

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS Y PROPIEDADES DE LAS CICLOPROPENONAS”



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
MARTA GRISELDA GALLARDO FLORES

México, D. F.

1978



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.

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente: DR. HELIO FLORES RAMIREZ

Vocal: DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS

Secretario: DR. EUCENE A. BRATOEFF

1er. Suplente: PROFA. MA. CRISTINA ROCK F.

2do. Suplente: DR. VICTOR MANUEL CORONADO B.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química, UNAM
Biblioteca del Instituto de Química, UNAM

Nombre completo de la sustentante:

Marta Griselda Gallardo Flores

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Dr. Eugene A. Bratoeff

Eugene A. Bratoeff

A mi director de tesis

DR. EUGENE A. BRATOEFF

PRESENTACION

El objetivo de este trabajo fue realizar -- una investigación bibliográfica exhaustiva sobre - las ciclopropanonas, para presentar la información que hasta la fecha se tiene sobre ellas en forma - adecuada y consistente.

Esta investigación es especialmente útil de bido a que en los diversos centros de investiga--- ción química de la República Mexicana sólo en una- ocasión se han realizado estudios sobre estos com- puestos. De forma que una vez recopiladas sus pro- piedades, síntesis y reacciones más generales se - pueda despertar interés en su estudio.

I N D I C E

	Página
I - INTRODUCCION	1
II - NOMENCLATURA	3
III - PROPIEDADES FISICAS	4
A. Basicidad	4
B. Momentos dipolares	7
C. Espectros	7
1. Espectro infrarrojo	7
2. Espectro de absorción ultravioleta	9
3. Espectro de resonancia magnética - nuclear	10
4. Espectro de masa	11
IV - SINTESIS	13
A. Síntesis a partir de ciclopropanos -- 3,3-disustituídos	13
1. Ruta por medio de un cetal del ci- clopropeno	13
2. Ruta a través de la inserción del- carbeno	14
3. Ruta a partir del ión tricloroci- clopropenilium	25
4. Ruta a partir del tetraclorociclo- propeno	31
B. Síntesis por la reacción modificada - de Favorskii	34
C. Síntesis de la dihidroxiciclopropeno- na	37

	Página
V - REACCIONES DE LAS CICLOPROPENONAS	39
A. Descarbonilación	40
B. Reacciones de adición	42
1. Adiciones electrofílicas en el grupo carbonilo	43
2. Adiciones nucleofílicas en el grupo carbonilo	45
a) Hidrólisis	45
b) Reacciones con nucleófilos de nitrógeno	47
c) Reacciones con reactivos organometálicos	49
d) Reducciones	52
3. Adiciones en el doble enlace C=C	54
4. Complejos metálicos con ciclopropenonas	57
C. Cicloadiciones sobre las ciclopropenonas	58
1. Dimerización	58
2. Expansión del anillo a un anillo de cuatro miembros	60
3. Reacción vía un ceteno como intermedio	61
4. Cicloaductos 1:1	62
a) Cicloadiciones a través del enlace C=C	62
1. Con compuestos diazo	62
2. Con enaminas e inaminas	63
3. Con Δ^4 -Oxazolinas	66
4. Con aziridinas	67
5. Con oxazoles	68
6. Con betaínas heteroaromáticas	69
7. Con sistemas dienos	70
b) Cicloadiciones a través del grupo C=O	71

	Página
c) Cicloadiciones a través del enlace C-CO	74
1. Reacciones misceláneas	74
2. Con betaínas heteroaromáticas e ílidos	76
3. Con sistemas heteroaromáticos con anillos de seis miembros que contienen <u>ni</u> trógeno	81
4. Cicloaductos 2:1	83
D. Oxidación de las ciclopropenonas	85
E. Reacciones de sustitución	86
1. Nitración	86
2. Bromación	86
VI - DERIVADOS DE LAS CICLOPROPENONAS	88
A. Iminociclopropenonas	88
B. 3,3-Diclorociclopropenos	90
C. Difenilciclopropenotona	91
D. Cetales	92
E. Triafulvenos (Metilenciclopropenos)	93
VII - CONCLUSIONES	98
VIII - REFERENCIAS	99
A. Referencias citadas	100
B. Referencias no citadas	112

I - INTRODUCCION

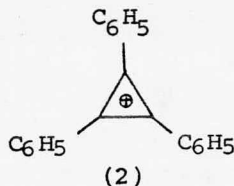
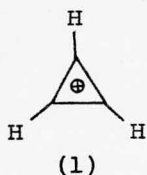
Una gran cantidad de información se ha acumulado en numerosas publicaciones dentro de la literatura química en los 19 años que han transcurrido a partir de la síntesis de la primera ciclopropenona.

El desarrollo de la química de las ciclopropenonas es particularmente interesante en vista de que se predijo su existencia y estabilidad a través de la regla de Hückel $(4n+2)$ -electrones $\pi^{1,2}$ antes de que se logaran sintetizar en el laboratorio. Esta regla puede expresarse como sigue:

"Los sistemas monocíclicos planares con átomos híbridos trigonalmente que contienen $(4n+2)$ -electrones π (donde $n=0,1,2,3\dots$) poseen una estabilidad electrónica característica".

Roberts, Streitwieser, y Regan³ fueron los primeros en proponer que el catión ciclopropenilo (1) debería tener la estabilidad característica de sistemas aromáticos. Posteriormente la síntesis realizada por Breslow^{4,5} del primer --

miembro de esta clase de compuestos, la sal simétrica trifenilciclopropenilium (2), confirmó la estabilidad de estas -- substancias. De esta forma las predicciones de la regla de Hückel iniciaron numerosas investigaciones que finalmente -- llevaron a una nueva definición de carácter aromático. Esta definición ha ampliado grandemente el conocimiento químico -- sobre las propiedades y reactividad de compuestos aromáticos. Finalmente, la síntesis de la difenilciclopropenona (7) en -- 1959 por Breslow y sus colegas⁶ y por Vol'pin y colaborado-- res⁷, así como su relativa estabilidad térmica confirmaron -- una vez más la utilidad y la importancia de la teoría de --- Hückel en hacer pronósticos experimentales. Estos resulta-- dos iniciales fueron un estímulo para el estudio de la quími-- ca de las ciclopropenonas, el cual ha llevado a muchas rutas sintéticas a este tipo de anillos, a una mejor comprensión -- de sus características físicas y, más recientemente, a demos-- trar su amplia utilidad en la síntesis orgánica.

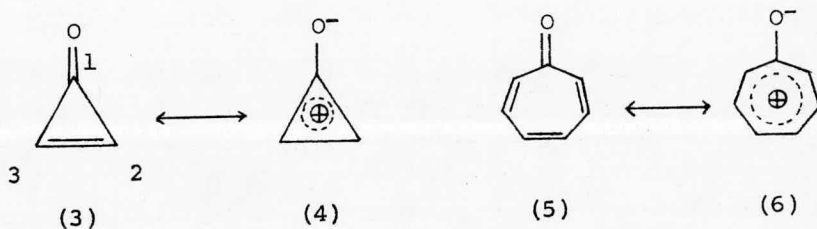


II - NOMENCLATURA

El anillo de la ciclopropenona se numera como se --- muestra en la figura (3). Este sistema de numeración está - de acuerdo con la nomenclatura actual de la IUPAC y Chemical Abstracts. Sin embargo, en el último la numeración se omite y sencillamente los substituyentes apropiados se agregan a - la palabra ciclopropenona. Por ejemplo, 2,3-difenilciclopropenona o simplemente difenilciclopropenona.

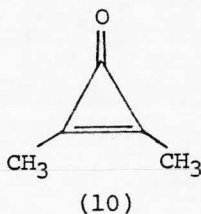
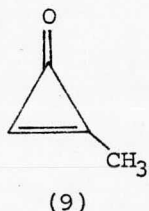
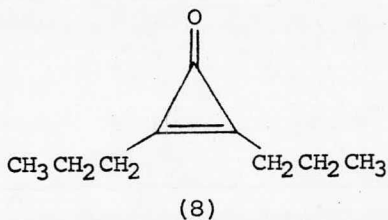
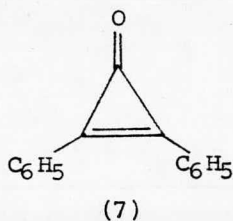
III - PROPIEDADES FISICAS

Así como en el caso de la tropona (5) y (6), la forma de carga deslocalizada (4) proporciona una considerable contribución estabilizadora al estado basal de las ciclopropenonas. Esta contribución se refleja claramente en sus propiedades físicas.



A. BASICIDAD

En comparación con cetonas α,β -insaturadas, las ciclopropenonas son más básicas. Los valores de las basicidades de varias ciclopropenonas (7, 8, 9 y 10, entre otras) se reportan en las referencias (8, 9, 10, 11, 12 y 13).

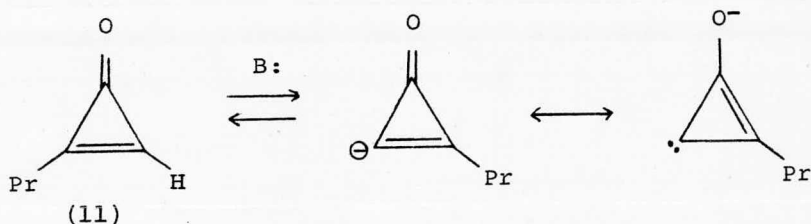


Quando se introduce conjugación en el anillo de la -ciclopropenona por medio de substitución aromática¹⁴ u olefínica, la basicidad disminuye y un efecto similar se observa cuando se substituyen ciertos hidrógenos olefínicos por -cloro sobre el substituyente olefínico.

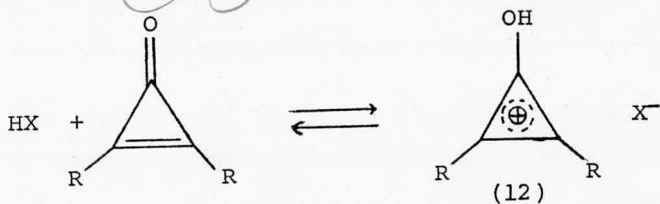
Estos resultados indican que la conjugación con el -anillo de la ciclopropenona, o la substitución por un substituyente que atrae electrones, desestabiliza la carga positiva en la sal ciclopropenilium resultante¹⁵.

En la ciclopropenona (11) se ha observado un fácil -intercambio base-hidrógeno del anillo¹¹,¹⁶. Se considera -que la acidez de este protón se debe en parte a los efectos-

de hibridación, como lo indica el desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear y la constante de unión ^{13}C para este protón ⁽¹¹⁾.



La alta basicidad de las cicloproponas también se refleja en su fácil conversión a las sales hidroxiciclopropenilium (12) las cuales se pueden obtener en forma cristalina (ref. 7, 17, 18, ⁽²⁶⁾). Esta característica siempre se emplea en su separación y purificación. Las sales (12) se descomponen por calentamiento o por la acción de bases débiles para dar nuevamente la respectiva ciclopropona. La estructura de estas sales se determinó al observarse la desaparición de las dos bandas típicas de las cicloproponas en el espectro infrarrojo (sec. III.C.I) y la aparición de una banda de OH y una banda asignable al sistema ciclopropenilium en $1400\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ (ref. ⁽¹⁹⁾ y ⁽²⁰⁾).



B. MOMENTOS DIPOLARES

Los altos momentos dipolares observados en varias ciclopropenonas representan una gran evidencia a favor de la polarización del grupo carbonilo^{7, 8, 9, 21}. El momento dipolar de la difenilciclopropenona (7) se ha reportado como 5.08 D^{21, 22, 23} y 5.14 D^{8, 24}; para la di-n-propilciclopropenona (8), diciclopropilciclopropenona y cicloheptenociclopropenona (13), los valores encontrados fueron de 4.78, 4.58 y 4.66 D respectivamente^{10, 24}. El momento dipolar calculado para la difenilciclopropenona (4.43 D) se acerca razonablemente a los valores observados²⁵.

Se han descrito estudios teóricos relacionados con los temas de arriba (ref. 22, 26-32).

C. ESPECTROS

1. Espectro Infrarrojo

Todas las ciclopropenonas presentan dos bandas en el espectro infrarrojo en las regiones de 1800-1875 y 1600-1660 cm^{-1} (ref. 6, 8, 11, 14, 17, 21, 33-46) excepto la ciclopropenona no substituida (3)⁴⁷. Estas bandas se consideran como el diagnóstico para el núcleo de la ciclopropenona. La ciclopropenona tiene bandas en 1864 y 1833 cm^{-1} , pero no en-

la región de 1600 cm^{-1} , esta última banda aparece en 1482 cm^{-1} el cual es un valor anormalmente bajo⁴⁸.

Ha habido controversia en la literatura sobre la asignación de estas bandas. Inicialmente la banda de $1800\text{--}1875\text{ cm}^{-1}$ se asignó a una vibración del anillo, mientras que la banda entre 1600 y 1660 cm^{-1} a la vibración del estiramiento del carbonilo^{38, 39, 42, 43}. Por otro lado la sustitución isotópica (^{18}O) en algunas ciclopropenonas afecta la transición de más alta energía en forma más acentuada⁴² que a la de baja energía, lo que indica que las asignaciones deben invertirse. Una interpretación más adecuada es que las dos bandas intensas encontradas en todas las ciclopropenonas cerca de 1850 y 1640 cm^{-1} resultan de un gran acoplamiento^{11, 42, 44} de la vibración del estiramiento del carbonilo y de la vibración del estiramiento del doble enlace. En base a estos resultados, cualquier asignación específica puede ponerse en duda.

Si es válida esta última asignación, el hecho de que la banda del carbonilo aparezca en tan bajo número de onda señala el alto carácter de enlace simple del enlace $\text{C}=\text{O}$, y consecuentemente indica que existe una considerable contribución de la forma de carga deslocalizada (4) al estado basal-

de las ciclopropenonas⁴⁹.

Estas dos bandas de absorción no aparecen en el espectro infrarrojo de las sales hidroxilociclopropenilium (12), pero la aparición de una banda ancha debida al OH en 2976 cm^{-1} y una transición en 1420 cm^{-1} debida al sistema ciclopropenilium, son consistentes con la estructura iónica de estos derivados de las ciclopropenonas (ref. 17, 21, 50, 51 -- 52).

Por lo tanto, la aparición de dos absorciones en las regiones de 1800 a 1875 y de 1600 a 1660 cm^{-1} indican la presencia del núcleo de una ciclopropenona.

2. Espectro de Absorción Ultravioleta

La ciclopropenona (3) presenta una absorción en 276-nm ($\epsilon=31$) identificada como la transición de $n \rightarrow \pi^*$, y otra -- por debajo de 190 nm identificada como el máximo de $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁵³.

El espectro de absorción ultravioleta de las dialquilciclopropenonas sólo muestra fuerte absorción final para la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ cuyo máximo cae por debajo de 175 nm⁹. Estos resultados confirman los pronósticos hechos a partir de cálculos de orbitales moleculares, los cuales afirman que

el orbital de antiunión de un ciclopropeno de relativa alta-energía causa que las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ y de $n \rightarrow \pi^*$ ocurren a sólo bajas longitudes de onda (alta energía)⁹.

3. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Anteriormente a la síntesis de la ciclopropenona no-substituida, los espectros de resonancia magnética nuclear de dialquilciclopropenonas se usaron para identificar rasgos estructurales. Con la síntesis de las ciclopropenonas mono-substituidas y de la ciclopropenona misma, se obtuvo evidencia definitiva del carácter aromático de estos compuestos a partir de su espectro de resonancia magnética nuclear. Los desplazamientos químicos de los protones del anillo en la ciclopropenona (3)^{36, 47}, n-propilciclopropenona (11)¹¹, metilciclopropenona (9)¹¹, y n-pentilciclopropenona (14)²⁴ indican que una gran corriente existe en el anillo de la molécula (ver tabla 1). Al comparar los valores de estos desplazamientos químicos con los del protón de 1,1,2-trimetilciclopropeno⁵⁴ (δ 6.66) y del di-n-propilciclopropenil catión¹⁹ (δ 10.42), se observa que el anillo de la ciclopropenona tiene un efecto más grande de desprotección que un anillo de ciclopropeno pero menos que el de un ciclopropenil catión.

Los espectros de algunas ciclopropenonas y ciclopro-

penotinas se discuten en las referencias 55 y 56.

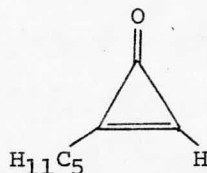
Tabla 1

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE LOS PROTONES
DE ALGUNAS CICLOPROPENONAS

	δ	Ref.
Ciclopropenona	9.08	36, 47
n-Propilciclopropenona	8.68	11
Metilciclopropenona	8.66	11
n-Pentilciclopropenona	8.47	24



(13)



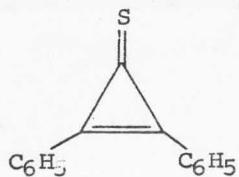
(14)

4. Espectro de Masa

Muy pocos estudios se han realizado sobre los patrones de fragmentación de las ciclopropenonas. Todos los espectros hasta ahora observados han sido sumamente sencillos.

En el espectro de masa de la difenilciclopropenona (7) y de la difenilciclopropenotina⁵⁷ (15) no se observó el ión molecular. En su lugar se observó una pérdida inicial de CO y CS respectivamente, seguida por un patrón de fragmentación muy similar al del difenilacetileno. No hay eviden--

cia hasta la fecha para poder decidir si esta pérdida inicial de CO y CS se induce térmicamente o si se induce por el impacto electrónico.



(15)

IV - SINTESIS DE LAS CICLOPROPENONAS

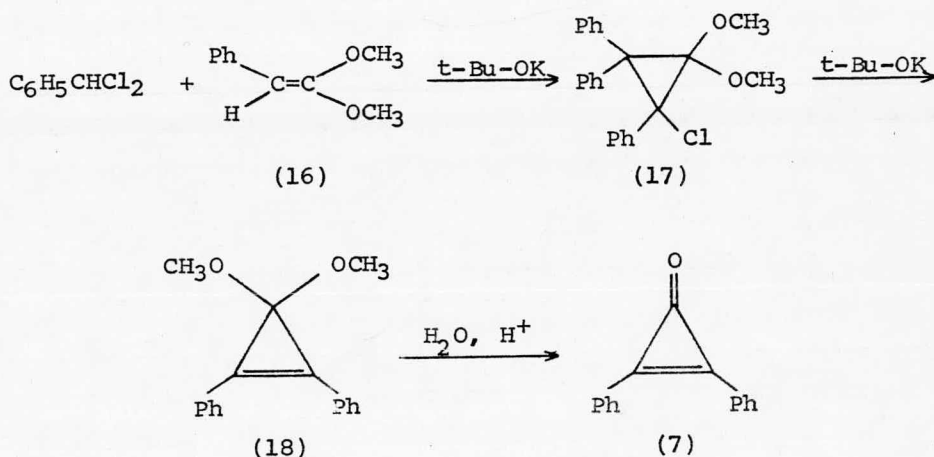
Hay cuatro principales rutas sintéticas para obtener las ciclopropenonas. Tres involucran la hidrólisis de derivados de ciclopropenos 3,3-disustituidos, en los cuales los sustituyentes pueden ser o grupos halógeno o grupos alcóxi-
lo. La cuarta, y el método más general, es una reacción modificada de Favorskii que involucra la ciclización de α, α' -dibromocetonas.

A. SINTESIS A PARTIR DE CICLOPROPENOS 3,3-DISUSTITUIDOS

1. Ruta por medio de un Cetal del Ciclopropeno

La difenilciclopropenona (7) se sintetizó por primera vez⁶ por medio de la adición del fenilclorocarbena al dimetilacetal del fenilceteno (16), este procedimiento forma el ciclopropano (17) como primer producto. Cuando se agrega base adicional (17) se convierte en el metilcetal del ciclopropeno (18) por medio de una β -eliminación de cloruro de hidrógeno. La hidrólisis final da como único producto la dife

nilciclopropenona (7).



Esta reacción se ha usado en la síntesis de varias arilfenilciclopropenonas empleando el cloruro de arilideno⁵⁸ apropiado. Sin embargo, se ha reportado que el cloruro de p-nitrobencilideno no da la ciclopropenona correspondiente, y que con algunos derivados ortosustituidos se obtienen rendimientos muy bajos (tabla 2).

2. Ruta a través de la Inserción del Carbeno

Una síntesis más sencilla de las ciclopropenonas se basa en la adición de dihalocarbenos a acetilenos (ref. 7, 9, 11, 14, 21, 33, 35, 59-71). Los intermediarios de esta reacción son los 3,3-dihalociclopropenos, los cuales, por lo general, no se aislan bajo las condiciones de reacción em---

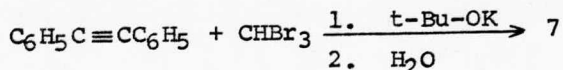
Tabla 2

ARILFENILCICLOPROPENONAS PREPARADAS POR LA RUTA DE UN
 CETAL DEL CICLOPROPENO-t-BUTOXIDO DE POTASIO^{6, 58}

Grupo Arilo	Rendimiento (%)	P. F. (°C)
C ₆ H ₅	80	121-121.5
p-ClC ₆ H ₄	43	147
m-ClC ₆ H ₄	46	112
o-ClC ₆ H ₄	4	104-105
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	26	104
m-CH ₃ OC ₆ H ₄	25	80
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	3	94-96
p-CH ₃ C ₆ H ₄	27	131
o-CH ₃ C ₆ H ₄	28	127
o-FC ₆ H ₄	~ 0.5	109-110

pleadas. La hidrólisis de estos da las ciclopropenonas como productos finales.

Al mismo tiempo que Breslow⁶ aisló la difenilciclopropenona (7), Vol'pin también la sintetizó por medio de la reacción de difenilacetileno con bromoformo en presencia de t-butóxido de potasio^{7, 21}. La reacción involucra un carbeno como intermediario.



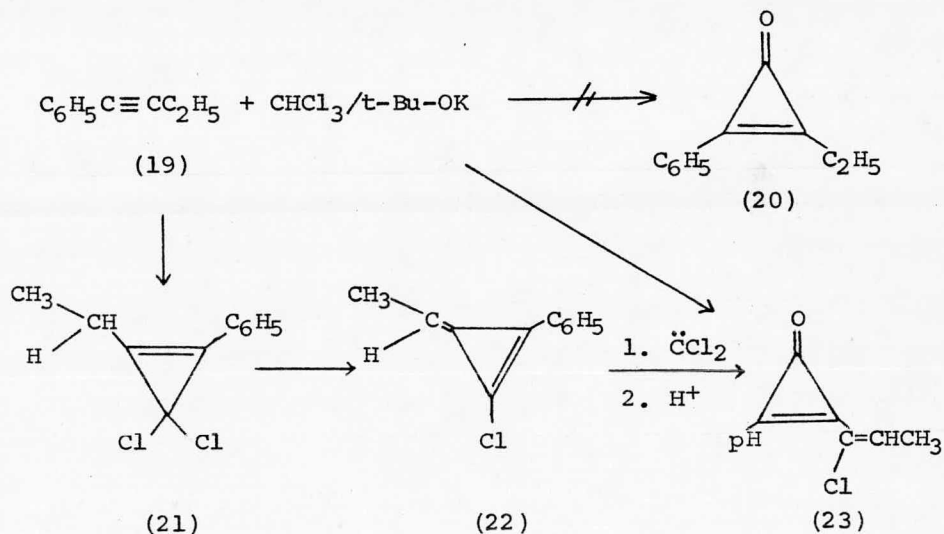
La síntesis de (7) también se llevó a cabo a partir de difenilacetileno, tricloroacetato de metilo, y metóxido de sodio³³.



Tanto el dipropilacetileno como el di-ter-butylacetileno reaccionaron con tricloroacetato de sodio de una manera similar para formar las ciclopropenonas correspondientes¹⁴,

⁶⁰ Sin embargo, con 1-etil-2-fenilacetileno (19), no se obtuvo la 2-etil-3-fenilciclopropenona esperada (20). En su lugar se aisló la 2-(1-cloropropen-1-ilo)-3-fenilciclopropenona (23)⁶². Este compuesto parece surgir del ataque inicial del diclorocarbena sobre la unión triple para formar (21), el cual, puede eliminar HCl y transponerse a (22). Un ataque adicional del diclorocarbena e hidrólisis final da (23).

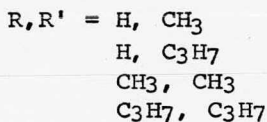
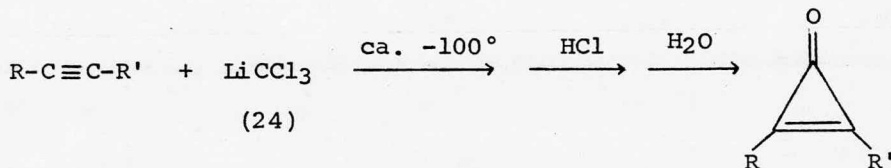
Quando se hizo reaccionar (19) con tricloroacetato de sodio en dimetoxietano a 80°, se logró finalmente aislar la 2-etil-3-fenilciclopropenona (20) esperada⁶².



