50°C -- da varios productos, por ejemplo, el aril-litio produce - los correspondientes aldehidos aromáticos, derivados de - bencidrol y derivados de benzofina lo cual se puede inter- pretar en términos de una secuencia de reacción iónica. - Se asume la adición de aril-litio a la doble ligadura del carbonilo del fierro-pentacarbonilo 8.

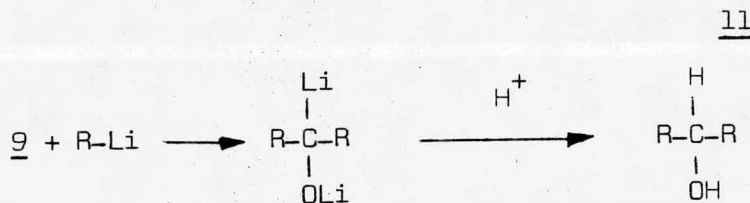
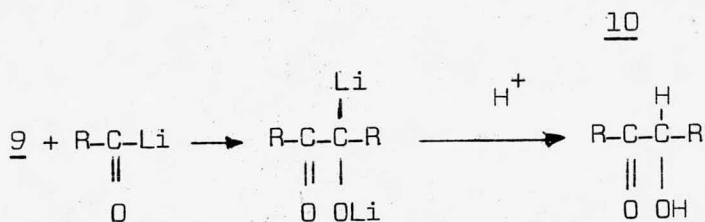
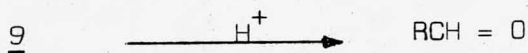


El resultado de la fisión de la ligadura FeC de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ produce un intermediario (aroil litio) ines- table 9.

El intermediario 9 por hidrólisis produce - el aldehido 10. Por dimerización se obtienen el derivado de benzofina 11 y por reacción con aril litio produce el - derivado de bencidrol 12.

Se cree que los aldehidos aromáticos se obtie- nen con rendimientos altos debido a la estabilidad del in- termediario 9. Esta estabilidad se logra por dilución con un disolvente y por la rápida adición de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ya que

éste puede reaccionar con aril litio y así disminuir la concentración de aril litio libre, evitándose de esta manera la formación de 11 y 12. Por lo cual el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se adicionó rápidamente (en 2 min.) a una solución diluída de aril litio en eter etílico a -60°C y se dejó reaccionar durante 2 hrs. a $-50/-60^\circ\text{C}$.



12

Este nuevo método es simple y puede ser extendido a la síntesis de varios aldehídos aromáticos con buenos rendimientos, los cuales anteriormente eran obtenidos a partir de materias primas complicadas y con rendimientos no satisfactorios.

Por este método se han obtenido varios aldehídos aromáticos los cuales son mostrados en la Tabla I.

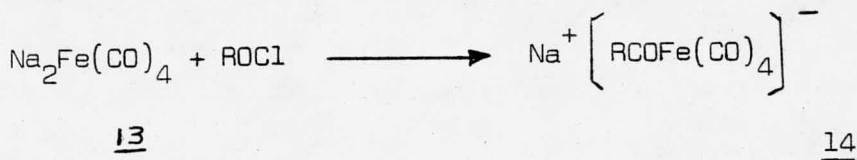
TABLA I

<u>Materia Prima</u>	<u>Aldehido Aromático</u>	<u>Rendimiento</u>
2,6-Dimetilbromoben- ceno.	2,6 Dimetilbenzal- dehido.	36.4%
2,4-Dimetilbromoben- ceno.	2,4 Dimetilbenzal- dehido.	65.4%
p-Bromo-t-butylben- ceno.	p-t-Butylbenzalde- hido.	47.0%
o-Bromo-t-butylben- ceno.	o-t-Butylbenzalde- hido.	54.3%
p-Bromoanisol	p-Metoxibenzaldehí- do.	24.2%
Bromomesitileno	2,4,6 Trimetilben- zaldehido.	60.5%

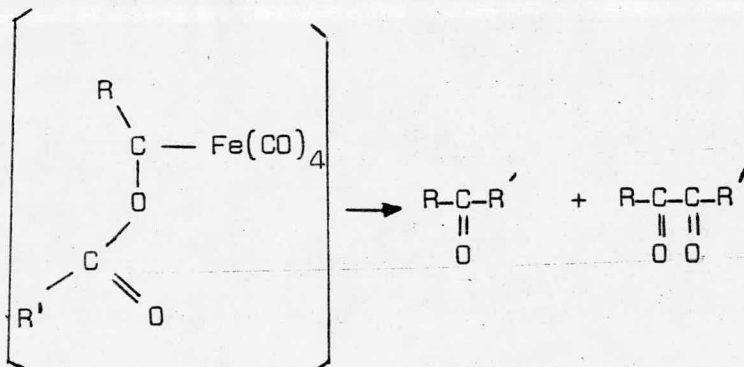
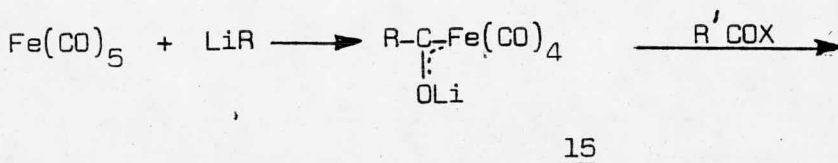
Los productos son identificados por su análisis elemental, punto de fusión y por conversión a las carbazonas correspondientes, así como por el espectro en el I.R.

IB.- OBTENCION DE ALDEHIDOS Y CETONAS POR REACCION DE TETRACARBONIL FERRATO DE SODIO.

1.- CON HALUROS DE ACILO.- El tetracarbonilferrato de sodio (21) 13 reacciona con haluros de acilo para producir el tetracarbonilferrato de acilo 14, el cual es hidrolizado a el correspondiente aldehido en un alto rendimiento.



La reacción de aciltetracarbonilferrato de litio 15, con haluros de acilo produce cetonas y ó α β dicetonas, (22) vía un complejo 16. El compuesto 15 se puede obtener de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y derivados organolitio.

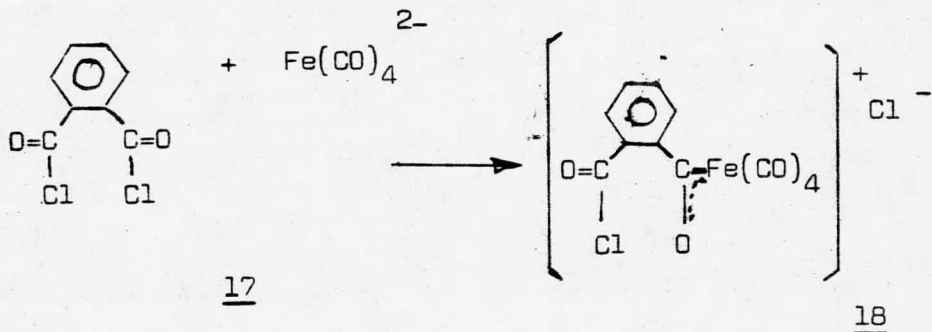


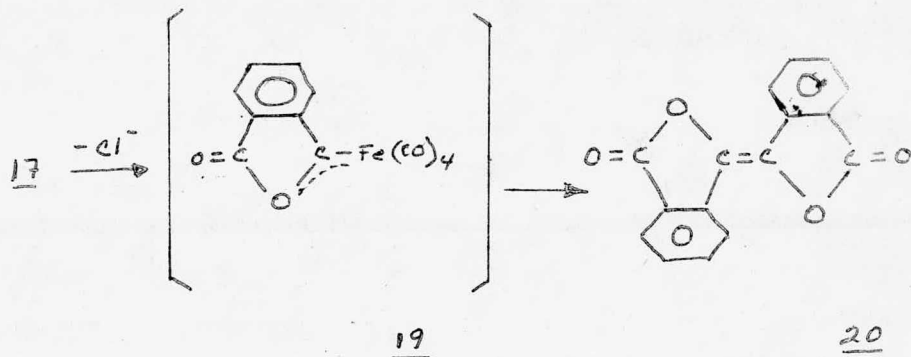
2.- CON DICLORURO DE FTALOILO.- T. Mitsudo, Y. Watanabe - y colaboradores, (23) reportan la reacción de tetracarbonilferrato de sodio con dicloruro de ftaloilo para producir biftalidilideno 20 .

El $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (11 m. moles) se disuelve en tetrahidrofurano, y se adiciona con agitación a 1.6 ml. -

(11m. moles) de dicloruro de ftaloilo a -40°C bajo corriente de argón. Después de 1 hora la mezcla se calienta a 40°C y se agita durante dos horas. Se destila el disolvente y el residuo se lava con HCl 6N., agua y eter etílico. Se obtiene un precipitado rojo-naranja el cual se recristaliza de cloroformo, obteniéndose el biftalidilideno 20; en un 23% de rendimiento, el compuesto 20 se identifica por sus datos espectroscópicos y p.f.

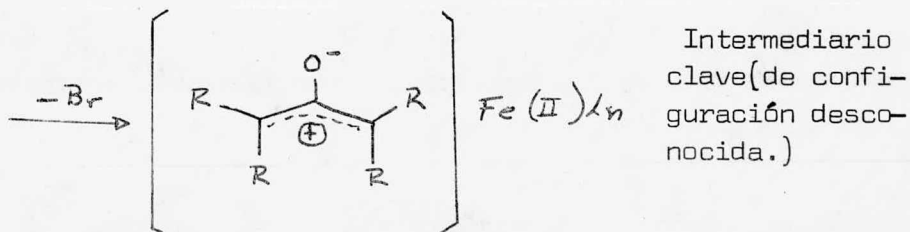
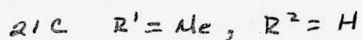
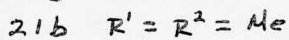
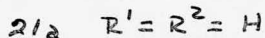
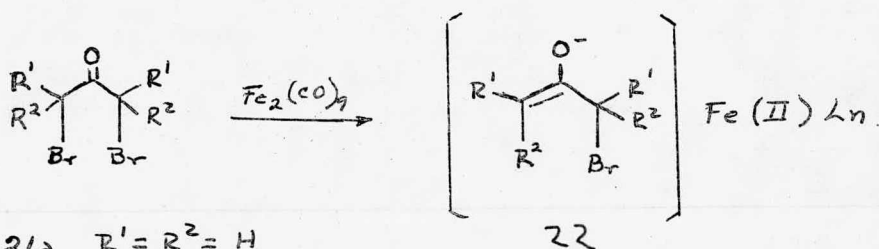
El mecanismo de la reacción no es completamente claro, pero se cree que primero ataca el $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ a uno de los grupos haluro de 17 para dar el carbonilferato de acilo 18. Entonces el oxígeno del grupo acilo atacado por el fierro, ataca nucleofílicamente al otro átomo de carbón acílico para formar el complejo carbonilfiero-carbeno 19 el cual se descompone térmicamente a biftalidilideno 20.





IC.- OBTENCION DE CETONAS CICLICAS POR REACCION DE α,α' DIBROMO-CETONAS Y FIERRO-CARBONILO.

La deshalogenación inicial de las dibromo-cetonas 21a, b, c con fierro-carbonilo, produce el enolato de fierro 22 (L = Br, CO, y el disolvente); el cual elimina el ión bromuro para formar el intermediario clave: oxi alil-fierro (24)- II 23



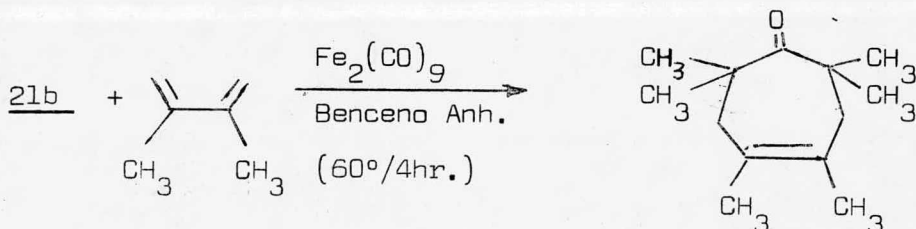
Si R^1 y $R^2 = H$, la reacción no se efectúa.

Si R^1 y $R^2 = Me$, se obtienen cetonas alifáticas.

El ión dipolar 23 puede actuar como un catión alílico, siendo enmascarada la carga negativa por la interacción con el ión $Fe(II)$.

REACCION DE α, α' DIBROMO-CETONAS Y FIERRO-CARBONILO EN PRESENCIA DE:

1.- DIENOS CONJUGADOS .- En presencia de 1,3 dienos se presenta una nueva ruta para la obtención de cetonas cíclicas de 7 miembros incluyendo compuestos troponoides. (25)



2,3 dimetil
butadieno.

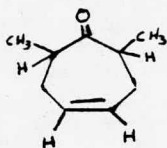
2,2,4,5,7,7, hexametil 4
cicloheptenona.

24 se obtiene en un rendimiento de 71% y es identificado por datos espectroscópicos.

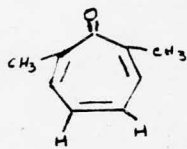
Los dienos utilizados en esta reacción fueron Butadieno, isopreno y ciclopentadieno; dando los aductos correspondientes con buenos rendimientos.

Los mejores resultados, respecto a rendimiento, se obtienen cuando se usa el complejo butadien-fierro-tricarbonilo; obtenido de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y butadieno, -- siendo menos efectivo el uso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$

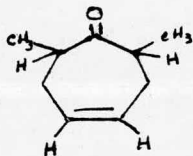
Las cicloheptenonas son intermediarios en síntesis de varias cetonas de 7 miembros, especialmente de compuestos troponoides.



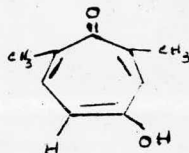
- 1) Hidrotribromuro de pirrolidona (4 equiv.)
T.H.F.
- 2) Dehidrobrominación con LiCl en D.M.F.
(140°/1hr)



2,7 dimetiltropona



- 1) Bromación con hidrotri bromuro de piridina en ac. acético.
(25°/12 Hr)
- 2) LiCl en DMF (130°/1hr)
- 3) Hidrólisis con $\text{HBr-H}_2\text{O-Ac. acético}$
(130°/8hr.)

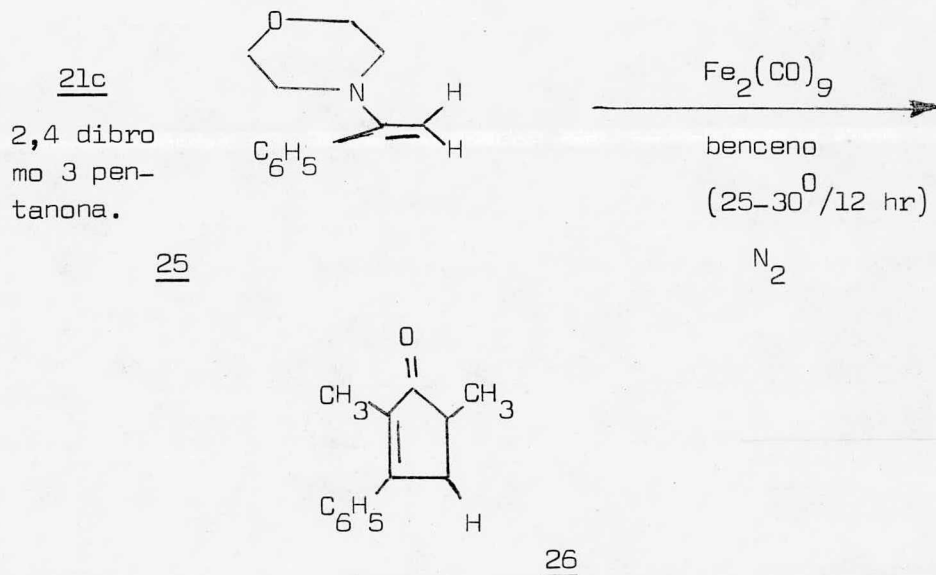


2,7 dimetil tropolona.

2.- CON ENAMINAS.- Síntesis de ciclopentenona.

