

95  
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACTIVIDAD DEL HEXAFLUOROFOSFATO DE  
M-METOXI N,N DIMETILBENCILAMINA  
CICLOPALADADO HACIA EL DI-P-TOLILACETILENO

T E S I S

PRESENTADA POR:  
KATIA SOLORZANO MALDONADO  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

I.-	Introducción	3
II.-	Objetivo	5
III.-	Generalidades	
1)	La química organometálica de los metales de transición	6
2)	Aplicaciones de los compuestos de paladio en organosíntesis	7
3)	Compuestos ciclotmetalados de paladio (II)	
3.1.0	Ciclotmetalación	10
3.2.0	Compuestos ciclotpaladados	11
3.2.1	Síntesis de compuestos ciclotpaladados	12
3.2.2	Reacciones de compuestos ciclotpaladados	14
4)	Reacciones de alquinos con compuestos ciclotpaladados	25
4.1.0	Reacciones de inserción de alquinos a compuestos ciclotpaladados que llevan a nuevos compuestos de organopaladio	25
4.1.1	Inserción de un alquino	26
4.1.2	Inserción de dos alquinos	28
4.1.3	Inserción de tres alquinos	34
4.2.0	Demetalación de compuestos de organopaladio obtenidos de reacciones de inserción de alquinos	36
4.2.1	Depaladación de compuestos obtenidos como productos de monoinserciones	38
4.2.2	Depaladación de compuestos obtenidos como productos de inserciones dobles	42
a)	Formación de compuestos heterocíclicos	43
b)	Formación de compuestos carbocíclicos	47
IV.-	Información General	60
V.-	Parte Experimental	61
VI.-	Resultados	77

<b>VII.-</b>	<b>Discusión</b>	<b>81</b>
<b>VIII.-</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>IX.-</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>102</b>
<b>X.-</b>	<b>Apéndice</b>	<b>105</b>

## I.- INTRODUCCION

La química organometálica es una área muy extensa que ocupa una región limítrofe entre lo que clásicamente se conoce como química orgánica e inorgánica.

La química de los compuestos organometálicos de elementos de transición se distingue de la química organometálica de los metales de los grupos representativos por su mayor versatilidad.

Las aplicaciones en el campo de la química orgánica sintética son las más importantes para los compuestos organometálicos de metales de transición, entre este tipo de compuestos, los organometálicos de paladio gozan de interés especial por parte de los investigadores, esto es atribuido a sus propiedades específicas que los hacen tener un amplio uso en síntesis orgánica. Los compuestos en sí mismos son de interés teórico considerable debido a las estructuras y nuevos tipos de enlace encontrados en ellos

En una gran parte de la química orgánica sintética, se ha hecho énfasis en los compuestos ciclometalados de Pd(II), ya que en el enlace paladio-carbono se efectúan reacciones de inserción con una gran variedad de compuestos, como por ejemplo con: monóxido de carbono, cloruros de acetoilo o benzofilo, alquenos y alquinos. Tales reacciones a menudo son regioespecíficas y ofrecen una secuencia potencialmente importante en la metodología sintética orgánica, como es el caso de la reacción entre el tetrafluoroborato de bis(acetonitrilo)-N,N-dimetilbencilamina ciclometalado ( $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2]^+ \text{BF}_4^-$ ) y el difenilacetileno, en donde se obtiene un derivado policíclico como producto principal<sup>(1)</sup>.

En el presente trabajo se describe la reacción entre el hexafluorofosfato de bis(acetonitrilo) m-metoxi-N,N-dimetilbencilamina ciclometalado:  $[\text{Pd}\{m\text{-OCH}_3(\text{dmba})\}(\text{MeCN})_2]^+ \text{PF}_6^-$  y el di-p-tolilacetileno, también se describe la obtención y caracterización de estas materias primas así como la separación y caracterización de los productos de la reacción propuesta. Los productos se analizaron con las técnicas analíticas usuales en la identificación sistemática de la estructura de un compuesto, como análisis elemental, espectroscopía en el infrarrojo, espectrometría de

masas y espectroscopía de resonancia magnética nuclear. En el caso de uno de los productos obtenidos fue posible obtener un monocristal adecuado para su estudio por difracción de rayos-X, el cual está en proceso.

## II.- OBJETIVO

Considerando que se ha descrito que en reacciones donde intervienen diferentes acetenos los productos de reacción dependen del tipo de acetileno empleado<sup>(1,19,20,24)</sup>, y por otra parte, en la reacción entre el  $[\text{Pd}-(\text{dmba})(\text{MeCN})_2]^+ \text{BF}_4^-$  y el difenilacetileno se obtiene un derivado policíclico como producto principal <sup>(1)</sup>, el objetivo de este trabajo es determinar en que forma los sustituyentes metilo en el difenilacetileno y el metoxilo en la posición meta del fenilo en el compuesto ciclopaladado de la N,N-dimetilbencilamina afectan tanto el curso de la reacción como el tipo de compuestos que se obtienen de esta.

### III.- GENERALIDADES

#### 1.- La química organometálica de los metales de transición

Se conoce como compuesto organometálico aquella sustancia que posee en su estructura por lo menos un enlace carbono-metal.

El hecho de que en los derivados organometálicos de los metales de transición el metal posea orbitales  $d$  disponibles que pueden participar en los enlaces, da como consecuencia que estos compuestos puedan tener una mayor variedad de grupos orgánicos con esquemas de enlazamiento más complicados que los encontrados en los organometálicos de los metales representativos. Por otro lado es reconocida la fuerte tendencia que tienen los metales de transición a coordinarse con otras moléculas con objeto de obtener los electrones suficientes para llenar sus orbitales " $d$ ", que están parcialmente ocupados, y así alcanzar la configuración electrónica del gas inerte más próximo; lo anterior se refleja en la gran diversidad de organometálicos de metales de transición que se han sintetizado.

En los compuestos organometálicos de metales de transición se encuentran dos tipos de enlace metal-carbono, el enlace tipo  $\sigma$  (sigma) que es similar al enlace covalente encontrado en la química orgánica tradicional y el enlace tipo  $\pi$  (pi), el cual es posible formar con moléculas que poseen orbitales  $\pi$  disponibles<sup>(2)</sup>.

En estos compuestos es frecuente encontrarse con dos o más moléculas orgánicas unidas al elemento metálico, a menudo estas moléculas, dentro de la esfera de coordinación del metal, reaccionan una con otra para formar nuevos enlaces entre ellas y nuevas uniones al metal.

Estas y otras propiedades que poseen los organometálicos de metales de transición, les confieren una utilidad práctica de considerables dimensiones dentro del campo de la química orgánica sintética.

Entre las aplicaciones más importantes que tienen estos compuestos ya sea como materias primas o como intermediarios, está su participación en la síntesis de moléculas orgánicas más complejas a partir de otras sencillas por medio de la formación de nuevos



enlaces carbono-carbono, también su participación en reacciones de trasposiciones de esqueletos carbonados, en ciertos procesos de degradación y en la formación de enlaces carbono-hidrógeno y carbono-heteroátomo<sup>(3,4,5)</sup>.

El enorme interés que ha captado la química organometálica de los metales de transición en los últimos años, se debe en gran parte a que algunas reacciones orgánicas se han realizado más fácilmente y con mejores resultados que por medio de la química orgánica tradicional.

## 2.- Aplicaciones de los compuestos de paladio en organosíntesis

Las sales simples de paladio así como los complejos inorgánicos de Pd se han utilizado ampliamente desde tiempo atrás en síntesis orgánica, tanto en laboratorios de investigación como a nivel industrial<sup>(6)</sup>.

A partir de las reacciones de las sales ó de los complejos inorgánicos de Pd con moléculas orgánicas se obtienen intermediarios organometálicos, los cuales "in situ" o por medio de un tratamiento posterior pueden dar lugar a nuevos compuestos orgánicos. Algunas veces los compuestos de organopaladio se aíslan como productos estables que pueden almacenarse para ser usados después como reactivos catalíticos ó estequiométricos, ó como materias primas en diversas síntesis.

La importancia de los compuestos de Pd se basa en el hecho de que pueden llegar a simplificar síntesis orgánicas con un significativo ahorro de tiempo y esfuerzo. Además con frecuencia los compuestos sintetizados se obtienen en alto rendimiento y selectividad.

Desde el punto de vista de la síntesis orgánica, las reacciones de los compuestos de Pd pueden ser divididos en dos grupos principales: reacciones oxidativas ó estequiométricas y reacciones catalíticas<sup>(6)</sup>.

a) Reacciones oxidativas:

Proceden por consumo de una cantidad equimolar de compuestos de Pd(II) por lo que también se conocen como reacciones estequiométricas. Los compuestos de Pd(II) son reducidos al estado de Pd(0) después de las reacciones, a menos que el producto que se obtenga sea un compuesto organometálico de Pd(II).

En las reacciones donde se obtiene al final Pd metálico ó un complejo de Pd(0), muy pocas veces es posible la adición de un oxidante a la mezcla de reacción para regenerar "in situ" el compuesto de Pd bivalente, en los casos donde esto puede ocurrir se genera un ciclo catalítico (p.ej el proceso Wacker). Sin embargo, cuando se obtiene Pd metálico es fácil recuperar este cuantitativamente para después oxidarlo y así formar de nuevo los compuestos de Pd(II)(7).

Algunas de las reacciones estequiométricas mas estudiadas y de mayor interés practico son entre otras: la carbonilación oxidativa de alquenos, la arilación de olefinas, la copulación de compuestos aromáticos, la oxidación de alcoholes a aldehídos y cetonas y la ortopaladación o ciclopaladación de compuestos aromáticos (que da lugar a compuestos ciclopaladados de amplia utilidad sintética como se verá más adelante).

El inconveniente en cuanto a costo que tienen las reacciones estequiométricas muchas veces puede ser compensado por el hecho de que el uso de una cantidad estequiométrica de compuesto de Pd puede llegar a ahorrar varios pasos de una síntesis. Algunas veces en reacciones donde se desean aislar complejos puros, estos sólo se pueden obtener a través de reacciones estequiométricas.

b) Reacciones catalíticas:

Se llevan a cabo con compuestos de Pd en estado bivalente ó cerovalente. Las reacciones proceden con cantidades catalíticas de estos compuestos y sin reoxidantes.

Entre los compuestos más frecuentemente usados como catalizadores se encuentran el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, el PdCl<sub>2</sub> y el Pd(OAc)<sub>2</sub>. Hay casos en los cuales las especies de Pd(II) se reducen "in situ" al estado cerovalente siendo el compuesto reducido el verdadero

catalizador, es por esto que a menudo cuando se utilizan el cloruro ó el acetato de paladio se agrega  $PPh_3$  ó un ligante similar que pueda estabilizar al Pd en estado cerovalente.

Los compuestos de paladio catalizan una enorme variedad de reacciones orgánicas de importancia considerable (algunas de ellas se han llevado incluso a nivel industrial)<sup>(6)</sup>, entre estas reacciones se pueden mencionar: la carbonilación, isomerización, oligomerización y cooligomerización de olefinas; la carbonilación y ciclooligomerización de alquinos; la carbonilación de aldehídos; la conversión de aminas primarias y secundarias a aminas secundarias y terciarias respectivamente; la reducción de compuestos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados, dienos conjugados y alquinos, entre otras muchas reacciones.

En relación a la ciclooligomerización de alquinos, es oportuno mencionar que a partir de las reacciones de acetilenos con compuestos de Pd(II) se han podido formar interesantes oligómeros cíclicos de cuatro, cinco y seis miembros. Estas reacciones en muchos casos pueden llevarse a cabo con una cantidad catalítica de compuesto de paladio; no obstante en varios estudios mecanísticos han sido aislados complejos intermediarios que son producto de reacciones estequiométricas, algunos de estos estudios han sido de mucha utilidad para la comprensión de los procesos que se desarrollan en las reacciones de inserción de alquinos a compuestos ciclopaladados, las cuales constituyen el tópico de interés principal en esta tesis. Existe bastante información publicada respecto a la ciclooligomerización de alquinos por compuestos de paladio bivalente<sup>(8,9,10,11)</sup>.

La química de los compuestos de Pd aplicada a reacciones orgánicas merece que se enfoquen hacia ella el mayor número de investigaciones posible, a fin de desarrollar aún más su potencialidad como una de las áreas más activas de la química organometálica dirigida hacia síntesis orgánica.

### 3.- Compuestos ciclometalados de paladio (II)

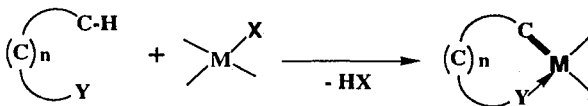
#### 3.1.0 Ciclometalación

Hace aproximadamente 25 años se descubrió que la reacción de ciclometalación podía ser un método conveniente para sintetizar compuestos organometálicos estables con enlaces  $\sigma$  metal-carbono (M-C)<sup>(12)</sup>.

En este tipo de reacción, la formación del enlace M-C (metalación) entre un compuesto orgánico y un complejo de un metal de transición implica la coordinación previa del metal por un átomo donador presente en la molécula orgánica, de manera que la metalación se lleva a cabo intramolecularmente dando lugar por lo tanto, a la formación de un metalacido en el cual el metal como parte del ciclo presenta al mismo tiempo el enlace M-C y un enlace metal-átomo donador (M-Y).

Estos metalacidos o compuestos organometálicos de coordinación intramolecular, que son estables y se aíslan fácilmente, han despertado una gran expectación pues se les ha encontrado un enorme potencial sintético. Cabe mencionar que la ciclometalación es una de las formas clásicas de activar enlaces C-H (que son considerados casi inertes) en moléculas orgánicas.

La reacción de ciclometalación se puede representar esquemáticamente de acuerdo al esquema 1.



Esquema 1

Reacción de ciclometalación.

En esta ecuación Y representa un grupo que contiene un átomo donador de un par electrónico, tal como nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, M representa un metal de transición y X un grupo aniónico saliente como un halogenuro, hidruro, acetato, etc.

La coordinación de los grupos Y al metal facilitan la metalación y le confieren estabilidad a los compuestos organometálicos resultantes. Estos generalmente están constituidos por un anillo quelato de tres a siete miembros, es decir,  $n = 0, 1, 2, 3, \text{ ó } 4$ . Existe una fuerte tendencia a la formación de metalaciclos de cinco miembros ( $n=2$ ), esto significa que los anillos de cinco unidades son relativamente más estables lo cual se atribuye a que este tamaño de anillo tiene la geometría más ideal (ángulo de enlace y longitud de enlace) de todos los tamaños de anillos posibles.

Los productos de la ciclometalación se han revelado como intermediarios valiosos en síntesis orgánica en vista de la apreciable reactividad del enlace metal-carbono, esta propiedad posibilita la interacción con varios compuestos orgánicos permitiendo la obtención de diversas sustancias en muchos casos en forma regioselectiva.

La síntesis y caracterización de una gran variedad de compuestos ciclometalados han sido tema de una buena cantidad de trabajos publicados, muchos de los cuales se han resumido en algunas revisiones<sup>(12,13)</sup>.

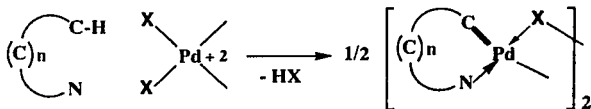
Sin embargo la información descrita respecto a las aplicaciones sintéticas de los complejos ciclometalados ha sido hasta cierto punto limitada. De cualquier modo se debe reconocer que esta materia ha despertado mucho interés en los últimos años.

### 3.2.0 Compuestos ciclopaladados

Los investigadores han hecho énfasis en el estudio de la síntesis y las reacciones de compuestos ciclometalados en los que el metal es Pd(II) debido a la facilidad que presentan los complejos de paladio divalente de ciclometalar una gran variedad de compuestos orgánicos (en especial compuestos aromáticos), de ahí que se conozcan cientos de ejemplos de complejos ciclopaladados<sup>(14)</sup>. La mayoría de estos han sido sintetizados a partir de ligantes con nitrógeno como átomo donador ( $Y = N$ ), puesto que se ha comprobado que los paladociclos con ligantes N-donadores son mucho más reactivos que aquellos en los que Y representa otros heteroátomos.

### 3.2.1 Síntesis de compuestos ciclopaladados

La ciclopaladación directa se lleva a cabo haciendo interaccionar, a temperatura ambiente, un compuesto orgánico nitrogenado (por lo regular) con una sal de Pd(II), generalmente PdCl<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> ó Pd(OAc)<sub>2</sub>, en metanol, etanol, acetona, dioxano, cloroformo ó ácido acético (este último en el caso de usar Pd(OAc)<sub>2</sub>). La mezcla de reacción se deja agitar durante varias horas obteniéndose un compuesto ciclopaladado dimérico con enlaces  $\mu$ -X puente.



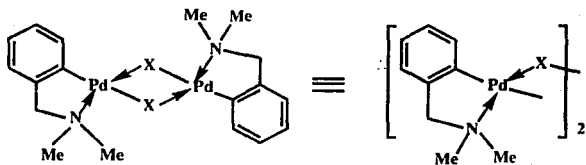
Esquema 2.

Reacción de ciclopaladación entre un compuesto nitrogenado y una sal de paladio para generar un compuesto ciclopaladado dimérico con enlaces  $\mu$ -X puente.

Se encontró que si la reacción se llevaba a cabo en una relación estequiométrica 2:1 ligante nitrogenado:sal de paladio, se alcanzaba el producto de la ciclopaladación en mucho mayor rendimiento que si se hacía en relación equimolar, a menos que en este último caso se agregara una base de Lewis a la reacción<sup>(15)</sup>.

Por ejemplo, al hacer reaccionar 2 moles de N,N dimetilbencilamina con un mol de PdCl<sub>2</sub> en metanol con agitación durante cinco horas, se obtiene el complejo di- $\mu$ -cloro bis[N,N dimetilbencilamina - 2 C,N]dipaladio II (ver esquema 3) en 68 % de rendimiento<sup>(15)</sup>. Este complejo se puede abreviar así: [PdCl(dmab)]<sub>2</sub>.

A pesar de que se desconocen algunos detalles del mecanismo de ciclometalación de ligantes arilo con grupos N-donadores, se acepta que ocurre la coordinación inicial del nitrógeno al metal seguida por ataque electrofílico del Pd en una posición orto en el anillo aromático.