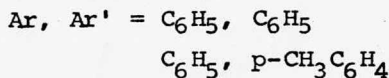
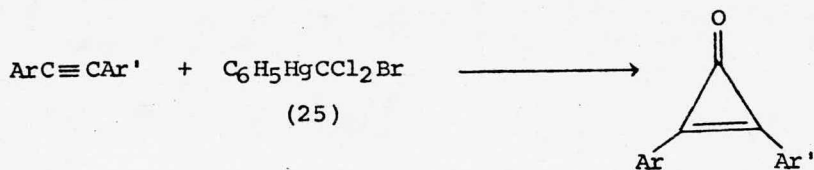
La adición de diclorocarbena a la unión doble o triple de alquenos se encontró que depende de los sustituyentes unidos al sistema.⁶⁴ Por ejemplo, el trans-1,4-difenil-1-buten-3-ino dió un producto de adición de diclorocarbena a través del triple enlace, mientras que el 2-metil-1-pent-3-ino dió el producto de adición al doble enlace. Tri y tetraaromáticos y alifáticos, así como alquenos con sustituyentes que atraen electrones, no dieron las ciclopropenonas esperadas^{15, 62}.

El empleo de triclorometido de litio (24) como fuente de diclorocarbena ha tenido gran éxito. Este también reacciona con varios acetilenos para formar, después de la hidrólisis, las ciclopropenonas correspondientes¹¹. Un in-

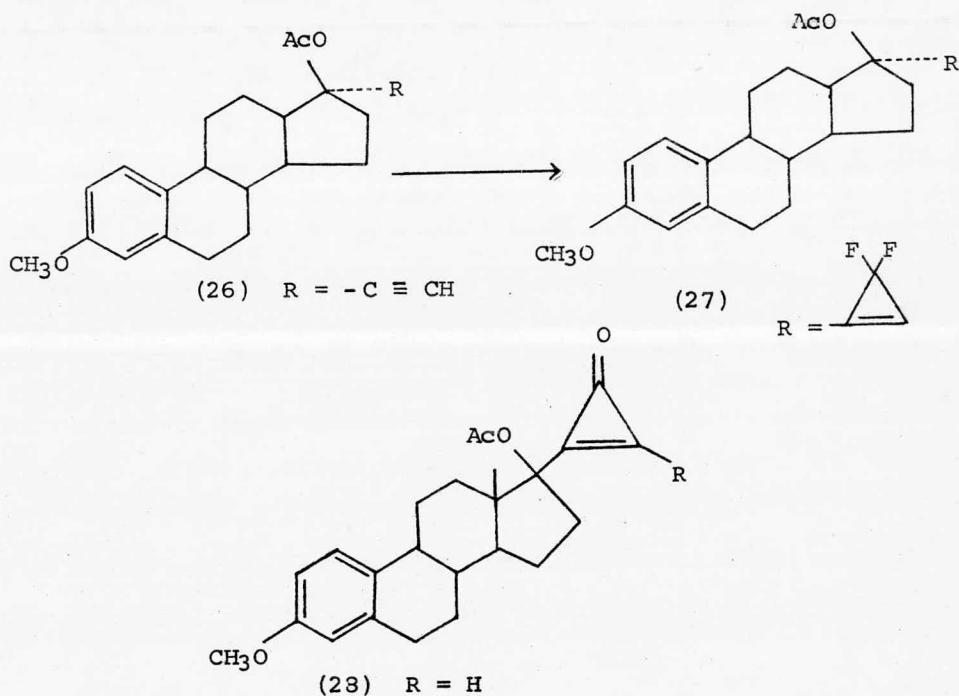
tento por preparar la ciclopropenona (3), a partir de acetileno, no tuvo éxito por este método¹¹.



El uso de fenil(bromodiclorometilo) de mercurio (25) como el donador de diclorocarbeno, ha dado diarilciclopropenonas en altos rendimientos⁶⁵. Este procedimiento tiene una aplicación especialmente útil tanto en la preparación de diarilciclopropenonas no simétricas, como de diarilciclopropenonas que contienen grupos funcionales sensibles a bases⁶⁵. - Reacciones análogas con dialquilacetilenos no pudieron realizarse⁶⁵.



También se ha reportado la síntesis de ciclopropenonas esteroidales a partir de la adición de difluorocarbena a acetilenos esteroidales^{66, 67, 72}. Por ejemplo, el tratamiento de (26) con difluorocarbena dió el difluorociclopropeno (27), el cual, al hidrolizarse en ácido fórmico o sulfúrico dió la (17- β -acetoxi-3-metoxiestra-1,3,5(10)-trien-17- α -il)-ciclopropenona (28)⁷⁹.



Otras ciclopropenonas esteroidales se obtuvieron en forma similar (ref. 67, 72).

La síntesis de la fenilhidroxiciclopropenona (29) se llevó a cabo por medio de la reacción del 2-feniltetracloropropeno (30)⁴⁶ o del 1-fenil-2,3,3-triclorociclopropeno (32) 59, 68, 70, 73 con ter-butóxido de potasio. Se ha postulado que la primera reacción forma un intermediario vinilcarbeno (31), el cual, con subsecuente ciclización y solvólisis da (29) con un rendimiento de 10%. Con (32) se obtiene un rendimiento de 12%. Mejores rendimientos se obtienen con el método que se describe en la sección IV.A.3.

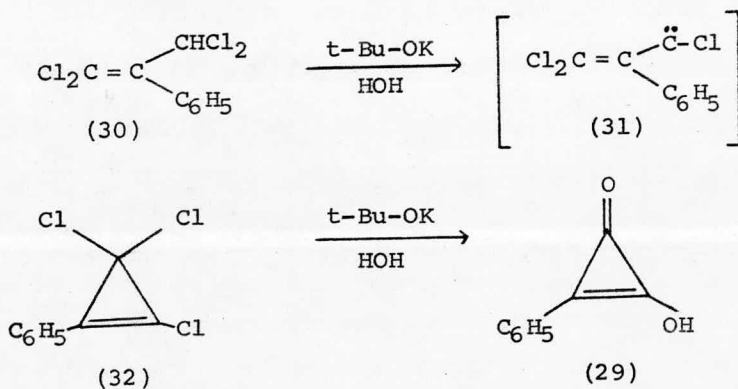

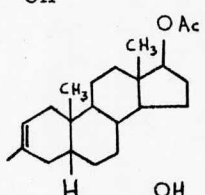
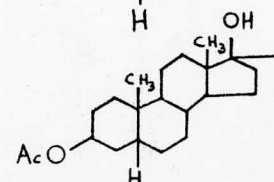


Tabla 3

ARIL Y ALQUIL -CICLOPROPENONAS PREPARADAS POR
MEDIO DE LA RUTA DE INSERCIÓN DEL CARBENO

R	Substituyentes R'	Método*	Rendimiento %	P.F. o P.E. (mm), °C	Ref.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	20-30	119-121	8,21
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	6	119-121	8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	E	63	120-122	65
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	F	40	114-117	9
C ₆ H ₅	C(Cl)=CHCH ₃	A	8	119.5-120.5	15,62
C ₆ H ₅	C(Br)=CHCH ₃	A	4	117-118	15
C ₆ H ₅	C(Cl)=CHC ₆ H ₅ (Isómero A) (Isómero B)	A	3	97	15,63
		A	5	117	15
C ₆ H ₅	C≡CC ₆ H ₅	A	6	92	15,61
C ₆ H ₅	CH = CHC ₆ H ₅ (cis) (trans)	A	23	80	15
		A	10	98-99	15
C ₆ H ₅	p-NH ₂ C ₆ H ₄	A	6	192	15
C ₆ H ₅	C(Cl)=CHOCH ₃	A	31	152	15
C ₆ H ₅	CH(OC ₂ H ₅) ₂	A	15	46	15

R	Substituyentes R'	Método*	Rendimiento %	P.F. o P.E. (mm), °C	Ref.
C ₆ H ₅		A	11	122	64
C ₆ H ₅	CH=C(CH ₃) ₂	A	3.5	106	64
C ₆ H ₅	C(Cl)=CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂ (Isómero A)	A	4	150(0.1)	64
		(Isómero B)	A	7	52
n-C ₃ H ₇	CH=C(Cl)-n-C ₃ H ₇ (Isómero A)	A	7	100-120(0.1)	15,61
		(Isómero B)	A	1.5	120(0.1)
n-C ₃ H ₇	C(Cl)=CH-C ₂ H ₅ (Isómero A)	A		90(0.1)	15
		(Isómero B)	A		95(0.1)
C(CH ₃) ₃	CH=CHC(CH ₃) ₃	A	47	55	15
C(CH ₃) ₃	C≡CC(CH ₃) ₃	A		65(0.1)	15
C(CH ₃) ₃	CH=C(Cl)C(CH ₃) ₃	A	12	86	15
C(CH ₃) ₃	C(Cl)=CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂ (Isómero A)	A	0.7	90(0.1)	64
		(Isómero B)	A	9.5	100(0.1)
SC(CH ₃) ₃	SC(CH ₃) ₃	A	4	79	15
C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	B		108-109	35
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	B	8.9	80(0.7)	9

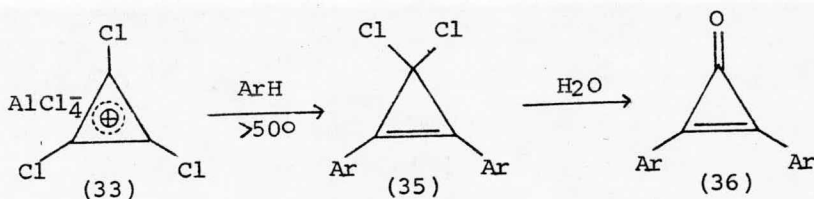
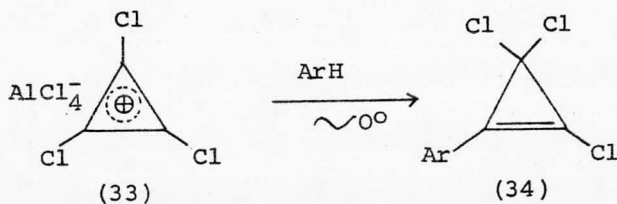
R	Substituyentes R'	Método*	Rendimiento %	P.F. o P.E. (mm), °C	Ref.
n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	B	5	140(0.5)	15
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	B	0.6	61-61.5	60
H	C ₂₁ H ₂₇ O ₃	B		147-148	67
CH ₃	C ₂₂ H ₂₇ O ₃	B		168-170	67
H	C ₂₃ H ₃₅ O ₄	B		132-134	74
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C	19	80(0.7)	11, 16
CH ₃	CH ₃	C	12	54-58(0.7)	11, 16
H	n-C ₃ H ₇	C		40(2)	11, 16
H	CH ₃	C	20	57(2)	11, 16
C ₆ H ₅	OH	D	18	244-245	59, 68
H			15		72
H				187-189	72

R	Substituyentes R'	Método*	Rendimiento %	P.F. o P.E. (mm), °C	Ref.
C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	E	79	129.5-131.5	65

- * (A) ter-butóxido de potasio/CHCl₃ (CHBr₃)
- (B) tricloroacetato de sodio
- (C) triclorometido de litio
- (D) inserción del carbeno intermolecular/t-Bu-OK
- (E) fenil(bromodiclorometilo) de mercurio
- (F) fenilclorocarbeno

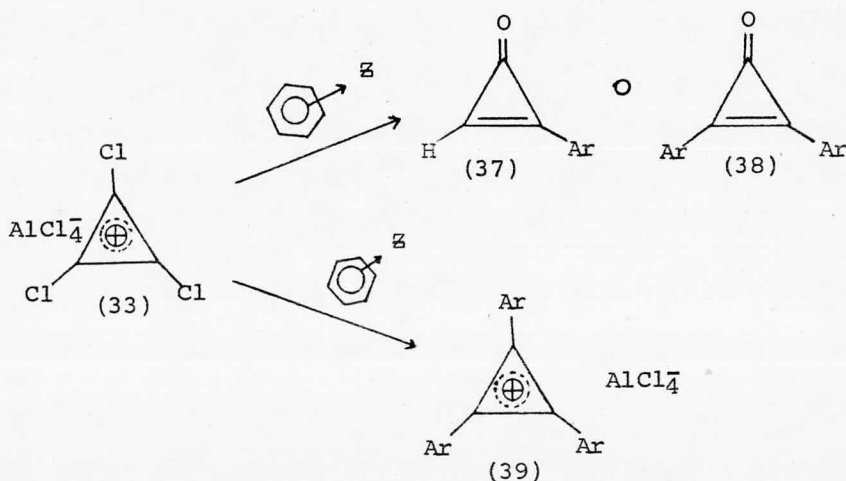
3. Ruta a partir del ión triclorociclopropenilium

La reacción de tetracloroaluminato de triclorociclopropenium (33) con derivados de benceno forma, por medio de una ruta de Friedel-Crafts, ariltriclorociclopropenos (34) o gem-diclorodiarilciclopropenos (35), dependiendo de las condiciones de reacción. Estos últimos pueden convertirse fácilmente a sus diarilciclopropenonas correspondientes (36) 73, 75-79.



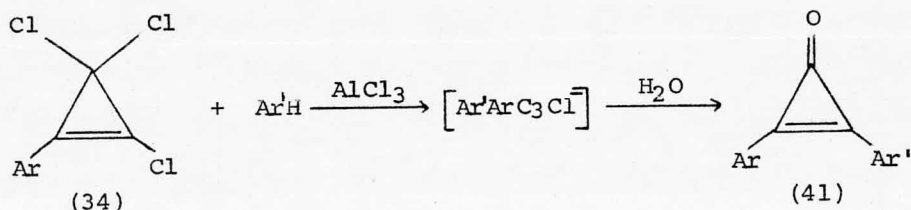
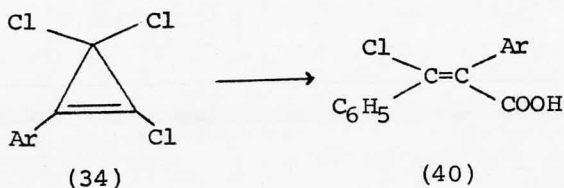
Cuando el anillo del benceno contiene sustituyentes que activan o desactivan débilmente (como grupos alquilo y halógenos), se obtienen ciclopropenonas mono (37) o disustituidas (38). Mientras que con sustituyentes que activan --

fuertemente, la ciclopropenona no se forma, sino que la reacción procede reemplazando todos los tres halógenos de (33) - dando las sales iónicas de triarilciclopropenilium (39)²⁹.

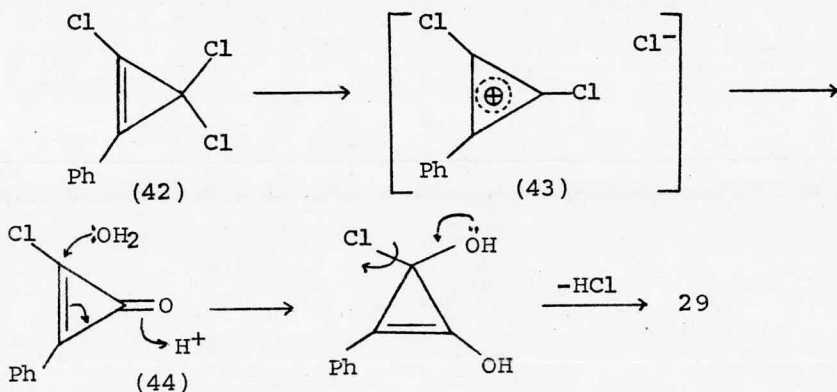


El 1-aryl-2,3,3-triclorociclopropeno (34) puede hidrolizarse con la apertura del anillo, dando como producto principal el ácido 2-aryl-3-cloroacrílico (40). El mecanismo de esta hidrólisis no se conoce, pero puede proceder por medio de una arilciclopropenona⁷³. Este compuesto también puede reaccionar con un segundo hidrocarburo aromático para dar las diarilciclopropenonas (41) correspondientes. De esta forma, la síntesis de diarilciclopropenonas puede realizarse por pasos. Una de las principales ventajas de este procedimiento es la de poder sintetizar ciclopropenonas di-

substituidas no simétricas (41)⁷³.



El primer intento que se hizo por aislar la fenilhidroxiciclopropenona (29) sólo se logró con relativo éxito -- (rendimientos de 0 a 12%)⁵⁹. Más tarde Chickos, Patton y -- West⁸⁰ lograron obtenerla en rendimientos de 50-70% por me-- dio de la reacción de (42) con una solución de acetona acuo-- sa fría. Esta exitosa conversión permitió preparar otras -- arilhidroxiciclopropenonas a partir de sus ariltriclorociclo-- propenos respectivos. La reacción se lleva a cabo a través-- de un ión ciclopropenium (43) como intermediario, el cual rá-- pidamente se convierte a la ciclopropenona (44) correspon-- diente. La hidrólisis final probablemente se efectúa por me-- dio de una adición tipo Michael a través de la cetona α,β -in-- saturada de la ciclopropenona⁸⁰.

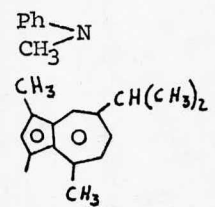
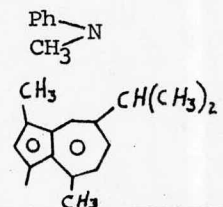


En vista de que el tetraclorociclopropeno (45) reaccionó con cloruro de aluminio para formar la sal (33), se pensó que ésta podría ser una ruta para formar la diclorociclopropenona (48). Aunque la síntesis de (48) no tuvo éxito inicialmente, el único producto que se obtenía era el anhídrido acíclico (46)⁸¹. Resultados positivos de esta reacción se obtuvieron mediante una hidrólisis muy lenta de una suspensión de (33) en cloruro de metileno. Esta solución dio el complejo de aluminio (47) del cual se pudo aislar la primera dihalociclopropenona⁸⁵, la ciclopropenona (48).

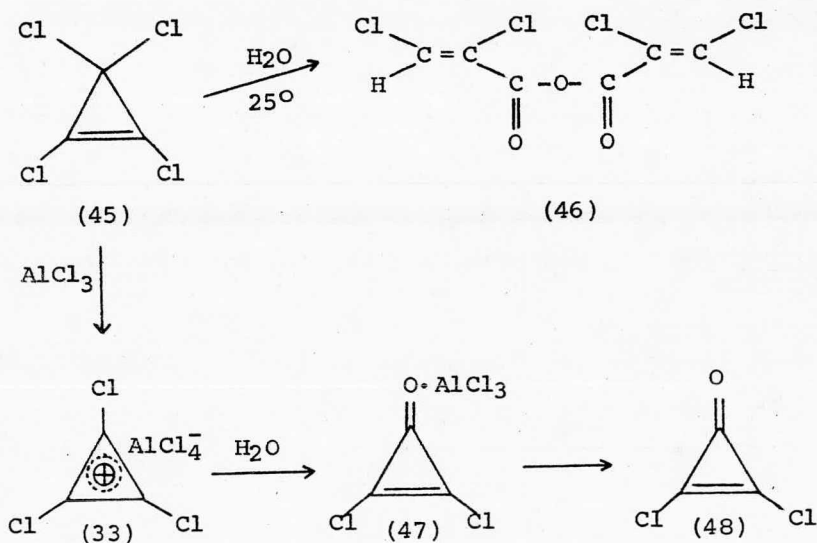
Tabla 4

CICLOPROPENONAS DISUBSTITUIDAS SIMETRICAS Y NO SIMETRICAS
PREPARADAS A PARTIR DEL ION TRICLOROCICLOPROPENILIIUM

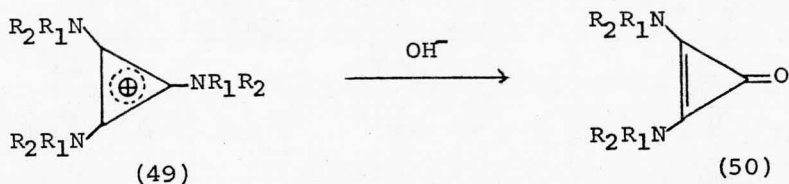
Substituyentes		Rendimiento	P. F.	Ref.
R	R'	%	°C	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	45	179-181	77
p-HOC ₆ H ₄	p-HOC ₆ H ₄	10	222-226*	77
3,5-(CH ₃) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	3,5-(CH ₃) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	100	268 dec	77,84
3,5-(i-Pr) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	3,5-(iPr) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	82	209-211*	77,84
3,5-(t-Bu) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	3,5-(t-Bu) ₂ -4-OH-C ₆ H ₂	48	215 dec	76,77,84
p-FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	44	111-113	84
p-FC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	20	141-142	84
p-FC ₆ H ₄	Mesitil	10	135-137	84
p-FC ₆ H ₄	p-FC ₆ H ₄	48	184-185	75
Cl	Cl		-6	85
p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	33	176-177	79,86
p-CH ₃ C ₆ H ₄	o-CH ₃ C ₆ H ₄	8.3	89-90	79
2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	40	140	79

R	Substituyentes R'	Rendimiento %	P. F. °C	Ref.
p-(t-Bu)C ₆ H ₄	p-(t-Bu)C ₆ H ₄	60.5	156	87
2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	50	166-167	78
Mesitileno	Mesitileno	50	193	78
p-ClC ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₅	24	215	78
p-BrC ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₅	24	240	78
		22	183	82
			176-177	88

*dec



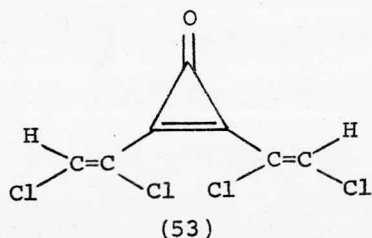
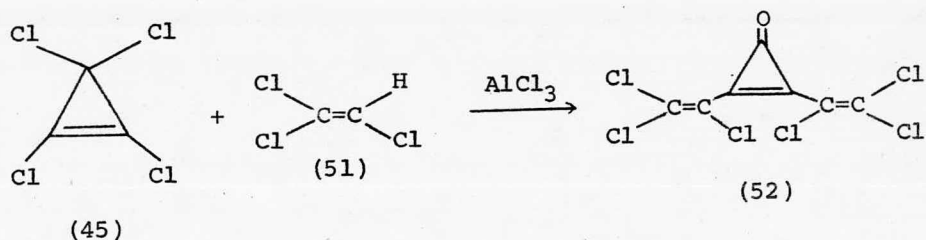
Las sales triaminociclopropenium (49) también se hidrolizan para formar las diaminociclopropenonas (50) correspondientes⁸².



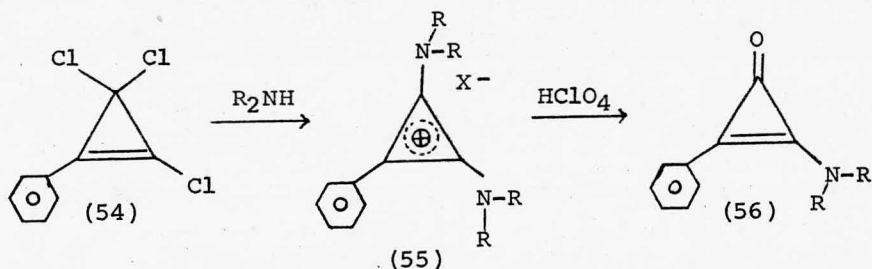
4. Ruta a partir del Tetraclorociclopropeno

La reacción del 1,1,2-tricloroetileno (51) con cloro de aluminio y el tetraclorociclopropeno (45) dió la bis--(triclorovinil)ciclopropenona (52) en un rendimiento de ----47%¹⁴. La reacción con cis- o trans-1,2-dicloroetileno, ba-

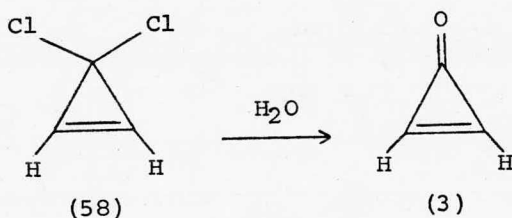
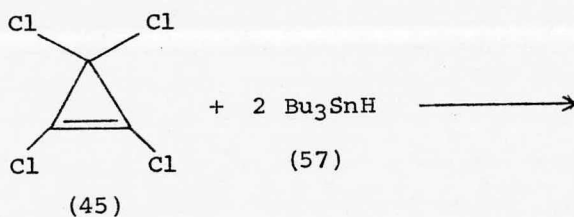
jo las mismas condiciones de reacción, produjo la bis(1,2-diclorovinil) ciclopropenona (53) en un rendimiento de 17 y 5% respectivamente.



La reacción del feniltriclorociclopropeno (54) con un exceso de dialquilamina seguida por la adición de HClO_4 forma el perclorato (55), el cual, al hidrolizarse, da las fenildialquilaminociclopropenonas correspondientes⁸³ (56).