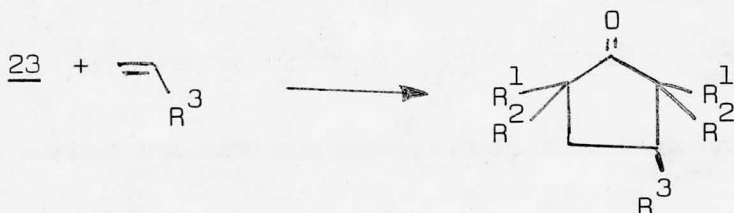
R. Noyori, K. Yokoyama., (26) describe una nueva síntesis de ciclopentenona por unión intermolecular de 2 y 3 unidades de carbón en presencia de fierro-carbonilo - dando productos con rendimientos satisfactorios.

La reacción de la dibromo -cetona 21c. y la - enamina de la morfolina 25, en presencia de fierro-carbonilo, seguida por eliminación de la morfolina en condiciones de reacción suaves, produce la ciclopentenona 26, con 94% de rendimiento.



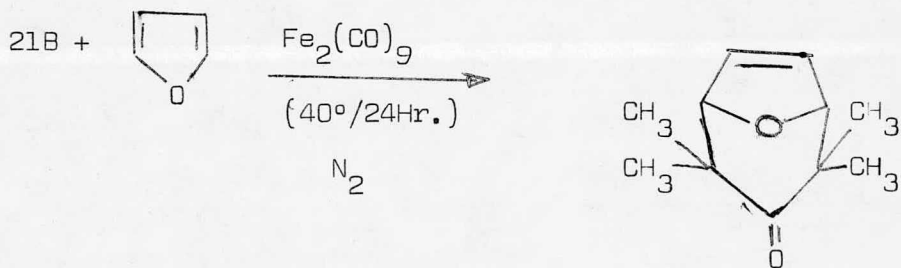
3.- CON OLEFINAS NUCLEOFILICAS

Otra síntesis para la obtención de ciclopentenona es através de la ciclounión del ión dipolar 23 (intermediario clave) y una olefina nucleofílica.



4.- CON HETEROCICLOS DE 5 MIEMBROS.- Se presenta un nuevo método para la formación de la ligadura - - (27) C-C.

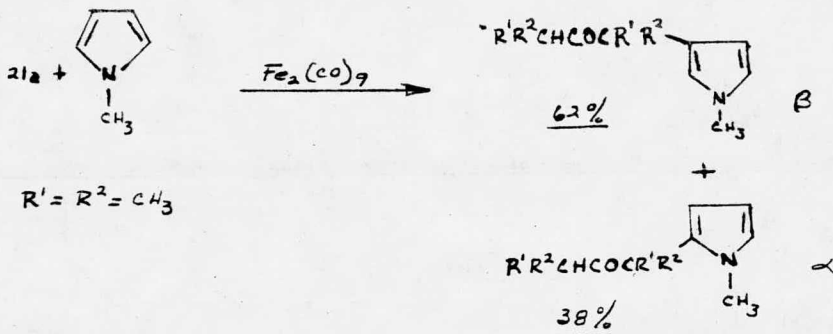
Los derivados de furano sirven como un receptor eficiente hacia los intermediarios generados en la reacción de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con dibromo-cetonas.



27

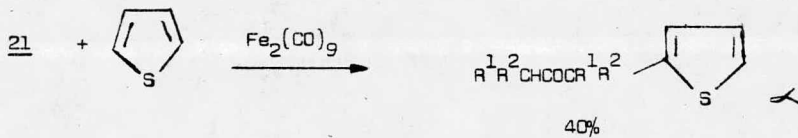
27 se obtiene con un rendimiento de 96%

Pese a que el N-metil pirrol y el tiofeno son receptores de 5 miembros, no dan el cicloaducto esperado, sin embargo se obtienen productos de sustitución electrofílica.



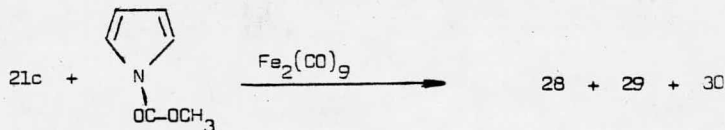
La reacción se lleva a cabo en benceno anhidro (10 ml) usando 2.0 m moles de 21a, 2.4 m moles de $Fe_2(CO)_9$ y 6.0 m moles de N metil pirrol ó tiofeno a $40^\circ C$ por 20-40 hrs.

Los rendimientos de α y β estan en función de los sustituyentes en la di-bro-cetona.

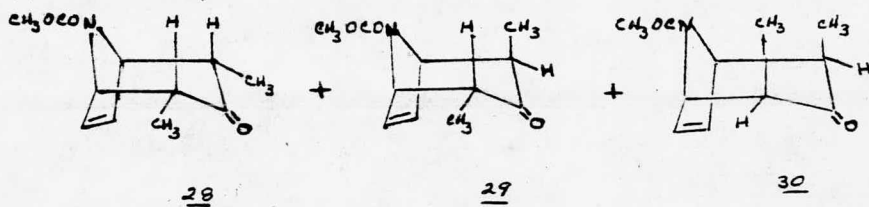


Todos los productos muestran datos en RMN de acuerdo con la estructura asignada.

Cuando se trata 21c ($R^1 = CH_3$) con N pirroles sustituidos con un grupo atrayente de electrones (28)

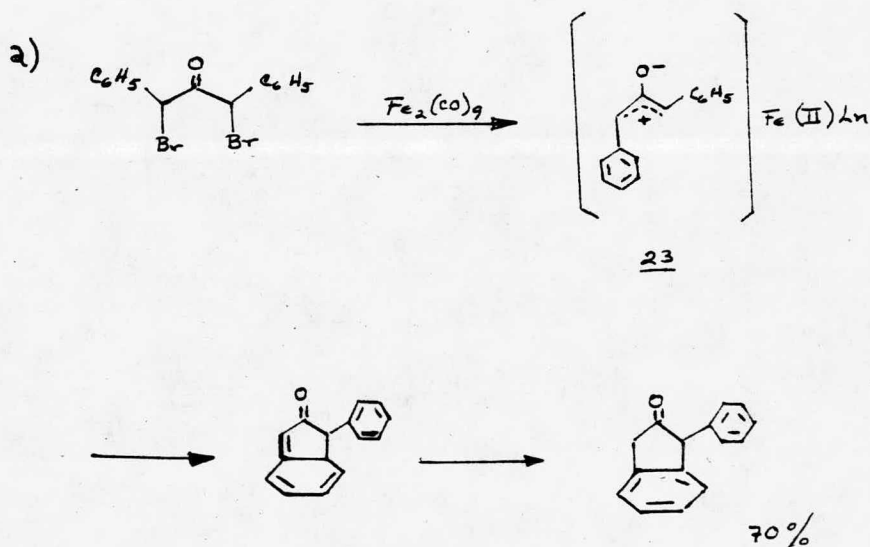


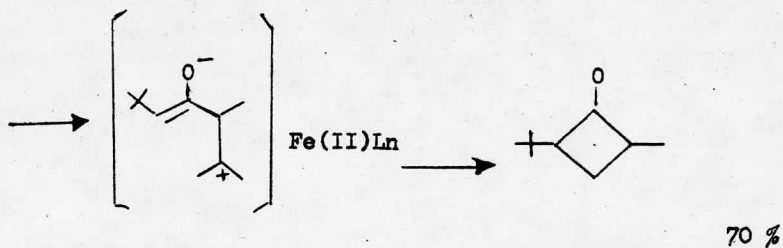
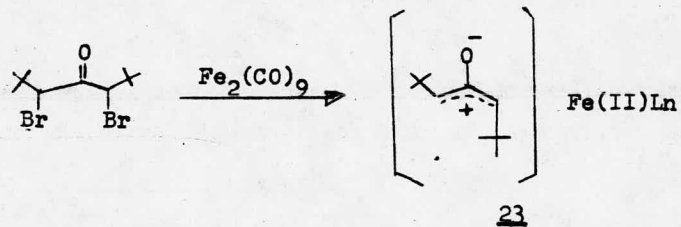
N-carbometoxi pirrol



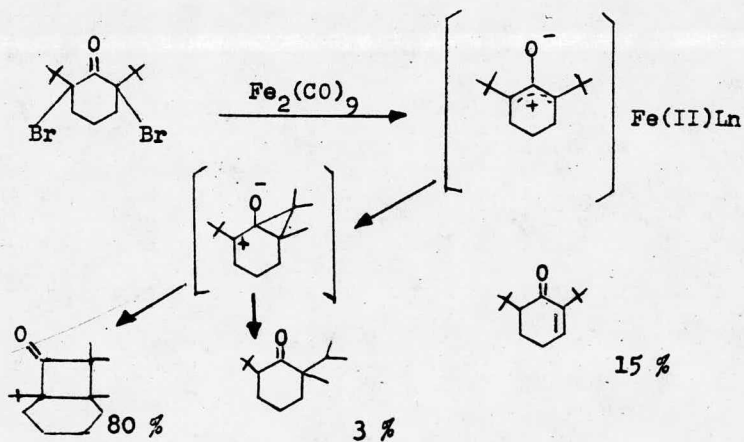
Los aductos 28, 29 y 30 pueden convertirse fácilmente en derivados del tropano empleando procesos sintéticos ordinarios.

Mediante las transposiciones reductivas de las dibromo-estonas que se indican a continuación, se pudo demostrar que 23 es el paso determinante de la reacción.

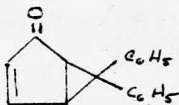
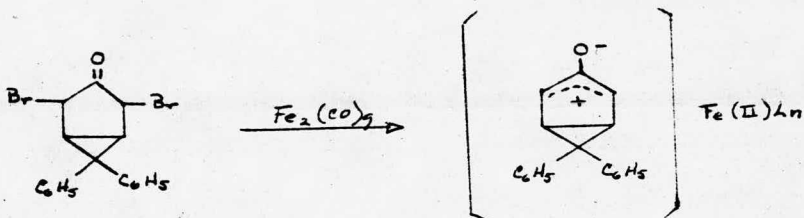




c)



d)



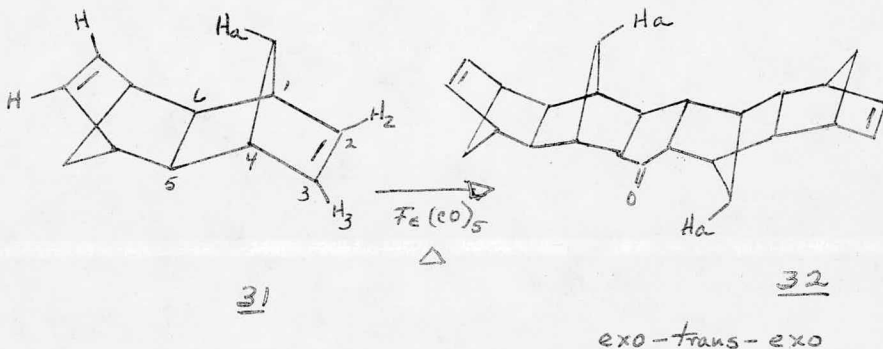
95%

En resumen cuando se tratan α, α' dibromo-cetonas con alquenos, se --
obtienen cetonas cíclicas de 5 y 7 miembros.

Las transposiciones reductivas producen cetonas cíclicas de 4 y 6 --
miembros. Mediante la reducción se obtienen cetonas alifáticas, y no se han podi-
do obtener anillos de 3 miembros por ser lábiles en esas condiciones.

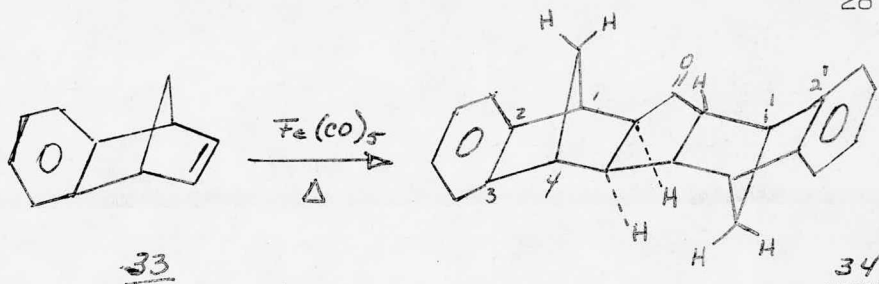
ID.- OBTENCION DE CICLOPENTENONAS POLICICLICAS POR REAC--
CION DE OLEFINAS CON FIERRO-CARBONILO.

Cuando el dieno 31 se trata con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ó $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en relación 2:1, bajo presión a $85^\circ \text{C}/12 \text{ hrs.}$, se obtiene la cetona 32 en un rendimiento de 70% (29). La unión del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es por la doble ligadura 2-3, ya que es la más reactiva por ser la menos impedida estericamente. La reacción se lleva a cabo con olefinas muy tensionadas dando altos rendimientos.



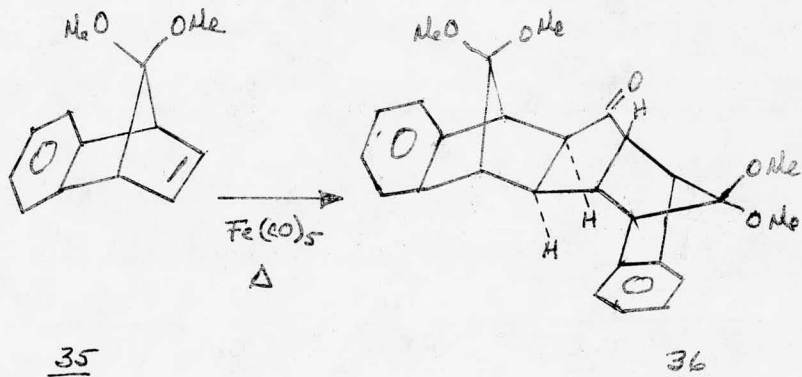
Se encuentra que el producto termodinamicamente más estable es el de configuración *exo-trans-exo* ya que la repulsión Ha-Ha es mínima. El producto se identifica por R.M.N. y cromatografía en capa fina.

Si el *bazonorbornadieno* (30) 33 se hace reaccionar en las mismas condiciones se obtiene 34 en un rendimiento de 57% con una configuración *exo-trans-exo*. Esta estereoquímica se asignó por el análisis de su espectro de R.M.N.,



exo-trans-exo

Cuando la reacción se efectúa con el 7,7 dimetoxi-benzonorbornadieno 35 y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se obtiene 36 en un 93% de rendimiento. La configuración *exo-trans-endo* se asignó basándose en un estudio de R.M.N. Dicha estructura nos demuestra que el curso estereoquímico de la reacción de benzonorbornadieno con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ está marcadamente influenciado por la presencia de los sustituyentes en la posición 7.



exo-Trans-endo

La reacción se puede efectuar térmica ó fotoquímicamente (31) dando los mismos productos de reacción.

Los disolventes usados para esta reacción -- son: benceno, hexano y n-octano, ya que si se usan disolventes con funciones básicas como hexametil formamida, -- acetoniitrilo, etc., reaccionan con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ para producir complejos ó especies carbonil aniónicas.