X = Cl

### Esquema 3.

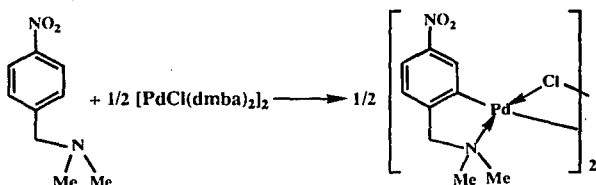
Compuesto ciclopaladado dimérico:  $[\text{PdCl}(\text{dmab})]_2$

Este mecanismo podría justificar que, al contrario de las aminas terciarias, las aminas primarias y secundarias no sufran ciclopaladación, pues al estar más fuertemente coordinadas al metal que las aminas terciarias provocan que disminuya el carácter electrofílico del Pd en tal grado que se previene el ataque de este al anillo arilo. Esta sustitución electrofílica aromática se favorece enormemente cuando procede vía un estado de transición conformado por un anillo de cinco miembros, de ahí la marcada preferencia a la formación de paladociclos de cinco miembros respecto a otro tamaño de ciclo.

Como es de suponerse, la ciclopaladación no se lleva a cabo con ligandos aromáticos desactivados tal como sucede con el p-nitro-N,N dimetilbenzilamina, en estos casos es frecuente que en lugar de formarse el producto ciclopaladado se obtenga un bis-aducto del tipo  $[\text{PdX}_2\text{L}_2]$ , en donde el ligante está enlazado a Pd(II) a través de nitrógeno solamente. Para poder obtener con estos ligandos el producto con enlace paladio-carbono se puede recurrir al método de "Intercambio de Ligantes", en este, un complejo ciclopaladado dímérico con puentes clorados soluble se hace reaccionar con el ligante orgánico desactivado en presencia de ácido acético, formándose así un nuevo paladociclo con el ligante intercambiado (esquema 4).

Los complejos de ciclopaladio con ligandos nitrogenados son en general reactivos fácilmente disponibles y muy convenientes, ya que

no son sensibles al aire y la humedad y pueden ser guardados indefinidamente, es por ello que han sido utilizados en forma estequiométrica para la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos. En tales procesos se ha aprovechado la alta labilidad del enlace  $\sigma$  paladio-carbono en el que fácilmente pueden "insertarse" regioespecíficamente moléculas reactivas, por ejemplo: olefinas, halogenuros de alquilo, monóxido de carbono, etc. llegandose a formar nuevos enlaces carbono-carbono y/o carbono-nitrógeno.



Esquema 4.

Intercambio de ligantes en un complejo ciclopaladado.

### 3.2.2 Reacciones de compuestos ciclopaladados

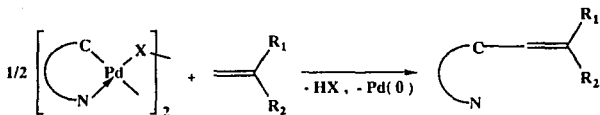
Aquí se expondrán brevemente algunas de las principales reacciones que se llevan a cabo con paladociclos y que tienen interés sintético<sup>(16)</sup>. Es importante señalar que muchas veces se aísla directamente un producto orgánico en la reacción de un complejo ciclopaladado con algún reactivo, pero que en ciertas ocasiones se obtiene como producto un nuevo paladociclo el cual debe ser sometido a un tratamiento posterior para obtener el compuesto orgánico que se desea.

#### a) Reacciones con alquenos:

Compuestos ciclopaladados con ligantes aromáticos N-donadores reaccionan con olefinas terminales para dar arilolefinas sustituidas las cuales presentan una configuración E. La relación



estequiométrica es 1:1. Al final de la reacción se obtiene Pd(0) como resultado de la reducción de Pd(II). Se puede llevar a cabo esta reacción en un areno como disolvente (benceno, tolueno, xilenos) ó en mezclas binarias de benceno ó diclorometano con ácido acético bajo reflujo en presencia de aminas terciarias.

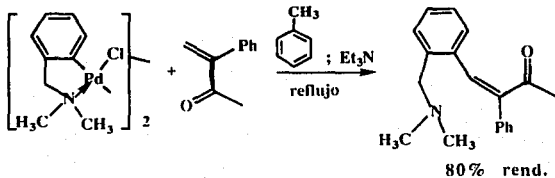


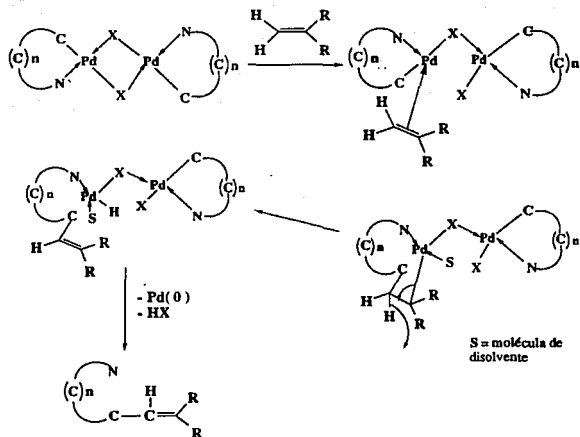
Esquema 5

Reacción de alquenos con compuestos ciclopaladados

El mecanismo de la reacción parece consistir en la formación inicial de un complejo  $\pi$  entre la olefina y el metal seguida por la inserción del alqueno en el enlace  $\sigma$  Pd-C; esta inserción, que es el paso lento de la reacción, es probable que implique el ataque del ligante carbonado  $\sigma$  enlazado al átomo de carbono menos impedido (carbono terminal) de la olefina coordinada, ocurriendo posteriormente una eliminación  $\beta$ -hidruro y finalizando con la eliminación reductora de Pd(0) que da lugar al aril-olefina libre (vease esquema 6).

Los complejos de N,N dialquibencilamina reaccionan fácilmente con vinilcetonas sustituidas en benceno ó tolueno a reflujo en presencia de trietilamina, como por ejemplo:



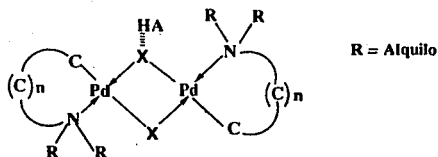


Esquema 6.

Mecanismo de la reacción entre un compuesto ciclopaladado y una olefina

Sin embargo, los complejos de N,N dialquilbencilamina son inertes hacia alquenos que no poseen grupo carbonilo adyacente al doble enlace. La arilación de estos alquenos por tales complejos solo procede cuando se usan ácidos carboxílicos como co-disolventes (regularmente ácido acético), adicionando perclorato de magnesio a la mezcla de reacción, la manera como estos compuestos participan en la reacción es la siguiente:

La sal de magnesio sufre solvólisis con el ácido acético produciendo pequeñas concentraciones de ácido perclórico. La función del ácido perclórico (HA) es protonar el puente de cloro del complejo ciclopaladado original (vease esquema 7), facilitando así la formación del complejo  $\pi$  paladio-alqueno.



Esquema 7.

Complejo ciclopaladado protonado a partir del cual se forma el complejo paladio-alqueno en las reacciones catalizadas con ácido

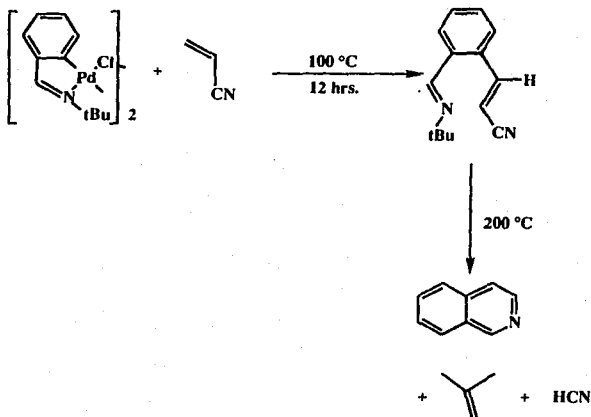
Con el anterior sistema se han podido concretar las reacciones de complejos ciclopaladados de N,N dimetilbencilamina con buen número de estirenos produciéndose igual número de estilbenos.

Algunas arilolefinas sintetizadas por el método estequiométrico estudiado aquí pueden a su vez ser sustratos para sintetizar fácilmente derivados de quinolina e isoquinolina (por formación de enlaces C-N). Por ejemplo, a partir de las arilolefinas obtenidas como productos de la reacción de arilaminas ciclopaladadas con acrilonitrilo, se pueden obtener isoquinolinas al calentar estas arilolefinas alrededor de 200 °C (7).

Un ejemplo se muestra en el esquema 8.

#### b) Reacciones con alquinos:

El comportamiento de la reacción de alquinos con dímeros de complejos ciclopaladados difiere marcadamente al de la reacción de alquenos, principalmente porque con alquinos los productos de reacción la mayoría de las veces son nuevos paladociclos de mayor tamaño que los originales; estos nuevos paladociclos se tienen que someter a procesos de depaladación si se quiere tener compuestos orgánicos libres del metal.



Esquema 8

Obtención de isoquinolina partiendo de una arilimina ciclopaladada.

Dado que se trata de la parte medular de esta tesis, las reacciones de paladociclos con alquinos se discutirá detalladamente en la sección 4 de este capítulo.

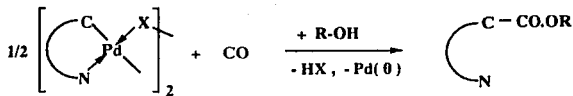
### c) Reacciones con monóxido de carbono:

La inserción de CO en el enlace paladio-carbono de compuestos ciclopaladados es uno de los procesos más fáciles y más ampliamente estudiados que involucran a estos complejos.

La mayoría de las reacciones tienen una estequiometría 1:1. Como materias primas se usan tanto dímeros con puentes de cloro ó acetato, como complejos monoméricos derivados de los primeros por rompimiento de los enlaces puente con trifenilfosfina. Todas las reacciones llevan a compuestos orgánicos libres de metal y paladio metálico. Entre los productos de carbonilación se pueden encontrar

ésteres y heterociclos, estos últimos obtenidos de uniones carbono carbonílico-nitrógeno. La naturaleza de estos productos depende crucialmente del disolvente empleado.

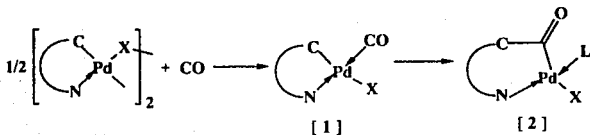
Se han obtenido ésteres partiendo de complejos ciclopaladados de bases de Schiff, de hidrazonas de formaldehído y acetaldehído, de amidas aromáticas y de oximas, utilizando alcoholes como disolvente. Esquematizando la reacción:



Si se emplean como disolventes benceno, clorobenceno ó xilenos se obtienen principalmente N-heterociclos.

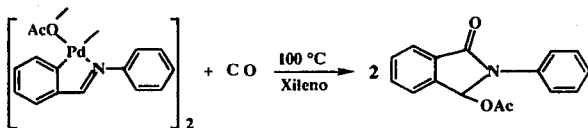
La presión requerida de monóxido de carbono varía desde el simple burbujeo hasta 150 atm. La carbonilación se lleva a cabo tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas (se recurre a estas últimas cuando el paladociclo es demasiado poco soluble.).

Cuando se parte de especies binucleares, el primer paso del mecanismo de reacción consiste en la formación del derivado monomérico [1] en donde el CO se encuentra coordinado al metal, el siguiente paso es la inserción del monóxido de carbono en el enlace paladio-carbono, la inserción consiste en la migración del carbono  $\sigma$  enlazado del metal al CO obteniéndose el intermediario organometálico [2].

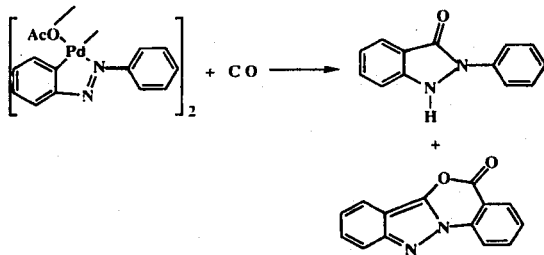


Los complejos [1] son aislados en casos donde no ocurre la inserción subsecuente. Los paladociclos [2], constituidos por cinco

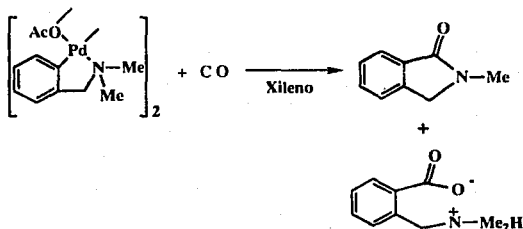
miembros, son estables lograndose aislar fácilmente como tales, sólo bajo severas condiciones dan lugar a compuestos orgánicos libres de metal. En contraste, complejos similares de seis miembros son muy inestables por lo que se transforman directamente a productos finales libres del metal, tal es el caso de la carbonilación de derivados de bases de Schiff la cual se realiza aún en condiciones suaves llevando a compuestos heterocíclicos (ftalimidinas):



El dímero de azobenceno con puentes acetato también reacciona con monóxido de carbono para dar una indazolona y una lactona<sup>(6)</sup>:



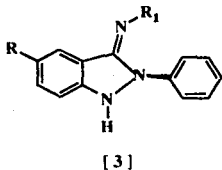
Los complejos ciclopaladados de N,N dialquilbencilamina forman heterociclos cuando son carbonilados, por ejemplo: la N,N dimetilbencilamina ciclopaladada produce 2-metil-ftalimidina junto con un zwitterión:



#### d) Reacciones con isocianuros:

El comportamiento de isocianuros con respecto a enlaces carbono-metal de transición, tiene mucho en común con el del CO isoelectrónico.

Cantidades estequiométricas de un dímero de azobenceno ciclopaladado  $[\text{PdCl}(\text{azb})]_2$  e isocianuro reaccionan bajo condiciones suaves para producir la especie monomérica análoga a [1]:  $[\text{PdCl}(\text{azb})(\text{CNR})]$ . El calentamiento de este monómero en tolueno a  $100^\circ\text{C}$  promueve la inserción del isocianuro coordinado en el enlace Pd-C, formandose 3-imino-2-arylindazolininas [3] en altos rendimientos:



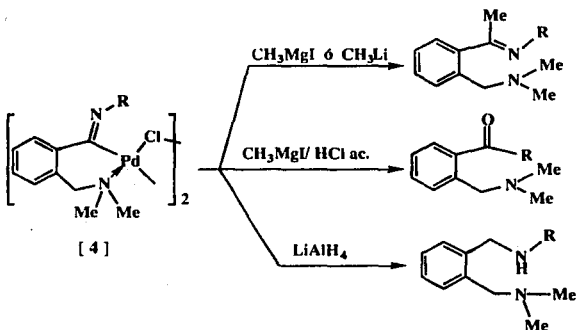
R = H, -OCH<sub>3</sub>

R<sub>1</sub> = tBu

También los complejos de N,N dimetilbencilamina reaccionan con isocianuro a temperatura ambiente produciendo el monómero  $[\text{PdCl}(\text{dmbs})(\text{CNR})]$ ; los complejos de iminoacil [4] son obtenidos del

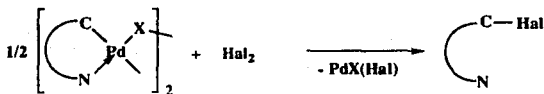
complejo anterior en THF refluente vía inserción del isocianuro en el enlace Pd-C.

Los complejos [4] son intermediarios versátiles para la síntesis de cierto número de compuestos aromáticos ortodisustituídos como puede verse en el esquema siguiente:



e) Reacciones de halogenación:

Proceden de acuerdo al siguiente esquema:



Debido a que no ocurre la reducción de Pd(II), es posible una paladación más en el ligante halogenado. Esto es lo que acontece en la formación del 2,6,2',6' tetracloroazobenceno que es el producto principal en la cloración exhaustiva de  $[\text{PdCl}(\text{azb})]_2$ .

La bromación no lleva a productos polibrominados, sólo se forma 2-bromoazobenceno a partir del complejo de azobenceno.

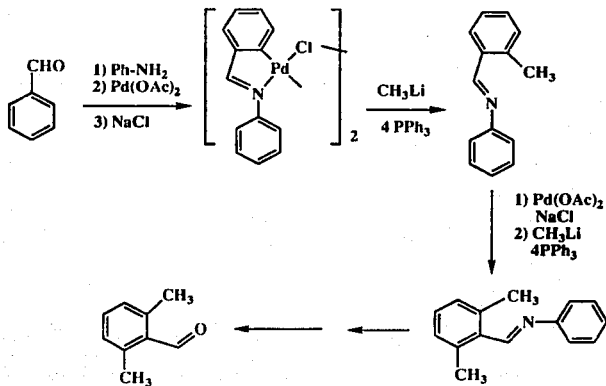


f) Reacciones de alquilación y arilación:

Compuestos de organolitio y reactivos de Grignard sin hidrogenos  $\beta$  reaccionan con complejos ciclopaladados diméricos de azobenceno, dimetilbencilamina y bases de Schiff en presencia de 4 moles de  $P\phi_3$  por cada mol de complejo, para dar lugar en altos rendimientos a compuestos aromáticos ortosustituídos que son los productos de la alquilación o arilación, junto con pequeñas cantidades de los ligantes originales libres como productos secundarios.

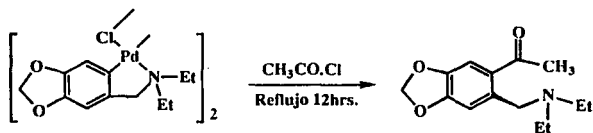
Si esta reacción se realiza dos veces pueden prepararse fácilmente compuestos aromáticos 1,2,3 trisustituídos, los cuales no son muy accesibles.

A partir de complejos de bases de Schiff varios benzaldehídos 2,6 di-sustituídos han sido sintetizados utilizando este procedimiento. Se puede ver un ejemplo en el siguiente esquema, en donde se muestra la obtención de 2,6 dimetilbenzaldehído partiendo del complejo ciclopaladado de una base de Schiff del benzaldehído:



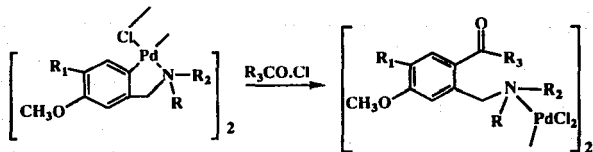
g) Reacciones de acilación:

Algunos derivados de N,N dialquilbencilamina ciclopaladada en los que estan presentes grupos electrodonadores como sustituyentes del anillo aromático, al reaccionar con cloruros de acetilo o benzofilo forman regioespecificamente aminoaril-alquilcetona. Ejemplo:



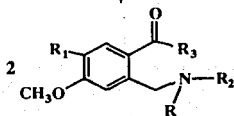
La presencia de sustituyentes electroatrayentes sobre el arilo provoca que la velocidad de reacción decrezca en forma drástica.