La síntesis de la ciclopropenona (3) no tuvo éxito - ni por medio de los métodos usados para preparar cicloprope- nonas sustituidas^{11, 21, 89}, ni por la reacción modificada- de Favorskii (secc. IV B). Sin embargo, Breslow y colabora- dores (ref. 36, 47, 53, 90) lograron sintetizarla por medio- de la reacción de (45) con dos equivalentes de hidruro de -- tri-n-butilestaño (57). Esta reacción produjo una mezcla vo- látil de 3,3-diclorociclopropeno (58), 1,3-diclorocicloprope- no y mono y triclorociclopropeno. La hidrólisis cuidadosa - de esta mezcla y una destilación posterior dio la cicloprope- nona (3) como un líquido sin color (punto de ebullición 30°- (0.45 Torr)) en un rendimiento final de 41-55%.



B. SINTESIS POR LA REACCION MODIFICADA DE FAVORSKII

El procedimiento más eficiente para obtener las ciclopropenonas es la eliminación de HBr de α, α' -dihalocetonas por medio de una reacción modificada de Favorskii (ref. 8, 9, 24, 34, 37, 60, 91, 92, 93). Se ha establecido que la reacción de Favorskii de α -halocetonas procede por medio de un intermediario con la simetría de una ciclopropenona⁹⁴. -- Por ejemplo, el tratamiento de di(α -bromobencil)cetona (59) con trietilamina forma la ciclopropanona intermediaria (60), la cual pierde HBr para dar la difenilciclopropenona (7) en un rendimiento final de 45%^{8, 34}. Esta reacción se ha extendido para preparar dialquilociclopropenonas tales como dibutil³⁴, dipropil⁹, di-ter-butyl^{37, 60}, metilfenil⁹², y metil-p-metoxifenilciclopropenona⁹² (tabla 5).

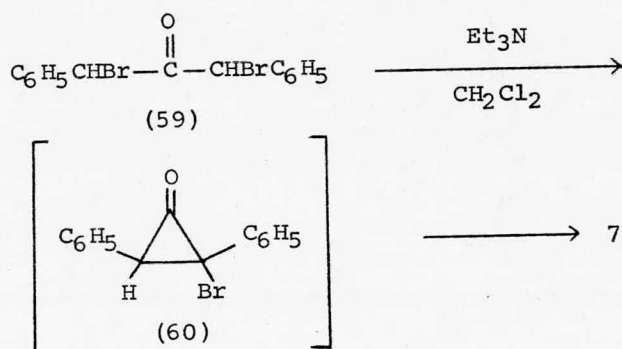
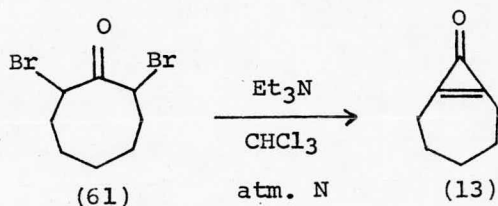


TABLA 5

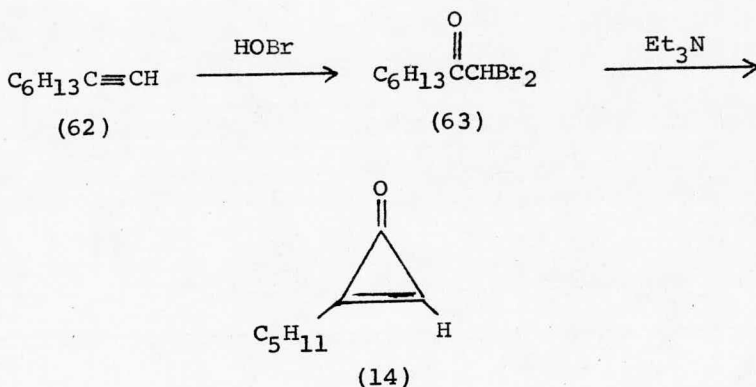
CICLOPROPENONAS PREPARADAS POR MEDIO DE LA
REACCION MODIFICADA DE FAVORSKII

Substituyentes		Rendimiento %	P.F. o P.E. (mm), °C	Ref.
R	R'			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	45	119-121	8, 34
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	9.2	66-68 (0.3)	9
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	12.4	96-99 (0.4)	9, 34
R=R'	R' = -(CH ₂) ₅ -	56	44-51	9, 34
R=R'	R' = -(CH ₂) ₉ -	8	120-124 (C.4)	9
C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂		120-130 (C.001)	9
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	36 (52)	61-61.5	37, 60, (95)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	44	25	15
C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	23	68	15
C ₆ H ₅	CH ₃		72-73	92
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃		97 98	92
H	n-C ₅ H ₁₁	10-15		91

Es interesante notar que la reacción también se lleva a cabo con dibromociclooctanona (61) la cual da la cicloheptenociclopropenona (13) en un rendimiento de 50%³⁴. La cicloundecenociclopropenona se prepara en forma similar.

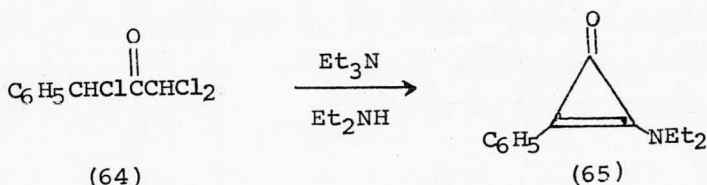


Se han logrado sintetizar ciclopropenonas monosustituidas modificando el procedimiento anterior⁹¹. Por ejemplo, al hacer reaccionar 1-octino (62) con ácido hipobromoso forma la 1,1-dibromooctan-2-ona (63), la cual, al tratarse con trietilamina, da la n-pentilciclopropenona (14).



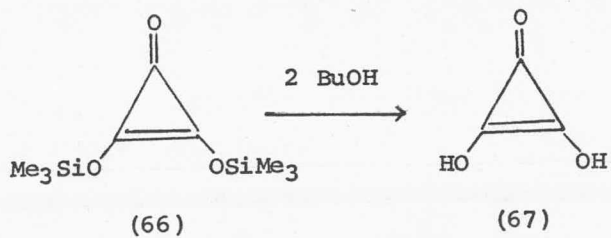
Quando se intentó preparar la fenilhidroxicicloprope

nona (29) por dehidrocloración de una mezcla de triclorofenilacetona (64), los resultados fueron negativos. Pero cuando la dehidrocloración se llevó a cabo en la presencia de dietilamina, se aisló un poco de la fenildietilaminociclopropenona (65)⁹.



C. SINTESIS DE LA DIHIDROXICICLOPROPENONA

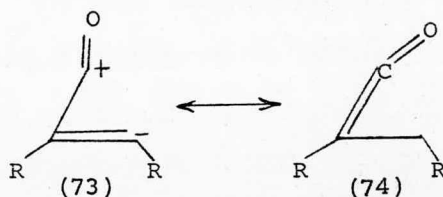
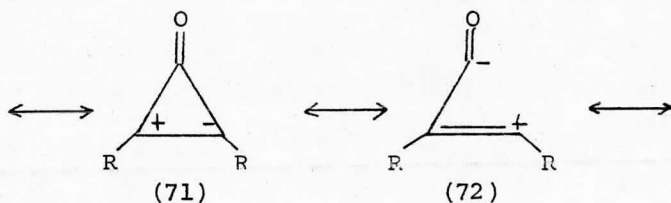
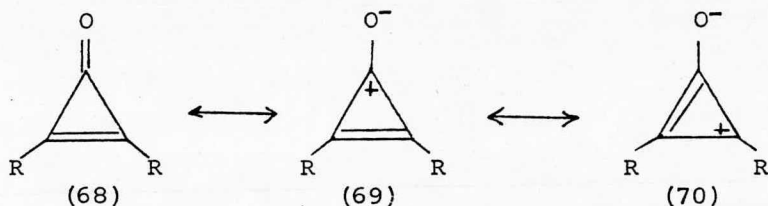
En años recientes, se reportaron varios intentos por sintetizar la dihidroxiciclopropenona (67) o ácido déltico^{85, 15, 96} sin ningún éxito. Eggerding y West^{97, 98} muestran finalmente la primera ruta sintética a este compuesto a partir del tratamiento de una solución etérea de (66) con dos equivalentes de 1-butanol. La reacción se lleva a cabo a -78° . La estabilidad de (67) en solución acuosa es suficiente para permitir determinar sus pK, los cuales son $\text{pK}_1 = 2.57$ y $\text{pK}_2 = 6.03$ ⁹⁸.



V - REACCIONES DE LAS CICLOPROPENONAS

La importancia de las ciclopropenonas dentro de la química orgánica se ha demostrado por su empleo en una gran variedad de reacciones. Estas reacciones pueden clasificarse en cuatro categorías: reacciones de descarbonilación, reacciones de adición, reacciones de oxidación, y reacciones de sustitución.

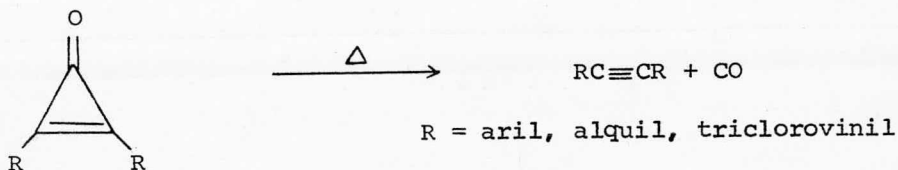
Las reacciones de adición son especialmente importantes porque los lugares de adición en el anillo de la ciclopropenona son: el grupo carbonilo; el doble enlace, y los átomos de carbono 2 y 3. Estas reacciones a menudo se acompañan por transposiciones, por lo general con la apertura del anillo de tres miembros, ya sea en forma concertada o por pasos. Esta variedad de reacciones para un sistema tan sencillo puede reflejar hasta cierto punto, la contribución de las formas canónicas 68-74 en la molécula de la ciclopropenona.



A. DESCARBONILACION

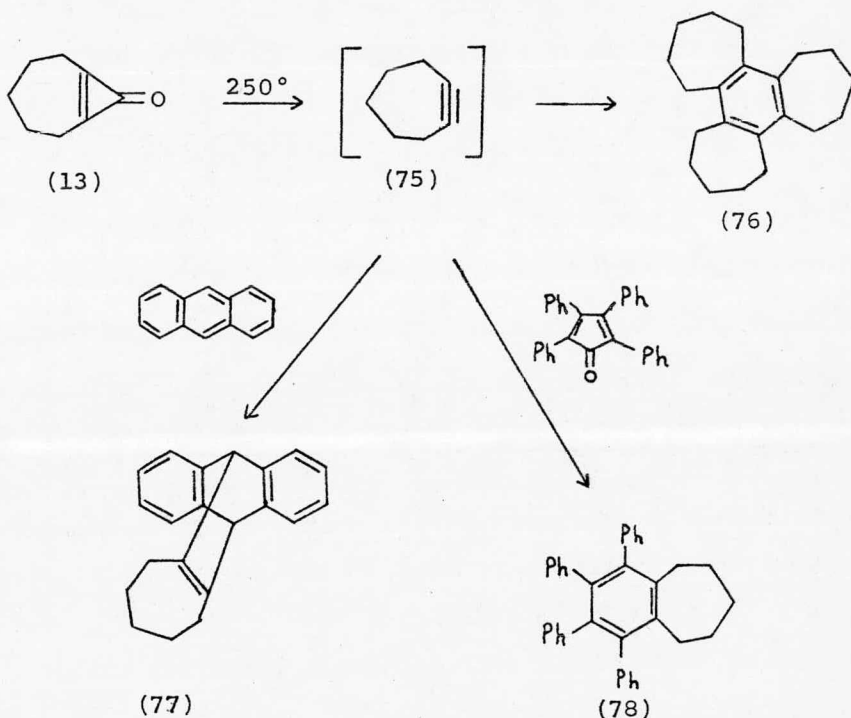
Las ciclopropenonas pierden monóxido de carbono por pirrólisis (6, 8, 9, 11, 14, 33, 34, 60, 73, 99, 100), fotólisis (60, 76, 101, 102), o por técnicas de descarbonilación catalítica (103, 104, 105). La difenilciclopropenona (7) -- pierde monóxido de carbono cuando se calienta a 130-140°C de jando difenilacetileno en el residuo⁶ (en un rendimiento de 80%). A temperaturas más altas la conversión es más eficiente.⁸ Es posible obtener los dímeros de las ciclopropenonas-

en reacción, si la pirrólysis se lleva a cabo a temperaturas más bajas (sección V.C.1).



La termólisis de las dialquilciclopropenonas requiere de temperaturas más elevadas que las de sus compuestos -- diarilo correspondientes. Por ejemplo, mientras que la difenilciclopropenona (7) se descompone en 90% a una temperatura de 190-191°C, la di-n-propilciclopropenona (8) se descompone en sólo 18% bajo las mismas condiciones de reacción^{14, 33}. - Estos resultados no significan que forzosamente existe un mayor efecto de estabilización por los sustituyentes propilo -- que por los sustituyentes fenilo, sino más bien reflejan -- que los grupos fenilo proporcionan un mayor efecto de estabilización al estado de transición de la reacción¹⁴. Los productos principales de la termólisis de la di-n-propilciclopropenona son, propino, monóxido de carbono, y un dímero de la metilciclopropenona¹¹. Esta reacción se ha extendido a -- la cicloheptenociclopropenona (13) de la cual se han obtenido resultados muy interesantes^{9, 34}. Por ejemplo, su termólisis a alta temperatura (250°) produce monóxido de carbono-

y el tris(ciclohepteno)benceno (76), el cual probablemente surge del cicloheptino intermediario (75). Si su pirrólisis se lleva a cabo en la presencia de tetraciclono forma el 1,2-ciclohepteno-3,4,5,6-tetrafenilbenceno (78), mientras que en la presencia de antraceno forma el aducto 1:1 (77).



B. REACCIONES DE ADICION

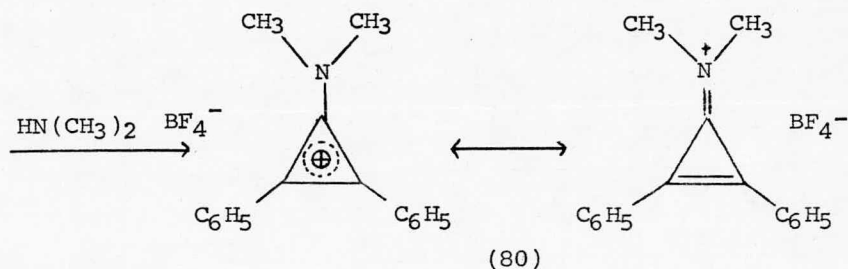
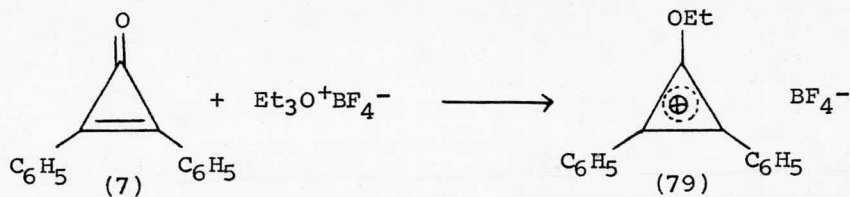
Las reacciones de adición de las ciclopropenonas son numerosas y variadas para ser sistemas tan sencillos. Mientras que las reacciones de adición electrofílicas se llevan-

a cabo a través del grupo carbonilo rico en electrones, las reacciones de adición nucleofílicas se llevan a cabo en cualquier átomo de carbono del anillo. Esta es una posible consecuencia de la deslocalización de la carga parcial positiva del anillo. Muchas reacciones importantes de cicloadición se han reportado recientemente. Estas representan el inicio del desarrollo de la química de las cicloproponas.

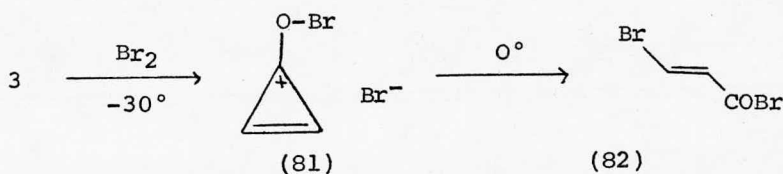
1. Adiciones electrofílicas en el grupo carbonilo

Este grupo de reacciones incluye la protonación de las cicloproponas con ácidos fuertes así como la alquilación y bromación del O de la ciclopropona.

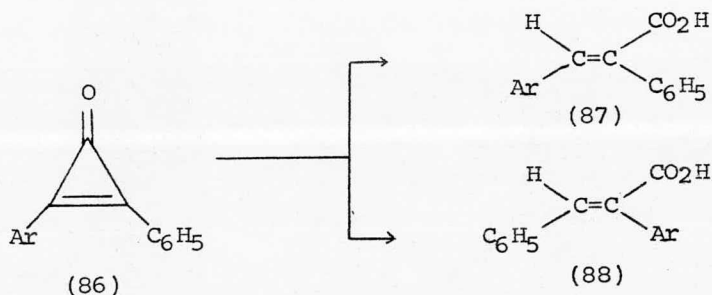
La alquilación de la difenilciclopropona (7) con fluoroborato de trietiloxonium (reactivo de Meerwein) forma el fluoroborato de etoxidifenilciclopropenilo (79)^{8, 106}, el cual, con dietilamina se convierte en un fluoroborato de 1,2-difenil-3-dimetilaminociclopropenilo (80). El reactivo de Meerwein reacciona en una manera similar con la ciclopropona (3)¹⁰².



La ciclopropenona (3) reaccionó con bromo en CDCl_3 a -30° para formar la sal de bromo correspondiente (81), la cual, al calentarse a 0° se convirtió en bromuro de trans- β -bromoacrililo (82)¹⁰². Esta reacción tan interesante nos muestra que el bromo, siendo un reactivo de doble enlace, reacciona sucesivamente con el grupo carbonilo y con el enlace sencillo de la ciclopropenona sin alterar el doble enlace de la molécula¹⁰².



una mezcla de los dos ácidos mesoméricos (87) y (88). Las cantidades de (87) y (88) aisladas reflejan claramente que el intermediario (83) se hidroliza principalmente por medio del carbanión (84) más estable. Desde un punto de vista puramente cualitativo, es interesante notar que la presencia de un sustituyente orto resulta en la formación principal del ácido 2-fenil-3-acrílico (87) independientemente de las propiedades electrónicas del mismo. Probablemente esto se debe a la interacción estérica entre el grupo carbonilo ácido y el sustituyente.

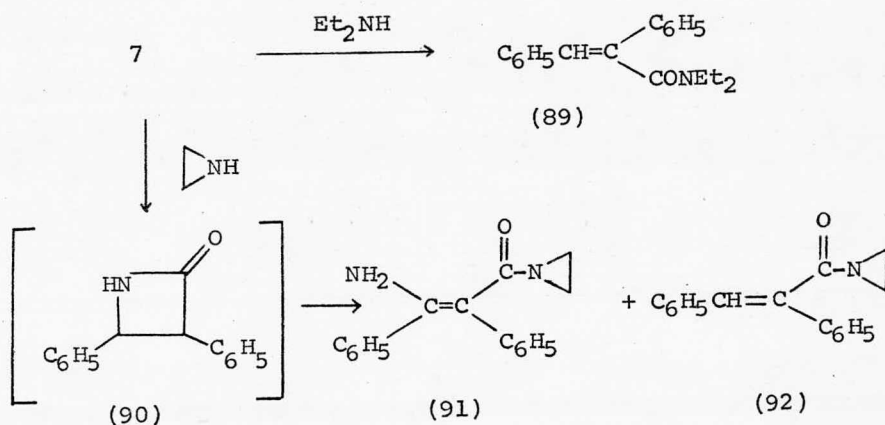


Las dialquilciclopropenonas son más estables frente a bases que las diarilciclopropenonas^{14, 33}. Esta es una propiedad análoga a la de su estabilidad térmica (sección V.A). La difenilciclopropenona (7) se descompone en un 90% después de tres minutos a 31° en una solución de hidróxido de sodio etanólico 0.1 N, mientras que la di-n-propilciclopropenona (8) se recupera completamente sin cambio alguno

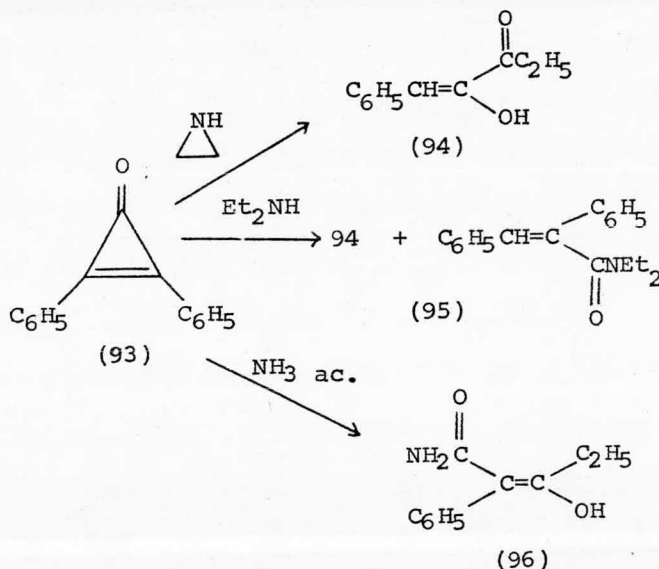
después de una hora bajo las mismas condiciones de hidrólisis. En forma análoga a su descarbonilación, esta diferencia se atribuye a la mayor estabilización del estado de transición por los grupos fenilo¹⁴.

b) REACCIONES CON NUCLEOFILOS DE NITROGENO

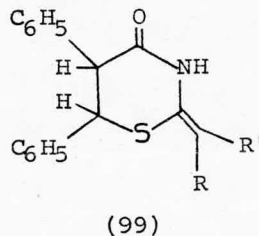
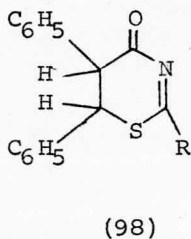
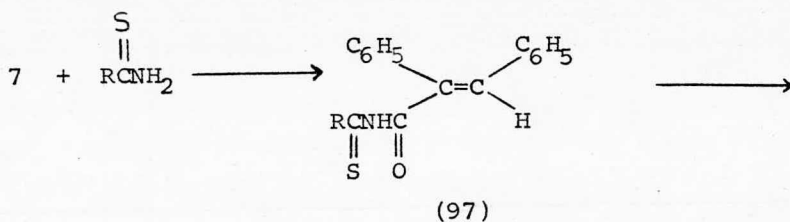
La acción de nucleófilos de nitrógeno sobre el grupo carbonilo de las ciclopropenonas también da productos de anillo abierto^{107, 110-112}. La adición de dietilamina a (7) da (89) en buen rendimiento¹¹⁰. Dos moles de aziridina reaccionan en forma similar con (7) para formar el producto de anillo abierto (91), el cual parece surgir del intermediario (90) (secc. V.C.2). Sólo se obtiene 2% del producto 1:1 (92). En contraste con estos resultados, la 2-etil-3-fenilciclopropenona (93) reacciona con aziridina para formar el -



producto sin nitrógeno (94), mientras que con dietilamina no sólo forma (94) sino también el producto (95)¹⁰⁷. La acción de amoníaco acuoso sobre (93) da el producto de fisión del anillo y oxidación (96)¹⁰⁷.

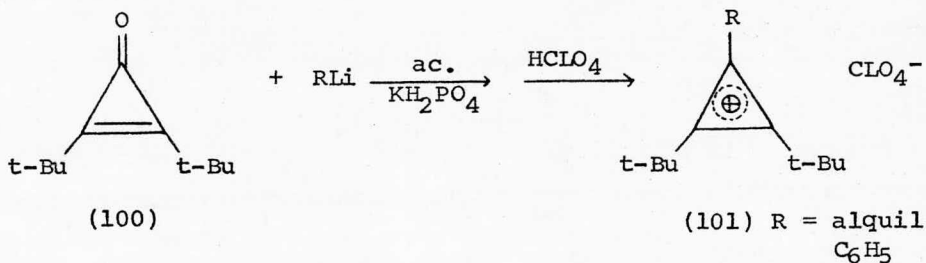


La reacción de tioamidas con (7) condujo a la formación de las N-(2-fenilcinamoil)tioamidas (97), las cuales sufren ciclización para formar las 1,3-tiazin-4-onas (98) o (99)¹¹² dependiendo de los hidrógenos enolizables en la molécula.