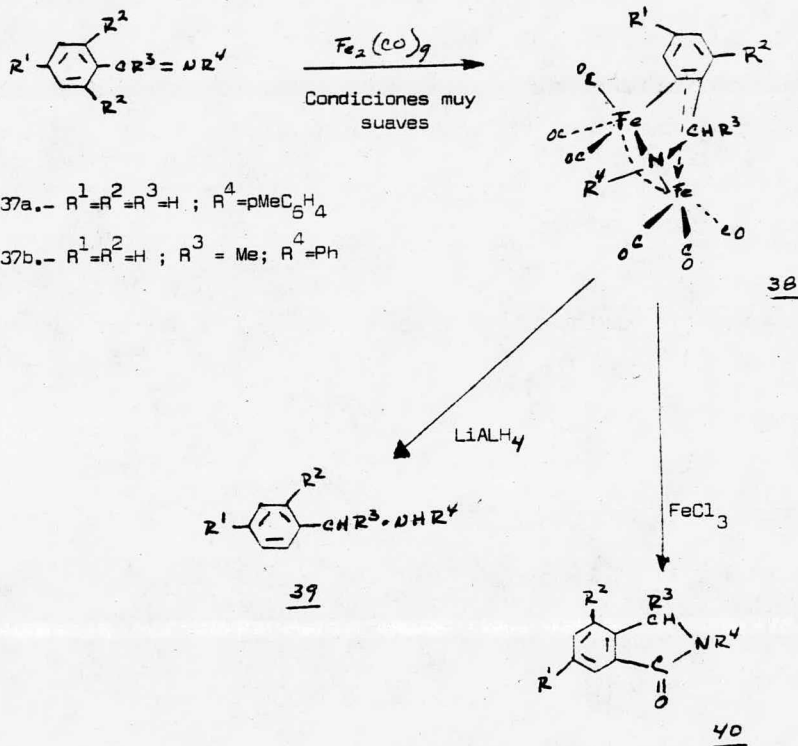
La estereoquímica de los productos se estableció por un estudio de R.M.N., usando reactivos de desplazamiento y por reducciones con LiAlH_4 de las cetonas a -- los alcoholes respectivos.

II.- OBTENCION DE AMINAS POR REACCION DE FIERRO CARBONILO.

1.- CON BASES DE SCHIF DE ALDEHIDOS Y CETONAS AROMATICAS. (32) Las bases de Schif reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para formar complejos, los cuales al degradarse producen aminas y ftalidas.

En la reacción el grupo metino de la base de Schif del compuesto 37a pasa a metileno y se piensa que ³ -- un hidrógeno del anillo aromático migra a el grupo CHR

La estructura de 38 se confirma por R.M.N., y Rayos X. La reducción de este complejo 38 con LiAlH_4 produce la correspondiente amina secundaria 39

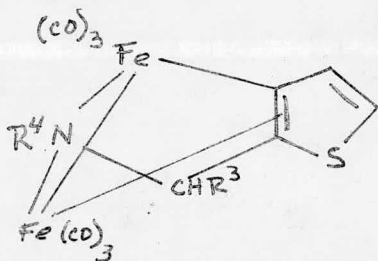
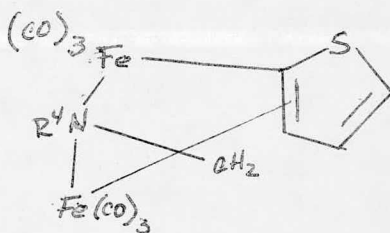


Si las dos posiciones orto (R^2) del compuesto 37 están sustituidas, el complejo 38 no se forma. Pero si solamente una de las posiciones está sustituida, el complejo 38 se obtiene, lo cual sugiere que el hidrógeno que migra al grupo metileno es de esta posición.

Cuando los sustituyentes se encuentran en otra posición, solamente afectan un mínimo en la formación del complejo. Si se usa la base de Schiff de la N-(pentafluoro benciliden anilina) ($C_6F_5CH=NPh$) el complejo 38 no se forma.

Al cambiarse el anillo de benceno por un anillo aromático de 5 miembros (33) se observa que no hay reacción, probablemente porque los electrones π del anillo de ciclopentadienil no están disponibles para unirse a un segundo átomo de hierro.

Si el anillo es sustituido por derivados de -tiofeno (sustitución 2 y 3) la reacción se efectúa fácilmente para formar los complejos 41 y 42 respectivamente.

4142

Para investigar de que posición es abstraído el hidrógeno adicional que presenta el grupo metileno, se trabajó con los siguientes compuestos deuterados: $C_6H_5CH=NC_6D_5$; $C_6H_5CD=NC_6H_5$ y $C_6H_5CD=NC_6D_5$ y se encontró que el complejo formado muestra el deuterio en la misma proporción que el compuesto original, lo cual demuestra que el hidrógeno no se extrae de $-CH=N-$ ó de $=NC_6H_5$. Cuando se trabaja con $C_6H_5CD=NC_6D_5$ (en benceno deuterado como -

disolvente) la retención de todos los hidrógenos implica que existe migración del átomo de hidrógeno de la posición orto a el sustituyente $-CD =$ para formar el sistema $-CHD-$, esta conclusión se confirmó por el espectro de masas obtenido.

Finalmente cuando se trabajó con $C_6D_5-C(CH_3)=NC_6H_5$ el espectro de masas y R.M.N. muestran la presencia de $-CD(CH_3)$.

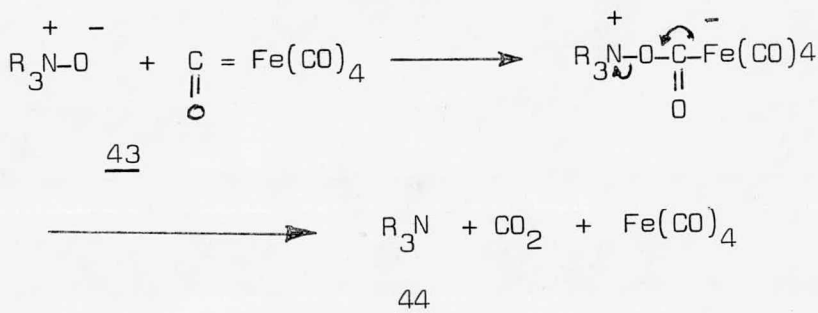
2.- A PARTIR DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN UNIÓN

N-O. - Estos compuestos además de producir aminas pueden producir azo compuestos.

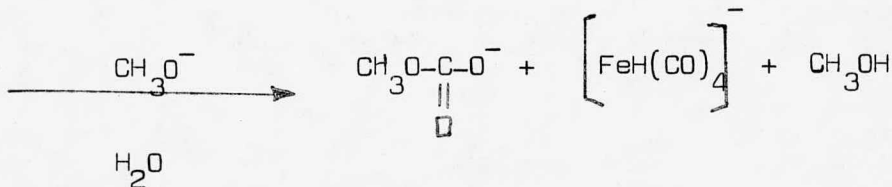
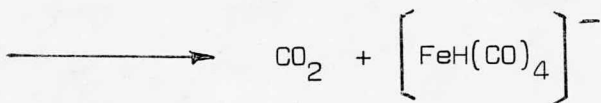
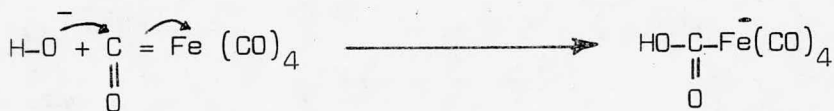
Se estudia la reacción con compuestos que contienen una unión N-O tales (34) como óxidos de amina, azobencenos, compuestos nitro, nitroso y nitrosaminas.

Por desoxigenación de los óxidos de amina 43 (Alifático, aromático y heterocíclicos) con $Fe(CO)_5$ en éter butílico hirviendo se obtienen las correspondientes aminas 44 con buenos rendimientos.

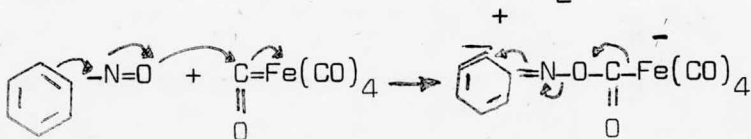
Un mecanismo puede ser:

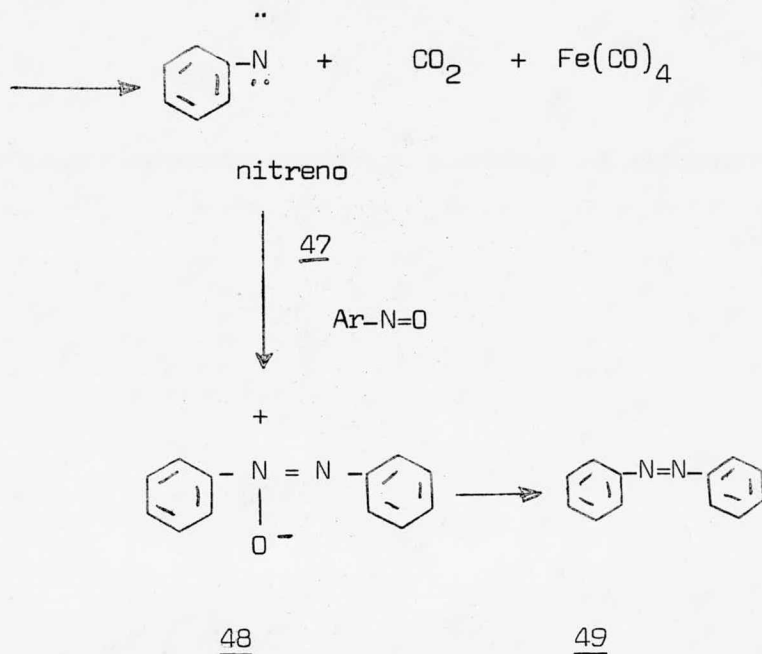


Se nota la formación de una mol de CO_2 por cada mol de N-óxido de piridina desoxigenada. El ataque nucleofílico del oxígeno al grupo carbonilo, se muestra como el primer paso de la reacción, lo cual es análogo a la reacción del ión hidróxido ó metóxido con fierro pentacarbónilo.



El nitrosobenceno 45 reacciona con un equivalente de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en eter butílico hirviendo para dar en un 75% el azobenceno y una mol de CO_2 .



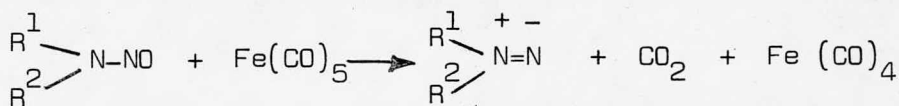


Se nota que en el curso de esta reacción es - generado un nitreno acomplejado ó libre 46 ó 47, este intermedio puede reaccionar con mas nitrosobenceno para producir el compuesto azoxi 48 el cual por desoxigenación produce el azobenceno 49 ,

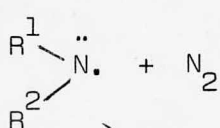
La desoxigenación de las nitrosaminas aromáticas 50a con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a través del intermediario azamina 51 produce tetrazenos 52 los cuales al calentarse a 80-120° se descomponen en radicales amino secundarios 53 con rendimientos desde 85 a 92 %.

Cuando se trata difenil nitrosamina 50a con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en isooctano hirviendo se obtiene la tetrafenil hidrazina 54 con rendimiento de 52% probablemente de la unión de dos radicales difenil amino 53.

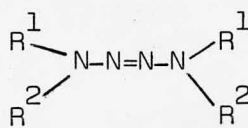
Si esta reacción se efectúa en un disolvente del cual se pueda extraer un hidrógeno (Ejem: eter butílico) se obtiene además la difenil amina 55 en un rendimiento de 27%.



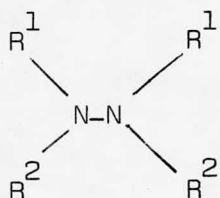
50a. $R^1 = R^2 = Ph$



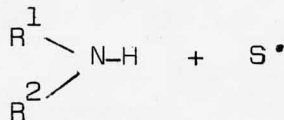
53



52

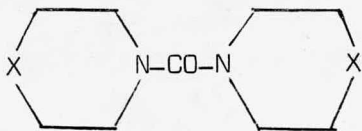


54. $R^1 = R^2 = Ph$



55. $R^1 = R^2 = Ph$

Con nitrosaminas alifáticas se obtienen ureas tetrasustituídas 56 ($X = CH_2$ y O). Probablemente primero se forman aminas secundarias y estas reaccionan con $Fe(CO)_5$ para formar las ureas.



56

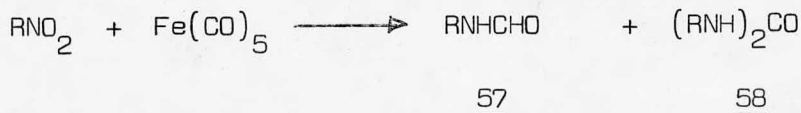
Se encontró que si una mol de nitrobenzeno se reduce con una mol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ produce azobenceno, cuando se usa 1.4 mol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se obtiene azobenceno en un 76% de rendimiento.

Los nitrobenzenos meta ó para sustituidos se comportan de la misma manera; sin embargo, los sustituyentes orto favorecen la formación de anilinas debido a que su efecto estérico retarda la reacción en competencia, la cual lleva a azocompuestos. También se favorecen la formación de anilinas por los sustituyentes atrayentes de electrones en la posición para. En la tabla II se muestra los productos de reacción de nitrobenzenos sustituidos (1mol) con fierro-pentacarbonilo (1.4 mol) y en eter butílico caliente.

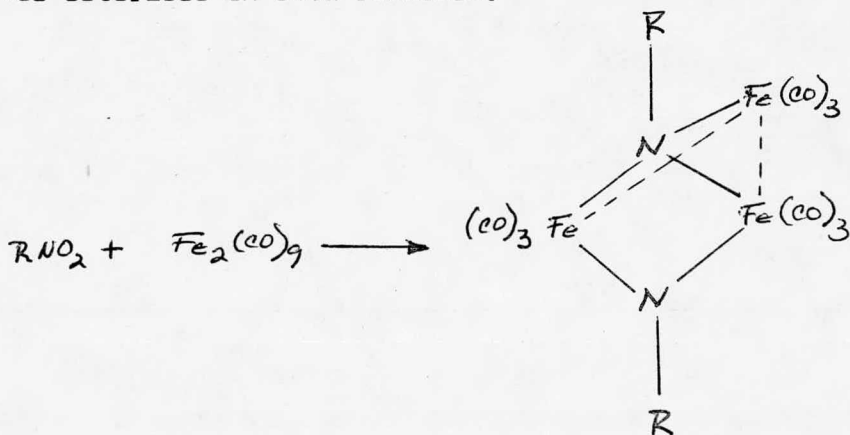
TABLA II

Sustituyente	Producto	Rendimiento
(H)	Azobenceno	76%
o-CH ₃	2,2'-Dimetiazobenceno	67%
	o-toluidina	13%
m-CH ₃	3,3'-Dimetilazabenceno	48%
	m-toluidina	6%
p-CH ₃	4,4'-Dimetilazobenceno	67%
o-C ₂ H ₅	2,2'-Dietilazobenceno	39%
	o-etilanilina	35%
o-OCH ₃	o-Metoxianilina	74%
m-OCH ₃	3,3'-Dimetoxiazobenceno	37%
p-OCH ₃	4,4'-Dimetoxiazobenceno	43%
p-F	4,4'-Difluoroazobenceno	67%
p-CN	4,4'-Dicianoazobenceno	20%
	p-Aminobenzonitrilo	11%
o-NO ₂	2,2'-Diaminobenceno	11%
m-N(CH ₃) ₂	3-Amino-N,N-dimetilanilina	60%
p-N(CH ₃) ₂	4-Amino-N,N-dimetilanilina	77%
o-C ₆ H ₅	2-Aminobifenil	58%
	Carbazol	15%

En otro trabajo se presenta un proceso de reducción catalítica de compuestos nitro por fierro-carbonilo, (35) y se encuentra que los compuestos nitro primarios secundarios, terciarios y α, β no saturados reaccionan con fierro-pentacarbonilo en diglima seca a 120-132° durante 15 hrs. para producir formamidas 57 y ureas 58 con rendimientos bajos. Los compuestos nitro saturados dan productos de inserción del carbonilo con rendimientos modestos.