Recientemente se demostró que se trata de un proceso de dos pasos: el primero es la formación del complejo [5], el segundo es la disociación de este intermediario (inducida por KCN) para obtener la arilcetona. Tal proceso se muestra a continuación:



[ 5 ]

KCN



R = -CH<sub>3</sub> ; -CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 R<sub>1</sub> = -H ; -OCH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub> ; -CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 R<sub>3</sub> = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ;  
 -CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

#### 4.- Reacciones de alquinos con compuestos ciclopaladados

Entre todas las reacciones que se llevan a cabo con complejos ciclopaladados, la inserción de alquinos en el enlace Pd-C es una de las que más atención ha atraído ultimamente ya que se ha demostrado que esta reacción puede llevar a nuevos compuestos organometálicos de mayor tamaño a través de la inclusión de uno a tres alquinos entre el enlace metal-carbono, y también que al inducir la demetalación de estas nuevas unidades metalocíclicas se pueden llegar a formar selectivamente compuestos orgánicos; estos pueden ser compuestos heterocíclicos -vía formación de enlaces carbono-heteroátomo (acompañada a veces por formación de enlaces carbono-carbono)-, ó bien compuestos carbocíclicos -vía anulación de unidades arílicas-. La naturaleza de estos compuestos orgánicos depende tanto del ligante ciclopaladado inicial como de los sustituyentes en el alquino.

En seguida se examinarán las reacciones de inserción de alquinos internos a complejos ciclopaladados con diferentes ligantes nitrogenados, los compuestos organometálicos resultantes, así como los productos orgánicos que se originan a partir del proceso de depaladación de estos compuestos "insertados"<sup>(17)</sup>.

##### 4.1.0 Reacciones de inserción de alquinos a compuestos ciclopaladados que llevan a nuevos compuestos de organopaladio

Se ha observado mono, bi y tri inserción de alquinos a varios complejos ciclopaladados de cinco y seis miembros. Algunos de los resultados observados han podido racionalizarse con ayuda de los estudios sobre la oligomerización de alquinos con compuestos de Pd(II) que han realizado diversos autores en especial Maitlis <sup>(18,9)</sup>.

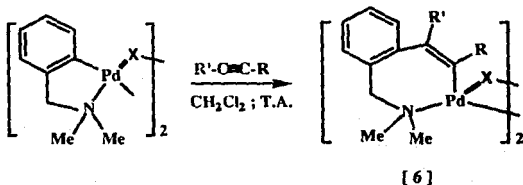
La mayoría de las reacciones de inserción de alquinos a compuestos ciclopaladados producen compuestos organometálicos estables debido a la interacción intramolecular del heteroátomo coordinante, además, como se verá más adelante, en inserciones

dobles y triples los paladociclos resultantes cuentan con elementos de estabilización adicionales.

#### 4.1.1 Inserción de un alquino

La adición de un equivalente (por átomo de Pd) de un acetileno a complejos ciclopaladados de 5 y 6 miembros lleva a la obtención de un nuevo paladociclo de 6 y 8 miembros respectivamente.

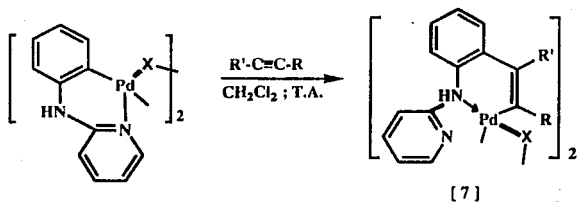
El alquino se inserta en el enlace  $\sigma$  Pd-C dando lugar a un gpo. vinilo paladado. El nitrógeno donador se encuentra coordinado al metal en el producto (de igual forma que en el complejo no insertado) proporcionándole así estabilidad. Un ejemplo es la formación del complejo [6] a partir de la N,N dimetil bencilamina ciclopaladada:



Las reacciones de monoinsertión se llevan a cabo a temperatura ambiente con resultados satisfactorios. Parece ser que los productos "monoinsertados" son más fácilmente obtenidos con alquinos sustituidos con grupos electroattractores como  $\text{CF}_3$  ó  $\text{CO}_2\text{R}$  (19,20).

Cuando los paladociclos de 6 miembros tienen un heteroátomo extra dentro de la unidad metalocíclica, este heteroátomo es el que coordina al Pd en el producto obtenido en lugar del átomo coordinante en el complejo paladado inicial. Por ejemplo, en la siguiente reacción en la cual se parte de un paladociclo de 6 miembros con un N adicional, el complejo organometálico resultante [7] consta de un anillo de 6 miembros en lugar de uno de 8 miembros

que sería el producto esperado de la monoinserción de un paladocio de 6 miembros.

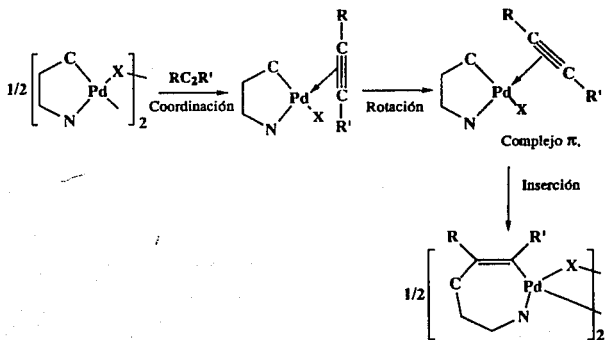


En cuanto al mecanismo de la reacción, se ha propuesto que el primer paso involucra la coordinación del alquino a través de su sistema  $\pi$  al Pd, como el alquino se encuentra en este complejo  $\pi$  perpendicular al plano de coordinación del metal, debe "rotar" para poder estar adentro de esta esfera de coordinación y así uno de los carbonos del alquino se sitúe cerca del átomo de carbono  $\sigma$  enlazado al paladio. El siguiente paso es la inserción del alquino en el enlace Pd-C; anteriormente se aceptaba que esta inserción implicaba la migración del carbono  $\sigma$  enlazado, del metal al carbono acetilénico cercano a él, sin embargo estudios recientes sobre la inserción de etileno en enlaces Pd-H <sup>(21)</sup> hacen pensar en la posibilidad de que la migración ocurra de manera inversa i.e. que el carbono del alquino migre hacia el carbono unido por enlace  $\sigma$  al Pd. El mecanismo de reacción se ilustra en el esquema 9.

Esta reacción procede mejor en ausencia de cualquier ligante adicional. Si se llevara a cabo en presencia de un ligante fuertemente coordinante como una fosfina (la cual coordina al metal en posición cis al enlace Pd-C), no ocurriría la inserción.

La regioselectividad de la reacción de inserción con alquinos asimétricos es bastante alta; cuando por ejemplo uno de los sustituyentes es un gpo. fenilo y el otro es un alquil carboxilato sólo se forma el regioisómero en el cual el fenilo está localizado en el átomo de carbono unido al Pd.

Esta selectividad está probablemente gobernada por factores estéricos. De acuerdo con Maitlis<sup>(18)</sup>, en el producto de una monoinserción el grupo más pequeño debe estar sobre el carbono paladado reduciéndose así la aglomeración estérica sobre el metal.



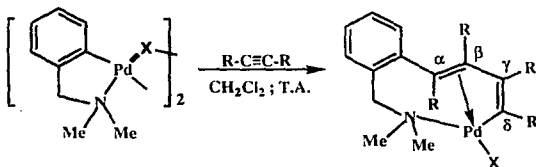
Esquema 9  
Mecanismo de monoinserción de alquinos a compuestos ciclopaladados

#### 4.1.2 Inserción de dos alquinos

Varios compuestos ciclopaladados al reaccionar con un exceso de alquino ó en proporción de dos equivalentes de acetileno por átomo de  $Pd$ , llevan directamente a productos resultantes de la biinserción del alquino en el enlace  $Pd-C$ . Esta reacción se lleva a cabo en condiciones suaves (temperatura ambiente) y por lo general se alcanza un buen rendimiento de el producto diinsertado.

Cuando se parte de paladociclos de 5 miembros ó de 6 miembros con un nitrógeno extra dentro del metalociclo, los complejos obtenidos de la doble inserción son nuevos metalociclos monoméricos consistentes en una unidad de butadienilo  $\eta^3$  enlazada a  $Pd$ ; el complejo [8] es un ejemplo en el cual puede observarse que

el doble enlace que forman los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  está coordinado en forma  $\pi$  al metal i.e. está  $\eta^2$  enlazado, los sustituyentes (R) están en posición trans uno respecto al otro en este doble enlace, mientras que en el doble enlace que forman los carbonos  $\chi$  y  $\delta$  los sustituyentes están en posición cis; el carbono  $\delta$  está unido en forma  $\sigma$  al Pd i.e. está  $\eta^1$  enlazado. El enlace  $\pi$  descrito le confiere al producto una estabilidad sobresaliente aunada a aquella que proporciona el nitrógeno coordinante (que sería el nitrógeno extra en el caso de partir de paladociclos de 6 miembros con un nitrógeno adicional).

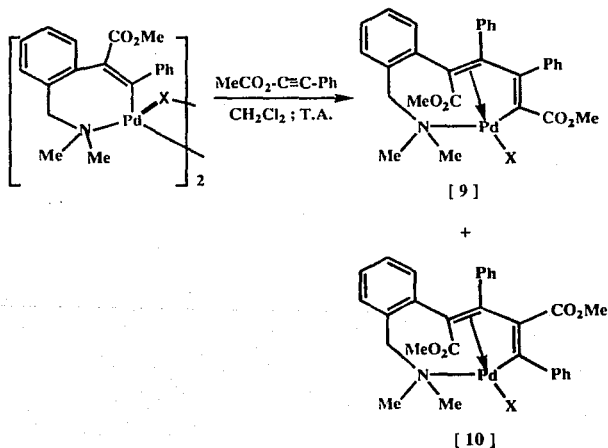


[ 8 ]

La diinserción ocurre con mucha facilidad con ciertos alquinos ricos en electrones como son el 3-hexino ó el difenilacetileno<sup>(20)</sup>, utilizando estos, los productos monoinsertados no se han podido aislar, aún ajustando la estequiometría se llega sólo a una mezcla de producto diinsertado y de materia prima (paladociclo original). De lo anterior se concluye que probablemente los compuestos monoinsertados obtenidos con estos acetilenos ricos en electrones poseen una reactividad mucho más alta hacia la inserción de alquinos respecto a la reactividad de lo paladociclos originales.

Los complejos estables productos de una monoinsertión (por ejemplo [6] donde R= CF<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>Me) usualmente pueden llevar a la inserción de otro alquino el cual puede ser el mismo u otro diferente. En los casos en los cuales este segundo alquino es asimétrico, la inserción de éste no es selectiva pues lleva a una mezcla de isómeros, un ejemplo es la obtención de [9] y [10] a partir de un complejo [6] en donde R= CO<sub>2</sub>Me y R'= Ph (ver esquema 10).

Respecto al mecanismo de la dobleinserción se propone que después de concluir la primera inserción, según la secuencia descrita en el esquema 9, otro alquino se coordina  $\pi$  al metal y subsecuentemente se inserta en el enlace Pd-carbono vinfílico, en este proceso es válido lo discutido en la sección 4.1.1, seguiría entonces la formación de la favorable unión  $\pi$  entre el doble enlace adyacente al

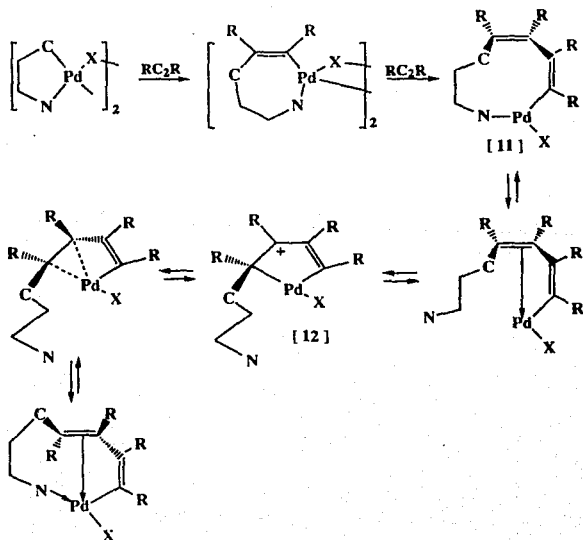


Esquema 10

ligante y el metal. Lógicamente se esperaba que en la unidad de butadienilo recién formada la geometría fuera cis para ambos dobles enlaces, sin embargo los estudios de difracción de rayos X<sup>(22,23)</sup> indican que los productos dobleinsertados tienen una estructura "trans+cis" (como se ha visto anteriormente) en donde el vinilo adyacente a Pd muestra una configuración cis y el vinilo  $\pi$  coordinado al metal una configuración trans. Para explicar lo anterior



se ha propuesto que este vinilo, el cual originalmente es *cis*, sufre una isomerización a la configuración *trans* a través de un mecanismo denominado "flip metalocíclico", el cual implica primeramente la descoordinación del nitrógeno y después, por medio de un proceso aún no muy bien entendido, la formación de un metalociclo pentenilo intermediario [12] a partir del cual se realiza el cambio de configuración; finalmente el nitrógeno se vuelve a coordinar dando lugar al producto estable "*trans* + *cis*" que se observa<sup>(20,24)</sup>. El mecanismo de diinserción descrito se ilustra en el esquema 11.



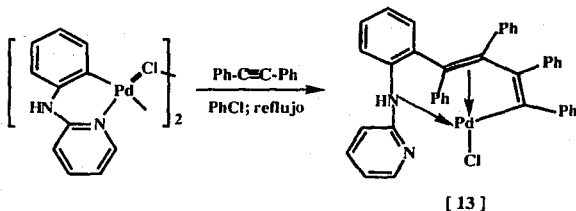
Esquema 11.

Mecanismo de reacción de la biinserción de alquinos a complejos ciclopaladados.

La fuerza motriz para que el proceso de isomerización se realice probablemente se encuentra en el arreglo cis-cis del complejo inicialmente formado [11], ya que tal arreglo pudiera ser desfavorable. Modelos moleculares de este complejo cis+cis sugieren que la unidad  $C=C \eta^2$  enlazada a Pd no está idealmente localizada con respecto al metal, no permitiendo un buen traslape de los orbitales  $\pi$  de la olefina con los orbitales  $d\pi$  del átomo de Pd, la estabilización del metal es por lo tanto menor que en el isómero que tiene la configuración trans-cis. También se ha sugerido que la isomerización se lleva a cabo para liberar la tensión entre los grupos R adyacentes en el complejo cis-cis<sup>(1)</sup>.

El proceso de isomerización es reversible lo cual será mencionado más adelante (sección 4.2.2).

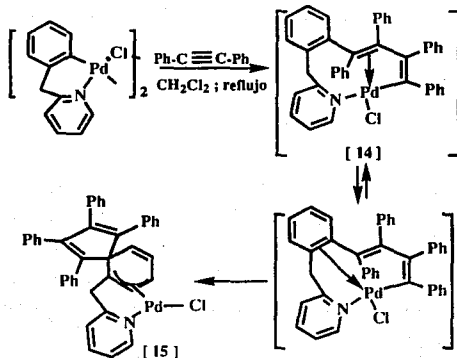
Las reacciones de diinserción con paladociclos de 5 miembros dan lugar a productos de 9 miembros como [8]. Con complejos ciclopaladados de 6 miembros con un nitrógeno adicional, este nitrógeno es el que se coordina al metal después de la inserción de los alquinos, por lo que el metalociclo obtenido tendrá menos de 10 miembros como puede verse en el ejemplo que sigue en el cual se obtiene el paladociclo [13] que consta de 8 miembros:



A partir de complejos ciclopaladados de 6 miembros sin un heteroátomo extra dentro del metalociclo se esperarían obtener compuestos diinsertados constituidos por un anillo de 10 miembros, sin embargo lo que se ha aislado es un tipo peculiar de compuestos

espirocíclicos. Por ejemplo, en la reacción de la 2-bencilpiridina ciclopaladada con difenilacetileno (esquema 12) se obtuvo el complejo [15] el cual tiene una unión espiro entre un tetrafenilciclopentadieno y un anillo hexadienilo, este último enlazado de manera  $\eta^3$  al Pd(25,26).

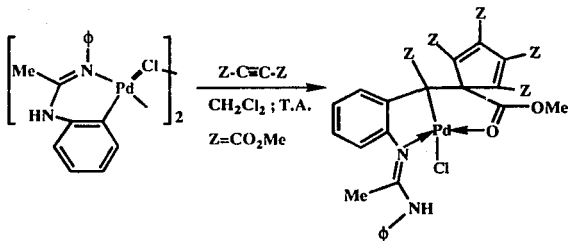
Para explicar la formación de este producto se ha sugerido que primeramente después de la doble inserción del alquino se forma el esperado paladociclo de 10 miembros [14], pero en este, según los modelos moleculares, sería muy desfavorable la interacción entre el Pd y el enlace C=C adyacente al anillo bencénico de la bencilpiridina por lo que esta interacción se sustituye por la coordinación  $\eta^2$  de un doble enlace bencénico al metal, lo cual resulta más favorable en estos casos. Entonces seguiría un ataque nucleofílico del carbono  $\sigma$  enlazado al Pd sobre uno de los carbonos aromáticos que están  $\eta^2$  coordinados y que por tal motivo se han vuelto electrofílicos; después de este ataque, el paladio queda  $\eta^1$  enlazado al otro carbono aromático y subsecuentemente se une  $\eta^2$  a un doble enlace bencénico adyacente; se llega así a la obtención del complejo metálico espirocíclico  $\eta^3$  coordinado [15] que se muestra en el esquema 12.



Esquema 12.

### 4.1.3 Inserción de tres alquinos

Se ha observado que ciertos complejos ciclopaladados admiten la triple inserción de alquinos en el enlace Pd-C cuando se tratan con tres equivalentes ó más (por átomo de Pd) del alquino. Los compuestos resultantes exhiben una unidad de ciclopentadienilo y un metalociclo de Pd de 5 ó 6 miembros según el ligante del cual se parta. Al parecer con alquinos sustituidos por grupos carboxilato se favorece la trisinserción<sup>(24)</sup>. Un ejemplo se ilustra a continuación:

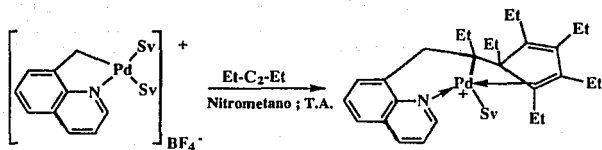


La configuración electrónica del átomo de Pd puede complementarse por coordinación de uno de los sustituyentes del alquino, como en el ejemplo anterior en el que un oxígeno de un grupo éster coordina al metal.

También se ha observado la formación de esta clase de compuestos con alquinos alquilsustituidos, en estos casos la coordinación al Pd de un enlace  $C=C$  de la nueva unidad de ciclopentadienilo es lo que complementa la configuración electrónica del metal. Un ejemplo se muestra en el esquema 13.