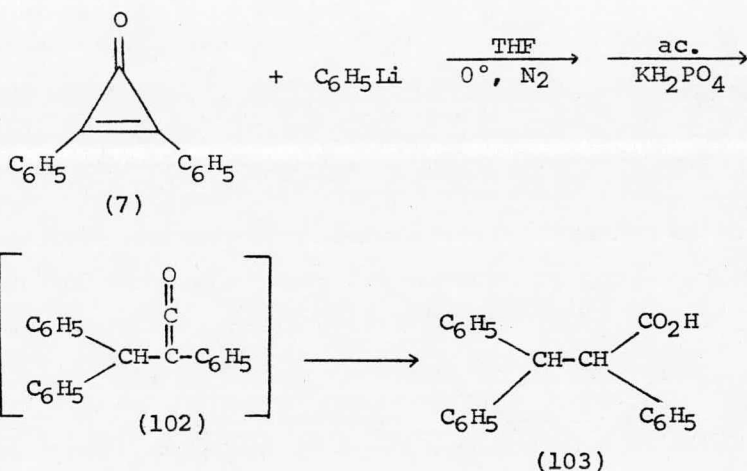


c) REACCIONES CON REACTIVOS ORGANOMETALICOS

La adición de alquil(o fenil)litio a la ditert-butilciclopropenona (100), e hidrólisis posterior, dió un aceite que, al tratarse con ácido perclórico en anhídrido acético a 0°, formó el perclorato de 3-alquil(o fenil)-1,2-di-ter-butilciclopropenilo (101)^{37, 60}. Mientras que la adición (con

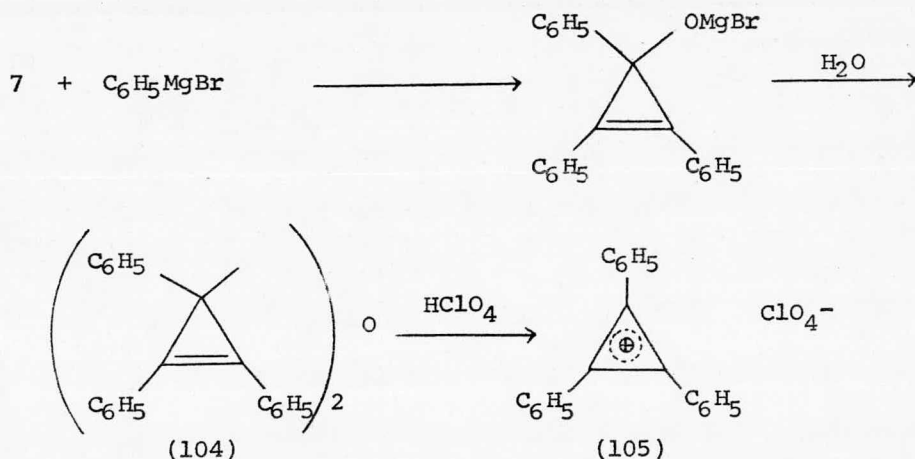


jugada) de fenil-litio a la difenilciclopropenona (7), después de hidrólisis, dió un producto representado por la estructura (103) en un rendimiento de 18%. El intermediario para esta reacción es el ceteno (102)¹¹³. Estos resultados muestran que las ciclopropenonas pueden sufrir adición nucleofílica en el grupo carbonilo, como en el caso de (100), o al doble enlace C=C (adición conjugada), como en el caso de (7). La adición conjugada a (100) es difícil debido al impedimento estérico en los átomos C₂ y C₃ que poseen un carácter de neopentilo.



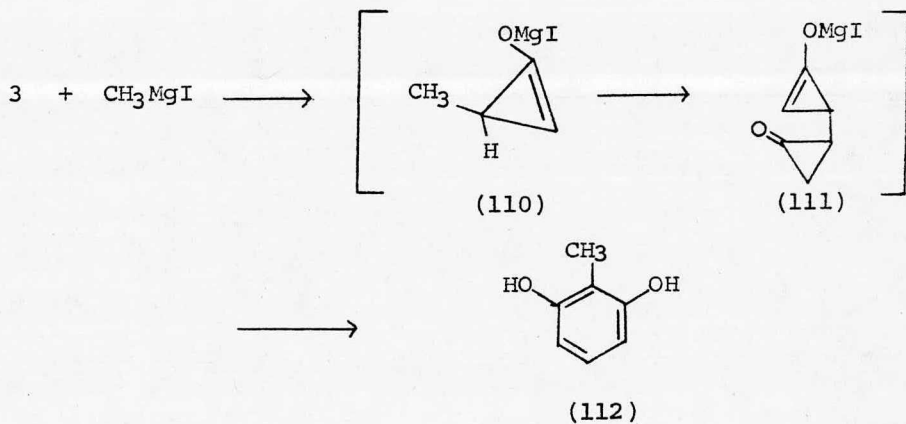
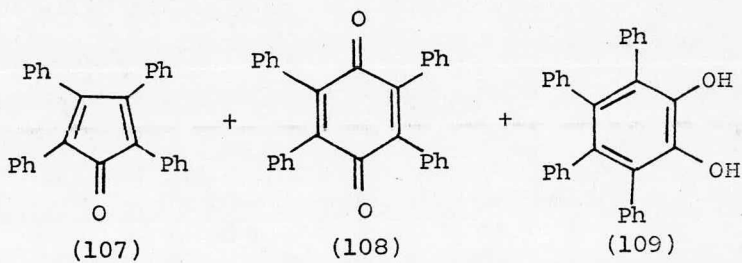
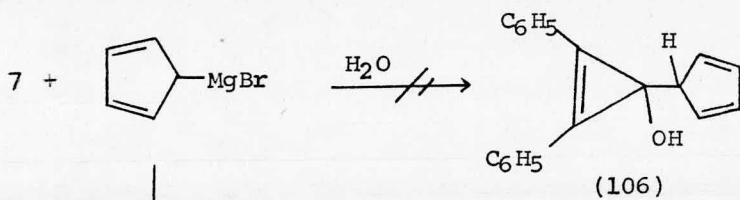
La reacción de la difenilciclopropenona (7) con bromuro de fenilmagnesio forma el perclorato de trifenilciclopropenilo (105) en un rendimiento de 50%^{8, 33}. La reacción-

se lleva a cabo por medio del intermediario (104). En con--
traste con este resultado, la reacción de (7) con bromuro de
ciclopentadienilmagnesio no da el carbinol terciario (106) -



esperado, sino forma la tetrafenilciclopentadienona (107), -
la tetrafenil-p-benzoquinona (108), y el tetrafenilresorsi--
nol (109)¹¹⁴ en rendimientos de 1, 2, y 8% respectivamente -
115.

La ciclopropenona (3) reacciona con ioduro de metil--
magnesio para formar el 2-metilresorsinol (112) en un rendi--
miento de 30-50%. Productos análogos se obtuvieron con ----
otros reactivos de Grignard¹¹⁶.

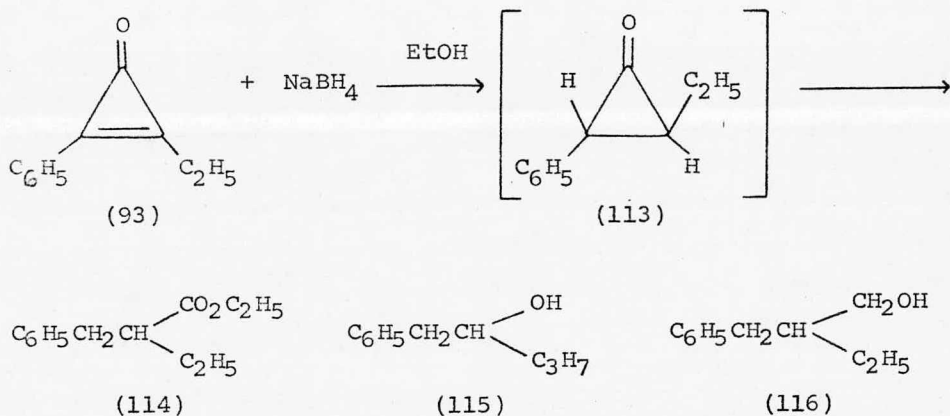


d) REDUCCIONES

Tanto la acción de H₂/Pt como la del hidruro de litio y aluminio (ca. -20 o -70°) reducen simultáneamente al -

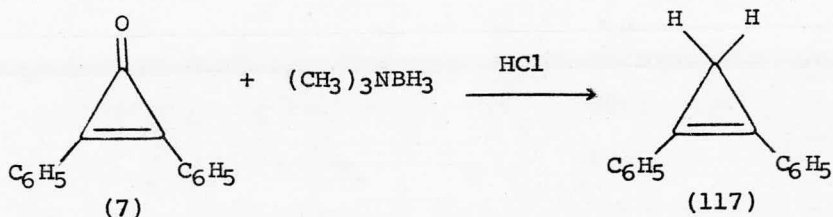
grupo carbonilo y al doble enlace de (7) para dar el 1,2-difenilciclopropan-3-ol^{7, 50}. La fácil reducción de (7) por el hidruro de litio y aluminio se explica por el fácil ataque de ion hidruro sobre los átomos de carbono cargados positivamente del anillo de tres miembros²¹.

La reducción de la etilfenilciclopropenona (93) con borohidruro de sodio en etanol produjo los compuestos (114), (115), y (116)¹⁰⁷. Estos productos se formaron presumiblemente por medio de un intermediario común (113), el cual o se redujo aun más, o sufrió ataque por el solvente.

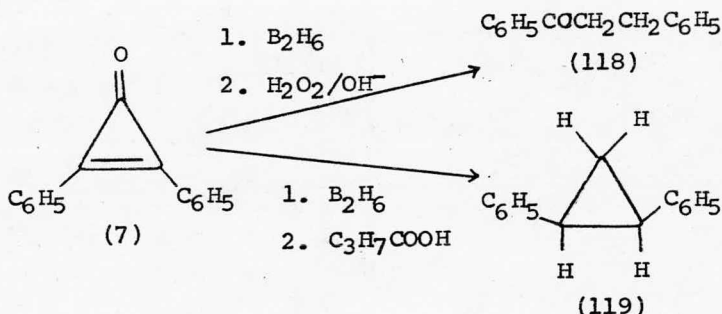


La reducción selectiva del grupo carbonilo de la difenilciclopropenona (7) se logró con borano de trimetilamina¹¹⁷. El producto de la reacción fue el 1,2-difenilciclopropeno (117) el cual se obtuvo en un rendimiento de 90%¹¹⁷.

Se ha estudiado la reacción de (7) con diborano bajo condiciones tanto de oxidación como de reducción¹¹⁸. La hi-



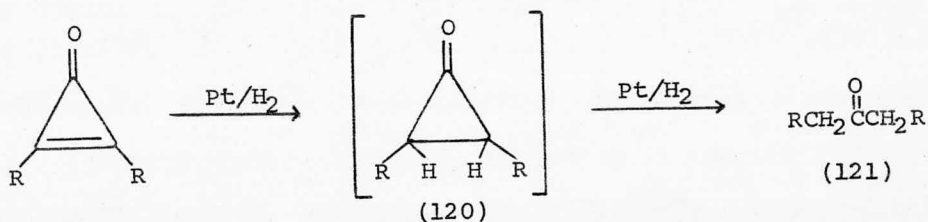
droboración de (7) con un exceso de diborano en THF y oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ dió, como producto principal bencilacetofenona (118) en un rendimiento de 55 a 65%. Mientras que la hidroboration de (7), seguida por protonación con ácido butírico, produjo el 1,2-cis-difenilciclopropano (119) en un rendimiento de 45 a 50%. Probablemente el catión ciclopropeniolo es el intermediario común de ambas reacciones.



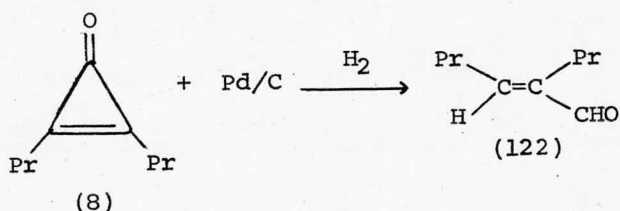
3. Adiciones en el doble enlace C=C

La hidrogenación catalítica (Pt/H_2) a temperatura am

biente de la ciclopropenona (3)⁵³, difenilciclopropenona (7)⁸, di-n-propilciclopropenona (8)⁹, y di-ter-butilciclopropenona (100)⁶⁰ dió, después de que se consumieron dos moles de hidrógeno, las cetonas disustituidas correspondientes (121). El intermediario que se postula para estas reducciones es la ciclopropanona (120)⁸. La hidrogenación con Pd/C de la di-n-propilciclopropenona (8) dió el 2-propil-2-hexenal (122).- Este producto surge de la adición de una mol de hidrógeno a-

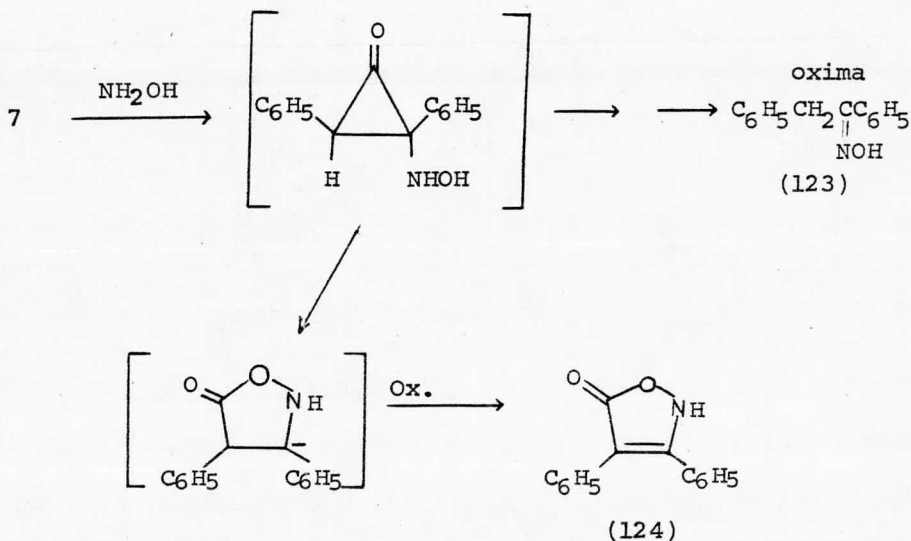


través del enlace -C-CO- y de la subsecuente apertura del -- anillo.⁹

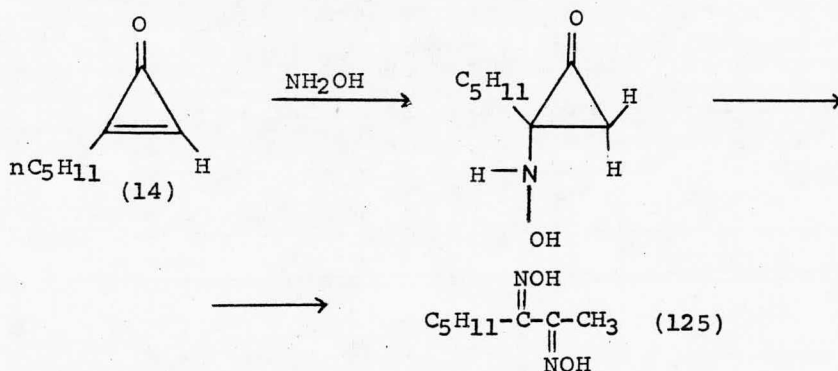


La reacción de (7) con hidroxilamina dió la 3,4-difenilisoxazolona (124) y la oxima de la desoxibenzoina (123).- Aunque el mecanismo exacto de esta reacción no se conoce,⁸ -

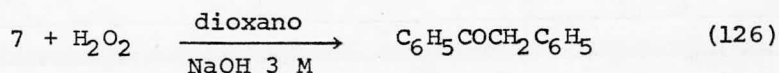
se cree que la adición conjugada de la hidroxilamina al do-
ble enlace es el primer paso de la reacción.



La n-pentilciclopropenona (14) dió la n-pentilmetil-
ciclopropenona (125) en buen rendimiento mediante un mecanis-
mo igualmente tentativo⁹¹.



La reacción de (7) con peróxido de hidrógeno alcalino formó la desoxibenzoina (126)⁸⁷.



4. Complejos metálicos con ciclopropenonas

La formación de complejos organometálicos a partir de la reacción de ciclopropenonas con varios metales se ha estudiado ampliamente (ref. 103, 104, 105, 158-160).

La interacción de tetracarbonilo de níquel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ con la difenilciclopropenona resultó en la formación de un complejo en el cual tres ligandos de carbonilo fueron reemplazados por tres equivalentes de (7)¹⁰⁵. La ausencia de la banda en 1620 cm^{-1} en el complejo sugirió que la coordinación había ocurrido a través del enlace C=C. Sin embargo, recientes estudios de los espectros de las ciclopropenonas (secc. III.C.1) y la síntesis de una serie de complejos de difenilciclopropenona con Zn (11), Co (11), Ni (11), Cu (11), Ru (11), y Pt (11), en los cuales la coordinación se efectuó a través del oxígeno del carbonilo, sugieren que esta hipótesis inicial es incorrecta. También se ha reportado la inserción de Pt(0) a través del enlace simple C-C de la ciclopropenona¹⁶⁰.

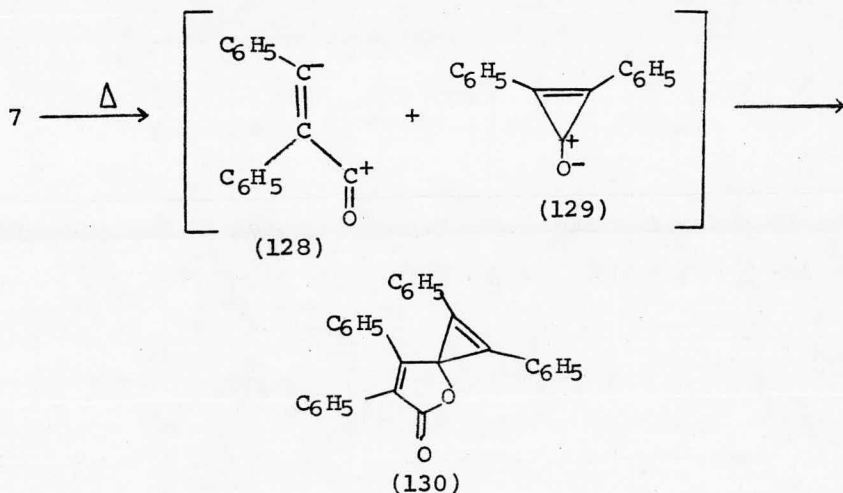
C. CICLOADICIONES SOBRE LAS CICLOPROPENONAS

Las ciclopropenonas se han utilizado recientemente - en el área de reacciones de cicloadición. La riqueza química de estas reacciones, y su gran potencial para futuras --- aplicaciones en síntesis orgánicas, las clasifica en forma - separada. Estas reacciones se consideran en términos de si- la cicloadición ocurre a través de la unión C=O, C=C, o C-CO del anillo de la ciclopropenona.

1. Dimerización

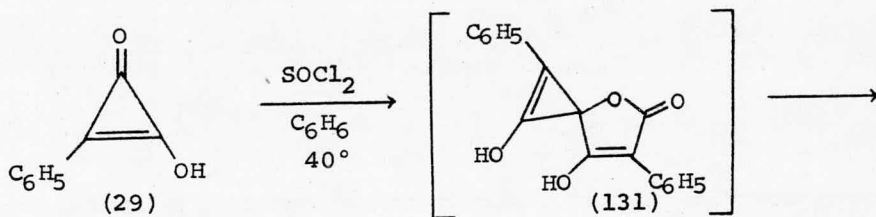
Como ya se mencionó, la termólisis de las cicloprope- nonas produce su descarbonilación (secc. V.A). Sin embargo, si se controla la temperatura puede aislarse un producto di- mérico. Por ejemplo, se han obtenido los dímeros de la dife- nilciclopropenona (7)^{8, 100, 119}, metilciclopropenona (9)^{11, 16}, diclorociclopropenona (127)⁸⁵, y de la ciclopropenona -- (3)¹⁰².

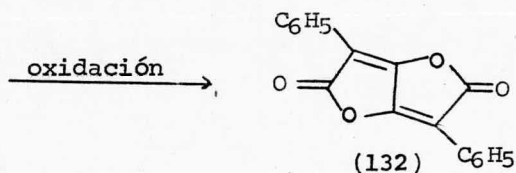
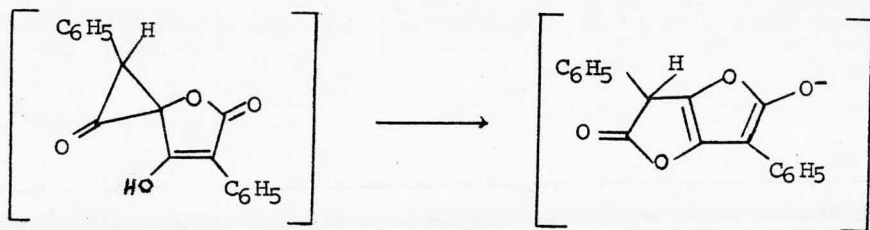
La pirrólisis de (7) da un dímero al cual se le ha - asignado la estructura de espirolactona (130). Este dímero- posiblemente se forma por medio de una ciclización [2+3] de- los intermediarios (128) y (129)¹²⁰.



Se han reportado¹²¹ dos dímeros adicionales de (7), - pero la elucidación de su estructura aún no se ha completado.

La reacción de la fenilhidroxiciclopropenona (29) -- con cloruro de tionilo, forma el dímero (131), el cual, al oxidarse da el dímero de la lactona del ácido pulvínico ---- (132)⁵⁹. El éter de metilo de (29) bajo pirrólisis dió un dímero⁵⁹ análogo al dímero (131).





2. Expansión del anillo a un anillo de cuatro miembros

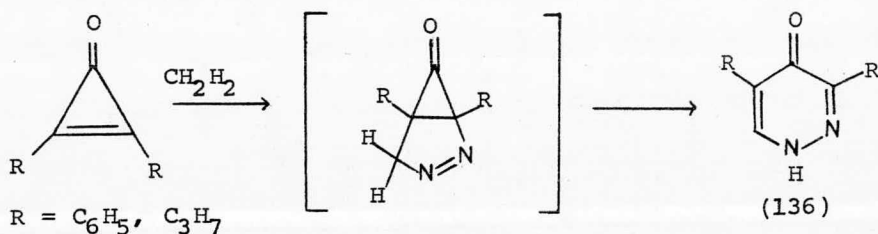
Como ya se mencionó, la reacción de la difenilciclopropenona con aziridina forma el producto de apertura de --- anillo (91) (ver secc. V.B.2.b.). Parece ser que el primer-paso de la reacción es la formación del intermediario (133), el cual podría formarse a partir de la inserción del nitreno al enlace 2-3 de (7)¹¹⁰.

4. Cicloadductos 1:1

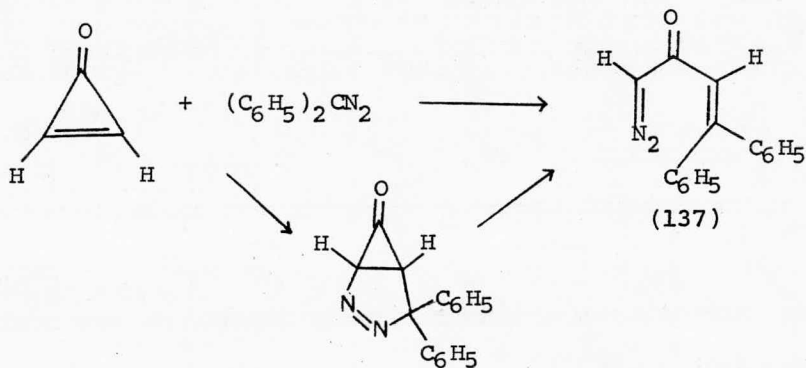
a) CICLOADICIONES A TRAVES DEL ENLACE C=C

1. Con compuestos diazo

Se encontró que el diazometano, un compuesto 1,3-dipolar, se une a través del enlace C=C de las cicloproponas sustituidas para dar las 4-piridazonas 3,5-disustituidas - (136)^{8, 122}. La ciclopropona (3) reaccionó con el difenil

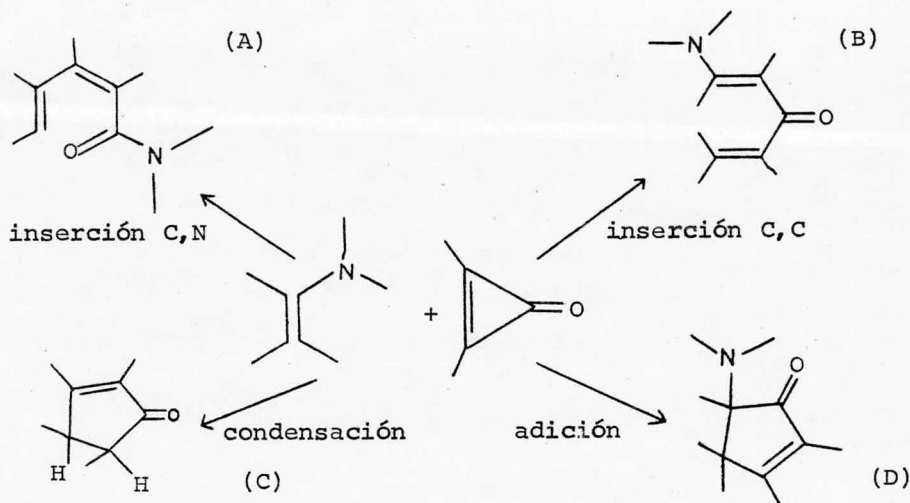


diazometano para dar la diazocetona (137)⁵³ y con el benzoil diazometano dió un producto análogo¹¹⁶.