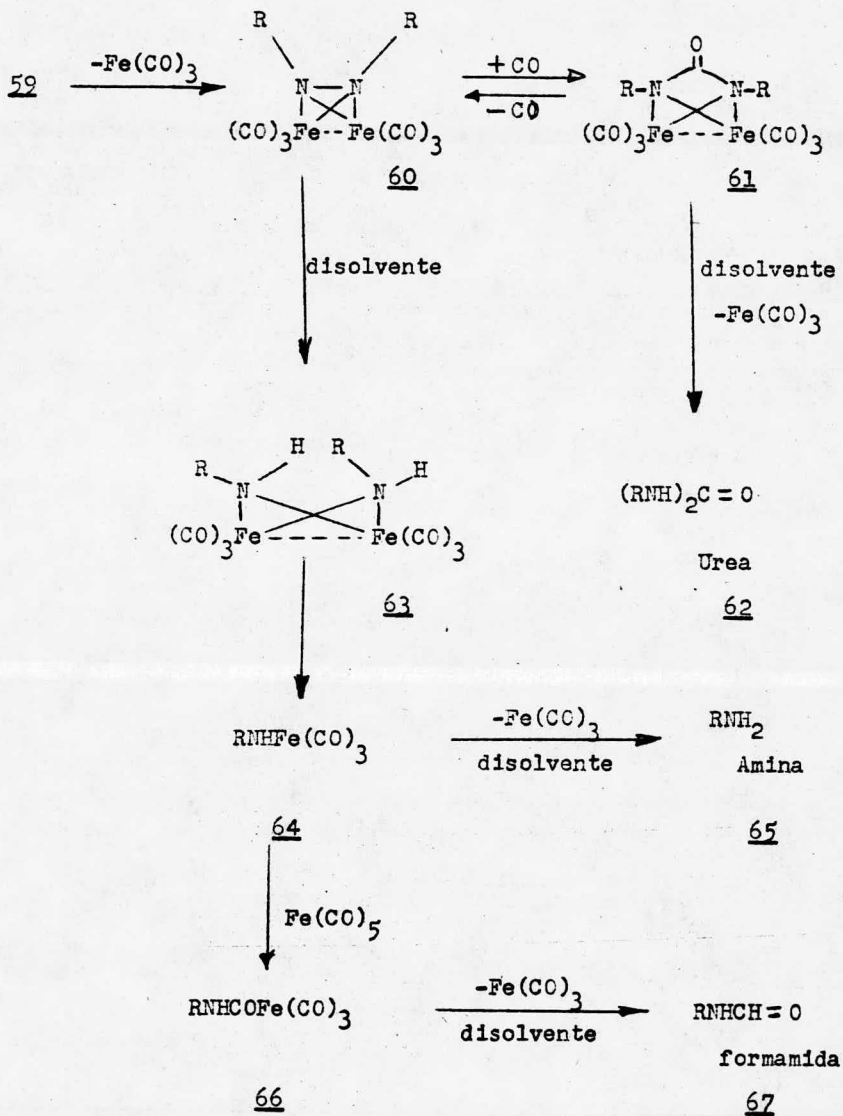
La formamida es el producto mayor cuando los compuestos nitro tienen grupos alquilo pequeños ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{-H}_7$) y las ureas predominan con grupos alquilo voluminosos ($\text{R} = \text{tert-butilo, 1 adamantilo}$). Esta variación en la distribución de los productos es una indicación de los efectos estéricos en esta reacción.



En el caso de que la reacción se efectue con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y compuestos nitro, saturados se forma el complejo 59, que por pérdida de una unidad de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ produce 60, el cual por abstracción de hidrógeno del disolvente da 63, a su vez 63 pierde una molécula de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ y produce 64. El compuesto 64 extrae hidrógeno del disolvente con eliminación de una unidad de fierro-tricarbonilo formándose la amina 65. Si 64 reacciona con fierro-pentacarbonilo adicional, se forma 66, el cual produce la formamida 67. Por formilación de 60 se obtiene el complejo 61 -- que sirve como precursor de la urea 62.

Sorprendentemente los compuestos nitro $\alpha\beta$ no saturados como β nitro estireno y 2 nitro 1 ferrocenil etileno no reaccionan con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bajo las condiciones descritas, para formar las ureas ó formamidas correspondientes.

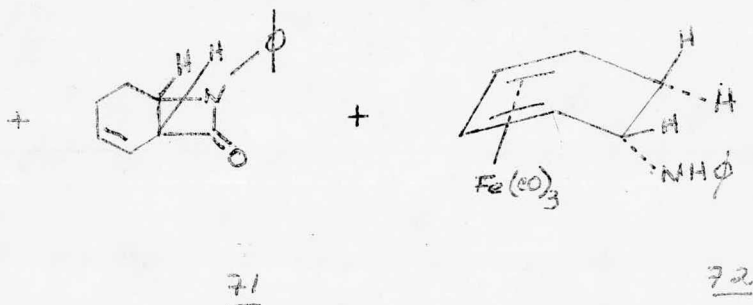
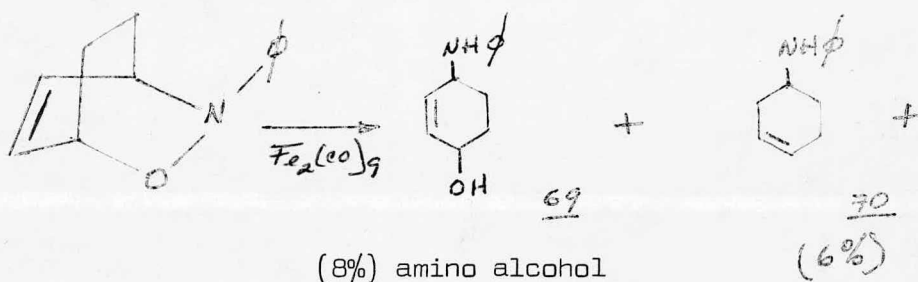
Se encontró que los intermediarios de compuestos nitro alifáticos y cicloalquilos obtenidos con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a 120-132° se pueden obtener cuando se usa $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ a temperatura ambiente, lo cual indica que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es más reactivo que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$.



3.- CON COMPUESTOS HETEROCICLICOS QUE CONTIENEN UNION N-O

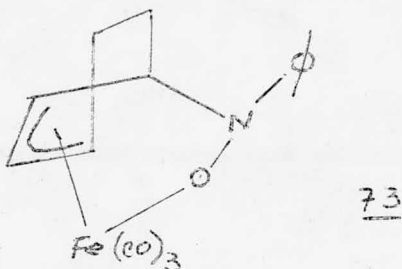
Cuando se trata N-fenil-2-oxa-3 azabicyclo -- (2,2,2) oct-5 eno 68 (36) con una cantidad equimolecular de $Fe_2(CO)_9$ en benceno a $40^\circ/20$ hr., bajo corriente de nítrógeno produce una serie de productos (de 69 a 72) los cuales se separan por cromatografía en columna y se identifican por R.M.N. e I.R.

Los detalles mecanísticos para esta reacción no se han encontrado, tentativamente se postula que la -- formación de 70, 71 y 72 es através del intermediario 73



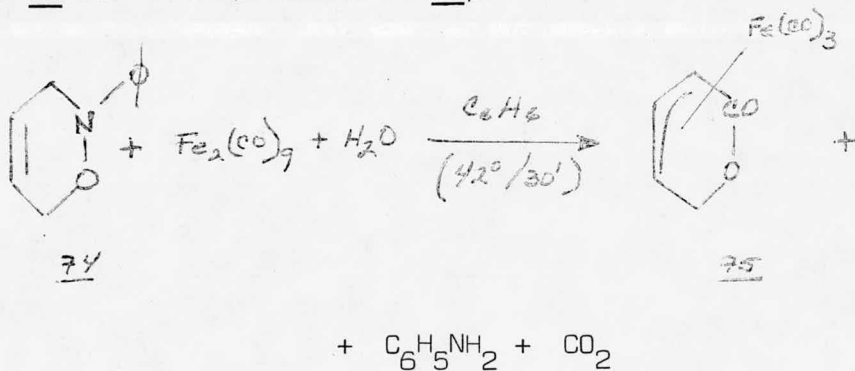
8%
Lactamo

25%
AMINA SECUNDARIA



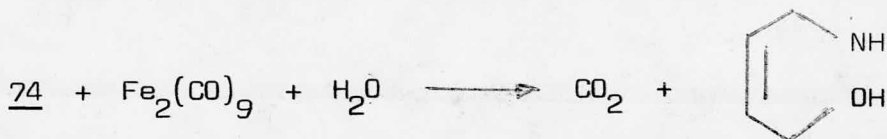
La investigación se amplia cuando se usan compuestos semejantes a 68 como lo es N-fenil 3,6 dehidro 1,2 oxazina (37) 74, y se encuentra que aun cuando los dos compuestos tienen grupos funcionales idénticos, su reacción con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es por caminos completamente diferentes.

La reacción de 74 con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ produce la lactona 75 con un rendimiento de 78%.



La condición más importante en esta reacción es que es necesario una cantidad equimolecular de agua. Este hecho nos hace pensar que el paso inicial de la reacción envuelve la reducción de una ligadura N-O, ya que después de 10 min. de reacción se encuentra la presencia de cis-4 anilin-2-buten-1-ol 76; si este se hace reaccionar en condiciones anhidras con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se obtiene la

lactona 75 y anilina.

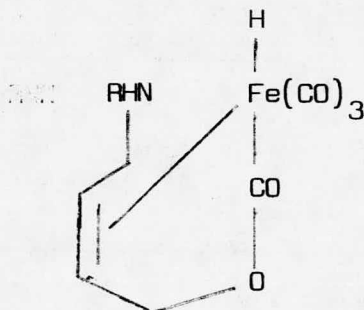


76



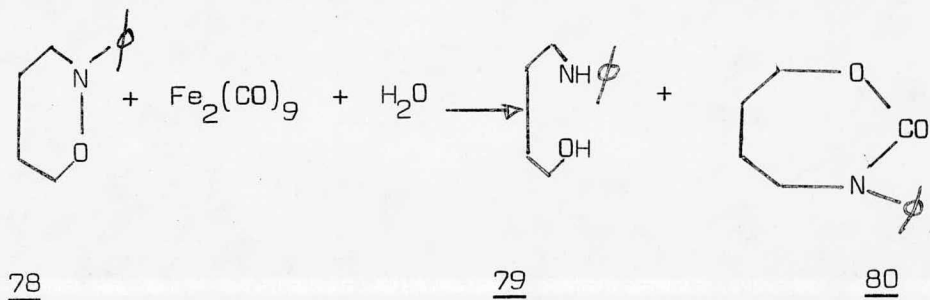
Cuando se trabaja en condiciones anhidras, no hay reacción.

Por cada mol de oxazina se requieren 2 moles de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, si se usa menor cantidad, el rendimiento de 75 baja, por lo cual se cree que la reacción es a través del intermediario 77.

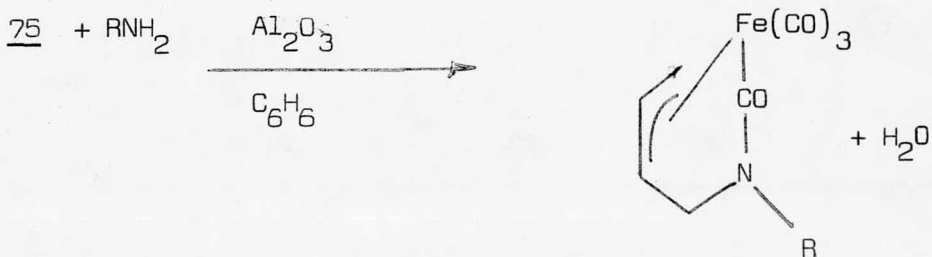


77

Si se trabaja con una oxazina que no presente doble ligadura como lo es la tetrahidro oxazina 78, se obtiene el correspondiente anilin-alcohol 79 y N-fenil-tetra-hidrotrametilencarbamato 80. Cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones anhidras el único producto obtenido es 80, lo cual puede presentarse como un método satisfactorio para la reducción de la ligadura N-O bajo condiciones suaves y neutras (1hr/42° en benceno). Aun no se cuenta con resultados experimentales que soporten mecanísticamente esta reducción.



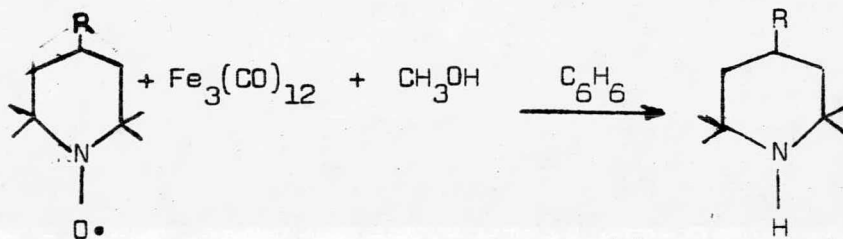
Quando 75 se disuelve en benceno y se agita con aminas primarias durante 2 hr., a temperatura ambiente y en presencia de alúmina básica ó neutra, se obtiene la correspondiente lactama 81 en un alto rendimiento.



Es indispensable la presencia de alúmina en esta reacción, pues sin ella la reacción no se lleva a cabo.

4.- CON RADICALES NITROXILO. (38)

La reacción de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo 82a con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en benceno y con una pequeña cantidad de metanol, produce 83a con un rendimiento de 42%.



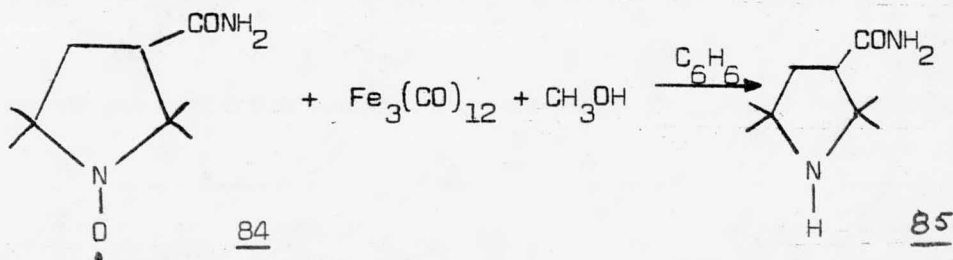
82a .-- R = H

83a .-- R = H

82b .-- R = NHCOCH_3

83b .-- R = NHCOCH_3

Similarmente cuando se trata 4-acetamido 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo 82b, se obtiene la amina 83b con un rendimiento de 55%. A partir de 84 se obtiene 85 en condiciones similares y con un rendimiento de 41%.

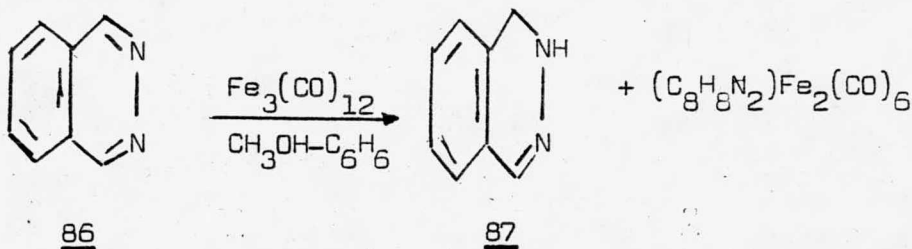


Cuando se usa $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ó $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, la reacción no se efectúa. Por lo tanto, el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ es un reactivo útil en la síntesis orgánica para reducir radicales nitro a las correspondientes aminas.

5.- POR REDUCCION DE UNA DOBLE LIGADURA C-N (39)

Recientemente es más amplio el uso de los hidruros de hierro-carbonilo en la hidrogenación de compuestos α, β no saturados y para la preparación de aminas aromáticas a partir de compuestos nitro.

Ahora se trata la reducción de la doble ligadura C-N. El tratamiento de la ftalazina 86 con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en benceno-metanol y calentando a reflujo durante 12-16 hr. - [Condiciones en las cuales se genera el anión $(\text{HFe}_3(\text{CO})_{11})^-$]; se produce 1,2 dihidroftalazina 87 con un 54% de rendimiento.