La geometría de estos compuestos organometálicos es análoga a la de los compuestos obtenidos por Maitlis cuando estudió la oligomerización de alquinos por complejos con uniones Pd-Cl ó Pd-arilo<sup>(18)</sup>.

Al parecer después de la triple inserción del alquino, que da lugar a un intermediario metalocíclico de 11 ó 12 miembros, se



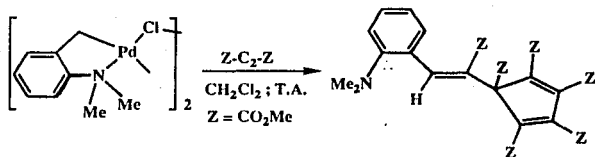
Esquema 13

realiza un ataque nucleofílico del carbono paladado a uno de los carbonos activados del doble enlace coordinado a Pd dando lugar al ciclopentadienilo observado.

Lo anterior expuesto así como los resultados observados en las reacciones de diinserción de alquinos a paladociclos de 6 miembros llevan a la conclusión de que el tamaño límite de los anillos organometálicos obtenidos de la inserción de alquinos a compuestos ciclopaladados, es de 9 miembros. Complejos de 10 a 12 miembros se reorganizan para producir compuestos de organopaladio estables a través de la formación de enlaces carbono-carbono intramoleculares.

Volviendo a las reacciones de triinserción, se han observado casos en los cuales la triple inserción no lleva a nuevos complejos paladados estables sino que se obtienen como productos alquenos libres de metal. Esto ocurre frecuentemente con alquinos sustituidos por grupos alquilo ó con ligantes ciclopaladados en los cuales el átomo de carbono paladado tiene hidrógeno. Lo que parece suceder en tales casos, es que después de la triinserción del alquino ocurre una rápida  $\beta$  eliminación de hidruro que da lugar al producto orgánico libre de Pd sin que el complejo organometálico triinsertado pueda llegar a observarse. Este comportamiento se presenta en la reacción que se muestra en el esquema 14(24).

Tres es el número máximo de unidades de alquino que pueden insertarse en el enlace Pd-C de complejos ciclopaladados y dar nuevos paladociclos estables. La adición de otro alquino da lugar a la formación de oligómeros y polímeros(27), estos se encuentran a veces como productos secundarios de las reacciones de inserción en forma de mezclas viscosas intratables.

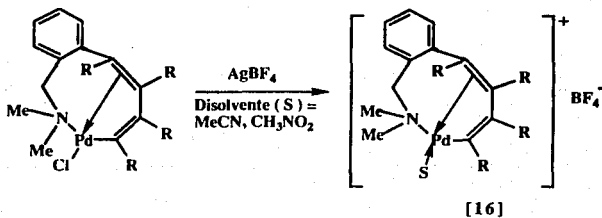


Esquema 14

#### 4.2.0 Demetalación de compuestos de organopaladio obtenidos de reacciones de inserción de alquinos

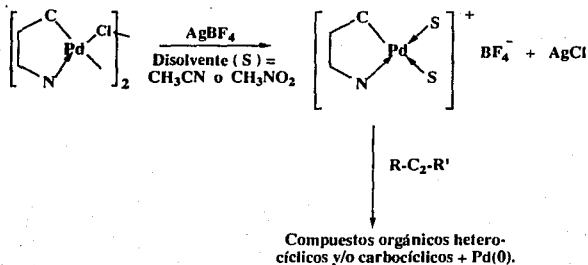
La depaladación de los compuestos organometálicos productos de la inserción de alquinos en el enlace Pd-C de complejos ciclopaladados, se realiza vía un proceso de eliminación reductora del metal y da lugar a compuestos orgánicos muy interesantes.

Sin embargo, la mayoría de los productos de inserción clorados, descritos previamente, son bastante estables hacia la descomposición térmica que se requiere para eliminar al metal. Para disminuir la estabilidad térmica de estos complejos se pueden formar sus derivados catiónicos. Para ello se tratan los complejos clorados con una sal de plata, por ejemplo  $\text{AgBF}_4$ , en presencia de un disolvente tal como nitrometano, acetonitrilo etc. para dar lugar a compuestos catiónicos como [16].



En estos cationes el Pd es mucho más electrofílico que en sus análogos clorados lo cual va a favorecer el proceso de eliminación reductora del metal. Por su parte las moléculas de disolvente (S) son ligantes débiles por lo que van a ser desplazadas fácilmente durante este mismo proceso.

Cuando la modificación anterior se realiza sobre los complejos diméricos no insertados se observa un incremento en la reactividad del enlace Pd-C hacia la inserción de alquinos, ya que el Pd al ser más altamente electrofílico tendrá mayor tendencia a unirse en forma  $\pi$  a acetilenos para recibir así densidad electrónica por parte de estos; la facilidad con que las moléculas de disolvente se desplazan del metal también favorece la coordinación  $\pi$  alquino-Pd; al estar el enlace  $\sigma$  Pd-C más fuertemente polarizado será más susceptible a la subsecuente inserción del alquino. Lo anterior, aunado a la mayor disposición que tienen los complejos insertados de sufrir eliminación reductora, permite que en corto tiempo y altos rendimientos se obtengan en forma directa los compuestos libres de metal a partir de complejos ciclopaladados catiónicos no insertados.



El grado de activación de los paladociclos catiónicos depende del disolvente empleado (S), será mayor mientras más débil sea la fuerza coordinante del disolvente<sup>(28)</sup>. El acetonitrilo ha demostrado ser ideal en este tipo de reacciones.

Cabe mencionar que cuando ciertos complejos diméricos clorados se han hecho reaccionar con alquinos a altas temperaturas y un tiempo prolongado de reacción (en clorobenceno refluente por lo regular) se ha conseguido vencer la estabilidad del intermediario insertado lograndose obtener productos orgánicos libres de paladio, pero el mayor porcentaje de estos han sido oligómeros de los alquinos en forma de mezclas intratables; en otras ocasiones estas mezclas son los únicos productos que se han llegado a observar.

Además de la conversión a derivados catiónicos, otro modo eficiente de activar a los complejos paladados es cambiar a los ligantes cloruro por ligantes yoduro, para ello se someten los complejos clorados a una reacción de metátesis (NaI en acetona). Sin embargo la depaladación de los compuestos organometálicos yodados a menudo ocurre acompañada de alguna modificación en el ligante nitrogenado (sección 4.2.1).

El anhídrido maleico se ha revelado como un activante eficiente de los complejos insertados (sección 4.2.2 b).

#### 4.2.1 Depaladación de compuestos obtenidos como productos de monoinsertiones

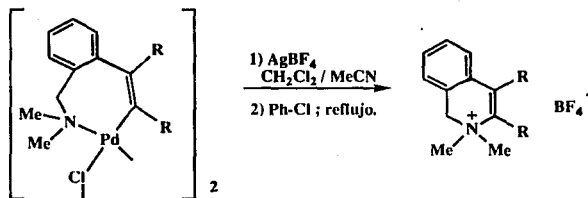
Durante el proceso de demetalación, vía eliminación reductora, de los paladociclos resultantes de la inserción de un alquino en el enlace Pd-C de complejos ciclopaladados, se alcanza la formación de enlaces C-N por lo que los productos obtenidos son heterociclos de 5 a 7 miembros según el ligante ciclopaladado del cual se parte.

Los complejos monoinsertados (con ligantes cloruro como [6]) se pueden convertir en especies catiónicas (para así tener complejos activos) por tratamiento con una sal de plata antes de someterlos a reflujo en clorobenceno, bajo estas condiciones térmicas la eliminación reductora del paladio se lleva a cabo. Un ejemplo se puede ver en el esquema 15.

También se pueden obtener los heterociclos partiendo directamente de compuestos catiónicos ciclopaladados no insertados que a su vez son sintetizados in situ ó aislados a partir de los



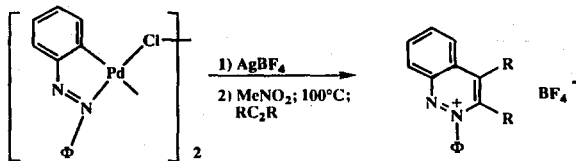
correspondientes dímeros clorados<sup>(29)</sup>; de esta manera la inserción y la demetalación se llevan a cabo en un solo paso que consiste en la



Esquema 15

Depaladación de un complejo monoinsertado previamente activado.

adición de un equivalente de alquino sobre el catión del complejo ciclopaladado a una temperatura alrededor de los 100°C, como en el ejemplo que sigue donde el primer paso consiste en la adición de la sal de plata al dímmero clorado y el segundo es la adición del alquino:

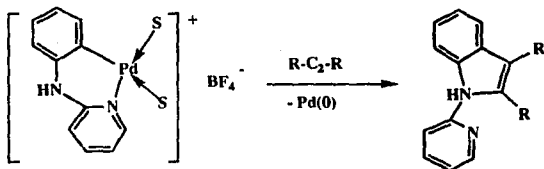


Como es lógico suponer, el primer procedimiento se prefiere cuando una alta temperatura puede provocar la inserción múltiple del alquino.

Anillos heterocíclicos de seis y siete miembros han sido sintetizados a partir de complejos ciclopaladados no insertados cuya unidad metalocíclica contiene 5 y 6 átomos respectivamente.

En casos en los cuales los ligantes tienen un nitrógeno extra, en el proceso de demetalación este nitrógeno puede ser el que forme la

nueva unión C-N, esto depende de factores termodinámicos; por ejemplo en el caso de la 2-anilino piridina el producto formado es un anillo indol de 5 miembros el cual es favorecido termodinámicamente sobre uno de 7 miembros:

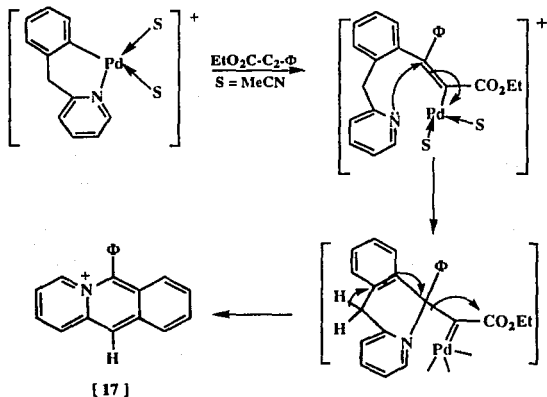


La formación del enlace C-N puede ser racionalizado a través de un proceso simple de eliminación reductora, este implica una reacción redox intramolecular en la cual el ligante orgánico se oxida (por transferencia de dos electrones al átomo de Pd) dando lugar a Pd metálico y al nuevo enlace carbono-nitrógeno.

Otra explicación ha sido sugerida a raíz de de los resultados observados en la reacción de la 2-bencilpiridina ciclopaladada con 3-fenilpropionato de etilo<sup>(30)</sup>. En esta reacción se obtuvo [17] como único producto, en este no se encuentra el grupo etoxicarbonilo. El mecanismo de reacción propuesto (a partir del complejo monoinsertado) implica primeramente la decoordinación del nitrógeno, este entonces es capaz de realizar un ataque nucleofílico sobre la unidad olefínica que se halla activada por el etoxicarbonilo. El mecanismo completo se ilustra en el esquema 16.

Este mecanismo de reacción puede verse como una adición tipo Michael de un nucleófilo sobre una olefina activada. La propuesta resulta adecuada para el caso anterior y podría serlo también en casos similares.

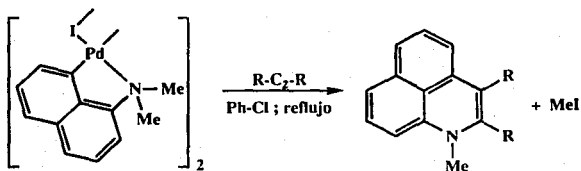
Otro método eficiente para la síntesis de heterociclos es usar derivados yodados de los compuestos ciclopaladados. Sin embargo a



Esquema 16

Mecanismo de la reacción entre la 2-bencilpiridina ciclopaladada y 3-fenilpropionato de etilo

menudo ocurren modificaciones respecto al ligante nitrogenado original, como puede verse en el siguiente ejemplo:



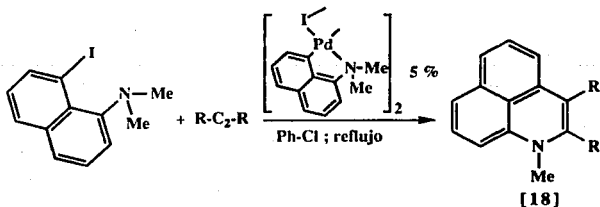
En este ejemplo se observa la pérdida de un metilo del grupo -NMe<sub>2</sub>. Al parecer primeramente se forma un heterociclo catiónico

con  $I^-$  como contraión, subsecuentemente se lleva a cabo un ataque del ión  $I^-$  sobre uno de los metilos en una reacción tipo  $SN_2$  en donde la amina con carga positiva constituye un buen grupo saliente. Este comportamiento es muy frecuente cuando se trabaja con complejos yodados con ligantes que tienen el grupo  $-NMe_2$ .

Todas las reacciones anteriores son estequiométricas respecto al Pd, no obstante

recientemente se ha descrito una interesante reacción catalítica<sup>(31)</sup>: el 1-yodo-8-dimetilamino naftaleno se hizo interaccionar con un equivalente de alquino en presencia de una cantidad catalítica de un complejo ciclopaladado yodado con el mismo compuesto nitrogenado como ligante obteniéndose el heterociclo neutro [18] en buen rendimiento.

En este proceso parece acontecer la inserción del alquino en el enlace Pd-C del catalizador seguida por la eliminación reductora de Pd(0) que lleva a la formación del producto final, el catalizador es entonces regenerado por adición oxidativa del 1-yodo-8-dimetilamino naftaleno al Pd(0).



#### 4.2.2 Depaladación de compuestos obtenidos como productos de inserciones dobles

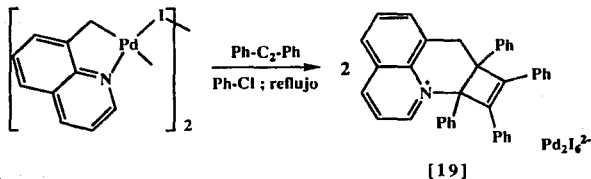
La depaladación de los productos de la inserción de dos alquinos (por átomo de Pd) a complejos ciclopaladados lleva a la formación de compuestos orgánicos que son resultado de rearrreglos

en la unidad de butadienilo de los complejos diinsertados. La naturaleza de estos compuestos orgánicos depende tanto del ligante nitrogenado como de los sustituyentes en el alquino; pueden ser N-heterociclos, formados vía adición nucleofílica del nitrógeno sobre una unidad olefínica activada dentro de la unidad de butadieno paladada, ó bien pueden ser carbociclos (del tipo de naftilos ó fulvenos), obtenidos por anulación de grupos arilo (esto se observa frecuentemente cuando se trabaja con diarilacetilenos<sup>(32)</sup>). Con alquinos sustituidos por grupos éster se ha observado la obtención de pironas.

#### a) Formación de compuestos heterocíclicos

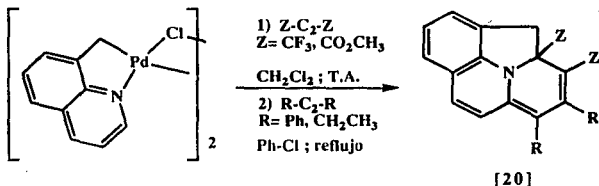
##### --- Formación de N-heterociclos:

En estudios sobre la inserción doble de alquinos a la 8-alkilquinolina paladada se ha observado la obtención final de dos diferentes tipos de heterociclos según el acetileno utilizado. La reacción del dímero yodado ó del derivado catiónico con difenilacetileno lleva a un compuesto orgánico que consta de una unidad heterocíclica de 6 miembros y de una unidad de ciclobuteno (compuesto [19])<sup>(20)</sup>.



En cambio, al hacer reaccionar el dímero clorado con una secuencia de alquinos sustituidos por grupos electroatrayentes se obtuvo un derivado de ciclazina<sup>(33)</sup>(compuesto [20]). La inserción de los alquinos se llevo a cabo por pasos: primero se realizó la inserción de un equivalente de hexafluoro-2 butino (ó dicarboxilato de dimetilacetileno) al dímero clorado de la 8 metilquinolina paladada

dando altos rendimientos de los dímeros monoinsertados, posteriormente estos se trataron con otro equivalente de alquino, por ejemplo 3 fenil propionato de etilo (en clorobenceno refluente), obteniéndose los nuevos heterociclos en buenos rendimientos.



Asumiendo que ambas reacciones tienen el mismo tipo de intermediario organometálico doble insertado ([21] del esquema 17) a partir del cual se lleva a cabo el proceso de demetalación, se sugiere que este proceso implica (para ambas) un ataque nucleofílico intramolecular del nitrógeno (después de de-coordinarse del Pd) a un carbono de la unidad olefínica activada a través de su unión  $\eta^2$  a Pd; la clave para determinar cual será el compuesto que se formará es la orientación de este ataque. Cuando los dos alquinos insertados son difenilacetileno, el ataque nucleofílico del nitrógeno será sobre el carbono  $\beta$  al CH<sub>2</sub> formándose así un anillo heterocíclico de 6 miembros (intermediario [22]), la posterior eliminación reductora del Pd lleva a la formación de un nuevo enlace carbono-carbono quedando de esta manera la unidad de ciclobuteno del compuesto [19] (ver esquema 17).

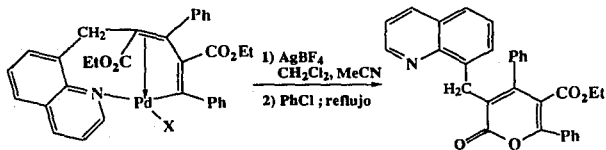
En el otro caso, en donde los sustituyentes R del complejo [21] son grupos electroattractores, el ataque es sobre el carbono  $\alpha$  al metileno dando lugar a un anillo de 5 miembros y a una unidad alifática aniónica (intermediario [23]) la cual seguramente está estabilizada por los grupos electroatrayentes; después de la formación de un enlace sigma entre el Pd y el carbono piridínico en posición 2 (intermediario [24]), la eliminación reductora del Pd lleva a la anelación del anillo de piridina obteniéndose de este modo la

unidad heterocíclica fusionada. En el esquema 17 se describen estos mecanismos.