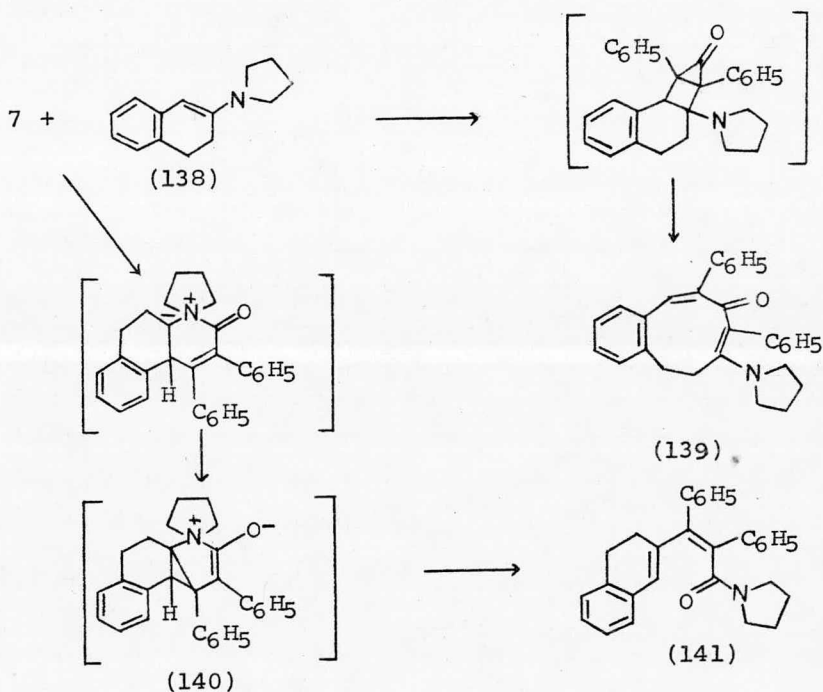
2. Con enaminas e inaminas

Los resultados de las reacciones con enaminas ha --- atraído mucho interés recientemente. Mientras que en los -- primeros trabajos^{122, 123, 124} se sugirió que la reacción de una enamina con una ciclopropenona procedía con la cicloadición inicial a través del enlace C=C. La reevaluación¹²⁵⁻¹³¹ de estos trabajos ha conducido a la postulación de cuatro -- vías separadas como se ilustra en el siguiente esquema general:



Por ejemplo, se había reportado que la reacción del- 2-(N-pirrolidin)-3,4-dihidronaftaleno (138) con (7)^{119, 123} formaba la 4,5-benzo-2,9-difenil-8-(N-pirrolidin)ciclonona--

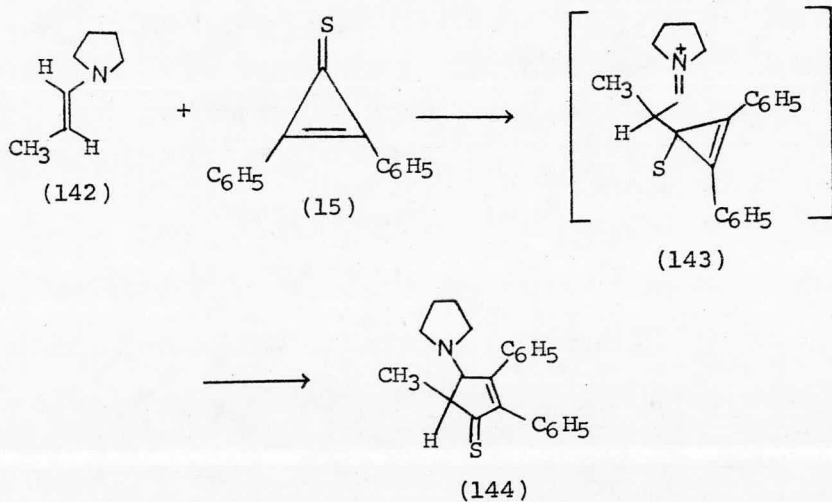
2,4,8-trienona (139), un producto que surgía de la adición - C,C. Una reinterpretación de los datos espectroscópicos de este compuesto ha llevado a la reasignación de su estructura como (141), un producto que resulta de una inserción C,N¹²⁶. El intermediario "acilido" (140) se postula como el aducto - primario de la reacción¹²⁶. Este tipo de intermediario se -



ha logrado aislar en varias ocasiones^{119, 132}.

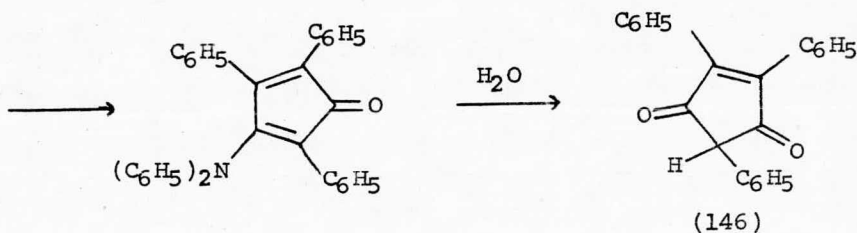
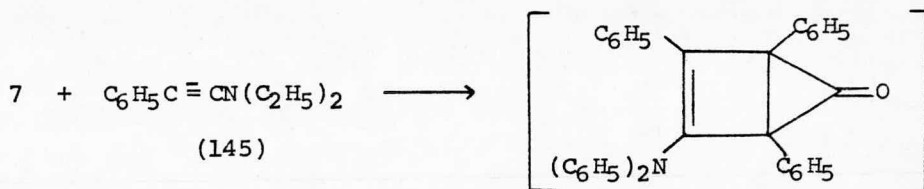
La reacción de la difenilciclopropenotona (15) con el 1-(N-pirrolidin)prop-1-eno (142) dió la 2,3-difenil-5-me-

til-4-(N-pirrolidin-2-ciclopentenotona) (144)¹³³ por medio - del intermediario (143). La tiona (144) es un producto tipo adición (ver esquema general con la adición a través del enlace C-CS).

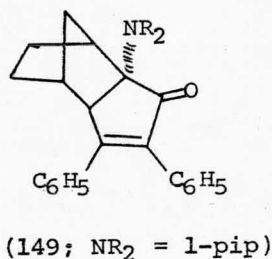
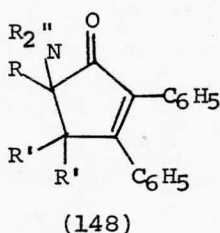
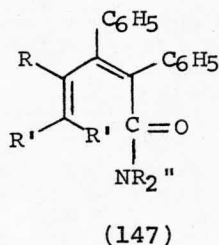


La difenilciclopropenona (7) reaccionó con la inamina (145) para formar la 2,4,5-trifenil-4-ciclopenten-1,3-diona (146). Este producto posiblemente se forma a través de un cicloaducto inicial [2+2] y subsecuente hidrólisis¹³⁴.

Se han obtenido compuestos con actividad anticonceptiva a partir de las reacciones de la difenilciclopropenona con enaminas¹³⁵. Dos series se estudiaron ampliamente, una-



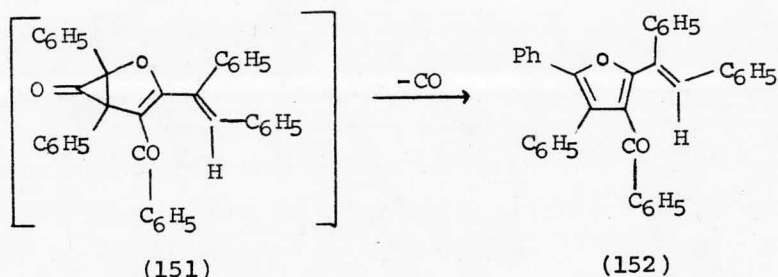
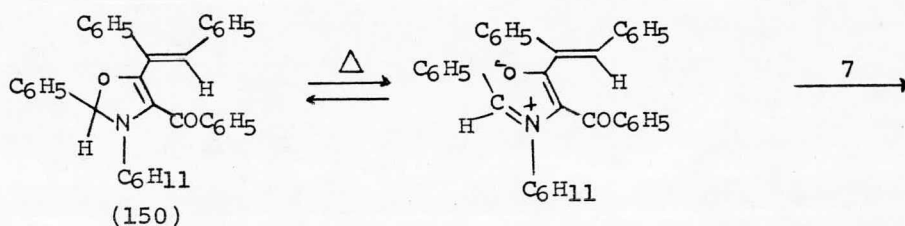
fue la de amidas de estilbeno (147) y la otra la de las amino estilben cetonas (148). Esta última serie dió varios materiales de los cuales se aisló el compuesto (149) como un fuerte agente anticonceptivo en ratas y marmotas.



3. Con Δ^4 -Oxazolinás

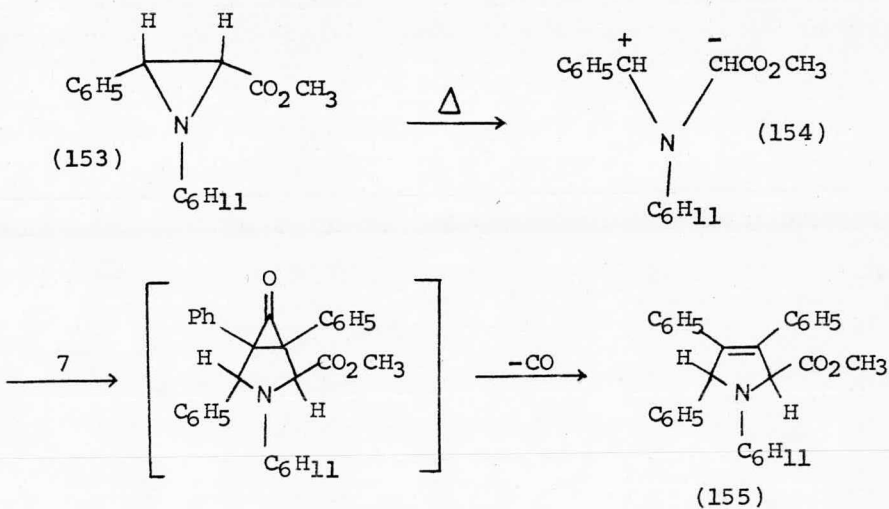
Las Δ^4 -oxazolinás (150) reaccionan con la difenilci

clopropenona a través del enlace C=C del anillo para dar el aducto inicial (151), el cual, al perder monóxido de carbono forma el furano sustituido (152)¹³⁶. Estas Δ^4 -oxazolinas (150) se aislan a partir de reacciones de cicloadición de (7)¹³⁷ (véase cicloadiciones en el C=O).



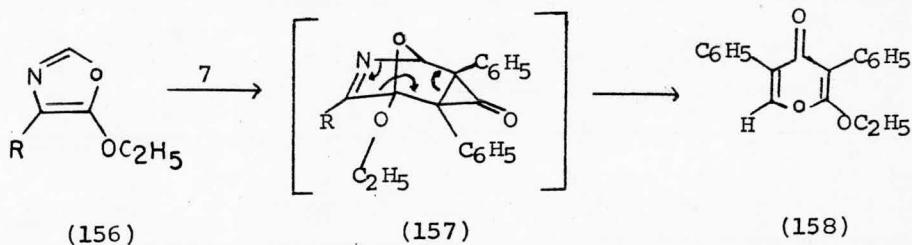
4. Con aziridinas

La 3-carboxi-1-ciclohexil-2-fenilaziridina (153) --- reaccionó con (7) para dar la trans-3-pirrolina (155)¹³⁸. - La reacción probablemente se lleva a cabo a través de una ci cloadición [2+3] del ílido azometino (154) al doble enlace - C=C de (7), seguida por descarbonilación¹³⁸.



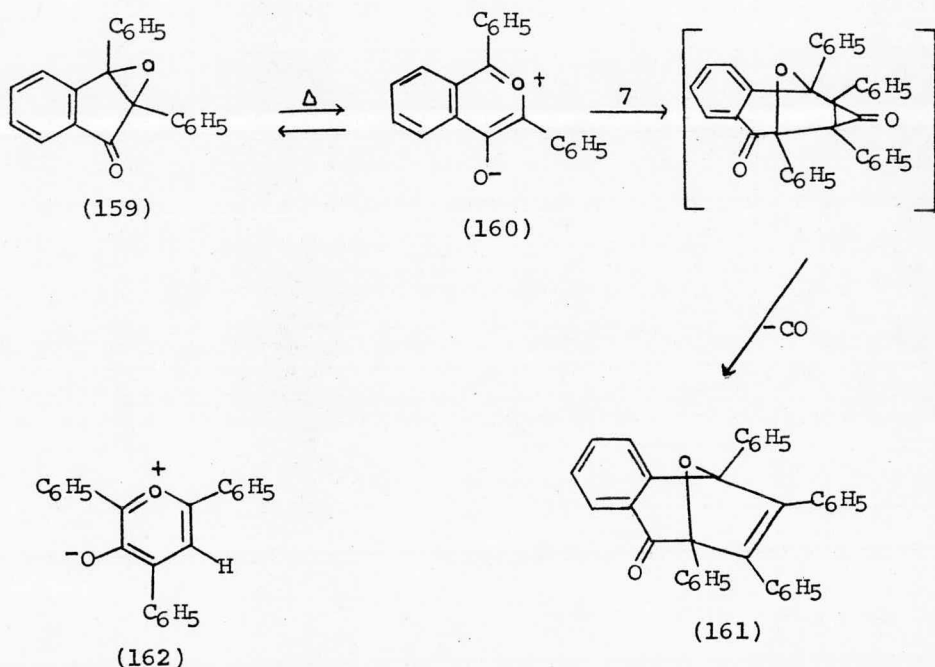
5. Con oxazoles

Se han estudiado las reacciones de los oxazoles (156) (R=H o CH₃) con la difenilciclopropenona. Los productos de estas reacciones han sido los γ pironos (158), los cuales -- surgen de la eliminación irreversible de cianuro de hidrógeno o acetonitrilo del cicloaducto inicial (157)¹³⁹.



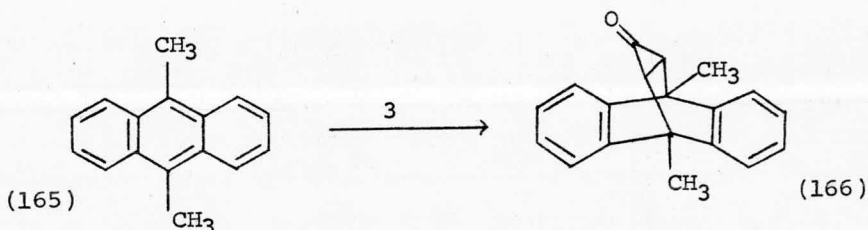
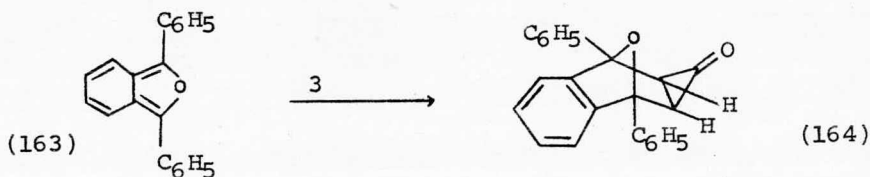
6. Con betaínas heteroaromáticas

La reacción de la difenilciclopropenona (7) con el óxido de la 2,3-difenilindenona (159) dió el aducto (161)¹⁴⁰. Este aducto probablemente se forma de la cicloadición 1,3 de (160), a través del doble enlace de la ciclopropenona con -- pérdida posterior de monóxido de carbono para dar (161). Es te último también se obtuvo de la reacción de (159) con dife nilacetileno. Resultados similares se observaron con la --- reacción de la difenilciclopropenona y el anhídrido-3-hidro-xi-2,4,6-trifenilpirilium (162)¹⁴¹.



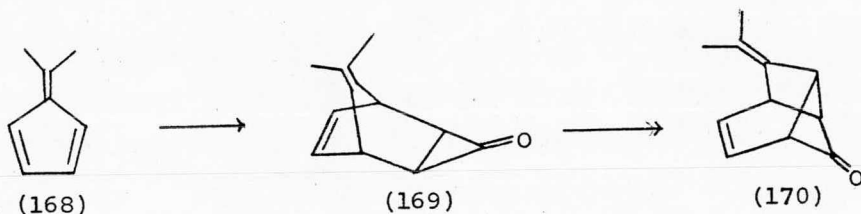
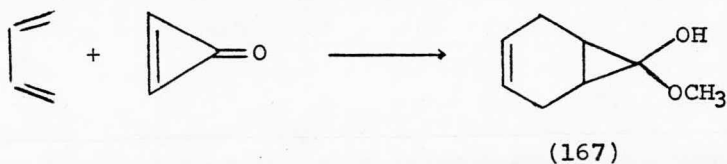
7. Con sistemas dienos

La ciclopropenona (3) forma dos aductos estables --- 1:1; uno con el 1,3-difenilisobenzofurano (163) y otro con el 9,10-dimetilantraceno (165). Estos productos representados por (164) y (166), se forman de una adición a través del doble enlace de la ciclopropenona y se caracterizan porque - contienen una ciclopropanona fusionada a un anillo⁵³.



La ciclopropenona (3) también reaccionó con butadieno en metanol para dar el hemiacetal (167), y con 6,6-dimetilfulveno (168) para dar el producto tetracíclico (170). Este último probablemente se forma a través del aducto 1:1 (169)-

116.

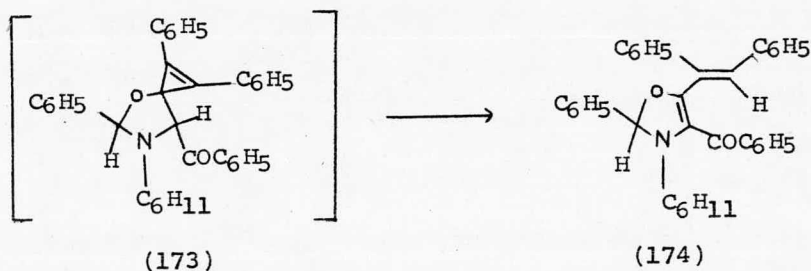
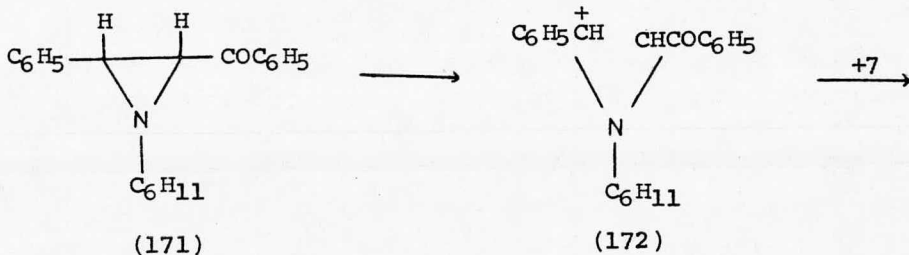


b) CICLOADICIONES A TRAVES DEL GRUPO C=O

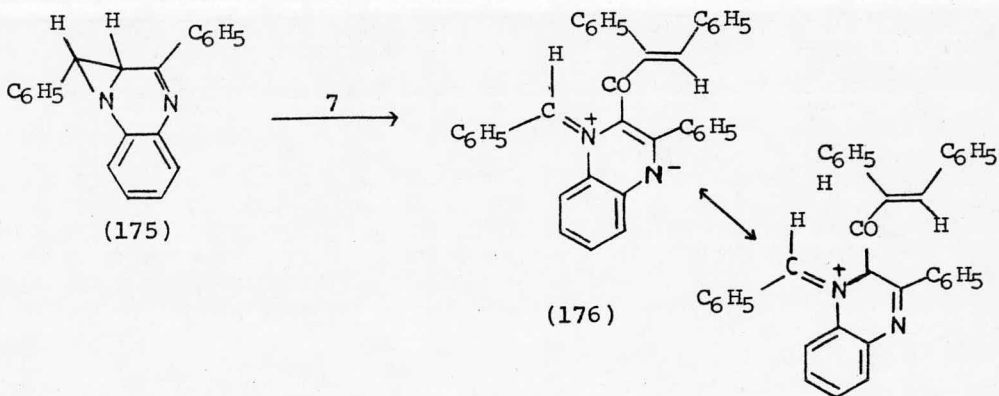
La cicloadición 1,3 dipolar de la difenilciclopropenona al ílido azometino* (172) se llevó a cabo a través del enlace C=O de (7). El producto de esta reacción fue la 4-aroil-4-oxazolina (174), la cual surge de la transposición del aducto inicial 1:1 (173)^{137, 142}. La aziridina tricíclica (175) reaccionó en forma similar con (7) para dar el ílido zwitteriónico (176)¹³⁷.

La N-tricloroacetildifenilciclopropenimina (177), un derivado de la difenilciclopropenona (secc. VI.A.), reaccio-

*El ílido azometino (172) se genera térmicamente de la cis- o trans-3-benzoil-1-ciclohexil-2-fenilaziridina (171).

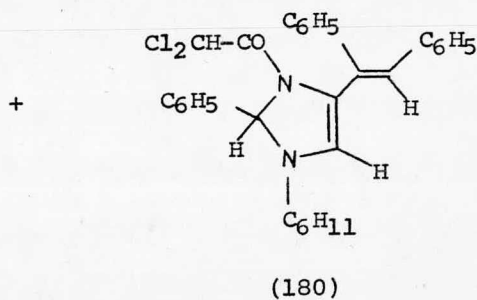
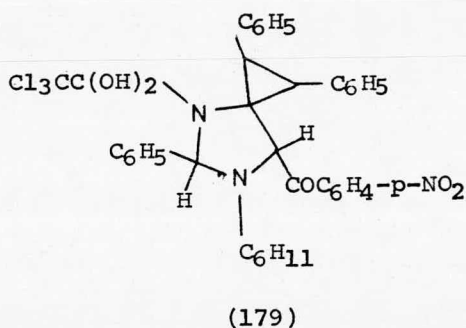
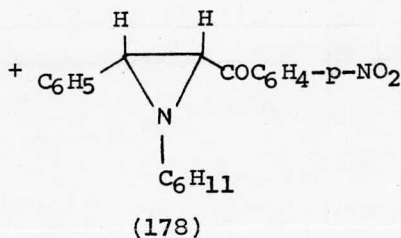
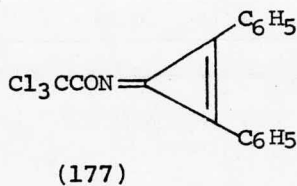


nó con la aziridina (178) a través de una cicloadición térmica

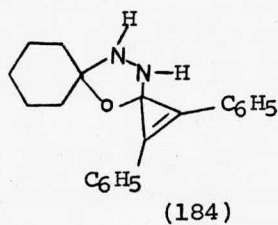
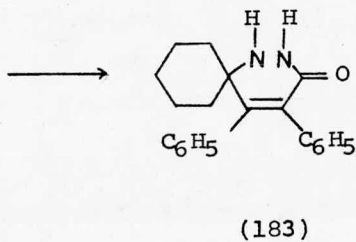
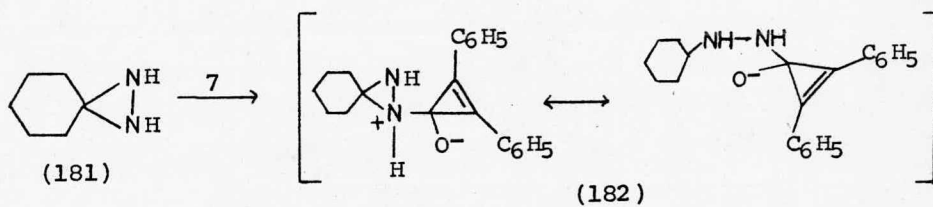


ca [2+3]. Los productos se identificaron como (179), un aducto 1:1, análogo al intermediario (173) propuesto arriba, y (180). Se cree que este último surge de la eliminación

del grupo aroíl de (179)¹⁴³.



La adición de la 3,3-pentametilendiaziridina (181) a



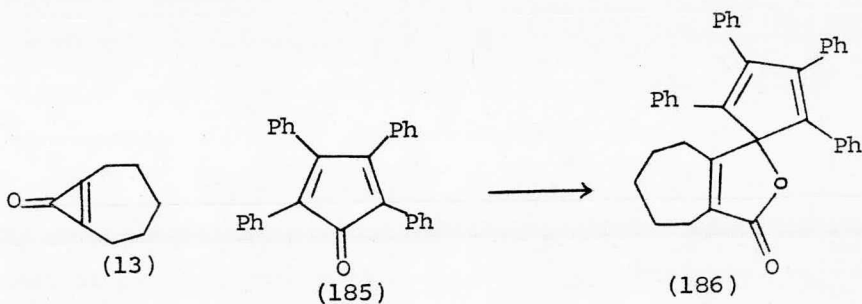
(7) dió una mezcla de dos productos isoméricos 1:1. Las estructuras (183) y (184) se asignaron en base a datos espectroscópicos¹⁴⁴.

c) CICLOADICIONES A TRAVES DEL ENLACE C-CO

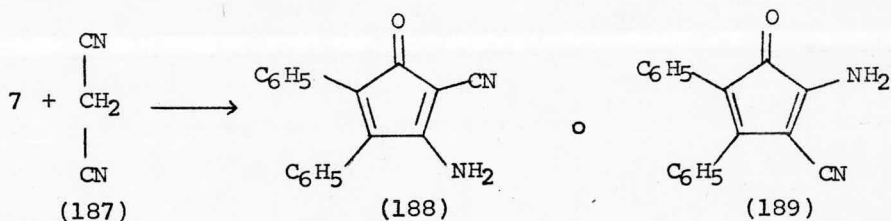
Es muy probable que en aquellas reacciones de cicloadición en las que el producto contiene la estructura de la ciclopropenona como una estructura de anillo abierto con nuevos enlaces en los carbonos 2 y 3, se hayan originado de un ataque nucleofílico inicial en el átomo de carbono 1 o por una adición tipo Michael al doble enlace C=C. Este primer paso podría seguir una transposición con la apertura del anillo a través del enlace 2,3 y subsecuentemente una ciclización al cicloaducto. Sin embargo, ningunos datos se han obtenido para poder determinar los procedimientos reales por los cuales estos cambios ocurren.