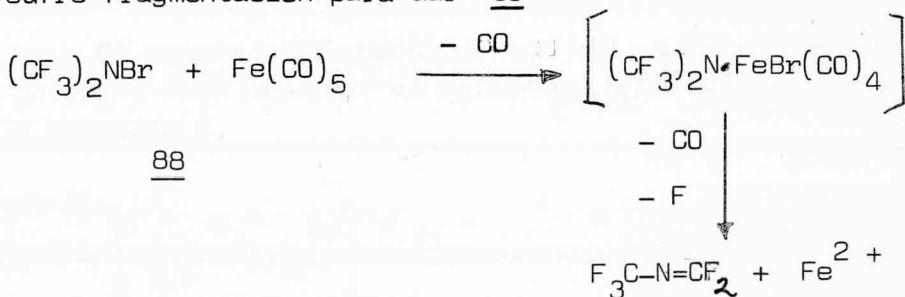
Esta reducción se lleva a cabo con varias bases de Schiff, variando los sustituyentes, con rendimientos que van desde 50 hasta 90%. Lo anterior se ilustra en la Tabla III.

TABLA III

Reactivo	Producto	Rendimiento
N-(p-Metoxibencilideno) anilina	p-Metoxi-N-fenilbencilamina	52%
p-n-Butil-N-(p-metoxibencilideno) anilina	p-Metoxi-N-(p-n-butilfenil) Bencilamina	62%
N-Bencilidenanilina	N-Bencilanilina	88%
p-Hexiloxi-N-(ferrocilideno)-anilina	p-Hexiloxi-N-fenilferrocenil-metilamina	83%
N-(p-carbometoxibencilideno) anilina	p-Carbometoxi-N-fenilbencilamina	71%
N-Isopropilideno-n-butilamina.	Isopropil-n-butilamina	47%

III.- REACCION DE N-HALOGENO BIS TRIFLUORO METIL AMINAS - CON $Fe(CO)_5$.

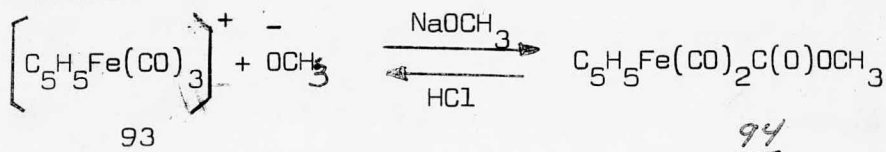
Tanto la N-bromo como la N-cloro bis trifluoro metilaminas (40) 88 reaccionan rápidamente con exceso de $Fe(CO)_5$ para dar rendimientos cuantitativos de perfluoro 2 azapreno 89 y haluros ferrosos, Probablemente, primero se forma un complejo con ligaduras $\sigma N-Fe$, el cual sufre fragmentación para dar 89



El catión 92 se separa en forma de sal como hexafluorofosfato y se identifica por su espectro de I.R.

El catión 93 reacciona con metóxido de sodio en metanol para producir el compuesto metoxi carbonilo 94 la reacción se vuelve reversible por adición de HCl. --- (Ecuación 3)

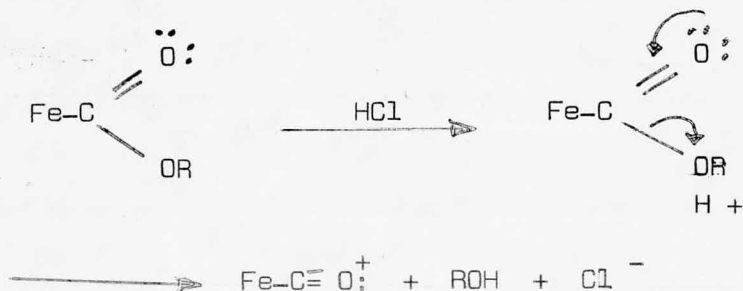
Ecuación 3.



Se encuentra que los agentes nucleofílicos -- reaccionan con compuestos carbonil catiónicos 93 mediante un ataque a el carbón del carbonilo. Como el mecanismo de la ecuación 3 no es conocido, se piensa que procede en la forma siguiente:

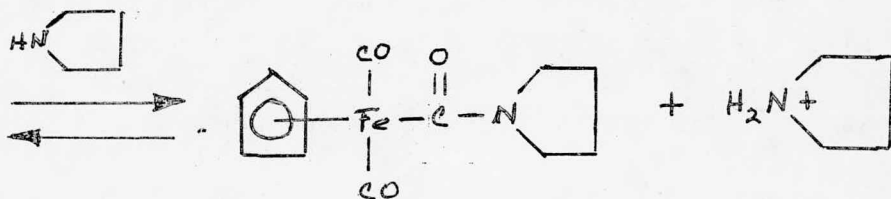
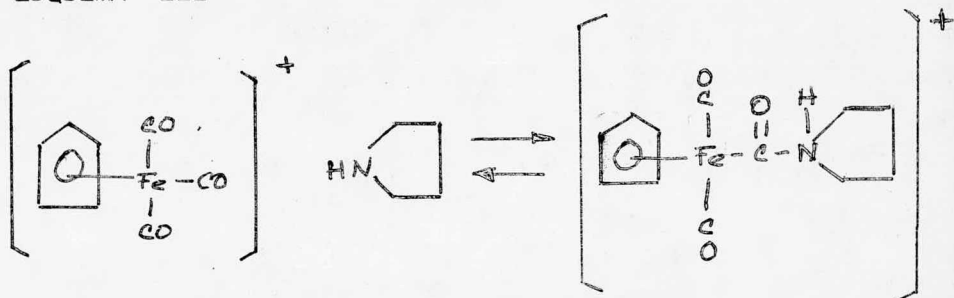


La reacción reversible puede ser similar a la hidrólisis ácida de ésteres orgánicos.



Se postula un mecanismo similar para la formación del derivado carboxamido $C_5H_5Fe(CO)_2(CONHR)$, para el cual, la amina primero ataca al carbón del carbonilo formándose un intermediario que pierde un protón para producir el correspondiente derivado carboxámido según se muestra en el esquema III.

ESQUEMA III



Estos derivados se identifican por sus espectros de R.M.N. y de masas.

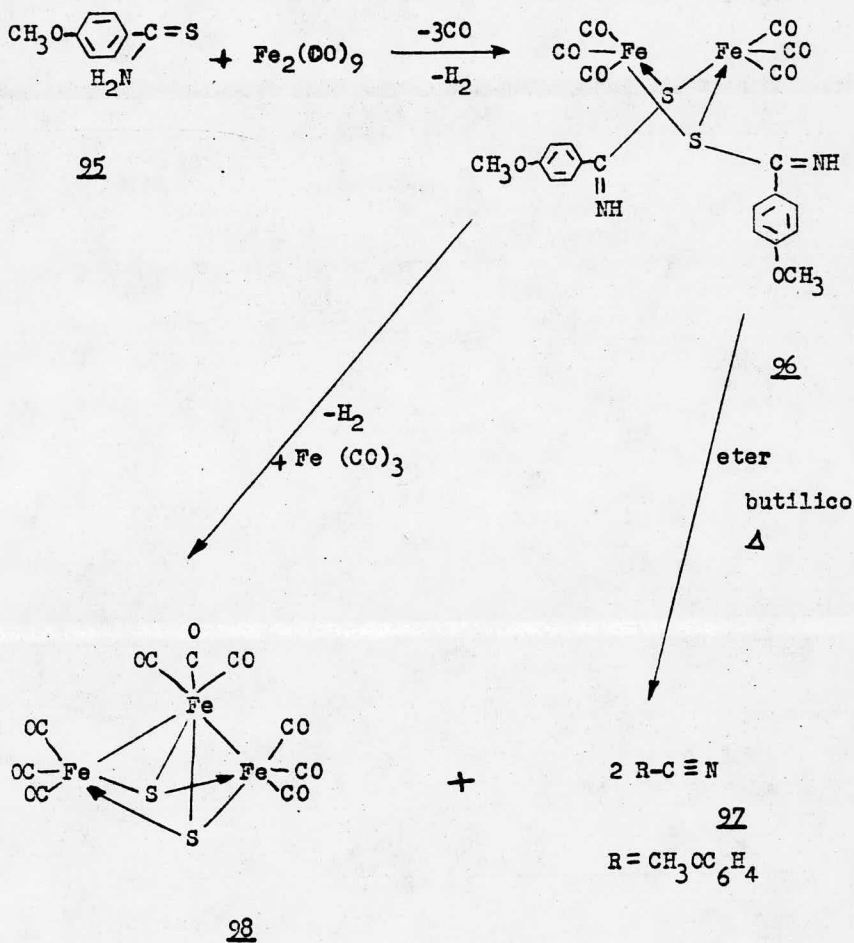
Los rendimientos con aminas alifáticas primarias estan alrededor de 60-70 %. Con aminas secundarias - estan entre 40-45 %.

V.- REACCION DE AMIDAS Y TIOAMIDAS CON FIERRO-CARBONIOS PARA PRODUCIR NITRILOS. (41)

El $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en eter butílico hirviendo convierte a las amidas primarias ó tioamidas en nitrilos,

Cuando hacemos reaccionar la p-metoxi-tiobenzamida 95 con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en T.H.F. a temperatura ambiente -- por 24 hr., se obtiene el compuesto 98 con un rendimiento de 5.5% y el p-metoxibenzonitrilo 97 en un 17%; además se obtiene en 38% de rendimiento un compuesto de fórmula $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Fe}_2$; al cual se le asigna tentativamente la fórmula 96 basandose en su espectro de I.R.

Cuando 96 es calentado en eter butílico produce el nitrilo 97 en un rendimiento de 77 %.



Las tioamidas no son afectadas por $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a temperatura ambiente y en una proporción molar de 1.6: 1 de metal-carbonilo a tioamida, pero cuando la reacción se efectúa en eter butílico hirviendo se obtienen los correspondientes nitrilos con rendimientos de 61-66%. (Tabla IV) Si la relación se aumenta a 5:1 los rendimientos no se mejoran, en cambio, cuando el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se usa en cantidad catalítica la reacción no se lleva a cabo.

Las amidas también forman los correspondientes nitrilos pero en rendimientos más bajos 28-35% (Tabla IV).

TABLA IV

Reactivo	Producto	Rendimiento
2.-fenilacetamida	fenilacetónitrilo	35%
2- fenitioacetamida	Fenilacetónitrilo	62%
Benzamida	Benzonitrilo	32%
Tiobenzamida	Benzonitrilo	64%
p-metoxibenzamida	p-metoxibenzonitrilo	28%
p-metoxitiobenzamida	p-metoxibenzonitrilo	61%
p-toluamida	p-tolunitrilo	20%
m-tolutioamida	m-tolunitrilo	66%

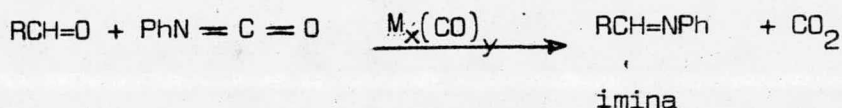
Los compuestos N sustituidos de benzanilida y tiobenzanilida, los cuales no pueden formar nitrilos, reaccionan con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en eter butílico hirviendo para producir N-bencilidenanilina. Esta reacción puede envolver hidrogenólisis de la ligadura C-S ó C/O de un intermediario semejante a 96. El hidrógeno no puede ser del grupo NH, ya que cuando se trabaja con N-deuterio tiobenzanilida, se produce N-bencilidenanilina no deuterada, los produc-

tos de esta reacción requieren un estudio posterior más amplio. Cuando se usan los compuestos N,N-disustituídos la reacción no se efectúa aún después de 15 hr. de calentamiento en éter butílico.

VI.- OBTENCION DE IMINAS.

La condensación de aldehídos e isocianatos -- (42) catalizada por metal-carbonilo produce iminas en porcentajes altos.

En esta reacción se reporta una eficiencia catalítica excelente del metal carbonilo en la reacción entre isocianatos y aldehídos.



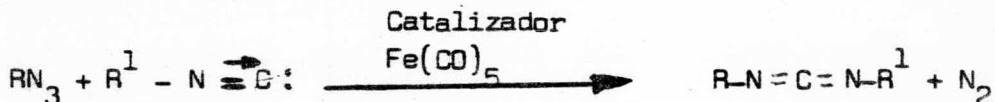
R.- MeCH=CH, PhCH=CH-, Ph

$\text{M}_x(\text{CO})_y$.- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$

La reacción procede fácilmente a 100-150°C -- por 0.5-3.5 hr. y produce rendimientos de 90-100 %. El catalizador más eficiente es $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. El isocianato de sulfonilo reacciona fácilmente en estas condiciones, sin embargo, cuando se usan otros compuestos como isocianato de fenilo usualmente se requieren temperaturas altas y largo tiempo de reacción dando rendimientos moderados.

VII.- OBTENCIÓN DE CARBODIIMIDA . (43)

La reacción de azidas con isoniácida catalizada por fierrocarbonilo, es un método nuevo para obtener carbodiimidas no simétricas, las simétricas no se pueden formar por este método .



En ausencia de catalizador la reacción no se efectúa, en presencia de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ la reacción procede fácilmente con rendimientos de 50-60 % .

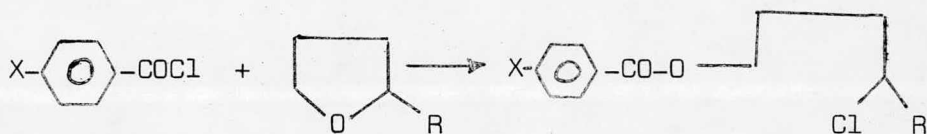
VIII.- REACCIÓN DE IMIDAS CON $\text{Fe}(\text{CO})_5$. (44)

Se investiga la reacción de carbodiimidas (DDC) con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y se obtiene unos compuestos de fórmula general $\text{C}(\text{NR})_3 \text{Fe}_2 (\text{CO})_6$ en donde $\text{R}=\text{Pr}$ ó C_6H_{11} . Para esta reacción se propone que el mecanismo sea la formación del carbeno el cual reacciona con una segunda molécula de DDC y finalmente se elimina el nitrilo.

IX.- OBTENCION DE ESTERES POR REACCION DE CLORUROS DE ACIDO CON ETHERES EN PRESENCIA DE FIERRO-PENTACARBONILO

El fierro-pentacarbonilo cataliza la ruptura de eteres alquílicos por cloruros de ácido para formar -- cloruros de alquilo y esterres alquílicos.(45). Esta reacción es muy efectiva cuando se cataliza con acidos de Lewis, sin embargo la ventaja del $Fe(CO)_5$ es que es un catalizador más suave.

Cuando el cloruro de benzoilo 100a ó el cloruro de p-metoxibenzoilo 100b reaccionan con el tetrahidrofurano 101 se obtienen los cloroesteres 102 (R=H; -- X= H; OMe).



100a X=H

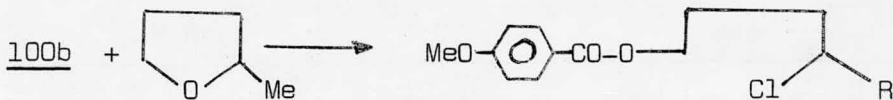
101

102

100b X=OMe

R = H

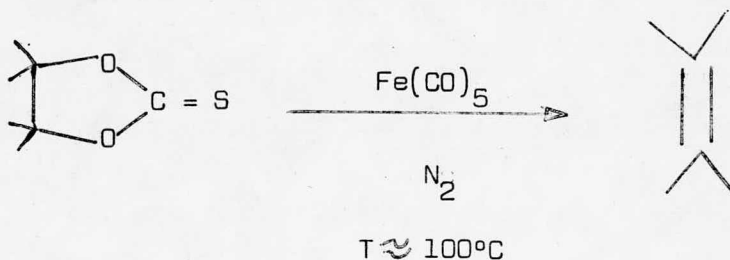
El cloruro de p-metoxibenzoilo 100b reacciona con 2 metiltetrahidrofurano para producir el cloroester - 103



103

X.- OBTENCIÓN DE OLEFINAS.

Síntesis de olefinas mediante complejos con metales de transición. A través de la reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y tiocarbonatos se obtienen olefinas. (46)

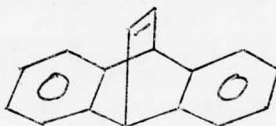


Los tiocarbonatos reaccionan mol a mol con $\text{Fe}(\text{CO})_5$, bajo una atmósfera de nitrógeno y temperatura de 100°C para formar los correspondientes alquenos con los rendimientos indicados en la Tabla V.