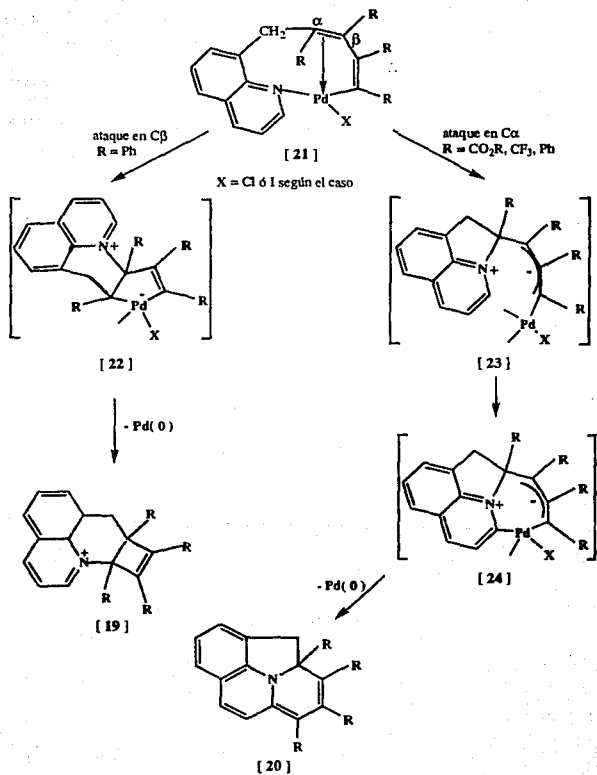
Otro tipo de heterociclo polifusionado se obtuvo en rendimiento moderado (17%) a partir de la reacción de demetalación del complejo obtenido de la diinserción de difenilacetileno al 1,2,3,4 tetrahidro-1-(dimetilamino)naftaleno paladado<sup>(34)</sup> (compuesto [33] del esquema 21 de la sección 4.2.2b). Entre los pasos que constituyen al mecanismo que lleva a este heterociclo, se encuentra un ataque nucleofílico del nitrógeno al carbono  $\alpha$  del complejo doble insertado, y la formación de un nuevo enlace entre el carbono de uno de los metilos del grupo  $N(Me)_2$  y el carbono que se encuentra paladado en el complejo diinsertado (vía un intermediario de paladocarbeno). Junto con el heterociclo [33] se obtuvieron dos compuestos carbocíclicos (productos de anulación de fenilos) cuya formación se discutirá en la sección 4.2.2b.

#### --- Formación de $\alpha$ pironas:

El producto de la biinserción del 3-fenil propionato de etilo al dímero clorado de la 8 metil quinolina ciclopaladada, se trató con una sal de plata generando así in situ el correspondiente complejo catiónico que fué depaladado térmicamente en clorobenceno refluente. El producto obtenido en buen rendimiento fué una  $\alpha$  pirona<sup>(35)</sup>:



Se han obtenido mejores rendimientos de  $\alpha$  pirona partiendo directamente del catión ciclopaladado de la 8 metil quinolina, haciendo interaccionar este con dos equivalentes de 3-fenil propionato de etilo.

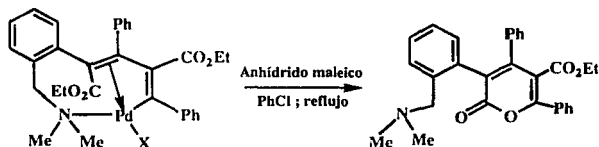


Esquema 17

Mecanismo de reacción que da lugar a los compuestos [19] y [20]



También se han obtenido pironas a partir de la reacción de depaladación de los dímeros neutros resultantes de la biinserción de la N,N-dimetil bencilamina ciclopaladada con alquinos sustituidos por grupos éster, en presencia de un exceso de anhídrido maleico. Esta sustancia aparentemente funciona como un ligante activante que alcanza el mismo objetivo del derivado catiónico es decir la disminución de la estabilidad térmica del paladociclo clorado.

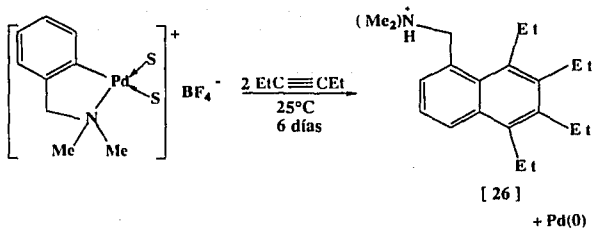


Las  $\alpha$  pironas se forman a partir de una ruptura del enlace O-alquilo del grupo alquilcarboxilato que está en el carbono  $\alpha$  al metileno (en el complejo biinsertado), y de una ciclización a través de la unión de este oxígeno y el carbono paladado. Desafortunadamente el mecanismo de reacción aún no está completamente definido.

#### b) Formación de compuestos carbocíclicos

A partir del proceso de depaladación de algunos complejos obtenidos de la doble inserción de alquinos, se han llegado a obtener compuestos carbocíclicos que son resultado de la anulación de un anillo arilo. Este puede ser el anillo aromático que se encuentra paladado en el complejo ciclometalado original ó un aril-sustituyente del alquino que se ha biinsertado.

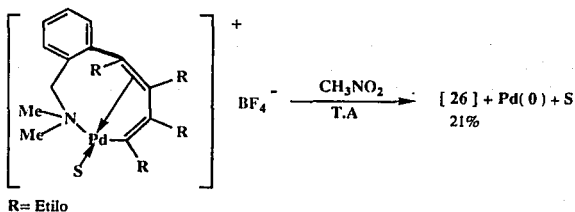
Un ejemplo del primer caso se encuentra en la reacción del complejo catiónico de la N,N dimetilbencilamina ciclopaladada con 2 equivalentes de 3-hexino<sup>(27,1)</sup>, la cual lleva a la formación de un derivado de naftaleno [26], este es el producto del cierre anular de la unidad de butadieno del intermediario biinsertado sobre el anillo arilo de la bencilamina (en posición orto). La reacción procede incluso a temperatura ambiente.



El cierre anular que da lugar al naftaleno observado únicamente puede alcanzarse a partir del intermediario organometálico diinsertado de estructura "cis+cis", esto indica que el complejo inicialmente formado a partir de la biinserción del alquino y que ostenta una conformación cis,cis (ver mecanismo de diinserción en el esquema 11), en ausencia de efectos estéricos importantes retiene esta conformación el tiempo suficiente para ciclizar a naftaleno antes de isomerizarse a la forma "trans+cis". Por otro lado, por medio de algunos experimentos se demostró que tal isomerización es reversible, uno de estos experimentos se describe a continuación:

Se aisló el complejo diinsertado clorado estable de estructura "trans+cis" como producto de la reacción entre la N,N dimetilbencilamina ciclopaladada y 3-hexino (la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Este complejo biinsertado se transformó a su derivado catiónico y se dejó agitando en solución a temperatura ambiente durante varias horas obteniéndose una mezcla compleja de productos de los cuales fué aislado un 21% de [26]<sup>(1)</sup> (ver esquema 18).

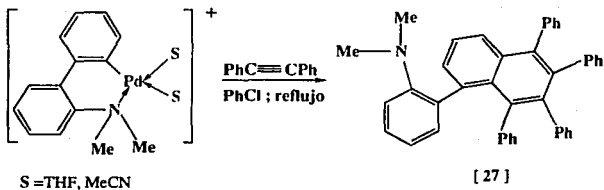
Este resultado indica que el compuesto de estructura "trans+cis" sufrió algo de isomerización de regreso a "cis+cis" a temperatura ambiente. A partir del compuesto catiónico no insertado se obtiene el naftaleno [26] en buen rendimiento porque, como se señaló en un párrafo anterior, tal naftaleno se forma rápidamente del isómero inicial "cis+cis" antes que este se isomerice.



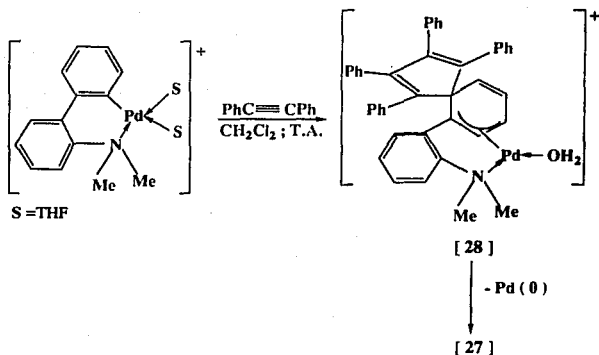
Esquema 18

La ciclización que lleva al naftaleno puede tratarse de un cierre orto anular directo (posición orto respecto al carbono aromático al cual esta unido la cadena butadiénfica), ó bien podría involucrar un intermediario espiro-cíclico similar al encontrado por Pfeffer<sup>(36,37)</sup> al estudiar la siguiente reacción:

El derivado catiónico de la N,N dimetil-2-bifenilamina ciclopaladada se sometió a reflujo en clorobenceno con un exceso de difenilacetileno obteniéndose el naftaleno [27] en alto rendimiento:



Cuando esta misma reacción se llevó a cabo bajo condiciones suaves (en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente) se aisló un compuesto organometálico espirocíclico  $\eta^3$  coordinado a Pd (compuesto [28]); este espirociclo en solución y a una temperatura superior a la ambiente se transforma al naftaleno [27], lo cual indica que [28] es un intermediario en la formación de este naftaleno.



El compuesto espirocíclico  $\eta^3$  coordinado [28] es muy parecido al espirociclo [15] por lo que su formación se puede explicar en forma similar: la doble inserción de difenilacetileno en el complejo de la N,N dimetil-2 bifenilamina puede dar lugar a un nuevo paladociclo de 10 miembros en el cual el Pd se encuentre  $\pi$  coordinado con un doble enlace del anillo aromático que estaba paladado en el complejo no insertado. El ataque nucleofílico del carbono paladado (en el complejo diinsertado) al anillo aromático activado por la interacción con el Pd, llevaría entonces a la unidad espirocíclica observada, el rearreglo de esta concomitante con la eliminación reductora del metal daría lugar al naftaleno [27].

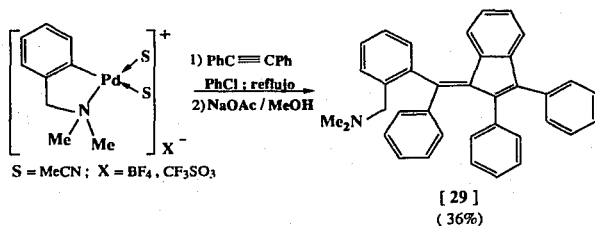
Pfeffer sugiere que en la demetalación de complejos paladados diinsertados con un número de miembros diferente a 10, es posible también que un intermediario espirocíclico semejante a [28] preceda a una anelación<sup>(36)</sup>. Es decir, que aunque estos complejos biinsertados consten de 8 ó 9 miembros puede ocurrir una coordinación  $\pi$  entre el Pd y un doble enlace de un anillo aromático, seguida por una contracción anular que conduzca a una entidad espirocíclica a partir de la cual por medio de un rearreglo se forme

un compuesto con anillos fusionados. Como se verá más adelante este mecanismo podría acontecer en el proceso de anulación de unidades arilo pertenecientes a los alquinos que son insertados.

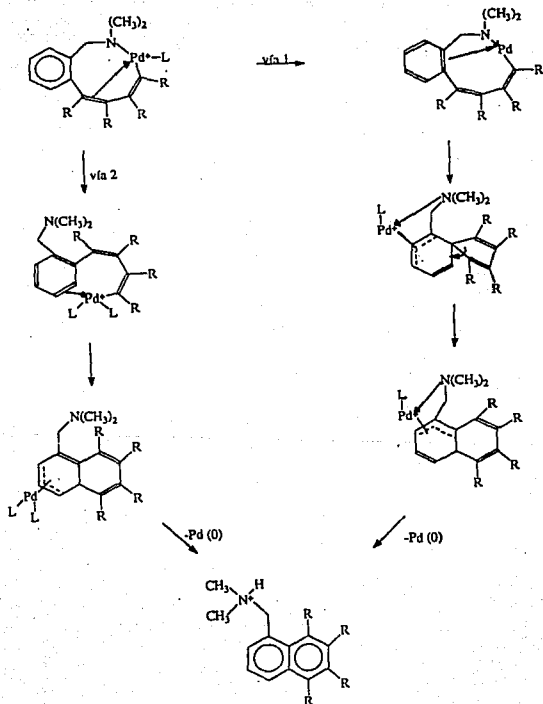
En el esquema 19 se ilustran las dos rutas factibles por las cuales se puede llegar al naftaleno [26] según lo comentado anteriormente. Se desconoce por cual de las dos vías realmente se alcanza el producto.

Ejemplos del segundo caso de anulación arílica, es decir cuando esta se realiza sobre un aril-sustituyente del alquino insertado, se hallan en las reacciones de derivados de la N,N dimetilbencilamina ciclopaladada con difenilacetileno:

De la reacción entre el complejo catiónico de este ligante paladado y dos equivalentes de difenilacetileno, se aisló como producto un derivado de benzofulveno en forma de sal en el que estaba protonado el nitrógeno del grupo NMe<sub>2</sub><sup>(1)</sup>. Este benzofulveno fué resultado de la anulación en orto del fenilo que está unido al carbono β (respecto al anillo bencénico de la bencilamina) de la unidad de butadienilo del intermediario biinsertado. Posteriormente se obtuvo el producto en forma de base libre ([29]) por tratamiento con acetato de sodio en metanol.



Por otro lado, a partir del tratamiento térmico en presencia de cinco equivalentes de anhídrido maleico del producto resultante de la biinserción de difenilacetileno en el dímero clorado de un derivado

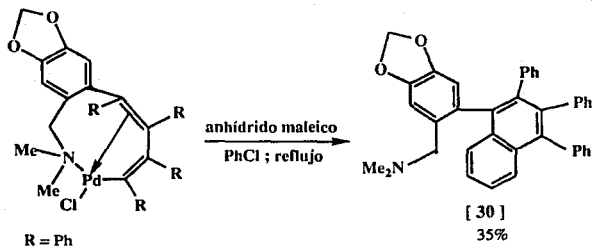


Esquema 19

Mecanismos de reacción probables para la obtención del compuesto

[26]

de la *N,N* dimetilbencilamina, se obtuvo el naftaleno tetrasustituido [30] el cual es resultado de la orto-anulación del arilo que se encuentra en el carbono  $\alpha$  (respecto al anillo de la bencilamina) de la unidad butadiénflica del complejo diinsertado<sup>(35)</sup>.

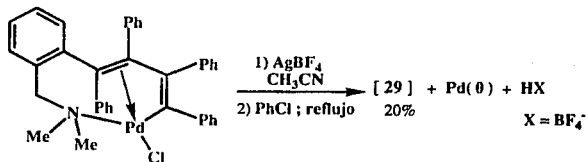


Los dos compuestos carbocíclicos [29] y [30] se forman a partir del mismo tipo de intermediario doble insertado, i.e. aquel en el cual la unidad de butadieno  $\eta^2$  coordinada a Pd tiene la estructura "trans+cis". En ninguna de estas dos reacciones se obtuvo como producto secundario un naftaleno que fuera resultado de la anulación del anillo aromático de la bencilamina (naftaleno similar a [26]). Esto significa que en ambas reacciones la isomerización del complejo "cis+cis" (inicialmente formado) al complejo "trans+cis" ocurre muy rápidamente si se compara con un cierre anular a partir del butadieno "cis+cis". Los isómeros "trans+cis" no pueden formar un naftaleno similar a [26] pero en cambio ciclizan a [29] ó [30].

Heck sugiere -por lo menos en el caso de la obtención de [29] a partir del compuesto paladado catiónico- que la isomerización del intermediario y la posterior ciclización ocurre sin coordinación del nitrógeno al Pd<sup>(1)</sup>. Llegó a esta conclusión en base a los resultados obtenidos del siguiente experimento:

Se aisló el complejo biinsertado [8] donde R=Ph (ción 4.1.2); se trató este con  $\text{AgBF}_4$  y se sometió a reflujo en clorobenceno, obteniéndose un 20% de la base libre [29] y no el producto protonado

como cuando la inserción y la depaladación se hacen en un sola reacción a partir del compuesto catiónico no insertado (reacción directa), en este último caso si se obtienen buenos rendimientos como se vió antes.



Los anteriores resultados dan lugar a la suposición de que en la reacción directa el nitrógeno se de-coordina del Pd, logrando así protonarse al final del proceso de depaladación.

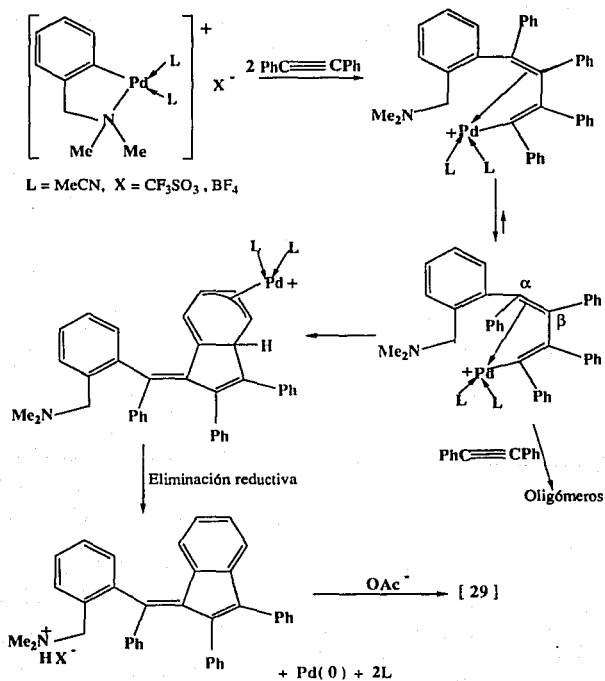
De esta manera el mecanismo de reacción que da lugar a [29] podría seguir la secuencia que se ilustra en el esquema 20.

En este caso tampoco se sabe exactamente como se lleva a cabo la anulación; podría ocurrir en forma directa i.e que el átomo de carbono paladado en el intermediario biinsertado ataque una posición orto del anillo aromático situado en el carbono  $\beta$  (tal anillo tendría que estar activado por coordinación de uno de sus dobles enlaces al Pd). Podría proponerse un proceso alternativo en el cual se involucraría la formación de un intermediario espirocíclico.

En la reacción que da lugar al compuesto [30], el papel que juega el anhídrido maleico es el de un activante puesto que promueve la depaladación de un dímero clorado estable, pero se cree que al menos en este caso en particular, su participación no se limita únicamente a actuar como activante sino que además influye de una cierta manera (aún no esclarecida) para que la anulación se realice en el fenilo unido al carbono  $\alpha$  a la dimetilbencilamina y no en el fenilo unido al carbono  $\beta$ . Como se verá más adelante con otro tipo de ligante paladado no se observan los mismos resultados.