1. Reacciones misceláneas

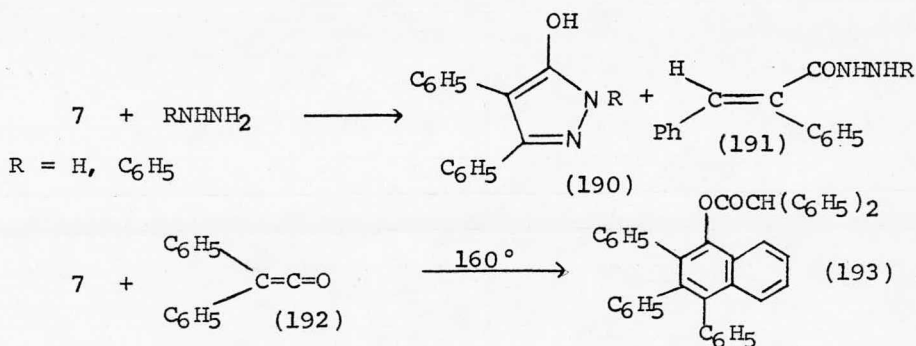
El aducto 1:1 (186) se aisló de la pirrólisis de la cicloheptenociclopropenona (13) en la presencia de tetraciclono (185)⁹. La formación de un producto de esta estructura puede surgir de una adición inicial a través del enlace C-CO.



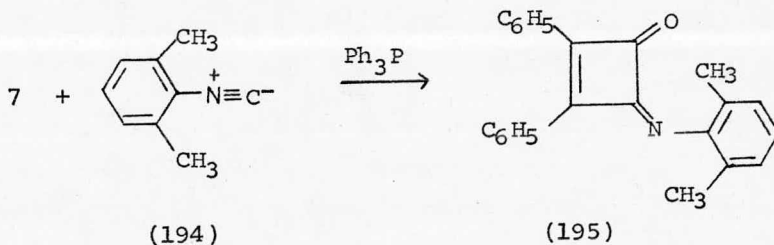
A partir de la reacción de la difenilciclopropenona- (7) con malononitrilo (187) se obtuvieron siete productos, - uno de los cuales puede ser (188) o su isómero (189)¹⁴⁵. La reacción de (7) tanto con hidrazina como con fenilhidrazina- dió los productos de expansión de anillo (190). Un producto



de anillo abierto (191) también se obtuvo cuando la hidrazi- na se usó como reactante. La reacción del difenilceteno --- (192) con (7) dió el 2,3,4-trifenil-1-naftildifenilacetato - (193). Este se formó cuando dos moles de (192), con la pér- dida de monóxido de carbono, se incorporaron a (7) a través- de su enlace 2,3.



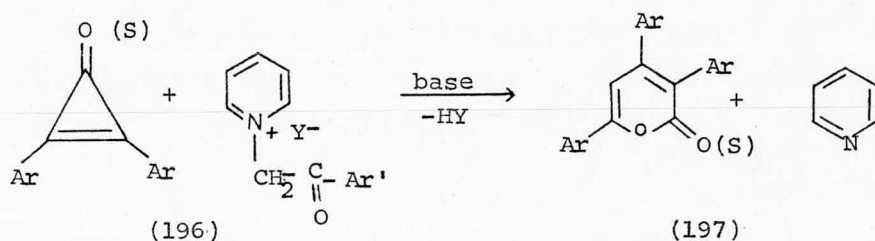
Mientras que dos moles de 2,6-dimetilfenilisonitrilo (194) reaccionaron con (7) por medio de un bisceteno como intermediario¹⁴⁶, la misma reacción en la presencia de trifenilfosfina dió el aducto 1:1 (195) a través del enlace C-CO de la difenilciclopropenona¹⁴⁷.



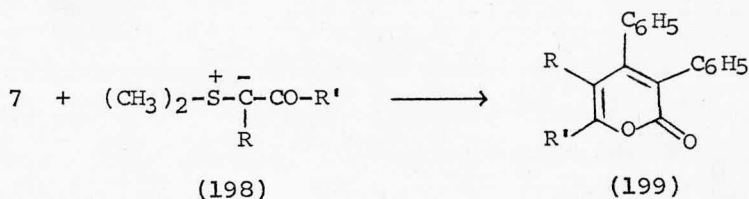
2. Con betaínas heteroaromáticas e ílidos

Se ha demostrado que las betaínas del ión piridinium (196) sufren cicloadición con la difenilciclopropenona o su derivado tiona. Tanto un ataque inicial sobre el grupo carbonilo de (7) por el átomo de oxígeno de la betaína, como --

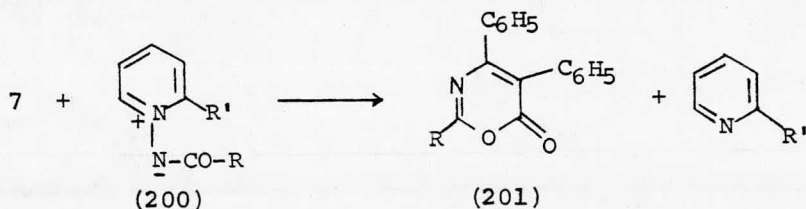
una adición tipo Michael del anión del metileno al enlace $C=C$ de (7), seguidos por isomerización, pueden explicar la formación de la 3,4,6-triaril-pirona (197)¹⁴⁸. Las 3,4,5,6-tetraril-2-pironas (199) pueden sintetizarse a partir de la reacción de (7) con ílidos del ión sulfonium (198)¹⁴⁹. Los-



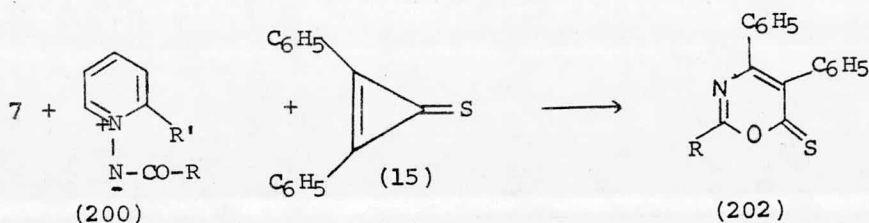
ílicos análogos del ión N-iminopiridinium (200) reaccionaron



en forma similar con (7) para dar los derivados 1,3-oxacina- (201) correspondientes¹⁵⁰. La difenilciclopropenotona (15) también sufre ciclización con las aminas del ión piridinium- (200) con la formación de las 6H-1,3-oxazina-6-tionas (202)-



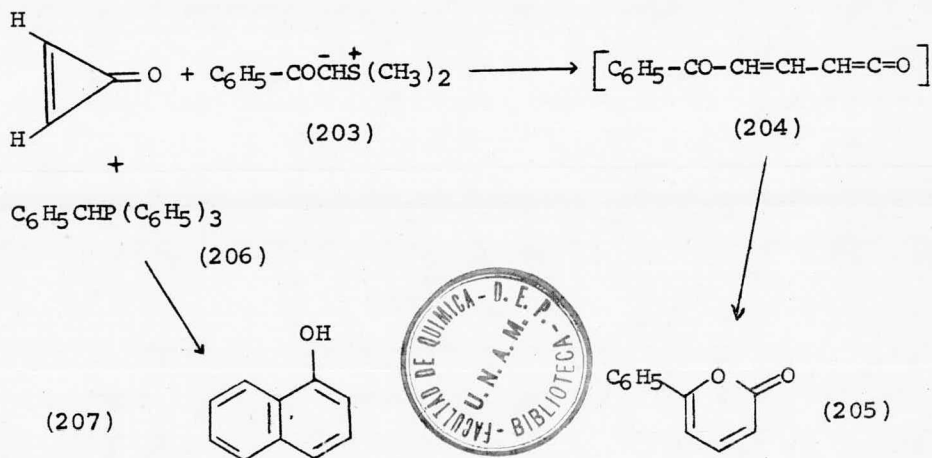
151. El compuesto (202) (R=C₆H₅) puede convertirse en (201) (R=C₆H₅) por medio de su reacción con ácido m-cloroperbenzoico. El mecanismo considerado arriba también se aplica en es



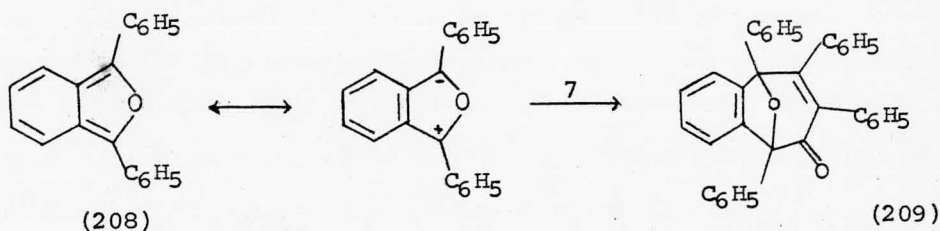
tos casos.

La reacción de la ciclopropenona (3) con el ílido de sulfuro (203) a -78° dió la 6-fenil-2-pirona (205). El intermedio de esta reacción puede ser el ceteno (204)¹⁵². - Con benzilideno trifenilfosforano (206) se postuló un intermedio ceteno similar para explicar la formación del 1-naftol (207)¹⁵².

El 1,3-difenilisobenzofurano (208) puede, hasta cier

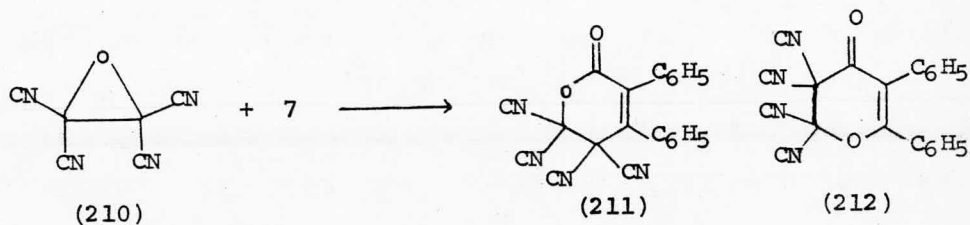


to punto, considerarse como un dipolo 1,3 del tipo ílido carbonilo. Este reacciona con (7) para dar un cicloaducto [2+3] (209) a través del enlace C-CO de la difenilciclopropanona¹⁴⁴.

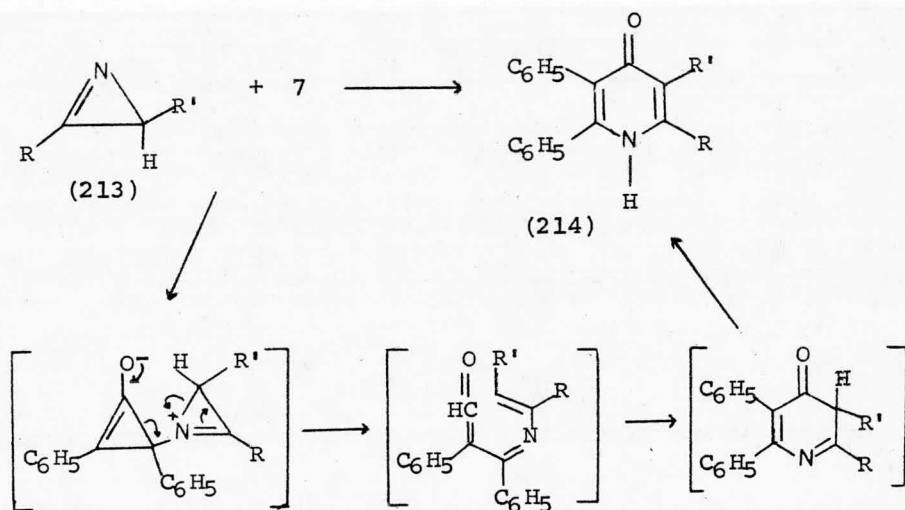


El óxido del tetracianoetileno (210) y (7) reaccionan formando la 3,4-difenil-5,5,6,6-tetraciano-5,6-dihidropirran-2-ona (211) o su isómero (212)¹⁵³. Los datos espectroscópicos fueron insuficientes para distinguir las dos estruc-

turas isoméricas.



Finalmente, las 1-azirinas (213) reaccionaron con -- (7) para formar aductos 1:1, identificados como las 2,3-difenil-4-piridonas (214)¹⁵⁴. Se puede postular que las 4-piridonas (214) surgen del ataque nucleofílico del nitrógeno de la azirina sobre el anillo de la ciclopropenona. Una ciclización intramolecular Cope completaría el proceso.

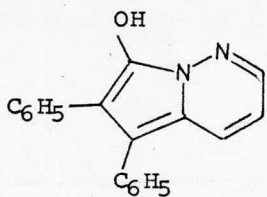


3. Con sistemas heteroaromáticos con anillos de seis miembros que contienen nitrógeno

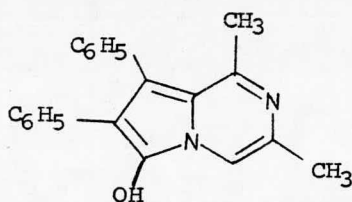
Se obtuvieron tres tipos de cicloaductos a partir de las reacciones de ciclopropenonas con compuestos heteroaromáticos de nitrógeno¹⁵⁵. El primer tipo, los aductos 2:1, se describen en la siguiente sección. El segundo tipo son los aductos 1:1 y el tercer tipo es el aducto (220).

Los aductos 1:1 se forman por un ataque inicial de un nitrógeno aza sobre el grupo carbonilo de la difenilciclopropenona (7), seguido por la ciclización a un carbón adyacente. La reacción de (7) con piridazina dió la 5,6-difenil-7-hidroxi-1,2-piridazina (215).

En contraste con el comportamiento de la pirazina -- misma (ver secc. siguiente V.C.4.c(4)), la 2,6-dimetilpirazina reaccionó con (7) dando la 1,3-dimetil-7,8-difenil-6-hidroxi-1,2-pirazina (216). Hasta la fecha se desconoce la razón de esta diferencia en reactividad. La 4-metil-2,3-difenil-1-hidroxi-1,2-quinoxalina (217), la 1,2-difenil-3-hidroxi-1,2-ftalazina (218), y la 1,2-difenil-3-hidroxi-1,2-quinazolina (219), se formaron de la reacción de (7) con 2-metilquinoxalina, ftalazina, y quinazolina, respectivamente.

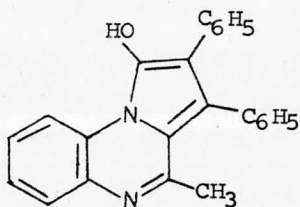


(215)

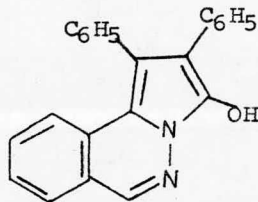


(216)

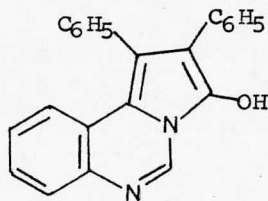
La 2,3-difenil-1-cetopirazolo [1,2-a] cinolina (220) - constituye el tercer tipo de aducto. Este se aisló a partir de la reacción de la 3,4-benzocinolina con la difenilciclo--propenona. La adición de (7) se efectuó a través del enlace N=N de la benzocinolina.



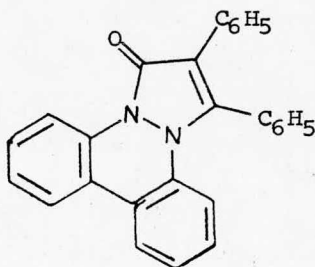
(217)



(218)



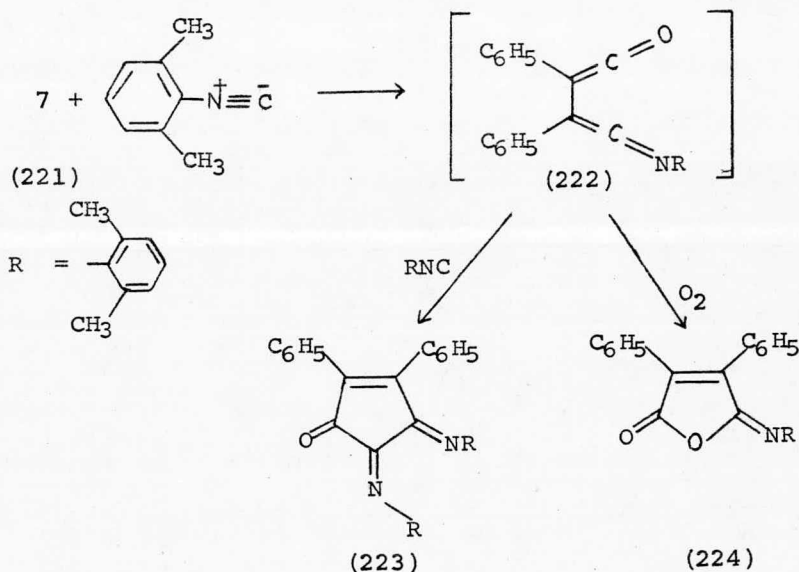
(219)



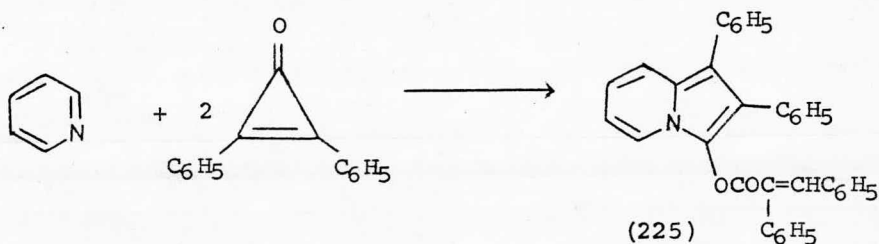
(220)

4. Cicloadductos 2:1

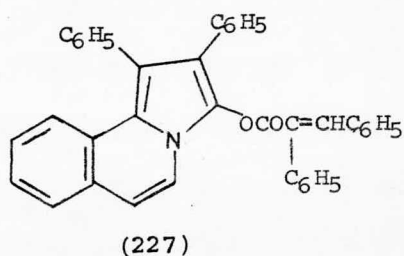
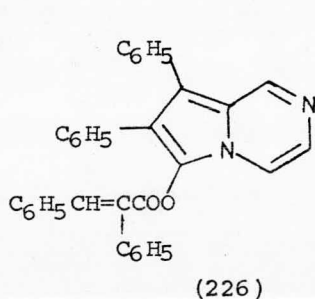
La reacción de (7) con el 2,6-difenilmetilisonitrilo (221) dió los productos de expansión de anillo 4,5-bis(2,6--dimetilfenilimino)-2,3-difenil-2-ciclopenten-1-ona (223) y -N-(2,6-dimetilfenil)difenilisomaleimida (224). Se supone -- que estos productos se formaron por medio del intermediario de anillo abierto (222), el cual resulta de la adición de -Michael del isonitrilo (221) sobre (7)¹⁴⁶.



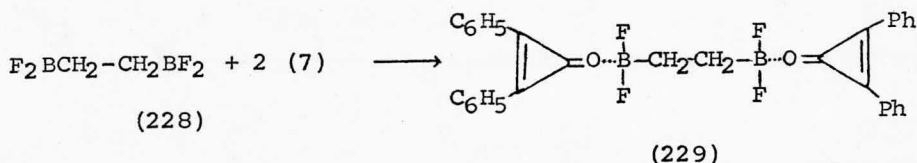
La difenilciclopropenona (7) reacciona con piridina^{8,}
¹⁴⁵ para formar el aducto (225)¹⁵⁵. Este constituye el primer tipo de cicloadducto de compuestos heteroaromáticos de ni-
 trógeno. Los aductos 2:1 (226) y (227) se aislaron a partir



de la reacción de (7) con pirazina e isoquinolina respectivamente¹⁵⁵.

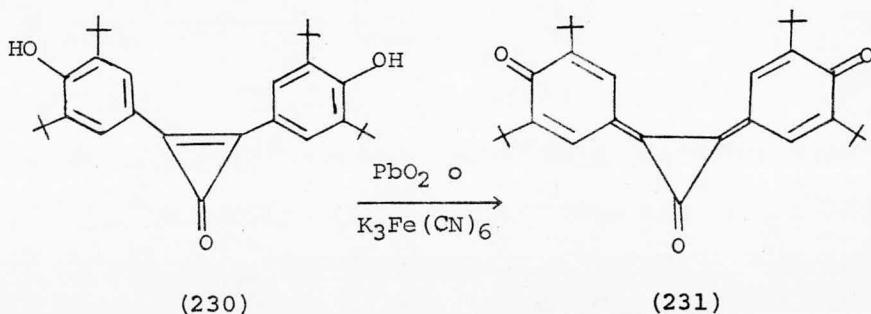


El aducto 2:1 (229) se obtuvo en la reacción de quelación del ácido bidentado de Lewis (228) con (7). En esta reacción, (7) actúa como base de Lewis¹⁵⁶. Recientemente se han sintetizado más complejos ácido de Lewis-difenilciclopropeno con trifluoruro de boro y pentacloruro de antimonio¹⁵⁷.

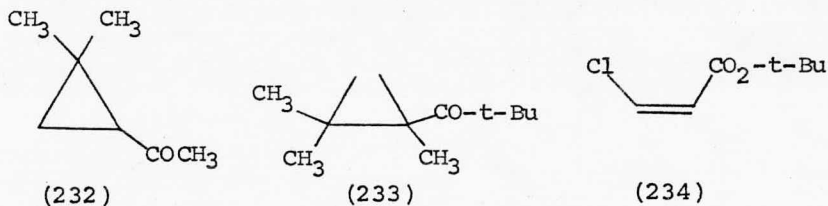


D. OXIDACION DE LAS CICLOPROPENONAS

El tratamiento de la bis(3,5-di-ter-4-hidroxifenil)-ciclopropenona (230) con dióxido de plomo o ferricianuro de potasio básico acuoso dió el compuesto (231) como un sólido-púrpura⁷⁶. La oxidación de la ter-butilciclopropenona (100) en perácido dió una mezcla 1:2:5:90:2¹⁶¹ de di-ter-butylace-



tileno (232), (233), y (t-BuCO)₂, respectivamente. El tratamiento similar de (7) con ácido m-cloroperbenzoico dió una mezcla 4:1:5 de difenilacetileno, benzofenona, y benzilo¹⁶¹.



La ciclopropenona (3) se oxidó al cis-ter-butyl β-cloroacrilato (234) con hipoclorito de ter-butilo a temperatura am---

biente en CH_2Cl_2 . También se detectó un poco de isómero --- trans pero se pensó que fue el resultado de la isomerización de (234)¹⁰².

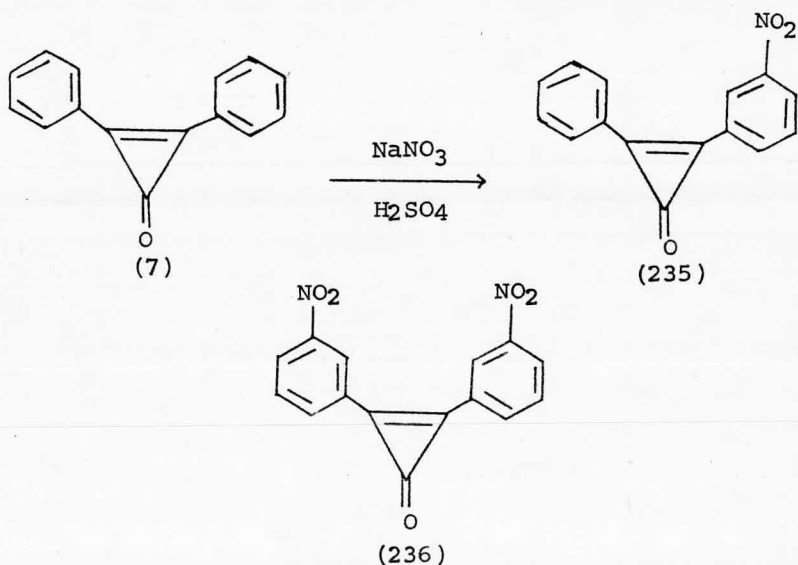
E. REACCIONES DE SUBSTITUCION

1. Nitración

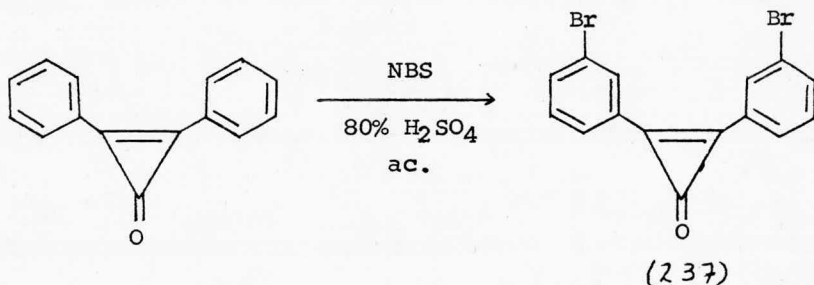
La adición de un equivalente molar de nitrato de sodio a una solución de (7) en ácido sulfúrico dió el producto mononitrato (235)¹⁶². La orientación meta en el compuesto - se asignó por su descarbonilación fotoquímica al 3-nitrodifenilacetileno conocido. De cualquier forma, la nitración en la posición meta era de esperarse, puesto que la difenilcicloropropenona en medio ácido se protona completamente dando un sistema cicloroprenilium con carga positiva, la cual puede estabilizarse en las posiciones orto y para de los sustituyentes fenilo. En forma similar, el uso de dos equivalentes molares de nitrato de sodio dieron la dinitrodifenilcicloropropenona (236), la cual se asignó tentativamente como el isómero 3,3'.