TABLA V.

Estructura del tiocarbonato	Olefinas	Rendimiento
meso	cis y trans estilbena	78.0%
trans	cis-ciclohexeno	10.5%
trans	cis-ciclohepteno	35.0%

cis



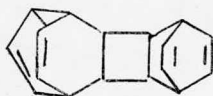
79.1%

cis



44.0%

cis



30.0%

La estructura de los compuestos se determina espectroscópicamente.

Para investigar algo sobre la estereospecificidad y sobre los pasos intermediarios de la reacción, se hacen reaccionar los tiocarbonatos diastereoisoméricos de (1,2 difenil etandiol con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (relación 0.95/1) en xileno.

Las relaciones de cis, trans estilbena después de varios tiempos de reacción se indican en la Tabla VI.

TABLA VI

Estereoselectividad durante la reacción del tiocarbamato de 1,2 difenil etandiol con $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Tiocarbamato	Tiempo de reacción	<u>cis</u> estilbena <u>no</u> <u>trans</u> estilbena
meso	2 hrs.	0.26
	6 hrs.	0.31
d,l	2 hrs.	0.08
	6 hrs.	0.08

Bajo condiciones idénticas de reacción no se observó isomerización de cis ó trans estilbena con $\text{Fe}(\text{CO})_5$

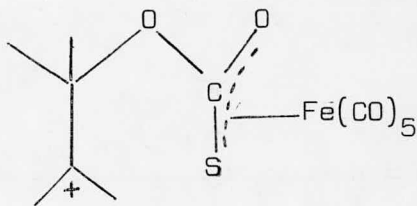
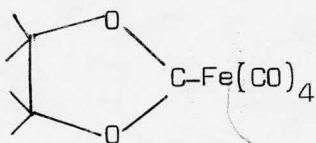
Además se encontró que hubo una isomerización de la estructura de los tiocarbonatos, la baja estereoselectividad en el caso de la reacción del meso tiocarbonato del 1,2 difenil etandiol muestra pasos intermedios de la reacción en los cuales hay libertad de rotación alrededor de una ligadura C-C.

Dos pasos intermedios se piensan como probables:

a.- El complejo metálico intermedio 104 formado del tiocarbonato con eliminación de azufre, daría la olefina mediante un mecanismo no sincrónico posiblemente mediante la formación de una ligadura σ entre metal-C.

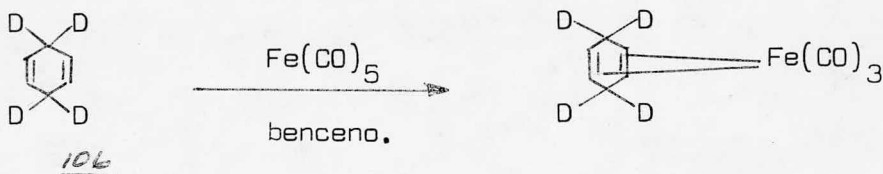
b.- En el paso intermediario dipolar 105 la rotación alrededor de la ligadura C-C debe ser rápido en comparación con la reacción subsiguiente.

En particular debido a la isomerización de estructura de los tiocarbonatos durante la reacción se asumió que el paso intermediario 105 es el más probable.

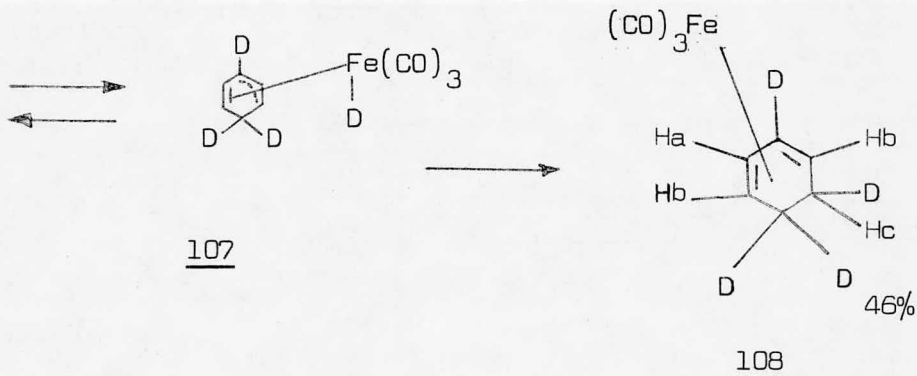


XI.- ISOMERIZACION DE OLEFINAS (47)

La isomerización de ciclohexa-1,4 dieno a ciclohexa-1,3 dieno-fierro tricarbonilo por $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ó $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, en benceno anhidro bajo condiciones de fotólisis, se piensa es através del siguiente mecanismo de abstracción de un hidrógeno alílico. Para demostrarlo se trabajó con el dieno deuterado 106



3,3,6,6 tetra deuterio, ciclohexa 1,4 dieno

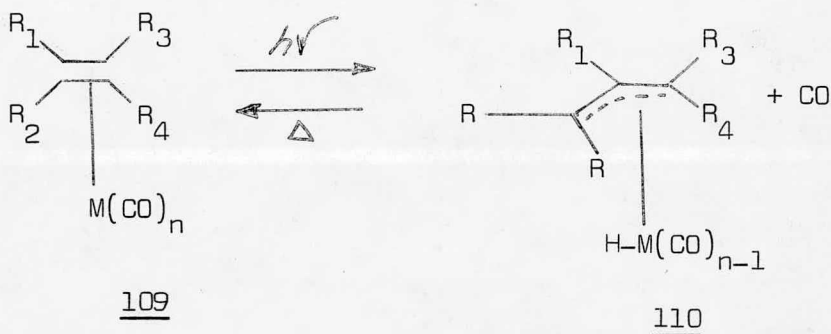


Los resultados indican claramente que la formación de los complejos fierro-tricarbonil-dieno conjugado, ocurren via el intermediario π -alílico-hidro-fierro tricarbonilo 107. Se puede sugerir que el mecanismo para la formación del complejo y la isomerización catalítica

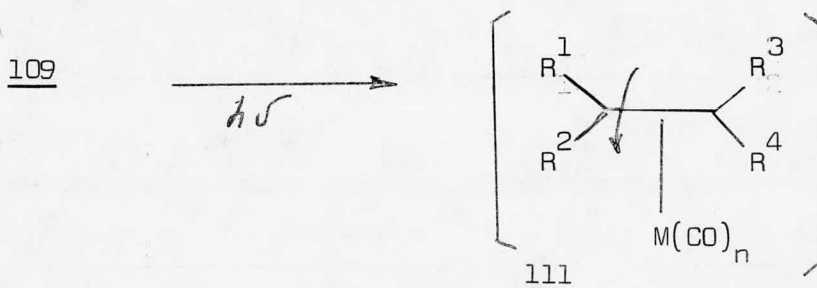
ca de los alcoholes aliflicos son similares.

Ahora se trata la isomerización de cis ó trans estilbeno (48) con $W(CO)_6$ ó $Mo(CO)_6$ por irradiación a 366 nm. y se cree existen dos posibilidades para llevar a cabo la isomerización cis-trans de olefinas complejadas con metales.

a.- El intermediario 110 se forma fotoquímicamente y lleva a la isomerización con reversibilidad térmica.

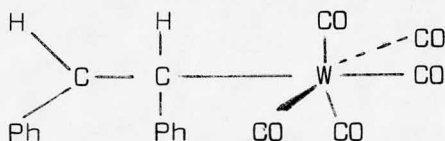


b.- La irradiación de 109 puede producir un estado excitado, el cual ya tiene una rotación relativamente libre de la ligadura olefínica.



En ausencia de metal-hexacarbonilo, la isomerización no se lleva a cabo.

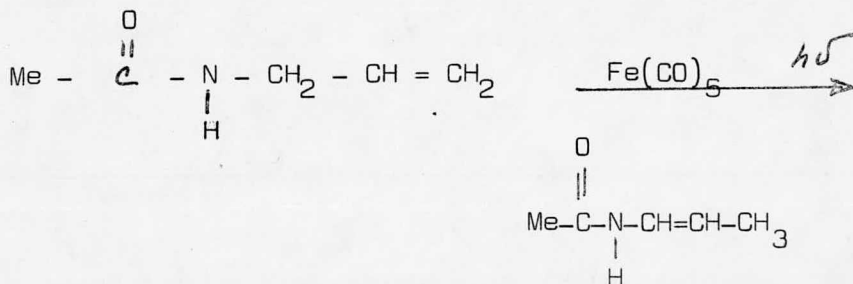
Evidencias posteriores sugieren que el estado excitado de la isomerización procede a través de un intermedio 112 el cual es caracterizado por una ligadura metal-carbón con rotación libre de la ligadura olefínica.



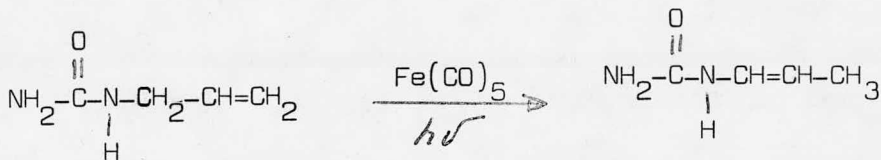
112

La isomerización de olefinas inducida por luz en presencia de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (49) también se aplica a los compuestos que contienen nitrógeno, tales como N-alil amidas, ureas y carbamatos, los cuales no se isomerizan por una hidrólisis básica clásica.

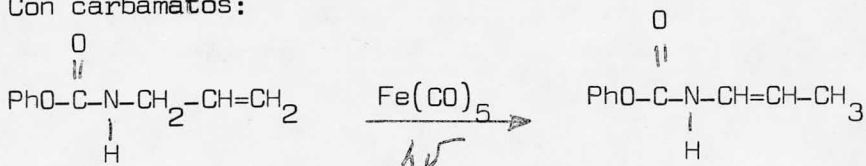
Con N-alil amidas:



Con ureas:



Con carbamatos:



Cuando se trata la isomerización de hidrocarburos, éteres y amidas simples la reacción es efectiva -- si se realiza usando como disolvente benceno, sin embargo este disolvente es inefectivo cuando se trata de ureas -- las cuales son insolubles en hidrocarburos, y se tienen -- que usar disolventes polares tales como metanol ó acetona

La reacción no se efectua en presencia de oxígeno, por lo cual se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, obteniendose, generalmente, una mezcla de isómeros -- cis-trans. La relación de isómeros cis-trans depende del disolvente usado. Ejemplo: en el caso de fenil N-alil carbamato la relación es 0.54, cuando se usa hexano; y 0.25 cuando se usa metanol.

XIA.- ISOMERIZACION DE OLEFINAS LAS CUALES CONTIENEN GRUPOS FUNCIONALES

Isomerización de éteres y ésteres insaturados catalizada por fierro-carbonilo. (50)

Esta reacción de isomerización se puede efectuar por dos métodos:

1.- Usando fierro-pentacarbonilo e hidrocarburos como disolventes, por reacción a reflujo (125-150) -- durante 24 a 96 hr.

2.- Con luz ultravioleta a 20°C de 15 min. a 8 hr.

Independientemente del método usado se encuentra que la doble ligadura se distribuye en todas las posiciones posibles, lo cual se ejemplifica en las tablas -- VII y VIII.

TABLA VII

ISOMERIZACION DE ESTERES




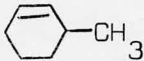
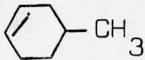
Sustrato	% de isómeros							hr.
	1	2	3	4	5	6	7	
$C_5H_{11}CH=CH-CO_2CH_3$	--	18.1 (20.2)	8.1 (9.6)	20.4	23.6	28.5	1.5	24
$CH_2=CH(CH_2)_5CO_2CH_3$	--	17.8 (16.5)	7.3 (8.2)	20.8	24.2	28.7	1.2	72
 -CO ₂ CH ₃	88.8 (87.0)	3.6 (~5)	7.6	—	—	—	—	72
 -CO ₂ CH ₃	88.9	3.8	7.3	—	—	—	—	48
 -CO ₂ CH ₃	86.8	4.4	8.8	—	—	—	—	72

TABLA VIII
ISOMERIZACION DE ETERES

Sustrato	% de isómeros				
	1	2	3	4	hr
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	85	5	9	1	3
$\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	84	6	9	1	1
	93.5	2.9	3.6	-	6
	95	2	3	-	5

En los éteres cíclicos y alifáticos que fueron isomerizados, encontramos que el isómero con mayor rendimiento es el isómero posicional 1. Lo mismo se presenta en los ésteres aromáticos, sin embargo los alifáticos no presentan una posición favorecida.

Es interesante hacer notar que la proporción de los isómeros obtenidos es independiente del método usado.

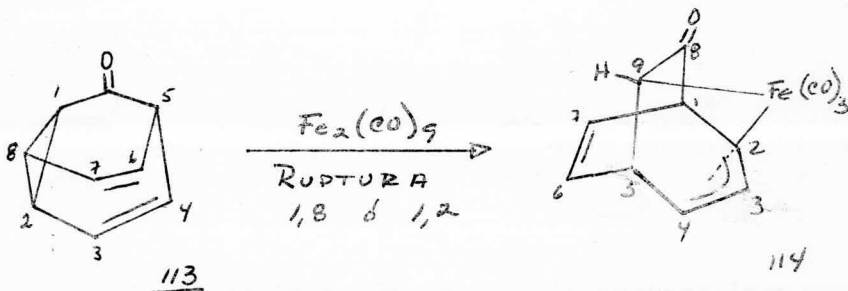
Se encuentra que el exceso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y el calentamiento prolongado no afecta la relación de isómeros, lo cual tampoco se altera cuando se trabaja con isómeros posicionales, ya que estos son igualmente isomerizados.

XII.- REACCION DE OLEFINAS POLICICLICAS CON FIERRO-CARBONILLO.

Reacción entre barbaralona (51) y $Fe_2(CO)_9$.

La reacción de algunas olefinas policíclicas conteniendo un ciclo propano con $Fe_2(CO)_9$, produce complejos en los cuales se propone que la unión envuelve componentes π -alílicos y σ a la unidad $Fe(CO)_3$

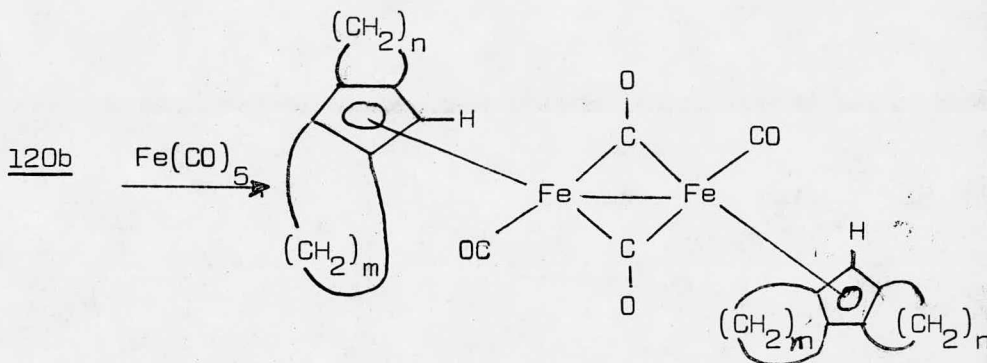
La reacción de barbaralona 113 y $Fe_2(CO)_9$ -- Produce el complejo 114 como único producto con un rendimiento de 70%. El producto se identificó por datos espectroscópicos.