La ciclización que conduce al naftaleno [30] puede llevarse a cabo a través de un intermediario espiro  $\pi$  alílico (parecido a [28])





Esquema 20

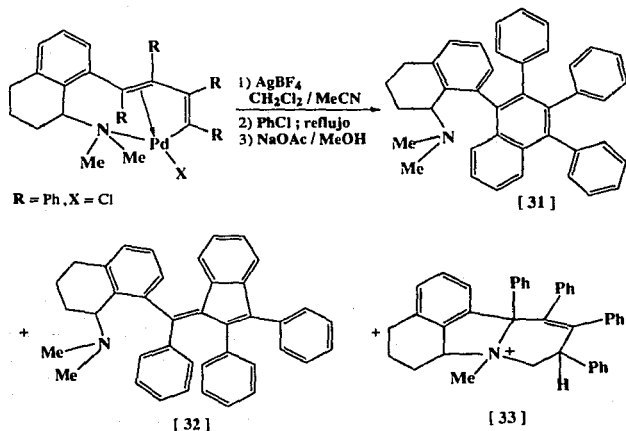
Mecanismo de reacción que da lugar a la formación del derivado de benzofulveno [29].

que se formaría por medio del ataque del carbono paladado sobre el fenilo del carbono  $\alpha$  (y no sobre el anillo aromático del ligante como ocurre en la formación de [28]), una vez que se activara este fenilo por coordinación de uno de sus dobles enlaces al Pd; el rearreglo de este espirociclo y la eliminación reductora del paladio darían lugar al compuesto [30]. O bien, la anulación podría consistir en el ataque del carbono paladado directamente a una posición orto del anillo aromático, después de activarse este por la interacción de uno de sus C=C al Pd; posteriormente procedería la eliminación reductora del metal.

Se puede observar que las estructuras de los productos de las reacciones entre los complejos de dmba (N,N dimetilbencilamina) y alquinos difieren marcadamente de las estructuras de los compuestos obtenidos en las reacciones donde el ligante de los complejos es la 8-metilquinolina (productos [19] y [20]); en estos últimos casos, como se comentó antes, se obtienen heterociclos debido al ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la quinolina sobre el carbono  $\alpha$  ó  $\beta$  de la cadena de butadieno del intermediario biinsertado. El hecho de que no se formen enlaces C-N en las reacciones donde derivados de dmba son los ligantes de los complejos paladados, al parecer es una consecuencia de la flexibilidad del enlace aril-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, ya que dicha flexibilidad previene al átomo de nitrógeno de permanecer en la esfera de coordinación del Pd de manera que no puede realizarse un ataque nucleofílico del nitrógeno sobre el doble enlace  $\eta^2$  coordinado al metal<sup>(35)</sup>.

La explicación anterior se corrobora con los resultados observados en la reacción de depaladación del complejo dimérico clorado resultante de la biinserción de difenilacetileno en el 1,2,3,4 tetrahidro-1-(dimetilamino)naftaleno ciclopaladado (esquema 21)<sup>(34)</sup>. En este ligante, el enlace entre el arilo y el carbono al cual está unido el grupo NMe<sub>2</sub> tiene una flexibilidad considerablemente menor respecto al enlace aril-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> de la dmba, debido a la existencia de la cadena -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> cíclica. La depaladación del complejo diinsertado da lugar a una mezcla de tres productos, dos de los cuales [31] y [32] (30% de rendimiento entre los dos) son resultado de la anulación en el arilo unido al carbono  $\alpha$  y en el arilo unido al carbono

$\beta$  respectivamente. El tercer producto [33] (17% de rendimiento) es un heterociclo polifusionado, se hizo mención de este compuesto en la sección 4.2.2.a; la adición nucleofílica del nitrógeno sobre el carbono  $\alpha$  es el paso clave que lleva a tal heterociclo, este ataque nucleofílico solo es posible por la rigidez del ligante que fuerza al átomo de N a permanecer cerca de la unidad de butadienilo del complejo diinsertado.

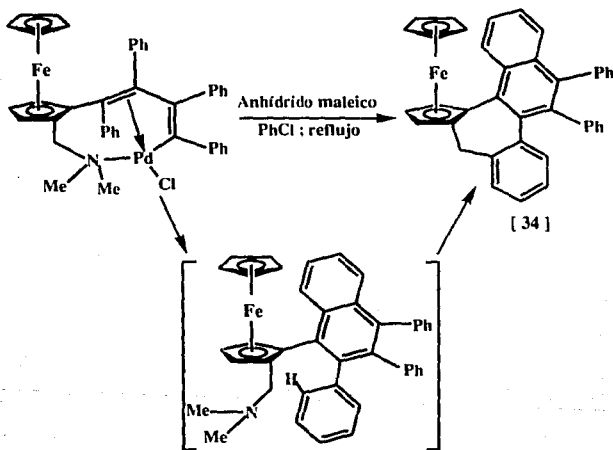


### Esquema 21

Reacción de depaladación del complejo resultante de la bisinserción de difenilacetileno al 1,2,3,4 tetrahidro-1(dimetilamino)naftaleno ciclopaladado

Se ha observado la doble anulación de anillos arfílicos. A partir de la reacción de demetalación del complejo obtenido de la bisinserción de difenilacetileno en un compuesto de ferroceno ciclopaladado, se obtuvo el compuesto [34] el cual presenta anillos

ortofusionados de seis y siete miembros<sup>(23)</sup>. Para que se forme este producto, probablemente primero ocurre la orto-anulación del fenilo en posición  $\alpha$  (respecto a la unidad de Cp) formandose así un naftilo tetrasustituído. Posteriormente un carbono orto de otro fenilo se enlaza al CH<sub>2</sub> desplazando al grupo amina.



Debido a la aparente complejidad de las reacciones de inserción de alquinos a compuestos ciclopaladados y de las reacciones de demetalación de los compuestos organometálicos resultantes, se vuelve indispensable dedicar a esta área mucho más investigación con objeto de acumular información detallada acerca de la reactividad hacia la inserción de alquinos de nuevos o ya conocidos complejos ciclopaladados y de tener un mayor conocimiento de los procesos de depaladación. En este último rubro se debe hacer énfasis, ya que la depaladación de un determinado complejo puede llevar a diferentes tipos de compuestos orgánicos, por ello es pertinente que

las futuras investigaciones en esta área tengan como objetivo principal la determinación de los parámetros necesarios con los que sea posible el control del curso de las reacciones y de esta manera se puedan obtener los productos orgánicos de manera regioespecífica.

En relación al experimento realizado en esta tesis, se tiene descrita la reacción de biinserción de difenilacetileno al dímero clorado de la m-metoxi N,N dimetilbencilamina ciclopaladada<sup>(1)</sup>, de esta reacción se obtuvo el compuesto de organopaladio análogo al complejo [8]; la demetalación de tal complejo no se llevo a cabo. No existe ningún documento donde se describa la reacción de inserción de di-p-tolilacetileno a tal ligante ciclopaladado.

#### IV.-INFORMACION GENERAL.

Las constantes físicas y espectroscópicas de los compuestos que integran la presente tesis se determinaron en los siguientes aparatos:

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no fueron corregidos. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 283-B, determinándose en pastilla de KBr, ó bien en un Nicolet FT-5SX, determinándose en solución de  $\text{CHCl}_3$ . Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en los espectrómetros Varian FT-80A, Varian Gemini 200 y Varian VXR-300S, utilizando como disolvente cloroformo deuterado y tetrametilsilano como referencia interna. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas GC/MS System Hewlett Packard Modelo 5985-B. La estructura de rayos-X fué obtenida en un difractor Nicolet R3m de cuatro círculos.

El nitrógeno utilizado como atmósfera inerte fue de la marca Linde y para eliminar trazas de humedad y oxígeno este se pasó primero por una columna de sílica con indicador y después por el catalizador BASF.

Los reactivos utilizados directamente fueron: p-tolualdehído, hidrato de hidracina al 85%, alcohol 3-metoxi-bencilico, cloruro de tionilo, acetonitrilo y cloruro de paladio (II) de la marca Aldrich Chemical Company Inc.; acetato de cobre(II), nitrato de amonio, ácido acético glacial, alcohol n-propílico, benceno r.a. y óxido de mercurio rojo de Baker Analyzed; cianuro de potasio de Eastman Kodak; dimetilamina de Matheson Co. Inc. y hexafluorofosfato de plata de la marca Alfa Division.

Todos los disolventes empleados fueron destilados previamente a su uso.

## V.-PARTE EXPERIMENTAL

### Síntesis de las materias primas

#### Preparación de di-p-tolilacetileno

Se sintetizó el di-p-tolilacetileno a partir p-tolualdehído de acuerdo al esquema A. El producto de la condensación tipo benzilica del aldehído<sup>(38)</sup>: la p-tolúina, se oxidó obteniéndose la  $\alpha$ -dicetona correspondiente: el p-tolilbencilo<sup>(39)</sup>; a partir de este y con hidrato de hidracina se sintetizó la dihidrazona de di-p-tolilo la cual se oxidó con HgO para obtener finalmente el di-p-tolilacetileno<sup>(40)</sup>.

#### Obtención de p-metilbenzoína:

En un matraz bola de 250 ml se disolvieron 5.1 g. de KCN en 36 ml de agua y se adicionaron 35.4 ml de p-tolualdehído ( $d=1.019$  g/ml) y 70 ml de etanol. Se calentó la mezcla a reflujo por espacio de tres horas con agitación magnética; se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se enfrió en baño de hielo hasta que se observó un precipitado de color amarillo-naranja el cual se filtró al vacío, se lavó con una mezcla de etanol-agua y después varias veces con agua fría. Los cristales tuvieron un punto de fusión de 84-86°C.

#### Obtención de p-metilbencilo:

En un matraz bola de 500 ml se colocaron 25 g de la benzoína obtenida anteriormente, 90 ml de ácido acético glacial, 20 g. de nitrato de amonio pulverizado y unos 72 ml de una solución de acetato cúprico al 2.5% (2.5 g de acetato cúprico disueltos en 100ml de ácido acético al 10%). Se calentó a reflujo y con agitación magnética, la mezcla tomó una coloración verde y después de un rato café; al cabo de una hora se agregaron otros 72 ml de solución de acetato cúprico al 2.5% y 20 g más de nitrato de amonio tornándose la mezcla verdosa de nuevo. Permaneció a reflujo en total tres horas, a continuación se dejó enfriar, se vertió sobre hielo y agua contenidos en un vaso de precipitados y se agitó con una varilla de vidrio apareciendo cristales de color café, estos se filtraron a vacío y se

lavaron con agua fría; se recrystalizó de metanol-agua haciendo uso de carbón activado. De esta manera se obtuvieron cristales amarillo claro con un punto de fusión de: 68-70°C.

#### Obtención de di-p-tolildihidrazona:

Se preparó una solución de 25 g. de p-metilbencilo en 80 ml de alcohol n-propílico en un matraz bola de 250 ml, se adicionaron 16.1 g. de solución de hidrato de hidracina al 85% y la mezcla se calentó a reflujo por espacio de 98 hrs. con agitación magnética. La solución se enfrió en baño de hielo precipitando cristales de color amarillo claro los cuales se filtraron a vacío, se lavaron con suficiente etanol absoluto y se dejaron secar. Punto de fusión: 136-139°C.

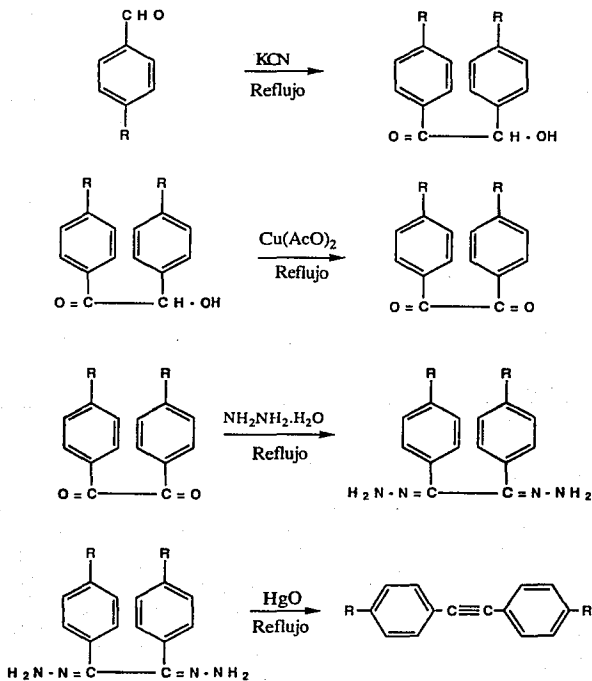
#### Obtención de di-p-tolilacetileno:

Se colocaron 18.7 g. de di-p-tolildihidrazona junto con 280 ml de benceno r.a en un matraz bola de dos bocas con capacidad de 500 ml. A una de las bocas se adaptó un condensador de reflujo y por la otra se adicionaron 0.7 g. de óxido mercúrico rojo perfectamente molido colocando a continuación un tapón de vidrio esmerilado. Se agitó magnéticamente utilizando para ello una barra magnética de gran dimensión; se calentó a reflujo moderado y cuando la mezcla se tornó grisácea se adicionaron otros 42 g. de óxido mercúrico en pequeñas porciones. Esta mezcla permaneció a reflujo por cuatro horas, después se dejó reposar toda una noche. Se filtró a vacío sobre celita para remover el Hg(0) y el HgO sin reaccionar y se lavó con benceno. El filtrado fue secado con sulfato de sodio anhidro, posteriormente se eliminó por completo el disolvente en un rotavapor y el residuo sólido se redisolvió con etanol hirviendo al 95%; la solución fue filtrada por gravedad, después se concentró y se dejó enfriar primero a temperatura ambiente y luego sobre un baño de hielo hasta que precipitaron cristales los cuales se separaron por filtración a vacío y se lavaron con etanol helado. El producto cristalino de color amarillo (12.6 g.) tuvo un punto de fusión de 128-132°C.

Para purificar el di-p-tolilacetileno se disolvió este en la mínima cantidad de diclorometano y se corrió en una columna de



cromatografía de 8 cm. de diámetro empacada con silica gel suspendida en hexano; una mezcla 80:20 diclorometano:hexano fue utilizada como eluyente. El producto puro es blanco en forma de agujas brillantes con un punto de fusión de 133-135°C.



Esquema A.

Ruta de síntesis del acetileno preparado en este trabajo ( R= Me )

\_\_\_ Preparación de  $[Pd-(m-OCH_3)(dmba)](MeCN)_2 + PF_6^-$   
(Hexafluorofosfato de {bis(acetonitrilo)}m-metoxi-N,N-dimetilbencilamina ciclopaladada)

Este compuesto se sintetizó a partir de 3-metoxi-bencilamina obtenida a su vez del cloruro de 3-metoxi-bencilo, el cual se obtuvo a partir del 3-metoxi-bencilalcohol. Esta secuencia de reacciones se muestra en el esquema B.

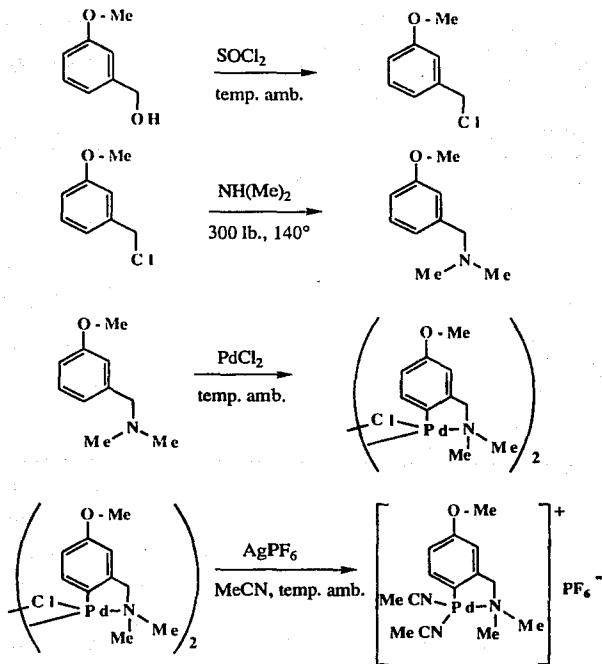
#### Obtención de cloruro de 3-metoxi-bencilo:

En un matraz bola de 250 ml se colocaron 18 ml de cloruro de tionilo ( $d=1.631$  g./ml) y 75 ml de benceno r.a., se mezclaron con agitación magnética. Se puso el matraz en un baño de hielo y sin dejar de agitar se adicionaron lentamente 22.9 g. de 3-metoxi-bencilalcohol ( $d=1.112$  g./ml), en seguida se adaptó una columna bigraux con una trampa de humedad y se dejó con agitación 12 hrs. a temperatura ambiente, al cabo de este tiempo se puso a reflujo durante una hora. La solución amarilla clara que se obtuvo se destiló a presión normal para eliminar el benceno y el cloruro de tionilo excedente; el residuo (compuesto clorado) se destiló a presión reducida ( $124^\circ C./13$  mm. Hg). El cloruro de 3-metoxibencilo destilado es incoloro.

#### Obtención de 3-metoxi-N,N-dimetilbencilamina<sup>(41)</sup>:

En un schlenk se puso una marca para indicar un volumen de 16.5 ml, que era la cantidad calculada de dimetilamina líquida ( $d^{20}=0.684$ ) que tenía que reaccionar con 30 g. de cloruro de 3-metoxibencilo (1.3 equivalentes de dimetilamina por cada equivalente de cloruro). El schlenk se colocó en un termo con hielo seco y acetona, se le adaptó un refrigerante y una trampa de humedad en la parte superior y en el tubo lateral se conectó la manguera proveniente del tanque de dimetilamina, se dejó pasar esta condensándose dentro del schlenk hasta llegar al volumen indicado por la marca.

Una solución consistente en 30 g. de cloruro de 3-metoxibencilo ( $d=1.078$ ) en aproximadamente 50 ml de éter etílico se colocó en un baño de hielo seco-acetona y de inmediato se le adicionó la dimetilamina líquida, se agitó la solución y se introdujo (con todo y el recipiente que lo contenía) en una bala de acero inoxidable, esta se



### Esquema B.

Ruta de síntesis para la obtención del complejo  
 $[\text{Pd}\{-\text{m-OCH}_3(\text{dmmba})\}(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$

colocó en una bomba Parr conectada a un manómetro de alta presión; se elevó la presión a 300 lb. y se calentó a 140°C con agitación.

Permaneció en estas condiciones por espacio de 48 hrs., entonces se suspendió el calentamiento y se dejó agitando unas 5 horas más antes de sacar la bala de la bomba.

Se abrió la bala y se dejó salir el exceso de dimetilamina. La solución se puso en un matraz erlenmeyer de dos litros con 150 ml de metanol, 400 ml de agua y lentejas de NaOH; se agitó la mezcla y se extrajo diez veces con porciones de 75 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua (tres extracciones con 75 ml de agua cada vez), luego se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró en el rotavapor quedando 50 ml de solución orgánica en la cual se encontraban mezcladas la amina y el cloruro que no reaccionó.