2. Bromación

Mientras que Tobey y West⁷⁵ obtuvieron diarilcicloropropenonas substituidas en la posición para (secc. IV.A.3),-



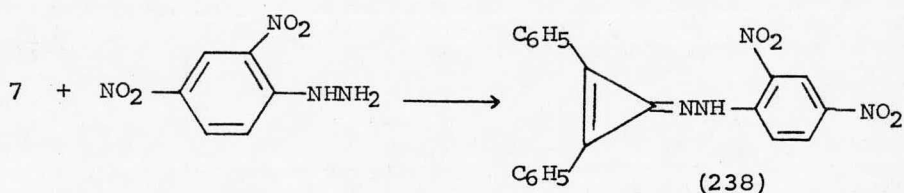
el tratamiento de una solución de (7) en ácido sulfúrico --- acuoso al 80% con dos equivalentes molares de N-bromosuccini mida dió la bis(m-bromofenil)ciclopropenona (237)¹⁶³. La -- orientación meta en el producto se efectuó únicamente en ba- se a los datos espectroscópicos, pero los cálculos en τ mn pa- ra patrones de substitución aromática correlacionaron correc- tamente con la asignación meta.



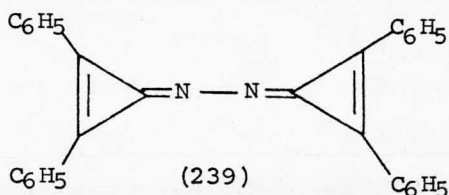
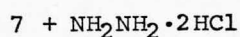
VI - DERIVADOS DE LAS CICLOPROPENONAS

A. IMINOCICLOPROPENONAS

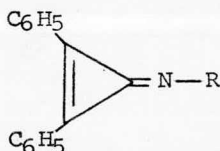
Se ha reportado la formación de la 2,4-dinitrofenilhidrazina (238) de (7)⁷ pero no ha sido posible duplicar este trabajo⁸. La reacción se llevó a cabo tanto en diglima como en una mezcla de ácido sulfúrico-etanol absoluto¹⁴⁵. La reacción de (7) con tosilhidrazina dió la correspondiente tosilhidrazona¹⁶⁴. Aunque la reacción de (7) con hidrazina-



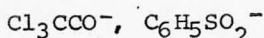
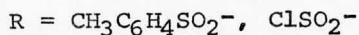
bajo condiciones anhidras¹⁴⁵ dió tanto el producto de anillo abierto (190) como el producto cíclico (191) (ver secc. V.C. 4.c(1)); la reacción de (7) con dihidrocloruro de hidrazina sólo formó la azina de la difenilciclopropenona (239)¹⁶⁴.



Otras síntesis de ciclopropeniminas se llevaron a cabo por medio de la reacción de la difenilciclopropenona con varios-isocianatos activados^{165, 166}, obteniéndose los productos -- (240). Estos productos se forman a partir del ataque nucleófilo del átomo de oxígeno de la ciclopropenona sobre el -- átomo de carbono del isocianato, con una ciclización y pérdi da final de CO_2 .

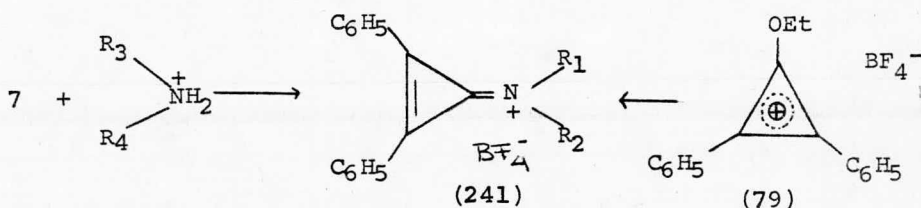


(240)

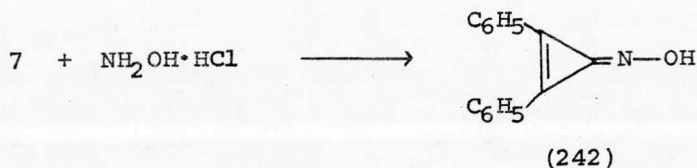


La adición de nucleófilos de compuestos que contie-- nen nitrógeno a (7) condujo a la formación de las iminas pro-- tonadas (241) ($\text{R}_1 = \text{H}$) las cuales, al reaccionar con una ba-- se fuerte se convierten en las ciclopropeniminas (240)¹⁰⁶. - El tratamiento de (7) con NH_4BF_4 dió una serie de estas sa-- les (241), las cuales también se preparan a partir de la sal

de fluoroborato de etiloxonio (79) con aminas secundarias⁹².

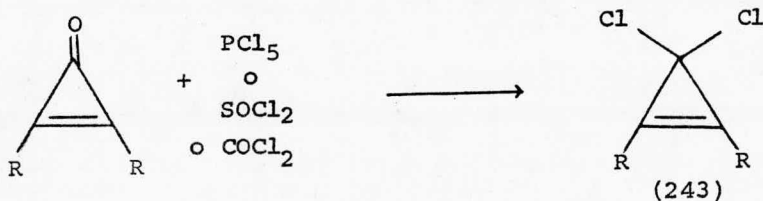


Es interesante notar que mientras la hidroxilamina formó la oxima (123) y un producto cíclico de oxidación ---- (124) al reaccionar con (7) (secc. V.B.3), el hidrocloruro de hidroxilamina dió la sencilla oxima (242)¹⁶⁷.



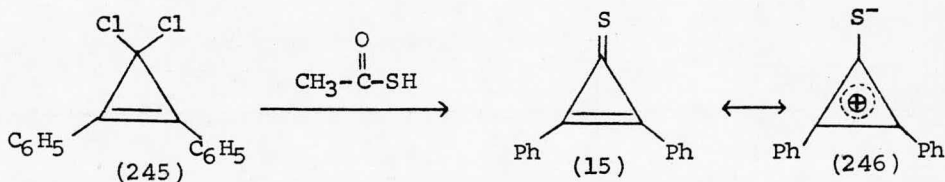
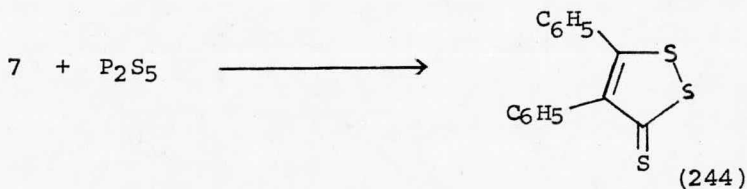
B. 3,3-DICLOROCICLOPROPENOS

La reconversión de las ciclopropenonas a sus precursores 3,3-diclorociclopropenos (243) puede llevarse a cabo con pentacloruro de fósforo¹⁶⁷, cloruro de tionilo⁷⁵, o fósgeno^{106, 168}.

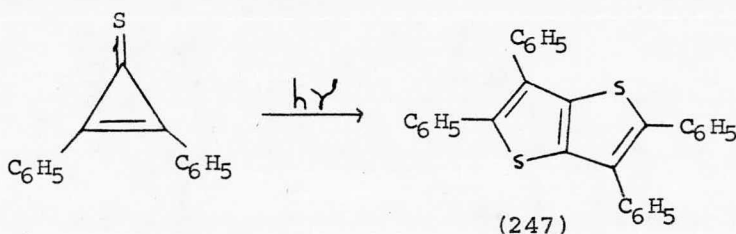


C. DIFENILCICLOPROPENOTIÓNA

Se han obtenido resultados conflictivos en la adición de pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) a la difenilciclopropenona (7). En una ocasión se reportó la formación de la 4,5-difeniltritiona (244)¹⁶⁹ y en otra la formación de la difenilciclopropenotióna (15)¹⁶⁷. Esta última también se ha preparado a partir de la reacción del gemdiclorodifenilciclopropeno (245) con ácido tioacético^{106, 170}. La difenilciclopropenotióna tiene un momento dipolar $\mu = 5.8$ D¹⁶⁷, lo que sugiere que está en resonancia con la estructura (246). Sin embargo, estudios recientes de rayos X mostraron que la estructura (246) no concuerda con los resultados obtenidos - 171.



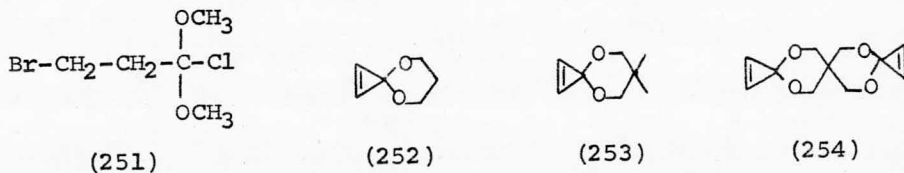
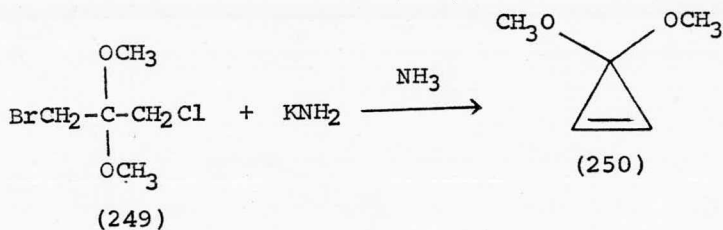
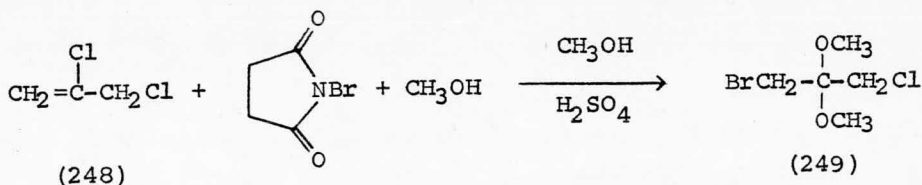
Mientras que la difenilciclopropenona sufre descarbonilación al fotolizarse (secc. V.A), la difenilciclopropenona se fotodimeriza al irradiarse en benceno dando el 2,3,5,6-tetrafeniltieno [3,2-b]tiofeno (247)¹⁷². Sin embargo, al tratarla en etanol durante 24 horas empleando una lámpara de hidrógeno de alta presión, se logró la eliminación de mono--



sulfuro de carbono y la formación de difenilacetileno en un rendimiento de 50%⁵⁷.

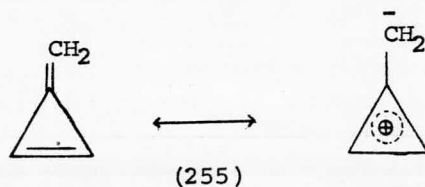
D. CETALES

La reacción del 2,3-dicloropropeno (248) con metanol y N-bromosuccinimida, en un ácido como catalizador, dió el 1-bromo-3-cloro-2,2-dimetoxipropano (249), el cual, al sufrir ciclización con KNH_2 en NH_3 dió el 3,3-dimetoxiciclopropeno (250) (dimetilcetal de la ciclopropenona (3))¹⁷³. Los cetales cíclicos (252), (253), y (254), se prepararon en forma análoga¹⁷⁴ a partir del 1-bromo-3-cloro-3,3-dimetoxipropano (251) con el diol apropiado.

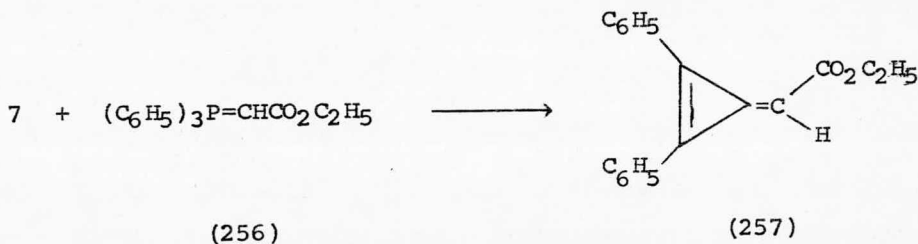


E. TRIAFULVENOS (METILENCICLOPROPENOS)

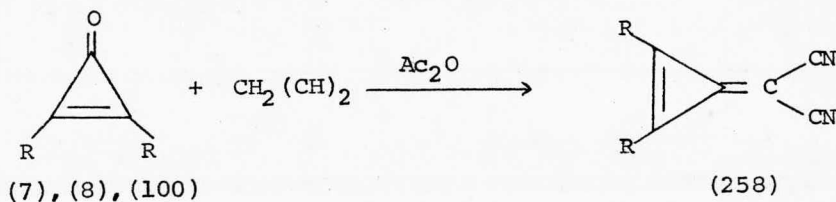
El metilenciclopropeno (255) es el sistema cíclico -conjugado más sencillo⁹⁹. Su relación con la ciclopropenona se demostró por medio de las características físicas de sus derivados C-sustituidos, tales como momentos dipolares^{167, 175} y energías de deslocalización calculadas¹⁷⁶. La ruta -- más sencilla a los metilenciclopropenos podría esperarse ser la olefinación de Wittig de las ciclopropenonas, sin embargo, esta ruta sólo ha tenido éxito en una ocasión. Así, el 1,2-difenil-4-etoxicarbonilmetilenciclopropeno (257) se obtuvo -



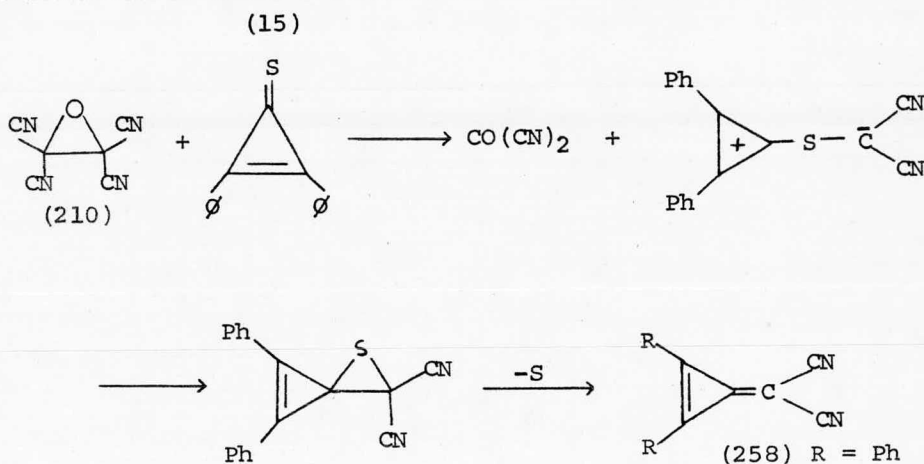
de la reacción de (7) con trifenilfosfina-etoxicarbonilmetileno (256)^{177, 178}.



La condensación de la difenilciclopropenona (7)^{167, 175, 179}, dipropilciclopropenona (8)¹⁸⁰, y di-ter-butilciclopropenona (100)⁶⁰ con malononitrilo dió los 1,1-dicianometilenciclopropenos correspondientes (258). El mejor método para preparar el 1,1-dicianometilenciclopropeno (258) (R=C₆H₅) fue por medio de la reacción de la difenilciclopropenotona-

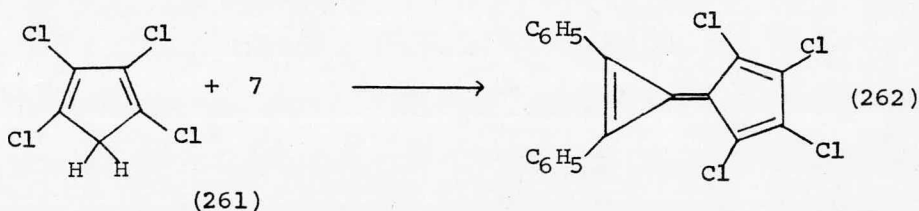
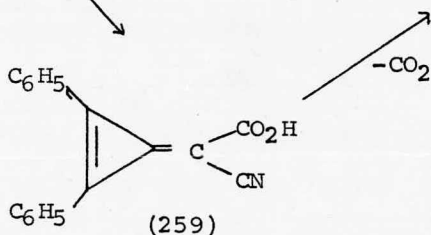
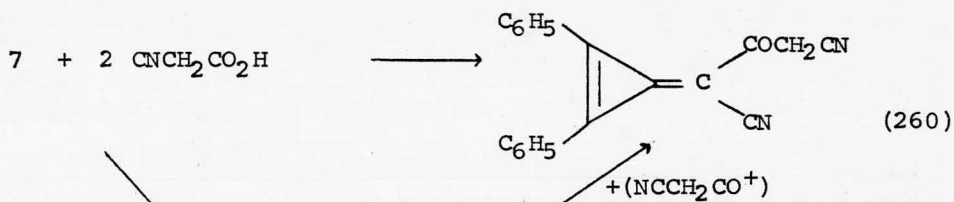


(15) con óxido de tetracianoetileno (210). Esta reacción posiblemente se lleva a cabo mediante la siguiente secuencia:

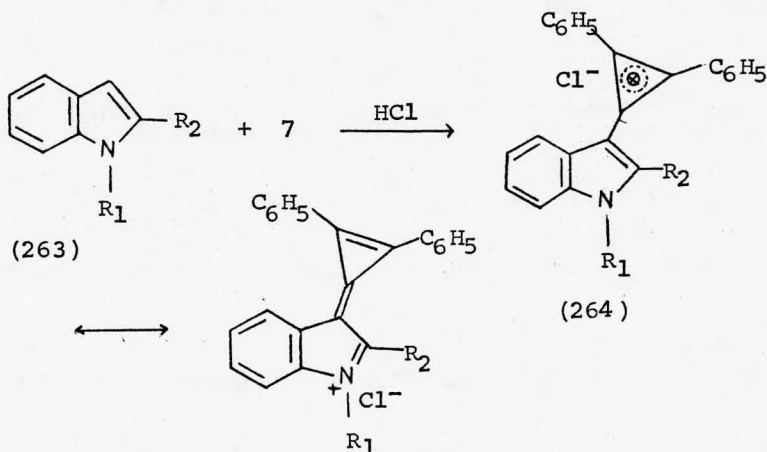


La difenilciclopropenona (7) reacciona con el ácido-cianoacético para formar el 4-ciano-4-(cianoacetil)-1,2-difeniltriafulveno (260)¹⁸². El mecanismo de la reacción se inicia con la condensación de (7) con el ácido cianoacético para formar el ácido 4-ciano-4-carboxílico (259), el cual, al sufrir descarboxilación y ataque electrofílico por el $\text{NC}=\text{CH}_2\text{CO}^+$ da finalmente (260). Por otro lado, el tetraclorociclopentadieno (261) se condensó con (7) en metanol para formar el compuesto (262)¹¹⁹.

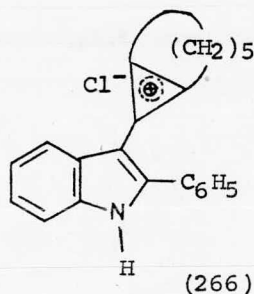
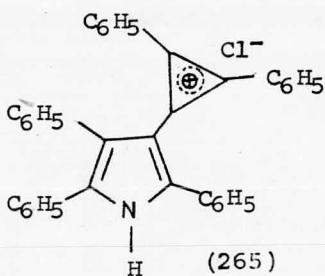
La condensación de (7) con varios compuestos heterocíclicos de nitrógeno llevó a la síntesis de heterofulvenos-88, 79, 183-185, 156. Por ejemplo, la condensación de (7) -



con los indoles (263) llevó a la formación de las sales de azapentatriafulvenium (264). Las sales (265) se prepararon a partir de la condensación de los 2,4,5-trifenilpirroles --



con (7) y la sal (266) se aisló a partir de la ciclohepteno-
ciclopropenona (13) y el 2-fenilindol.



Todas estas reacciones probablemente involucran la -
substitución electrofílica en la posición más reactiva del -
anillo heterocíclico, ya sea por el catión 3-hidroxi-1,2-di-
fenilciclopropenium o por el catión 3-hidroxi-1,2-ciclohepte-
nociclopropenium, los cuales son generados "in situ" a par--
tir de la ciclopropenona con ácido clorhídrico¹⁹⁰.

VII - CONCLUSIONES

De lo expuesto a lo largo del presente trabajo se -- pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Las ciclopropenonas son compuestos relativamente nuevos -- que poseen una riqueza química muy amplia. Esta riqueza química se refleja claramente en sus reacciones.
2. El desarrollo de la química de las ciclopropenonas nos -- ilustra la aplicación acertada de los cálculos teóricos -- del orbital molecular para predecir las características -- de compuestos cíclicos aún no conocidos.
3. El interesante comportamiento químico de las cicloprope -- nonas y su gran potencial para futuras aplicaciones en -- síntesis orgánicas, hacen que cada vez se dedique más -- atención a su estudio.

Forma en que se desarrolló el trabajo:

1. Se revisó la literatura hasta el 22 de agosto del año -- de 1977.

2. Sólo se incluyeron las características y el comportamiento más general de las ciclopropanonas por lo que las referencias se dividieron en referencias citadas y en referencias no citadas.
3. Las referencias no citadas se clasificaron por tema para su fácil manejo.

VIII - REFERENCIAS

A. REFERENCIAS CITADAS

1. A. W. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4.-19 (1965).
2. E. Hückel, *Z. Phys.*, 70, 204 (1931); 71, 628 - (1932).
3. J. D. Roberts, A. Streitwieser, y C. M. Regan, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 4579 (1952).
4. R. Breslow y C. Yuan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 5991 (1958).
5. R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 5318 ---- (1957).
6. R. Breslow, R. Haynie, y J. Mirra, *J. Amer. -- Chem. Soc.*, 81, 247 (1959).
7. M. E. Vol'pin, Yu. D. Koreschkov, y D. N. Kur-sanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk,-* 560 (1959).
8. R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peter--son, y J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, --- 1320 (1965).
9. R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, y J. Posner, *J. --- Amer. Chem. Soc.*, 87, 1326 (1965).

10. R. C. Kerber y C. M. Hsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 3239 (1973).
11. R. Breslow y L. J. Altman, *J. Amer. Chem., Soc.*, 88, 504 (1966).
12. D. Bostwick, H. F. Henneike, y H. P. Hopkins, - *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1505 (1975).
13. R. P. Quirk y Ch. R. Gembill, *Chem. Comm.*, 503 (1974).
14. R. Breslow y R. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4426 (1960).
15. E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.*, 101, 410 (1968).
16. L. J. Altman, *Diss. Abstr.*, 26, 5713 (1966).
17. Yu, G. Borod'ko y Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. - Nauk SSSR*, 136, 1335 (1961).
18. A. Watanabe, H. Yamaguchi, Y. Amako, y H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 2196 (1968).
19. R. Breslow, H. Hover, y H. W. Chang, *J. Amer.-Chem. Soc.*, 84, 3168 (1962).
- + 20. J. Chatt y R. G. Guy, *Chem. Ind. (London)*, 212 (1963).
21. D. N. Kursanov, M. E. Vol'pin, y Yu. D. Koreschkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 2677 (1960).
22. D. J. Bertelli y T. G. Andrews, Jr., *J. Amer.-Chem. Soc.*, 91, 5280 (1969).
23. Yu. G. Borod'ko y Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. - Nauk SSSR*, 134, 1127 (1960).
24. J. C. Posner, *Diss. Abstr.*, 26, 4246 (1966).
25. A. Watanabe, H. Yamaguchi, Y. Amako, y H. Azumi, *Bull. Chem. Soc., Jap.*, 41, 2196 (1968).