Un mecanismo tentativo para la formación del complejo 114 es la ruptura oxidativa de una de las ligaduras del ciclopropano C_1-C_2 ó C_1-C_3 del compuesto 113

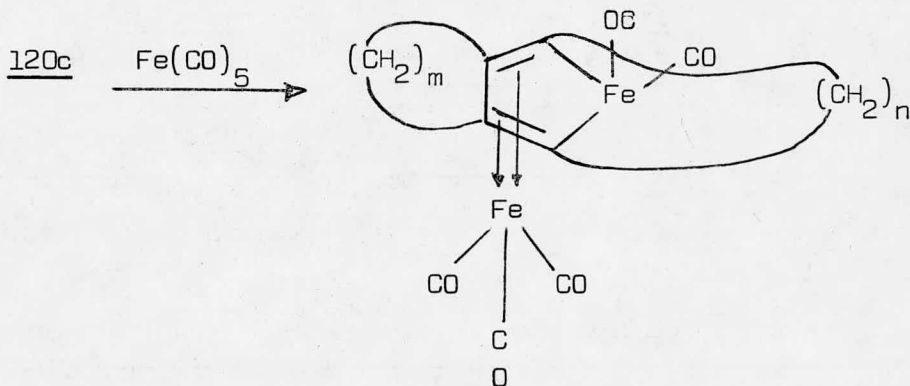
XIII.- HIDROGENACION SELECTIVA DE COMPUESTOS α,β NO SATURADOS VIA COMPLEJOS HIDRIDO-FIERRO.

Un nuevo reactivo para la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos α,β no saturados (52) tales como cetonas, aldehidos, ésteres, lactonas, etc., -



122.- $m = 4, n = 5$

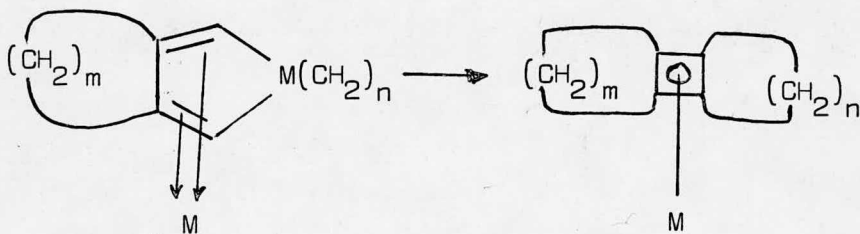
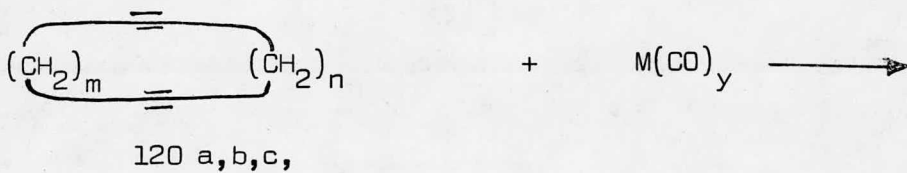
La reacción de 1,7 ciclododecadieno 120c, con exceso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a reflujo en tolueno por 32 hr, produce el derivado tricarbonyl ferrocil-fierro-tricarbonylo 123 -- ($m=n=4$)



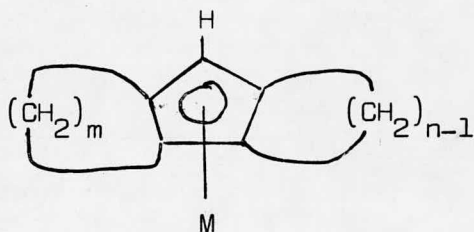
123.- $m = n = 4$

Se considera que la reacción de los alcadienos macrocíclicos 120a,b,c, con fierro carbonilos sigue el camino indicado en el esquema IV.

ESQUEMA IV.

125124

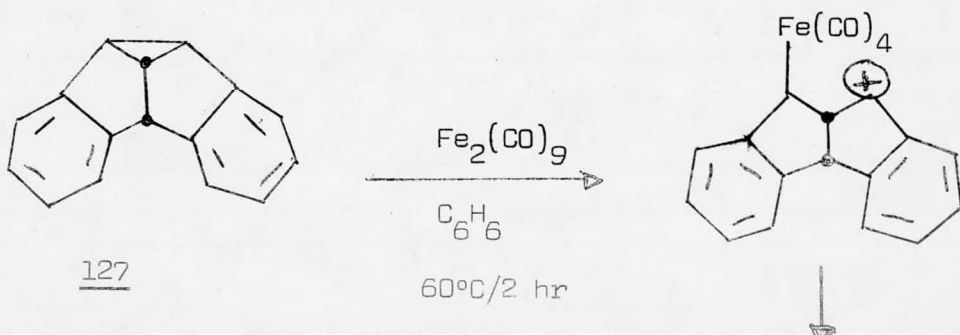
si $m = 5$
ó $n = 5$

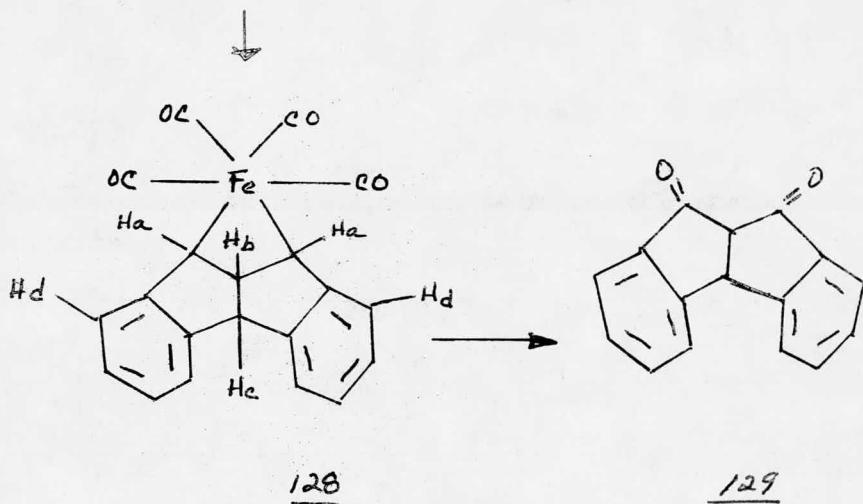
126

En este esquema el primer intermediario detectable es el derivado metal ciclo-pentadieno bimetálico 124 (un ejemplo de este tipo de compuestos es el derivado 123) El derivado 124 puede sufrir pérdida de 1 ó 2 átomos de metal con la consecuente formación de una ligadura C-C para formar un anillo central de 4 miembros dando el derivado tríciclico 125. Alternativamente el derivado 124 puede sufrir pérdida de un hidrógeno seguida por migración 1,2 del hidrógeno con la pérdida de uno de los dos átomos de metal y consecuente formación de una nueva ligadura C-C para formar un anillo central de 5 miembros, dando el derivado tríciclico-ciclopentadienilo 126

XV.- REACCION DE POLICICLOS PUENTEADOS CONTENIENDO UN GRUPO VINIL-CICLORPROPANO.

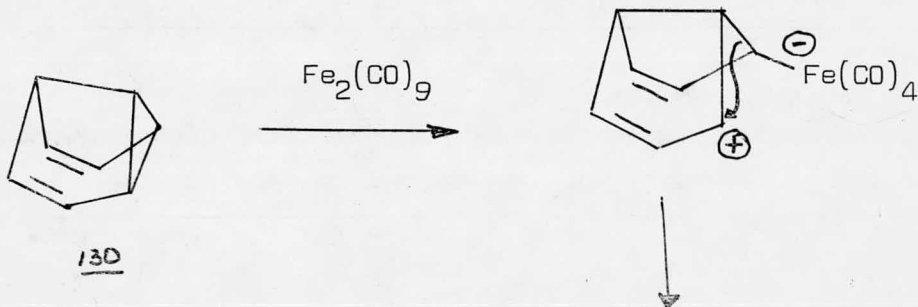
En la reacción de dibenzosemibulvaleno (55) - 127 con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se forma un nuevo sistema de anillo, en el cual el átomo de fierro se inserta dentro de la ligadura \checkmark del anillo de 3 miembros para producir el anillo de 4 miembros de 128, en el cual existen dos uniones \checkmark Fe-C: a pesar de las cuales el producto presenta una estabilidad química impresionante. No reacciona con HCl concentrado a 80°C durante 3 días. Ni tampoco se reduce con hidruro de litio y aluminio en éter a reflujo por 24 hr., lo mismo ocurre con boro hidruro de sodio.

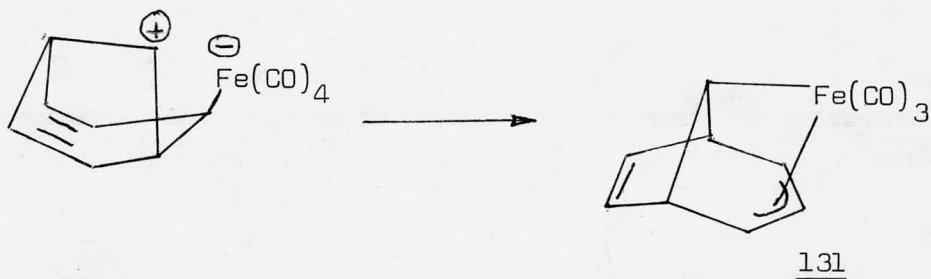




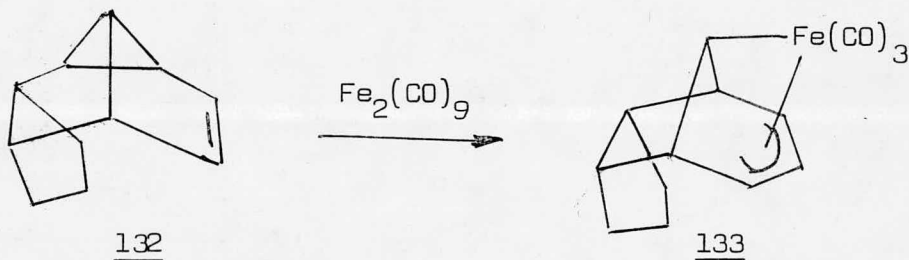
La descomposición oxidativa de 128 con nitrato cérico amónico en alcohol-agua produce la β dicetona - 3,4,7,8 tetrahidro-3,4 dioxo 1,2,5,6 dibenzopentaleno 129 la cual se identifica por comparación con una muestra auténtica.

Cuando la reacción es con el semibulvaleno -- 130 se obtiene el complejo $C_8H_8Fe(CO)_3$ 131 en el cual posee el sistema de anillo biciclo (3,2,1) con ligaduras π alílica y σ de la unidad $Fe(CO)_3$ al fragmento carbocíclico. (56)

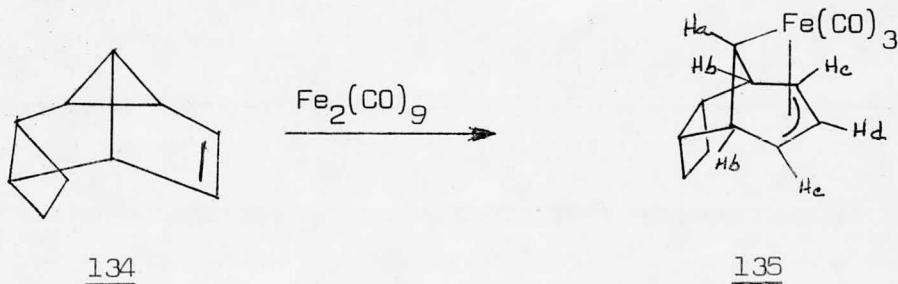




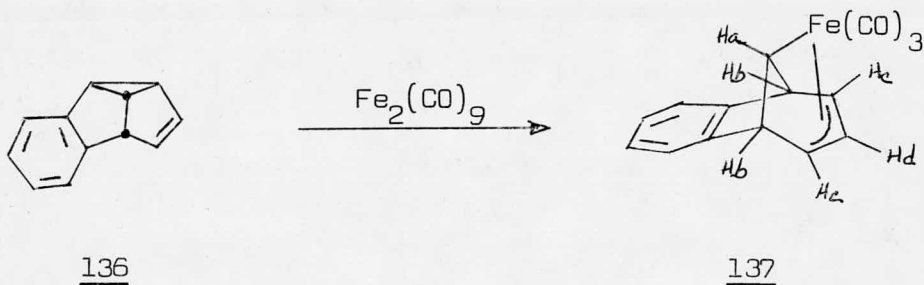
La reacción (57) de 3,6 endo tetraciclo - - (5,3,0,0) deceno 8, 132 con exceso de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en benceno y calentando a reflujo por una hora bajo nitrógeno produce 133 con un 75 % de rendimiento



Bajo las mismas condiciones se trata 3,7 endo tetraciclo (6,3,0,0,0) undeceno 9, 134 y se obtiene 135 en un rendimiento de 80%.



El benzosemibulvaleno 136 reacciona en forma análoga para producir 137 con un 75% de rendimiento.

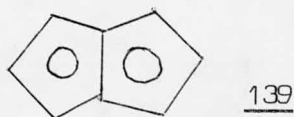
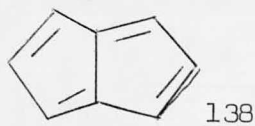


133, 135, y 137 se identifican por datos espectroscópicos

XVI.- FORMACION DE COMPLEJOS ESTABLES π -METAL DE TRANSICION

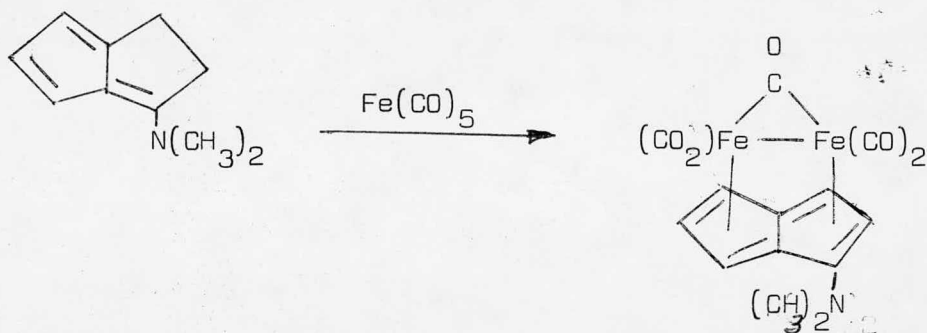
El pentaleno (58) está sujeto a una controversia de gran interés; primero se sugirió que el pentaleno puede ser antiaromático y poseer una estructura de poliolefina 138. Después se pensó en la estructura deslocalizada 139 basándose en cálculos teóricos. La realidad es que el pentaleno mismo es altamente reactivo, y por lo tanto inestable; para estabilizarlo se coordina con un metal — de transición y los derivados organometálicos obtenidos — servirán como materia prima del pentaleno libre

El ciclobutadieno, el N-trimetilmetano y el heptafulveno también pueden estabilizarse por coordinación con un metal de transición.



R. Kaiser and K. Hafner describen la preparación de un complejo π estable de dimetil amino pentaleno metal de transición.

Una solución conteniendo 3-dimetilamino-1,2-dihidro pentaleno 140, hierro pentacarbonilo y metil ciclo hexano fue calentada a 105°C bajo N_2 durante 12 hr. obteniéndose 141 identificado por datos espectroscópicos



141

Experimentos preliminares con fenil dihidropentaleno y con dihidropentaleno indican que el proceso descrito es un método general para la preparación de complejos hierro carbonilo de pentalenos.