Para separar estos compuestos se procedió a generar en el seno de la solución el clorhidrato de la amina el cual es insoluble en medio orgánico. Para ello se agregaron aproximadamente 50 ml de diclorometano a los 50 ml de solución adicionándose después HCl gaseoso a que precipitara abundantemente el clorhidrato, este se filtró a vacío y se lavó con diclorometano (se obtuvieron 16 g), después se disolvió en 200 ml de una mezcla metanol-agua, se agregaron 4.2 g. de NaOH a esta solución para liberar la amina libre. Se agitó bien la mezcla y se extrajo cinco veces con porciones de 50 ml de diclorometano; la fase orgánica se lavó una vez con 50 ml de agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró en el rotavapor a eliminar completamente el diclorometano quedando solamente la 3-metoxi-N,N dimetilbencilamina. Se destiló a vacío esta (p.eb. 105°/13 mm.) obteniéndose 12.3 g. de un líquido incoloro.

#### **Obtención de $[Pd\{m-OCH_3(dmba)\}_2\mu-Cl]_2 [di-\mu-clorobis(m-metoxi-N,N-dimetilbencilamina-2C,N) dipaladio(II)]^{(15)}$ :**

En un matraz bola de 100 ml se mezclaron 1.006 g. de  $PdCl_2$  y 1.876 g. de m-metoxi-N,N-dimetilbencilamina con 70 ml de metanol; se dejó agitando magnéticamente la mezcla heterogénea por seis días a temperatura ambiente. El sólido verde olivo que se formó se separó por filtración a vacío y se lavó con metanol. Para purificarlo se procedió a disolverlo en 280 ml de benceno r.a hirviendo, se filtró por gravedad dos veces y el filtrado amarillo oscuro se concentró aproximadamente a 80 ml, entonces se le adicionaron 80 ml de

n-hexano frfo. Precipitó un polvo amarillo oscuro que se separó por filtración a vacío y se lavó con n-hexano. Se obtuvieron 1.193 g. de producto que descompone entre 156 y 159°C.

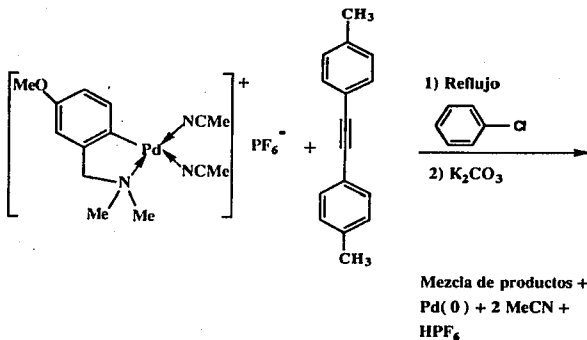
**Obtención de  $[\text{Pd}-(m\text{-OCH}_3(\text{dmba}))(\text{MeCN})_2]^+ \text{PF}_6^-$  (1):**

En un cuarto oscuro se pesaron 1.062 g. de hexafluorofosfato de plata los cuales se disolvieron en una mezcla de 30 ml de diclorometano y 28 ml de acetonitrilo en un frasco ámbar con capacidad de 150 ml, se tapó de inmediato el frasco y se sometió la solución a agitación magnética; se cambió la tapa del frasco por un septum y a través de él se inyectó una corriente de nitrógeno, a continuación se adicionó una solución de 1.28 g. de complejo ciclopaladado (obtenido en el paso anterior) en 60 ml de diclorometano; se volvió a inyectar nitrógeno y se dejó tapado el frasco con agitación por espacio de 16 hrs.

El cloruro de plata precipitado se removió por filtración a vacío a través de celita. El filtrado se concentró en el rotavapor a un volumen de 4 ml, se agregó aproximadamente un volumen igual de n-pentano y se dejó agitando hasta que precipitó un sólido color café (5 días de agitación). Se separó este sólido por filtración a vacío y una vez seco se trituró. Se obtuvieron 1.784 g. de un polvo de color café.

### Reacción principal

--- Reacción de  $[\text{Pd}(\text{m-OCH}_3(\text{dmba})(\text{MeCN})_2)^+ \text{PF}_6^-$  con di-*p*-tolilacetileno



En un matraz bola de 1000 ml se colocaron 1.755 g. de  $[\text{Pd}(\text{m-OCH}_3(\text{dmba})(\text{MeCN})_2)^+ \text{PF}_6^-$  (3.53 mmoles) y 1.6 g. de di-*p*-tolilacetileno (7.76 mmoles) con 350 ml de clorobenceno (relación estequiométrica: 2.2:1 acetileno : complejo de paladio). Se calentó a reflujo con agitación magnética durante cinco horas. Se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y se filtró a vacío sobre celita para separar el paladio metálico; se lavó sobre la celita con clorobenceno y el filtrado se sometió a destilación a presión reducida removiendo por completo el disolvente. Se obtuvo como residuo un sólido negruzco el cual se encontró que se trataba de una mezcla de unos 12 componentes.

Se procedió a darle un tratamiento básico a esta mezcla de productos con objeto de liberar todos aquellos que pudieran encontrarse en forma de sal. Este tratamiento se describe a continuación:

Se disolvieron 4.3 g. de carbonato de potasio en una cantidad mínima de agua, esta solución se mezcló con 1.3 litros de metanol y con la mezcla de productos previamente disuelta en diclorometano; se agitó durante algunas horas y después el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y el metanol se removieron bajo presión reducida con un rotavapor. Al residuo café y al agua en el que quedó suspendido se adicionaron 250 ml de diclorometano, la emulsión resultante se pasó a un embudo de separación con capacidad de 2 lt. adicionandole 1.5 litros de agua destilada. Se realizaron cuatro extracciones sucesivas con porciones de 250 ml de diclorometano cada una. Las porciones orgánicas se juntaron y se lavaron dos veces con agua destilada (300 ml de agua en cada lavado).

La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro antes de remover el disolvente en el rotavapor quedando un residuo color café oscuro.

A continuación se describirá el proceso de separación de los componentes de la mezcla de productos así como la purificación de estos.

--- Separación y purificación de los componentes de la mezcla de productos obtenida de la reacción de  $[\text{Pd}(\text{m-OCH}_3(\text{dmba})(\text{MeCN})_2)]^+ \text{PF}_6^-$  con di-p-tolilacetileno

**Separación previa de la mezcla:**

Se realizó por cromatografía en columna. Fue necesario correr varias columnas sucesivamente, en total se corrieron 4 columnas. Todas ellas fueron empacadas "en seco" con silica gel para cromatografía en capa fina (10-40 $\mu$ ) y se eluyeron con ayuda de presión reducida.

El ensayo en cromatoplasmas de la mezcla de los productos de la reacción mostró que cinco de los componentes tenían una polaridad similar la cual era menor que la polaridad del resto de los componentes. A los cinco componentes menos polares se les denominó compuestos  $\alpha$  y a los otros componentes se les denominó compuestos  $\beta$ .

Columna 1:

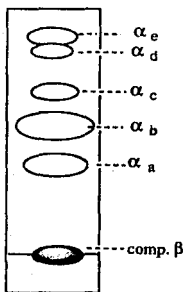
La mezcla de productos se corrió en una columna de 7.5 cm. de diámetro con una altura de 10 cm. de sílice.

Inicialmente se eluyó con una mezcla 95:5 hexano:acetato de etilo, se fué aumentando la polaridad del eluyente hasta terminar con una mezcla 60:40 hexano:acetato de etilo. La columna se lavó primero con acetato de etilo y después con una mezcla 50:50 EtOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se quedó en la columna una cantidad considerable de paladio metálico y otras impurezas.

Cromatopla de la fracción de componentes  $\alpha$ .

Eluyente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / hexano 80/20

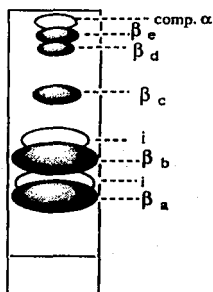
Revelador: luz UV onda larga



- $\alpha_a$ : amarillo fosforescente  
 $\alpha_b$ : verde fosforescente  
 $\alpha_c$ : amarillo ocre  
 $\alpha_d$ : amarillo claro  
 $\alpha_e$ : azul fosforescente

Cromatopla de la fracción de componentes  $\beta$ .

Eluyente: ac.de etilo/hexano 60/40



Todos los componentes se ven amarillo-naranja sin revelador, excepto los marcados como "i" que son azul fosforescente en U.V onda corta y que se consideran como impurezas de  $\beta_a$  y de  $\beta_b$ .

Esquema C

Aspecto de las cromatoplas obtenidas con las fracciones de componentes  $\alpha$  y  $\beta$



Las primeras fracciones, las cuales contenían principalmente a los componentes  $\alpha$ , se juntaron en una sola fracción la cual se concentró a sequedad y se apartó. El resto de las fracciones, constituidas esencialmente por los compuestos  $\beta$  acompañados con una cierta cantidad de compuestos  $\alpha$ , también se juntaron en una sola fracción que se concentró a sequedad y se apartó.

De cada una de estas dos grandes fracciones se obtuvo una cromatoplaque cuyo aspecto se muestra en el esquema C.

— Columna 2:

La fracción unitaria con una proporción mayor de componentes  $\alpha$  se disolvió en un poco de diclorometano y se cromatografió en una columna de 5 cm. de diámetro y 8.5 cm. de altura de sílica gel. Una mezcla hexano:acetato de etilo 99:1 se utilizó inicialmente como eluyente, se aumentó la polaridad utilizando mezclas con una proporción cada vez mayor de acetato de etilo terminandose de correr la columna con una mezcla hexano:acetato de etilo 95:5.

Los compuestos  $\alpha_e$ ,  $\alpha_d$ , y  $\alpha_c$  que eran los componentes con menor proporción en la fracción unitaria  $\alpha$ , se encontraron juntos en las primeras fracciones recolectadas, estas fracciones se unieron en una sola, intentandose posteriormente separar los componentes más no fue posible lograrlo.

Las siguientes fracciones de la columna 2 estaban constituidas por una mezcla de  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  acompañada de trazas (apenas perceptibles en U.V) de otros componentes. Estas fracciones se juntaron y concentraron en una sola la cual se etiquetó bajo el nombre de "mezcla  $\alpha_a + \alpha_b$ ".

Las fracciones restantes contenían principalmente compuestos  $\beta$  junto con una pequeña cantidad de  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$ . Tales fracciones se unieron y la fracción resultante se juntó con la fracción con proporción mayoritaria de componentes  $\beta$  obtenida en la columna 1; la fracción única obtenida se evaporó a sequedad y el residuo se redisolvió en una mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para proceder a cromatografiarlo en la columna 3.

Columna 3:

La mezcla con proporción principal de componentes  $\beta$  se hizo pasar por una columna de 7.5 cm. de diámetro con 9.5 cm. de altura de sílice. Se comenzó eluyendo con una mezcla hexano:acetato de etilo 97:3, se aumentó progresivamente la polaridad del eluyente hasta terminar de correr la columna con una mezcla hexano:acetato de etilo 80:20.

De las fracciones recolectadas aquellas constituidas principalmente por los componentes  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  se concentraron y reunieron con la "mezcla  $\alpha_a + \alpha_b$ " que se había apartado de la columna 2, la fracción única se evaporó a sequedad.

Un número de fracciones de la columna 3 resultaron ser mezclas de  $\beta_e$ ,  $\beta_d$  y  $\beta_c$ ; se unieron estas en una sola fracción que posteriormente se intentó separar sin conseguirlo.

Otro número de fracciones estaban constituidas por el compuesto  $\beta_b$  contaminado con un poco de  $\beta_d$ ,  $\beta_c$  e impurezas "i" (que fosforescían al ser reveladas en el U.V.). Estas fracciones se unieron en una sola que se guardó bajo la etiqueta: " $\beta_b$  impuro".

Entre las últimas fracciones recolectadas, estaban aquellas constituidas por una mezcla de  $\beta_b$  y  $\beta_a$  acompañada de un poco de otros componentes  $\beta$  e impurezas "i". Tales fracciones se juntaron en una sola la cual se denominó "mezcla  $\beta_b + \beta_a$ ", esta se concentró a sequedad y se redisolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para proceder a separarla.

Columna 4:

La "mezcla  $\beta_b + \beta_a$ " se corrió en una columna de 7.5 cm. de diámetro empacada con sílice hasta una altura de 8.5 cm. Se inició eluyendo con una mezcla hexano:acetato de etilo 96:4, poco a poco se elevó la polaridad del eluyente aumentando la proporción de acetato de etilo hasta llegar a eluir con una mezcla hexano:acetato de etilo 92:8 con la cual prácticamente se terminó de correr la columna. Esta se lavó con acetato de etilo.

A las primeras fracciones las constituía una mezcla de  $\beta_e$ ,  $\beta_d$  y  $\beta_c$ , estas fracciones se unieron pero la mezcla no pudo separarse.

Un número de fracciones contenían primordialmente al compuesto  $\beta_b$  (contaminado con un poco de  $\beta_a$ ), estas fracciones se

juntaron y se reunieron con la fracción etiquetada como " $\beta$ b impuro" que se obtuvo en la columna 3, la fracción única se concentró a sequedad.

Las últimas fracciones estaban constituidas principalmente por  $\beta$ a y por un poco de otros componentes, tales fracciones se unieron en una sola que se concentró a sequedad y se guardó bajo la etiqueta de " $\beta$ a impuro".

#### Separación final y purificación:

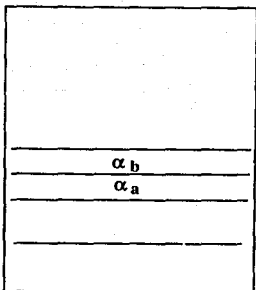
Los compuestos  $\alpha$ a,  $\alpha$ b,  $\beta$ b y  $\beta$ a además de ser los componentes en mayor proporción relativa dentro de la mezcla de productos de la reacción, fueron los únicos que pudieron aislarse; no se logró la separación de los otros componentes como se señaló antes.

Para aislar y purificar los compuestos se utilizó la técnica de cromatografía en capa fina ocupando para ello cromatoplasmas preparativas de sílica gel de 20 por 20 cm con uno ó dos mm de espesor.

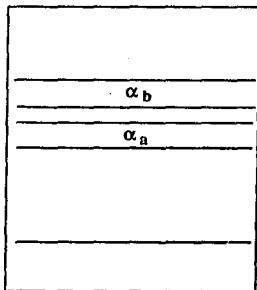
— Separación de la "mezcla  $\alpha$ a +  $\alpha$ b" y purificación de cada componente:

La "mezcla  $\alpha$ a +  $\alpha$ b", previamente disuelta en un poco de diclorometano, se cromatografió en tres placas de 2 mm. de espesor utilizando como eluyente una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano 65:35. Al terminar de eluirse las placas, como no se observó una adecuada separación entre  $\alpha$ a y  $\alpha$ b se volvieron a cromatografiar (después de haberse dejado secar por completo) con una porción nueva de eluyente. Esta operación se repitió hasta que las franjas  $\alpha$ a y  $\alpha$ b estuvieron completamente separadas, en total se cromatografió 4 veces (ver esquema D).

Cada franja se extrajo con diclorometano obteniéndose dos soluciones a las cuales se les hizo un ensayo en una cromatoplasma. Esta mostró que en la solución obtenida de la franja  $\alpha$ a había todavía un poco de  $\alpha$ b, y que en la solución de  $\alpha$ b aún había algo de  $\alpha$ a. Por lo tanto la solución  $\alpha$ b se sometió nuevamente a cromatografías sucesivas en dos placas de 2 mm. de espesor y con el mismo eluyente



Aspecto de las placas después de la 1era. elución



Aspecto de las placas después de la 4a. elución

#### Esquema D

Separación cromatográfica de la "mezcla  $\alpha_a + \alpha_b$ "

anterior. De la misma manera la solución  $\alpha_a$  se cromatografió en dos placas de 1 mm. de espesor.

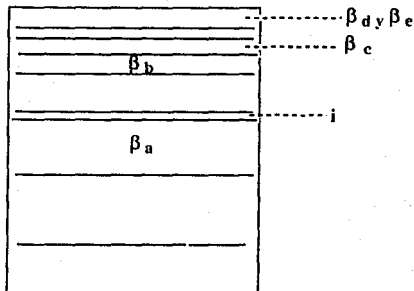
De esta forma se logró obtener  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  prácticamente puros. Ambos compuestos se cristalizaron en un sistema  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentano}/\text{hexano}$  a  $-15^\circ\text{C}$ .

Se obtuvieron 7 mg. de cristales de  $\alpha_a$  y 90 mg. de cristales de  $\alpha_b$ .

#### — Aislamiento y purificación de $\beta_b$ y $\beta_a$ :

La fracción etiquetada como " $\beta_a$  impuro", previamente disuelta en un poco de acetato de etilo, se cromatografió en 4 placas de 2 mm. de espesor utilizando como eluyente una mezcla acetato de etilo:hexano 85:15. Después de eluirlas las placas mostraban el aspecto mostrado en el esquema E.

Se extrajo la franja  $\beta_a$  con acetato de etilo. Una cromatoplaque de la solución obtenida demostró que en ella aún estaba presente la impureza que en U.V se veía azul fosforescente: "i", además de otras



i: impureza azul fosforescente

Aspecto de las placas después de eluirlas

#### Esquema E

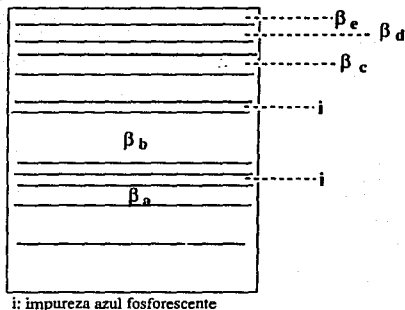
Purificación cromatográfica de "βa impuro"

impurezas en menor cantidad. Para proceder a purificar, primeramente se concentró a sequedad la solución de βa, el residuo sólido (0.2677 g) se redisolvió en la mínima cantidad de acetato de etilo y se cromatografió en 4 placas de 2 mm. de espesor utilizando como eluyente una mezcla diclorometano:metanol 96:4; se realizaron 4 corridas sucesivas. βa se extrajo de las placas con acetato de etilo y esta vez resultó estar completamente puro.

Posteriormente βa se cristalizó de un sistema: diclorometano/ciclohexano/metanol, obteniéndose 207 mg. de cristales naranja oscuro.

La fracción "βb impuro", previamente disuelta en una mínima cantidad de acetato de etilo, se cromatografió en 6 placas de 2 mm. de espesor eluyendo con un sistema acetato de etilo:hexano 60:40. Después de eluirlas las cromatoplasas se veían como se muestra en el esquema F.