26. R. West y D. L. Powell, J. Amer. Chem. Soc., -
85, 2577 (1963).
27. M. J. S. Dewar y T. Morita, J. Amer. Chem. Soc.
91, 802 (1969).
- + 28. D. T. Clark y D. M. Lilley, J. Chem. Soc., D.-
147 (1970).
29. F. Hoefler, B. Schrader, y A. Krebs, Z. Natur-
forsch. A, 24, 1617 (1969).
30. S. Yamabe y K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc., -
97, 4458 (1975).
31. H. Tsukada, H. Schimanouchi y Y. Sasada, Tetra-
hedron Lett., 2455 (1973).
32. H. Tsukada, H. Schimanouchi y Y. Sasada, Chem.-
Lett., 639 (1974).
33. R. A. Peterson, Diss. Abstr., 23, 1517 (1962).
34. R. Breslow, J. Posner, y A. Krebs, J. Amer. --
Chem. Soc., 85, 234 (1963).
35. R. R. Kostikov y I. A. D'yakonov, Zh. Obshch.-
Khim., 34, 3845 (1964); J. Gen. Chem. USSR, --
3897 (1964).
36. R. Breslow y G. Ryan, J. Amer. Chem. Soc., 89,
3073 (1967).
37. J. Ciabattoni y E. C. Nathan, III, J. Amer. --
Chem. Soc., 90, 4495 (1968).
38. A. Krebs, B. Schrader, y F. Hoefler, Tetrahe--
dron Lett., 5935 (1968).
39. E. Osawa, K. Kitamura, y Z. Yoshida, J. Amer.-
Chem. Soc., 89, 3814 (1967).
40. E. M. Briggs, C. W. Bird, y A. F. Hamner, Spec
trochim. Acta, Parte A, 25, 1319 (1969).

41. I. Agranat y E. D. Bergmann, *Tetrahedron Lett.*, 2373 (1966).
42. A. Krebs y B. Schrader, *Z. Naturforsch. B.* 21, - 194 (1966).
43. A. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 10 - (1965).
44. G. L. Closs en "Advances in Alicyclic Chemes---try", Academic Press, New York, N. Y., 1966, -- p. 53.
45. R. W. Mitchell y J. A. Merritt, *Spectrochim. -- Acta, Parte A*, 27, 1643 (1971).
46. F. Toda y K. Akagi, *Tetrahedron Lett.*, 3735 --- (1968).
47. R. Breslow, G. Ryan, y J. T. Groves, *J. Amer.-- Chem., Soc.*, 92, 988 (1970).
48. F. R. Brown, D. H. Finseth, F. A. Miller, y K.- H. Rhee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1011 (1975).
49. R. Schubert, A. Ansmann, P. Bleckmann y B. ---- Schrader, *J. Mol. Struct*, 26, 429 (1975).
50. B. E. Zaitsev, Yu. D. Koreschkov, M. E. Vol' -- pin, y Yu. N. Sheinker, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, - 139, 1107 (1961).
51. V. D. Zaitsev, Yu. N. Sheinker, Yu. D. Koresch- kov, y M. E. Vol'pin, *Fiz, Probl. Spektrosk.*, - *Akad. Nauk. SSSR*, 1, 442 (1960).
52. B. E. Zaitsev, Yu. N. Sheinker, y Yu. D. Koresh- kov, *Dokl, Akad, Nauk SSSR*, 136, 1090 (1961).
53. R. Breslow y M. Oda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, - 4787 (1972).
54. G. L. Closs y L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 99, 3796 (1963).
55. M. T. W. Hearn, K. T. Potts, *J. Chem. Soc.*, --- *Perkin Trans.* 11, 15, 1918 (1974).

56. E. V. Dehmlow, R. Zeisberg y S. S. Dehmlow, --
Org. Magn. Reson., 7, 418 (1975).
57. G. Laban y R. Mayer, Z. Chem., 12, 20 (1972).
- + 58. C. W. Bird y A. F. Harmer, J. Chem. Soc. C, --
959 (1969).
59. D. G. Farnum, J. Chickos, y P. E. Thurston, J.
Amer. Chem. Soc., 88, 3075 (1966).
60. J. Ciabattoni y E. C. Nathan, III, J. Amer. --
Chem. Soc., 91, 4766 (1969).
61. E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett., 2317 (1965).
62. E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett., 4003 (1965).
- + 63. E. V. Dehmlow, Chem. Ind. (London), 1379 (1966).
64. E. V. Dehmlow, Chem. Ber., 101, 427 (1968).
- + 65. D. Seyferth y R. Damrauer, J. Org. Chem., 31,-
1660 (1966).
66. P. Crabbe, R. Grezemkovsky, y L. Knox, Bull. -
Soc. Chim. Fr., 789 (1968).
67. P. Anderson, P. Crabbe, A. D. Cross, J. H. ---
Fried, L. H. Knox, J. Murphy, y E. Velardi, J.
Amer. Chem. Soc., 90, 3888 (1968).
68. D. G. Farnum y P. E. Thurston, J. Amer. Chem.-
Soc., 86, 4206 (1964).
69. P. E. Thurston, Diss. Abstr., 25, 4419 (1965).
70. J. Chickos, Diss. Abstr., 28, 94 (1967).
71. W. T. Miller, Jr., y D. M. Whalen, J. Amer. --
Chem. Soc., 86, 2089 (1964).
- * 72. P. Crabbe, H. Crapio, E. Velarde, y J. H. ----
Fried, J. Org. Chem., 38, 1478 (1973).
73. R. West, D. C. Zecher, y S. W. Tobey, J. Amer.
Chem. Soc., 92, 168 (1970).

74. W. Walter y J. Krohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 752, 136 (1971).
75. S. W. Tobey y R. West, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4215 (1964).
76. D. C. Zecher y R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, - 89, 153 (1967).
77. R. West, D. C. Zecher, y W. Goyert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 149 (1970).
- † 78. I. Agranat y Y. Tapuhi, *J. Chem. Ed.*, 53, 531- (1976).
79. I. Agranat y S. Dinur, *Chem. Scr.*, 5, 137 ---- (1974).
80. J. S. Chickos, E. Patton, y R. West, *J. Org. Chem.* 39, 1647 (1974).
81. S. W. Tobey y R. West, *Tetrahedron Lett.*, 1179 (1963).
82. Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, K. Nishikawa, H. Ogoshi, Y. Kyoto, *Tetrahedron Lett.*, -- 2619 (1973).
83. M. T. Wu, D. Taub, y A. A. Patchett, *Tetrahedron Lett.*, 2405 (1976).
- † 84. R. West, D. C. Zecher, S. K. Koster, y D. ---- Eggerding, *J. Org. Chem.*, 40, 2295 (1975).
85. R. West, J. Chickos, y E. Osawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 3885 (1968).
86. C. W. Bird y E. M. Briggs, *J. Organometal. Chem.*, 69, 311 (1974).
- † 87. S. Marmor y M. M. Thomas, *J. Org. Chem.*, 32, - 252 (1967).
- † 88. I. Agranat y E. Aharon-Shalom, *J. Org. Chem.*, - 41, 2379 (1976).

89. T. J. Pratt, *Diss. Abstr.*, 25, 4962 (1965).
90. G. A. Ryan, *Diss. Abstr.*, 30, 2616 (1969).
91. N. J. McCorkindale, R. A. Raphael, W. T. Scott, y B. Zwanenburg, *Chem. Commun.*, 133 (1966).
92. A. Krebs y J. Breckwoldt, *Tetrahedron Lett.*, - 3797 (1969).
93. D. R. Cowsar, *Diss. Abstr.*, 30, 2079 (1969).
94. A. Kende, *Org. React.*, II, 261 (1960).
95. J. Ciabattoni, E. C. Nathan, A. E. Feiring, y P. J. Kocienski, *Org. Syn.*, 54, 97 (1974).
96. E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, 1271 (1972).
97. D. Eggerding, R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 207 (1975).
98. D. Eggerding y R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, - 98, 3641 (1976).
99. C. B. Bauer y E. LeGroff, *Synthesis*, 2, 544 -- (1970).
100. F. Toda, T. Kataoka, y K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 244 (1971).
101. G. Quickert, K. Optiz, W. W. Wiersdorff, y J. Weinlich, *Tetrahedron Lett.*, 1863 (1963).
102. R. Breslow, M. Oda, y J. Pecoraro, *Tetrahedron Lett.*, 4415 (1972).
103. C. W. Bird, E. M. Briggs, y J. Hudec, *J. Amer. Chem. Soc. C*, 1862 (1967).
104. C. W. Bird y J. Hudec, *Chem. Ind. (London)*, -- 570 (1959).
105. *Ibid.*
106. T. Eicher y G. Frenzel, *Z. Naturforsch.*, 20b, - 274 (1965).

107. E. V. Dehmlow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 729, 64 (1969).
108. F. G. Bordwell y S. C. Crooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 2084 (1969).
109. A. G. Kende y P. T. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1609 (1965).
110. E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, 5177 (1967).
111. F. Toda, T. Mitote, y K. Akagi, *Chem. Commun.*, 228 (1969).
112. W. Walter y J. Krohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 752, 136 (1971).
113. J. Ciabattoni, P. J. Kocienski, y G. Melloni, *Tetrahedron Lett.*, 1883 (1969).
114. E. A. Harrison, Jr., *Chem. Commun.*, 982 (1970).
115. N. Toshima, I. Moritani, y S. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1245 (1967).
116. M. Oda, R. Breslow, y J. Pecoraro, *Tetrahedron Lett.*, 4419 (1972).
- * 117. W. C. Perkins y D. H. Wadsworth, *J. Org. Chem.*, 37, 800 (1972).
118. E. Dunkelblum, *Tetrahedron*, 28, 3879 (1972).
- † 119. J. Ciabattoni y G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.*, 31, 1336 (1966).
120. R. West y D. C. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2577 (1963).
121. R. Grigg y J. C. Jackson, *J. Chem. Soc. C*, 552 (1970).
- * 122. P. T. Izzo y A. S. Kende, *Chem. Ind. (London)*, 839 (1964).
123. J. Ciabattoni y G. A. Berchtold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1404 (1965).

124. J. Sauer y H. Krapf, *Tetrahedron Lett.*, 4279 - (1969).
125. M. A. Steinfels y A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 55, 702 (1972).
126. V. Bilinski, M. A. Steinfels, y A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1075 (1972).
127. V. Bilinski y A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1271 (1972).
128. M. A. Steinfels, H. W. Krapf, P. Riedle, J. Sauer, y A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1759 (1972).
129. D. N. Reinhoudt y C. G. Kouwenhoven, *Tetrahedron Lett.*, 3751 (1973).
130. M. H. Rosen, I. Fengler, y G. Bonet, *Tetrahedron Lett.*, 949 (1973).
131. von V. Bilinski y A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 57, 2525 (1974).
132. T. Eicher y S. Bohm, *Tetrahedron Lett.*, 2603 - (1972).
- * 133. J. W. Lown y T. W. Maloney, *Chem. Ind. (London)*, 870 (1970).
134. M. Frank-Neuman, *Tetrahedron Lett.*, 341 (1966).
135. M. H. Rosen, I. Fengler, G. Bonet, *J. Med. Chem.*, 19, 414 (1976).
136. J. W. Lown y R. K. Smalley, *Tetrahedron Lett.*, 169 (1969).
137. J. W. Lown, R. K. Smalley, G. Dallas, y T. W. Maloney, *Can. J. Chem.*, 48, 89 (1970).
138. J. W. Lown, T. W. Maloney, y G. Dallas, *Can. J. Chem.*, 48, 584 (1970).
139. G. Suld y C. C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2094 (1962).

140. J. W. Lown y K. Matsumoto, *Can. J. Chem.*, 49,-
3443 (1971).
141. K. T. Potts, A. J. Elliott, y M. Sorm, *J. Org.
Chem.*, 37, 3838 (1972).
142. J. W. Lown, K. Robert y G. Dallas, *Chem. -----
Commun.*, 1543 (1968).
143. J. W. Lown, R. Westwood, y J. P. Moser, *Can. -
J. Chem.*, 49, 1175 (1971).
- * 144. J. W. Lown, *J. Chem. Soc. C*, 1338 (1969).
145. L. G. Wolgemuth, *Diss. Abstr.*, 25, 3278 (1964).
146. N. Obata y T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.*, ---
3403 (1969).
147. N. Obata y T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.*, ---
2231 (1970).
148. T. Eicher y A. Hansen, *Tetrahedron Lett.*, 1169
(1967).
149. Y. Hayasi y H. Nozaki, *Tetrahedron*, 27, 3085 -
(1971).
- * 150. T. Sasaki, K. Kanematsu, y A. Kakehi, *J. Org.-
Chem.*, 36, 2451 (1971).
151. J. W. Lown y K. Matsumoto, *Can. J. Chem.*, 50,-
584 (1972).
152. J. H. M. Hill y M. A. Battiste, *Tetrahedron --
Lett.*, 5537 (1968).
153. J. W. Lown y K. Matsumoto, *Can. J. Chem.*, 50,-
534 (1972).
154. K. T. Potts y J. Baum, *J. Chem. Soc. Chem. Com
mun.*, 833 (1973).
155. J. W. Lown y K. Matsumoto, *Can. J. Chem.*, 49,-
1165 (1971).

156. I. Agranat y M. R. Pick, *Tetrahedron Lett.*, -- 4079 (1973).
157. Z. Yoshida y H. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 3219 (1971).
- * 158. C. W. Bird y E. M. Briggs, *J. Chem. Soc. A*, -- 1004 (1967).
159. G. Ayrey, C. W. Bird, E. M. Briggs, y A. F. -- Harmer, *Organometal. Chem. Syn. I*, 187 (1971).
160. J. P. Visser y J. E. Ramakers-blom, *J. Organometal. Chem.*, 44, C63 (1972).
161. J. K. Crandall y W. W. Conover, *Tetrahedron Lett.*, 583 (1971).
162. C. W. Bird y A. F. Hamer, *Org. Prepn. Proc.*, - 2, 79 (1970).
163. I. Agranat y M. R. Pick, *Tetrahedron Lett.*, -- 3111 (1972).
164. W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, Jr., y E. W. Lester, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1849 -- (1968).
165. R. Gompper, A. Studeneer, y W. Elser, *Tetrahedron Lett.*, 1019 (1968).
166. L. A. Paquette, T. J. Barton, y N. Horton, *Tetrahedron Lett.*, 5039 (1967).
167. Y. Kitahara y M. Funamizu, *Bull. Chem. Soc. -- Jap.* 37, 1897 (1964).
168. B. Foehlich y P. Buergle, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 701, 67 (1967).
169. Referencia 43 y referencias citadas en ella.
- * 170. J. W. Lown y T. W. Maloney, *J. Org. Chem.*, 35, - 1716 (1970).
171. L. L. Reed y J. P. Schaefer, *Chem. Commun.*, 528 (1972).

172. A. Schoenberg y M. Mamluk, *Tetrahedron Lett.*, -
4993 (1971).
- * 173. K. B. Baucom y G. B. Butler, *J. Org. Chem.*, 37,
1730 (1972).
- † 174. G. B. Butler, K. H. Herring, P. L. Lewis, V. V.
Sharpe, III, y R. L. Veazey, *J. Org. Chem.*, 42,
679 (1977).
- + 175. E. D. Bergmann e I. Agranat, *J. Amer. Chem. --
Soc.*, 86, 3587 (1964).
- † 176. S. L. Manatt y J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, -
24, 1336 (1959).
- * 177. E. D. Bergmann e I. Agranat, *J. Amer. Chem.*, -
Soc. C, 1621 (1968).
178. M. A. Battiste, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 942 -
(1964).
179. H. L. Ammon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 7093 ---
(1973).
180. A. S. Kende y P. T. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.*,
86, 3587 (1964).
181. A. Krebs y B. Schrader, *Justus Liebigs Ann. --
Chem.*, 709, 46 (1968).
- † 182. E. D. Bergmann e I. Agranat, *J. Chem. Soc. C*, -
1541 (1971).
183. I. Agranat, S. Cohen, E. Aharon-Shalom y E. D.
Bergmann, *Tetrahedron*, 31, 1163 (1975).
184. T. Eicher, T. Pfister y N. Kruger, *Org. Prep.-
Proced. Int.*, 6, 63 (1974).
185. M. A. Battiste y J. H. M. Hill, *Tetrahedron --
Lett.*, 5541 (1968).

B. REFERENCIAS NO CITADAS

1. Cálculos teóricos

1. P. L. Paulson, Chem. Rev., 9 (1955).
2. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for - Organic Chemists Wiley, New York 1961.
3. B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad y C. W. Holyorke, Jr., Tetrahedron, 28, 5299 (1972).
4. Ch. U. Pittman, Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, y L. D. Kispert, J. Org. Chem., 39, - 373 (1974).
5. N. J. Fitzpatrick y M. O. Fanning, J. Mol. ---- Struct., 33, 257 (1976).
6. N. J. Fitzpatrick y M. O. Fanning, J. Mol. ---- Struct., 25, 197 (1975).
7. W. Schafer, A. Schweig, G. Maier, T. Sayrac, J. K. Crandall, Tetrahedron Lett., 1213 (1974).
8. A. Skancke, Acta Chem. Scand., 27, 3243 (1973).
9. H. P. Hopkins, Jr., D. Bostwick, y C. J. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., 98, 1355 (1976).
10. E. Dehmlow, S. Dehmlow, F. Marschner, Chem. Ber., 110, 154 (1977).
11. P. Beckmann, Z. Naturforsch, Teil A., 29, 1485- (1974).
12. A. Skancke, J. Mol. Struct., 30, 95 (1976).

2. Propiedades físicas

1. E. J. Smutny, M. C. Caserio, y J. D. Roberts, - J. Amer. Chem. Soc., 82, 1793 (1960).
2. E. Patton y R. West, J. Amer. Chem. Soc., 95, - 8703 (1973).

3. J. Chickos, A. Berndt, A. Clans, J. Appl. Crystallogr., 6, 303 (1973).
4. K. Peters, H. von Shnering, Chem. Ber., 106, -- 935 (1973).
5. T. Kobayashi, Z. Phys. Chem., 99, 97 (1976).

3. Espectros

1. R. C. Benson, W. H. Flygare, M. Oda, y R. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2772 (1973).
2. I. Agranat y S. Cohen, Bull. Chem. Soc. Jap., - 47, 723 (1974).
3. E. C. Tuazon, D. H. Finseth y F. A. Miller, --- Spectrochim. Acta, Parte A, 31A, 1133 (1975).
4. W. R. Harshbarger, N. A. Kuebler, y M. B. Robin, J. Chem. Phys., 60, 345 (1974).
5. T. Kobayashi, S. Nagakura, Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, Chem. Lett., 445 (1974).
6. S. Cohen, J. R. Lacher, y J. D. Park, J. Amer.- Chem. Soc., 81, 3480 (1959).
7. E. F. Rothgery, R. J. Holt, y H. A. McGee, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 97, 4971 (1975).
8. H. Ogawa, N. Ibu, Kagaku (Kyoto), 28, 399 ----- (1973).
9. D. Finseth, Diss. Abstr. Int. B, 34, 4896 ----- (1974).
10. L. Czuchajowski, M. Kucharaske, M. Maslankie--- wicz, A. Zamenk, Bull. Acad. Pol. Sci. Chim., - 24, 381 (1976).
11. A. Naimushin, V. Danilova, A. Anishchenko, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz. 17, 160 (1974).
12. F. Miller, Appl. Spectrosc., 29, 461 (1975).

4. Síntesis

1. W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 562, I --- (1953).
2. C. W. Bird y E. M. Hollins, *Chem. Ind. (London)* 1362 (1964).
3. R. Breslow y H. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2367 (1961).
4. Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, H. Ogoshi, - *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 3043 (1973).
5. M. S. Ao. E. M. Burgess, A. Schauer, y E. A. -- Taylor, *Chem. Commun.*, 220 (1969).
6. I. Agranat, A. Barak, y M. R. Pick, *J. Org. --- Chem.*, 38, 3064 (1973).
7. Z. Yoshida, *Japan Kokai*, 7461, 101.
8. J. Chickos, E. Patton, R. West, *Org. Chem.*, 39,- 1647 (1974).
9. E. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, 203 (1975).
10. E. Dehmlow, *Angew. Chem.* 86, 203 (1974).

5. Reacciones

1. A. Baba, Y. Ohshiro, y T. Agawa, *Chem. Lett.*, I, 11-12 (1976).
2. N. S. Sridhara y R. Singh, *Z. Naturforsch*, 32b, 453 (1977).
3. J. B. Hill, *Tetrahedron Lett.*, 3283 (1975).
4. I. Agranat, G. V. Boyd, y M. A. Wirt, *Bull. --- Chem. Soc. Jap.*, 50, 765 (1977).
5. S. I. Zhdanov y M. K. Polievktov, *Zh. Obshch. - Khim.*, 31, 3870 (1961).

6. L. Salisbury, *J. Org. Chem.*, 40, 1340 (1975).
7. F. Toda, T. Mitote, y K. Akagi, *Bull Chem., Soc. Jap.*, 42, 1777 (1969).
8. K. T. Potts, J. Baum, y E. Houghton, *J. Org. -- Chem.*, 41, 818 (1976).
9. A. Kascheres y J. A. R. Rodríguez, *J. Org. Chem.* 40, 1440 (1975).
10. A. Baba, Y. Ohshiro y T. Agawa, *J. Organometal. Chem.*, 110, 121 (1976).
11. J. S. Chickos, *J. Org. Chem.*, 38, 3642 (1973).
12. A. Hamada y T. Takizawa, *Chem. Pharm. Bull.* 23, 2933 (1975).
13. T. L. Gilchrist, C. J. Harris, C. J. Moody, y - C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1969 (1975).
14. T. L. Gilchrist, C. J. Harris, y Ch. W. Rees, - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 487 (1974).
15. B. Koren, B. Stanovnik, y M. Tisler, *J. Heterocycl. Chem.*, II, 471 (1974).
16. A. Kascheres y D. Marchi, Jr., *J. Chem. Soc. -- Chem. Commun.*, 275 (1976).
17. R. Grigg, R. Hayes, J. L. Jackson, y T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 349 (1973).
18. T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi y G. Ito, *Tetrahedron*, 28, 4947 (1972).
19. Y. Tamura, T. Miyamoto, H. Kiyokawa, y Y. Kita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2053 (1974).
20. A. Kascheres y D. Marchi, Jr., *J. Org. Chem.*, - 40, 2985 (1975).
21. K. Matsumoto, y Y. Kono, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1045 (1976).

22. L. Toupet y R. Carrie, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 384 (1975).
23. A. Hassner y A. Kascheres, J. Org. Chem., 37, - 2728 (1972).
24. G. Fletcher, D. Wadsworth, J. Jones, Res. Discl., 77 (1977).
25. Y. Tamura, H. Matsushima y M. Ikeda, Tetrahe---dron, 32, 431 (1976).
26. Z. Yoshida, H. Miyahara, Kagaku (Kyoto), 27, -- 765 (1972).
27. K. Matsumoto, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 30, 1035 (1972).
28. I. Kolomnikov, Y. Koreshkov, T. Lobeeva, T. --- Chebotareva, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Kim., - 2375 (1975).
29. J. Currie, R. La Bar, R. Breazeale, A. Anderson, Justus Liebig's Ann. Chem., 166 (1973).
30. M. Rosen, 2, 238, 226 Ger. Offen.
31. T. Eicher, J. Weber, Tetrahedron Lett., 1381 -- (1974).
32. T. Eicher, S. Bohem. Chem. Ber., 107, 2186 ---- (1974).
33. T. Eicher, V. Schaefer, Tetrahedron, 30, 4025 - (1974).
34. M. Hirth, H. Krapf, P. Riedl, J. Sauer, F. Oe---ser, Chem. Ber., 109, 562 (1976).
35. H. Krapf, P. Riedl, J. Sauer, Chem. Ber. 109, - 576 (1976).
36. E. Dehmlow, J. Schoene Feld, Z. Naturforsch B, - Anorg. Chem. Org. Chem., 30B, 824 (1975).
37. Y. Tamura, J. Kim, Y. Sumida, M. Ikeda, Yakuga---ku Zasshi, 95, 1497 (1975).

38. T. Eicher, J. Weber, *Tetrahedron Lett.*, 1541 -- (1973).
39. S. Krivun, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 210, 1098 --- (1973).
40. S. Tobey, 3, 787, 500 U. S.
41. J. Schulenberg, 3, 839, 460 U. S.
42. J. Schulenberg, 3, 728, 388 U. S.

6. Complejos metálicos

1. W. L. Fichteman, P. Schmidt, y M. Orchin, *J. Organometal Chem.*, 12, 249 (1968).

7. Cicloadiciones

1. H. Matsukubo y H. Kato, *Chem. Lett.*, 767 (1975).
2. H. Matsukubo y H. Kato, *J. Chem. Soc., Perkin - Trans. I*, 632 (1975).
3. H. Matsukubo y H. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. -- Commun.*, 412 (1974).
4. T. Sasaki, K. Kanematsu, y K. Iizuka, *J. Org. - Chem.*, 41, 1105 (1976).
5. T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto, y E. Kato, *Syn. Commun.*, 3, 249 (1973).
6. A. Kascheres, C. Kascheres, J. A. R. Rodrigues, y A. R. A. Santana, *J. Org. Chem.*, 41, 3546 --- (1976).

8. Derivados

1. S. Dehmlow, E. Dehmlow, *Z. Naturforsch, B.*, --- *Anorg. Chem., Org. Chem.*, 30b, 404 (1975).