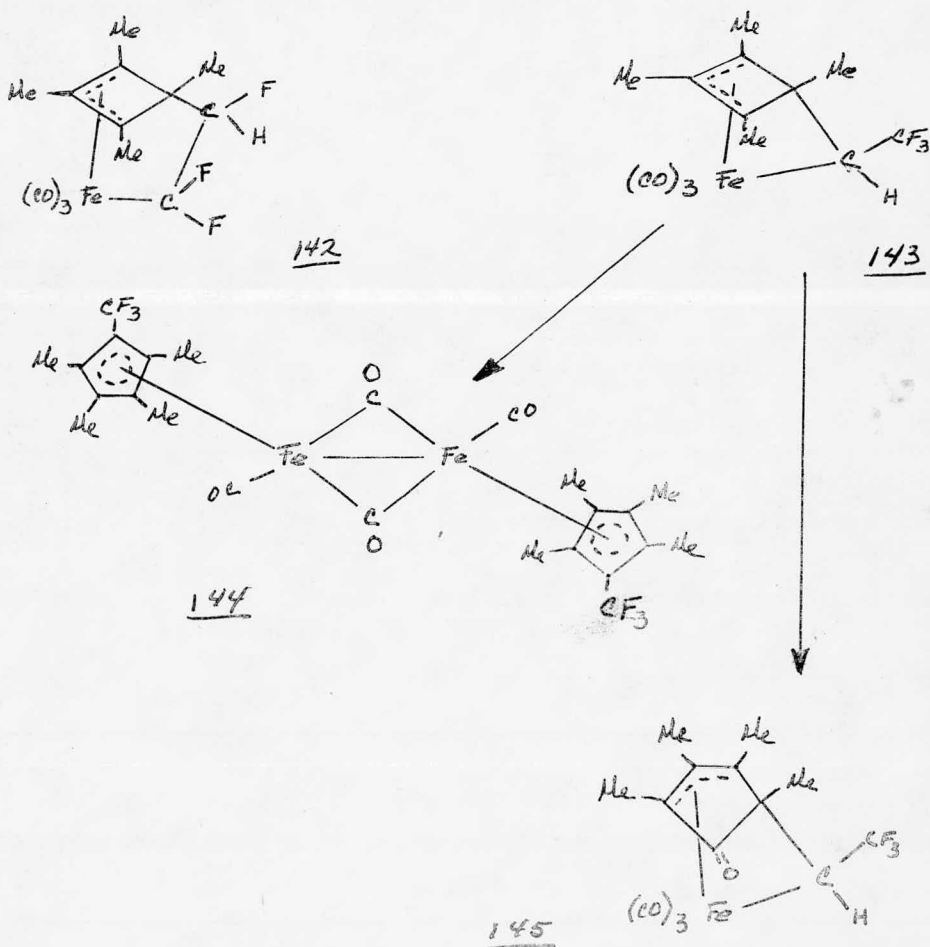
XVII.- REACCION DE EXPANSION DE ANILLOS DE COMPLEJOS π -

CICLO BUTENIL FIERRO

La irradiación con luz ultravioleta (59) de tricarbonyl hierro π -tetrametil ciclobutadieno - - - $(Fe(CO)_3-\pi-C_4Me_4)$ con 1, 1, 1 trifluoro etilideno - - - (C_2F_3H) forma dos productos: 142 en donde el trifluoro etilideno es insertado estereoespecíficamente, y 143 en el cual ocurre una inserción no usual de trifluoro etilideno.

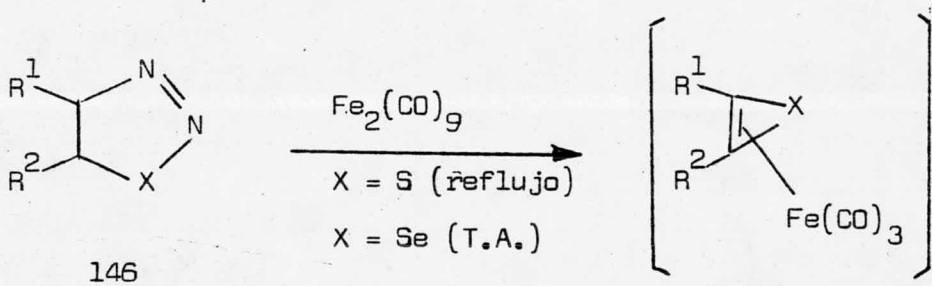
Cuando 143 es calentado en hexano ($100^{\circ}/6$ hr) se obtiene 28% del complejo binuclear 144 el cual es identificado — por datos espectroscópicos.

Por reacción de 143 con monóxido de carbono (80° a 100 at.) se obtiene 80% del complejo 145 identificado por datos espectroscópicos, los cuales confirman la inserción de CO dentro de una porción π -alílica dando — en consecuencia el agrandamiento del anillo.

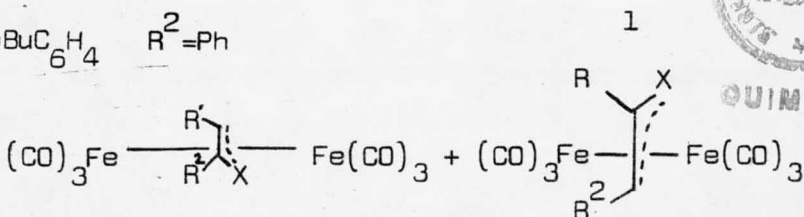
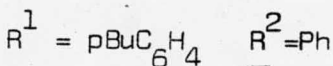
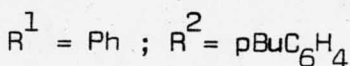
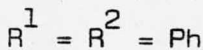


XVIII.- INTERMEDIARIOS SIMETRICOS EN LA SINTESIS DE COM-
PLEJOS CARBENO-METAL A PARTIR DE 1,2,3 TIADIAZO-
LES Y SELENADIAZOLES

En base a que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ cataliza la eliminación de nitrógeno de azidas orgánicas, se encuentra razonable la reacción de tiadiazoles y selenodiazoles (60,61) (146a, b, c, d, e, f) con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en T.H.F. para sufrir eliminación de nitrógeno y formar complejos de fierro de los carbenos 147 y 148. La reacción requiere la intervención de un intermediario simétrico, en el cual el S ó Se puede migrar del carbón original al carbón adyacente - dando lugar a una mezcla de los complejos con rendimiento mayores de 40%

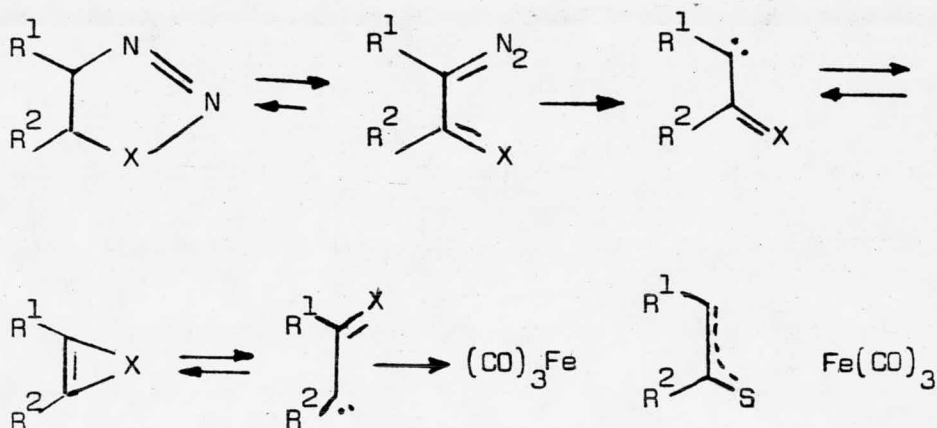


- a) X = S; d) X = Se
 b) X = S e) X = Se
 c) X = S f) X = Se

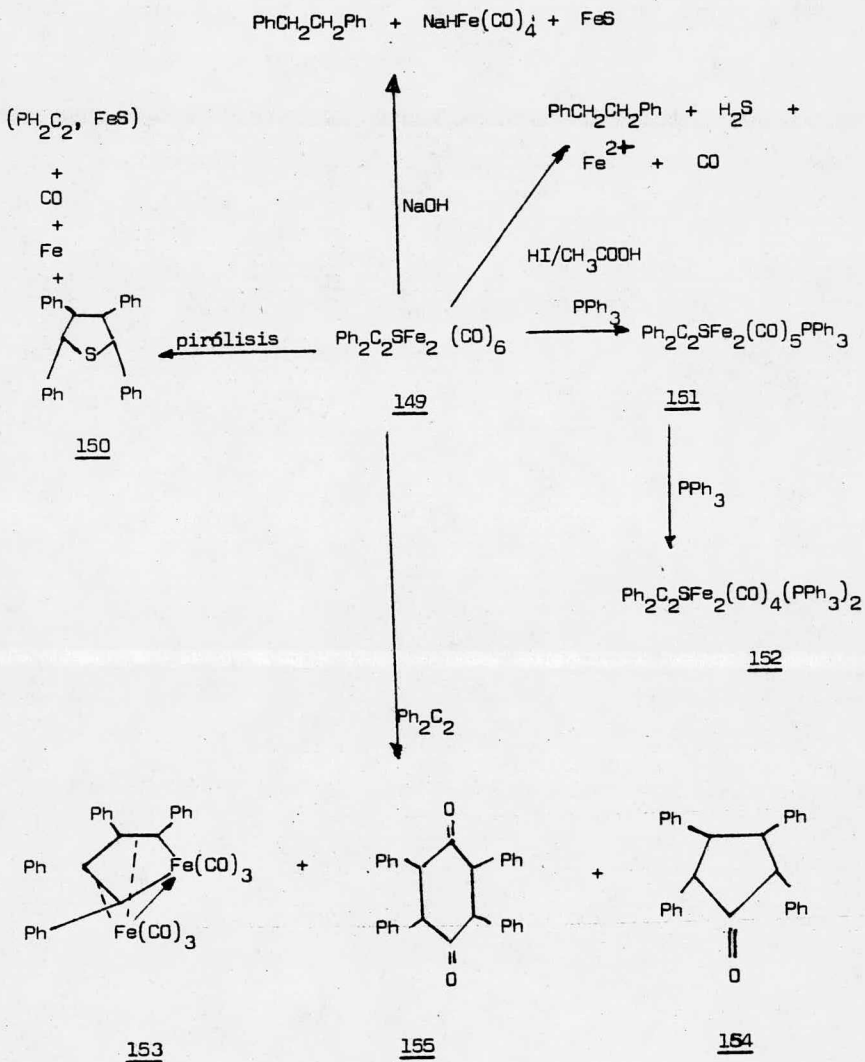


QUIMICA

La reacción va posiblemente por el siguiente mecanismo:



Una vez obtenido el complejo tio-ceto-carbeno 149, se intentan varias reacciones sobre él. (62) Se encuentra que es un complejo muy estable frente a ácidos concentrados. La pirólisis a $180^\circ C$ produce CO , Fe , FeS y como producto principal al tetrafenil tiofeno 150 con una pequeña cantidad de difenil acetileno. La reacción de 149 con trifenil fosfina produce los aductos 151 y 152. Con difenil acetileno produce los complejos 153, 154 y trazas de tetrafenil ciclo pentadienona 155.



C O N C L U S I O N E S

Se encuentra que por isomerización de dobles ligaduras se logran obtener varios aldehidos aromáticos -- con buenos rendimientos, los cuales anteriormente eran -- obtenidos a partir de materias primas complicadas y con -- rendimientos bajos.

En síntesis orgánicas en las cuales se reducen radicales nitroxilo a las correspondientes aminas se en- encuentra que solo se llevan a cabo cuando se usa $Fe_3(CO)_{12}$ como reactiv o, cuando se usa $Fe(CO)_5$ ó $Fe_2(CO)_9$ la reac- ción no se lleva a cabo.

La reacción con $Fe(CO)_5$ es ampliada a isome- rización de olefinas inducida por luz, en compuestos que contienen nitrógeno como lo son N alil amidas, ureas y -- carbamatos los cuales no son isomerizados por una hidró- lisis básica clásica.

Cuando se usa $Fe(CO)_5$ en hidrogenación de com- puestos no saturados se encuentra que su aplicación es muy amplia en síntesis orgánicas, ya que por los métodos quí- micos usuales se requiere de condiciones fuertemente áci- das ó básicas y su utilidad sintética es restringida débi- do a que muchas veces producen reacciones laterales no de- seadas.

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

- 1.- Inorg. Chem 3(5) 699-702.
- 2.- J. Chem. Soc. A 1968 (12) 2958-61
- 3.- J. Phys. Chem 70 (2) ~~603-44~~ (1966)
- 4.- J. Phys. Chem. 69 (10) 4305-10 (1965)
- 5.- Chim. Ind. (Milan) 49 (8) 858 (1967)
- 6.- Ital. 728, 074 ol Dic 1966.
- 7.- Fr. 1, 455. 807 21 Oct 1966
- 8.- Chem. Commun. 1967 (18) 927-8.
- 9.- Khim. Prom. 41 (5) 352-6 (1965)
- 10.- Inorg. Chem 4 (9) 1373-5 (1965)
- 11.- U.S. 3, 591, 397 (Cl. 106-264; Cf 07f, C 09d, C 11c)
- 12.- Gazov Khromatogr. 1970 No. 12 92-4
- 13.- J. Chromatogr. Sci. 1970 8 (8) 486-7
- 14.- Izmer. Tekh. 1969 (3) 107.
- 15.- J. Org. Chem 27, 3941 (1962)
- 16.- J. Amer. Chem. Soc. 91 (8) 2157-58 (1969)
- 17.- J. Org. Chem 32 (7) 2356-8 1967
- 18.- Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1121, (1962)
- 19.- Bull. Chem. Soc. Jap. 41 (6) 1417-22 (1968)
- 20.- Bull. Chem. Soc. Jap. 37 (3) 341-3 (1964)
- 21.- Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 2569 (1971)
- 22.- J. Org. Chem 35 4183 (1970)

- 23.- Bull. Chem Soc. Jap. 45 (1) 305 1972.
- 24.- J. Amer. Chem. Soc. 94 (20) 7202-03 (1972)
- 25.- J. Amer. Chem. Soc. 93 (5) 1272-73 (1971)
- 26.- J. Amer. Chem. Soc. 94 (5) 1272-73 (1972)
- 27.- Tetrahedron Letters No. 20 pp 1741-1744 1973
- 28.- Tetrahedron Letters No. 12 pp 1049-10505 1974
- 29.- Tetrahedron Letters No. 28 pp 2815-2818 1972
- 30.- Tetrahedron Letters No. 25 pp 2271-2274 1973
- 31.- J. Amer. Chem. Soc. 96 (6) 1873-1878 1974
- 32.- J. Chem. Soc. (C) 36-40, 1968.
- 33.- J. Chem Soc. (C) 2077-2079, 1969
- 34.- Can. J. Chem. 48 (10) 1543-9 (1970)
- 35.- Inorg. Chem. Vol. 11 No. 5 p 976-979 1972
- 36.- Tetrahedron Letters No. 31 pp 3183-3186 1974
- 37.- Tetrahedron Vol. 30 pp 839-47 1974
- 38.- J. Org. Chem. Vol 38 No. 7 p 1417-18; 1973
- 39.- J. Org. Chem. 37 (24) 4A 3972 (1972)
- 40.- Inorg. Chem. Acta 2 (4) 391-4 1968
- 41.- Can. J. Chem. 46 (19) p 3112-15 1968
- 42.- J. Chem. Soc. Chem. Commun (8) 484-85 1972
- 43.- J. Org. Chem. Vol. 35, No. 11, 3995-96 1970
- 44.- J. Chem. Soc. (A) 3264-66 1971
- 45.- Can. J. Chem. 48 (10) 1623-24 1970
- 46.- Tetrahedron Letters. No. 43 pp 4435-4438, 1972

- 47.- J. Amer. Chem Soc. 91 (26) 7553-54, 1969.
- 48.- J. Amer. Chem. Soc. 93 (13) 3285-87, 1971
- 49.- J. Chem. Soc. Perkin II 1954-1956 1973
- 50.- J. Org. Chem. 33 (4) 1550-56 1968
- 51.- Tetrahedron Letters No. 20 pp 2005-2008 1972.
- 52.- J. Org. Chem 37 (10) 1542-1545 1972
- 53.- J. Amer. Chem. Soc. 94 (11) 4044-4046 1972.
- 54.- J. Amer. Chem. Soc. 95 (8) 2508-2516 1973
- 55.- J. Amer. Chem. Soc. 94(25) 8944-8946 1972
- 56.- J. Amer. Chem. Soc. 93, 6709 (1971)
- 57.- Tetrahedron Letters. No. 52 5325-28 1972
- 58.- J. Amer Chem. Soc. 94 (20) 7198-9 1972
- 59.- J. Chem. Soc. Chem. Commun 1973 (4) 112-113
- 60.- J. Chem. Soc. Chem. Commun 1972 418-19
- 61.- J. Chem. Soc. Perkin. I 1972 2165-70
- 62.- J. Amer. Chem. Soc. 95 (8) 2501-07 1973.