La franja βb y la franja βa se extrajeron con acetato de etilo. La franja βc también se extrajo, pero resultó consistir en una mezcla de



Aspecto de las placas después de eluir las

#### Esquema F

Purificación de " $\beta b$  impuro"

componentes (entre los cuales estaba  $\beta c$  en proporción mayoritaria) que no se logró separar.

La solución de  $\beta b$  tenía todavía un poco de "i" junto con trazas de otras impurezas; esta solución se concentró a sequedad, el residuo sólido pesó 0.4794 g. de los cuales se guardaron 0.2294 g., los restantes 0.25 g., después de disolverlos en un poco de acetato de etilo, se cromatografiaron en 4 placas de 2 mm. de espesor utilizando como eluyente una mezcla acetato de etilo:diclorometano 55:45.

De esta manera se pudo obtener una buena cantidad de  $\beta b$  puro, este se cristalizó de un sistema metanol/diclorometano obteniéndose 218 mg. de cristales anaranjados.

A los cuatro productos que pudieron obtenerse puros se les determinó su punto de fusión y se les realizó un análisis espectroscópico cuyos resultados se expondrán en el siguiente capítulo.

## VI.- RESULTADOS

## --- Propiedades físicas de los productos obtenidos

En la siguiente tabla se presentan algunas propiedades físicas de los compuestos obtenidos así como los rendimientos alcanzados.

Tabla 1  
Propiedades físicas de los compuestos obtenidos de la reacción de  $[\text{Pd}(\text{m-OCH}_3(\text{dmba})(\text{MeCN})_2)]^+ \text{PF}_6^-$  con di-para-totilacetileno

Compuesto	Aspecto	Color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)*
$\alpha_a$	cristales	amarillo	274-278	<1.0
$\alpha_b$	cristales	verde claro	250-254	5.0
$\beta_a$	cristales	amarillo-naranja	92-97	13.2
$\beta_b$	cristales	naranja oscuro	173-176	28.0

\* Los cálculos de rendimiento se realizaron en base a la cantidad de producto crudo para cada compuesto.

## --- Análisis espectroscópico de los productos obtenidos

A cada compuesto se le obtuvo su espectro de masas, de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica, a excepción del compuesto  $\alpha_a$  del cual, debido al bajo rendimiento alcanzado, sólo se pudo obtener el espectro de masas y de IR. Los espectros se incluyen en el apéndice que se encuentra en las páginas finales de esta tesis. Los datos proporcionados por ellos están condensados en las tablas que se presentan a continuación.

**Espectroscopia de infrarrojo:**

En la tabla 2 aparecen los números de onda (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas de absorción que aparecen en los espectros de infrarrojo de cada uno de los compuestos sintetizados. Estos espectros se determinaron en solución de  $\text{CHCl}_3$  en un equipo Nicolet.

Tabla 2

Absorciones en el infrarrojo de los productos obtenidos  
( d)=débil, ( m)=media, ( i)=intensa, ( mi)=muy intensa, ( h)=hombro )

Pdto.	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\alpha$ a	3004(m), 2925(i), 2856(m), 1648(i), 1601(mi), 1571(m), 1513(m), 1475(m), 1421(m), 1310(m), 1267(i), 1159(m), 1038(m), 1020(m), 838(m), 819(i)
$\alpha$ b	3692(m), 3001(i), 2923(m), 2868(d), 1678(i), 1604(mi), 1513(m), 1463(m), 1357(m), 1249(i), 1146(m), 1055(d), 1019(d)
$\beta$ a	2974(m), 2942(i), 2923(i), 2859(m), 2820(m), 2774(m), 1602(mi), 1570(m), 1545(m), 1497(mi), 1463(mi), 1361(m), 1306(d), 1273(m), 1189(i), 1110(m), 1040(i), 929(m), 811(i)
$\beta$ b	2975(m), 2993(i), 2921(i), 2861(m), 2819(m), 2774(m), 1990(d), 1602(mi), 1569(m), 1493(mi), 1462(mi), 1363(m), 1305(i), 1275(i), 1149(m), 1112(m), 1039(i), 883(m), 820(i)



### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ :

Los espectros de RMNH se determinaron a una frecuencia de 200 MHz.

En la tabla 3 se encuentran los desplazamientos químicos, con respecto al TMS, en ppm de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  extraídas de los espectros correspondientes obtenidos para cada compuesto; se incluyen también la multiplicidad de las señales, la constante de acoplamiento (J), así como el número de hidrógenos para los que integra cada señal.

Tabla 3  
Datos de los espectros de RMNH de los compuestos  
obtenidos

Pdto.	Localización de la señal en ppm (multiplicidad*, constante de acoplamiento (J) en Hz, número de hidrógenos para los que integra)
$\alpha$ b	2.1(s, 3H), 2.12(s, 3H), 2.29(s, 3H), 2.3(s, 3H) 6.71-6.60(m, 9H), 7.06-6.96(m, 9H), 7.11(d, J=2.89, 1H), 7.36(s, 2H), 7.53(d, J=2.87, 1H), 9.238(s, 1H)
$\beta$ a	1.970(s, 6H), 2.08(s, 3H), 2.3(d, J=2.6, 6H), 2.42(s, 3H), 3.04(d, J=1.7, 2H), 3.64(s, 3H), 6.4(dd, J=8.4, 2.7, 1H), 6.50-6.78(m, 9H), 7.26-7.05(m, 7H), 7.4(dd, J=8.0, 2.0, 1H)
$\beta$ b	2.04(s, 6H), 2.1(s, 6H), 2.26(s, 3H), 2.33(s, 3H), 3.23(s, 2H), 3.9(s, 3H), 6.13(d, J=8.0, 1H), 6.74-6.52(m, 9H), 6.87(dd, J=8.3, 2.7, 1H), 7.26-7.05(m, 7H)

\* s=singlete, d=doblete, t=tripleto, m=multiplete

ESTA TESIS NO PUEDE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

### Espectrometría de masas:

En la tabla 4 se recopilan los datos obtenidos de los espectros de masas de los productos; entre estos datos se encuentran el ion molecular ( $M^+$ ), el pico base (fragmento con 100% de abundancia), y algunos de los fragmentos mas relevantes desde el punto de vista del análisis estructural.

Tabla 4  
Datos de los espectros de masas de los compuestos  
obtenidos

Pdto.	Ion molecular ( $M^+$ ) (m/z)	Pico base (m/z)	Fragmentos más relevantes (m/z)
$\alpha_a$	546	544	545, 531, 530, 529, 513, 455, 454, 453, 438, 423, 394, 363, 211
$\alpha_b$	548	546	547, 545, 531, 530, 529, 518, 517, 515, 503, 457, 456, 455, 425, 396, 367, 365, 213, 206, 91, 65
$\beta_a$	575	530	532, 531, 499, 440, 439, 428, 427, 425, 409, 396, 349, 322, 266, 242, 91, 65, 58, 44, 43, 42
$\beta_b$	575	530	532, 531, 499, 440, 439, 428, 427, 425, 409, 396, 349, 322, 266, 242, 58, 44, 42

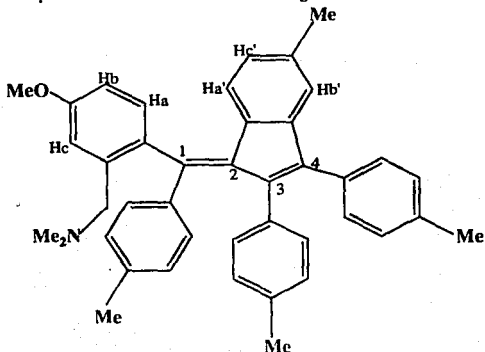
El único producto del cual se pudo crecer un cristal adecuado para un estudio de difracción de rayos X, fue el compuesto  $\beta_b$ . Una fotografía de la estructura obtenida como resultado de tal estudio se incluye en el apéndice.

## VII.- DISCUSION

En un trabajo realizado por Pfeffer se obtuvo una mezcla de productos como resultado de la reacción entre un complejo de una amina ciclopaladada y difenilacetileno<sup>(34)</sup>, entre estos productos se encontraban un derivado de benzofulveno y un derivado de naftaleno (ver esquema 21 de la sección 4.2.2.b del capítulo III), ambos generados vía anulación de una unidad fenilo proveniente del difenilacetileno. En base a estos resultados y a otros de trabajos relacionados (1,35), se espera para la reacción estudiada en esta tesis que uno de los productos aislados contenga una unidad de benzofulveno (sustituído) y otro de los productos contenga una unidad de naftilo.

--- Compuesto  $\beta$ .b:

Un estudio de difracción de Rayos X, mismo que se esta afinando actualmente, hizo posible elucidar la estructura del compuesto  $\beta$ .b la cual se muestra en la figura 1.



\* Las letras y números pequeños se colocaron con objeto de facilitar la discusión del espectro de RMNH del compuesto

Fig. I. Estructura del compuesto  $\beta$ .b

Como puede verse,  $\beta.b$  es un derivado de benzofulveno. A este compuesto cuya fórmula condensada es  $C_{42}NOH_{41}$ , le corresponde un peso molecular de 575 U.M.A. Este peso molecular también lo determinó la espectrometría de masas; el ion molecular correspondiente a  $\beta.b$  es precisamente  $m/e = 575$  (vease tabla 4, capítulo VI).

El análisis de los espectros de masas, IR y RMNH de los otros productos, y la comparación de estos espectros con los de  $\beta.b$ , hizo posible proponer estructuras para tales compuestos (con excepción del compuesto  $\alpha.a$  como se explicará más adelante). Para poder lograr esto, en primer lugar se realizó un análisis detallado de la espectroscopía de  $\beta.b$ .

#### Espectroscopía de infrarrojo:

Con objeto de simplificar la descripción de los espectros de IR, cuando se haga referencia a las vibraciones moleculares cuya absorción se observa en los mismos, se utilizará la siguiente simbología:

$V_s$  = vibración longitudinal simétrica

$V_{as}$  = vibración longitudinal asimétrica

$\delta_s$  = vibración de flexión simétrica

$\delta_{as}$  = vibración de flexión asimétrica

En el espectro de infrarrojo de  $\beta.b$  se pueden distinguir claramente las bandas correspondientes a las vibraciones longitudinales de los enlaces C-H de los metilos unidos al nitrógeno del grupo  $NMe_2$ , estas bandas tienen un número de onda de 2819  $cm^{-1}$  y de 2773.5  $cm^{-1}$ .

La banda de absorción atribuida a las vibraciones longitudinales C-H del bencilmetileno se localiza en 2943.4  $cm^{-1}$ . Por su parte, las bandas debidas a vibración longitudinal de C-N aparecen en 1111.6  $cm^{-1}$  y 1148.7  $cm^{-1}$ .

A las vibraciones longitudinales de C-H de los metilos unidos a anillos aromáticos les corresponde las bandas en  $2921.3 \text{ cm}^{-1}$  y en  $2861.37 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda de absorción perteneciente a la  $\delta_s$  de los enlaces C-H de los metilos se localiza en  $1363.27$  y la banda correspondiente a la  $\delta_{as}$  se encuentra en  $1461.9 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda en  $2974 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la vibración longitudinal de los enlaces carbono aromático-hidrógeno. Las bandas de absorción que corresponden a las vibraciones longitudinales de los enlaces entre carbonos aromáticos se sitúan en  $1602.15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1568.97 \text{ cm}^{-1}$  y en  $1492.84 \text{ cm}^{-1}$ , la segunda banda es característica de las vibraciones longitudinales de los enlaces carbono-carbono de anillos aromáticos conjugados con un sistema insaturado<sup>(42)</sup>; en el espectro del ligante nitrogenado con el cual se partió: la m-metoxi N,N dimetilbencilamina (espectro incluido en el apéndice) no se observa una banda similar.

Las bandas localizadas en  $882.9 \text{ cm}^{-1}$  y en  $820 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces aromáticos C-H, estas bandas son características de un sistema aromático 1,2,4 trisustituido; por otra parte la banda que está en  $820 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra dentro de la región en donde absorben las vibraciones de flexión de un sistema para-di-sustituido.

Las bandas débiles localizadas entre  $2000-1660 \text{ cm}^{-1}$  son sobretonos de las bandas que pertenecen a las vibraciones de flexión de enlaces aromáticos C-H<sup>(43)</sup>, se ve más ó menos claramente que la forma que adquiere este grupo de bandas es la que caracteriza a los sistemas aromáticos para-di-sustituídos.

La  $\nu_{as}$  del enlace =C-O-C del metoxilo aromático absorbe en  $1275.2 \text{ cm}^{-1}$  y la  $\nu_s$  absorbe en  $1039.46 \text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1180 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración conocida como "balanceo de metilo" del -OCH<sub>3</sub> aromático.

#### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ :

En el espectro de RMNH de  $\beta, b$  se pueden distinguir claramente las señales que corresponden a los hidrógenos metílicos, estos se encuentran en la región comprendida entre  $2.33$  y  $2.04 \text{ ppm}$ . De

entre estas señales, probablemente el singlete localizado en 2.1 ppm (y que integra para seis hidrógenos) corresponde a los hidrógenos de los dos metilos equivalentes unidos a nitrógeno, ya que el otro singlete que integra para 6 H (el cual se localiza en 2.04 ppm) está fuera de la región dentro de la cual, según la literatura<sup>(44)</sup>, deben aparecer las señales de los protones de un grupo  $-NMe_2$ . El resto de las señales de hidrógenos metílicos correspondería entonces a los metilos unidos a anillos aromáticos, de entre estas, la señal a mas bajo campo (la que aparece en 2.33 ppm) seguramente corresponde a los protones del metilo unido directamente a la unidad de benzofulveno, ya que en un sistema condensado se presenta un mayor efecto paramagnético que en un anillo aromático mononuclear. La siguiente señal de hidrógenos metílicos (en un orden de menor a mayor campo), la que está en 2.26 ppm, posiblemente corresponda al metilo unido al anillo aromático enlazado al carbono 4 en la fig. I, este arilo se encuentra  $\alpha$  a la fusión anular del sistema benzofulveno de ahí que el paramagnetismo resulte también ser importante en dicho anillo. La señal restante, localizada en 2.04 ppm, correspondería entonces a los metilos unidos a los anillos aromáticos enlazados a los carbonos 1 y 3 de la fig. I, estos anillos sufren un menor efecto paramagnético.

La señal en 3.23 ppm pertenece a los hidrógenos del bencilmetileno. El singlete en 3.9 ppm corresponde a los hidrógenos del metoxilo (ver tabla 3).

En cuanto a las señales de hidrógenos aromáticos, el multiplete que se encuentra entre 6.74 y 6.52 ppm y que integra para 9 H aparentemente está constituido por las señales de un sistema  $A_2B_2$  para 8 H sobrepuestas con la señal de otro H aromático. A juzgar por su desplazamiento químico, este sistema  $A_2B_2$  podría corresponder al que forman los hidrógenos de los anillos aromáticos unidos a los carbonos 1 y 3. El hidrógeno cuya señal estaría sobrepuesta con las señales del anterior sistema bien podría ser Hc, ya que el valor del desplazamiento químico calculado teóricamente para este protón se acerca mucho al desplazamiento químico del multiplete.

Para el protón Ha' se espera por su interacción con Hc' y Hb', una señal dd con constantes de acoplamiento (J) de 6-9 Hz y de 0-1

Hz, es por esto que el doblete localizado en 6.13 ppm (ver tabla 3, capítulo VII) puede ser asignado a tal protón. Por otro lado para el protón Hc' se espera un dd con constantes de acoplamiento de 6-9 Hz y del-3 Hz, una señal de este tipo con un desplazamiento químico cercano al calculado para este protón, se encuentra en 6.87 ppm por lo que tal señal puede ser atribuida a Hc'.

Las señales un tanto complejas que se encuentran entre 7.26 y 7.05 ppm y que integran para 7 H, probablemente corresponden a los hidrógenos del arilo para-di-sustituído unido al carbono 4 en la fig. I y a Hb', Hb y Ha, sin embargo no es posible hacer una asignación precisa.

#### Spectrometría de masas:

En el espectro de masas se observa que el ion molecular ( $m/e=575$ ) tiene una intensidad relativamente grande. La intensidad de  $M^++1$  es mayor que la que hubiera de esperarse si sólo se tomara en cuenta la contribución isotópica de carbono-13, esto se atribuye a la fuerte tendencia a la protonación que presentan las aminas<sup>(45)</sup>.

El pico base ( $m/e=530$ ) se origina a partir del del ion molecular por la pérdida de 45 unidades de masa, esta pérdida corresponde a la eliminación de  $NH(CH_3)_2$  y es muy característica de las N,N dimetilaminas<sup>(45)</sup>. Tal eliminación implica una trasposición de H hacia el nitrógeno, este H puede provenir del anillo aromático  $\alpha$  a la dimetilbencilamina de manera que concomitantemente a la salida de  $NH(CH_3)_2$  se podría formar un nuevo enlace carbono-carbono que daría lugar a un sistema de 3 anillos de 6 miembros fusionados, esto justificaría la extraordinaria estabilidad del fragmento de  $m/e=530$ . En base a lo anterior el mecanismo de la fragmentación sería probablemente el mostrado en la figura II.

Después del pico base, el fragmento de mayor intensidad en el espectro es el de  $m/e=531$  ( $M^+-44$ ) el cual se forma por la escisión del enlace bencilico en el ion molecular, en esta ruptura se pierde  $\cdot N(CH_3)_2$  y queda un ion bencilo.

En el ion molecular, una trasposición de hidrógeno desde un  $CH_3$  del grupo  $NMe_2$  al bencilmetileno da lugar a la eliminación de  $CH_3-N=CH_2$  ( $M^+-43$ ) quedando el fragmento par de  $m/e=532$ , este

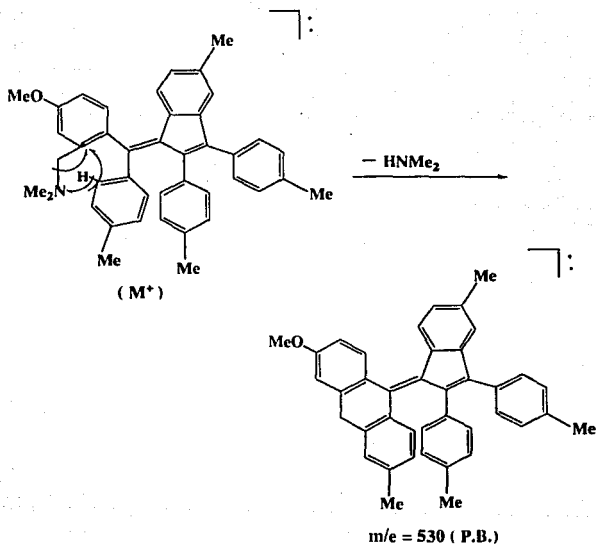


Fig. II

Probable fragmentación que da lugar al pico base.

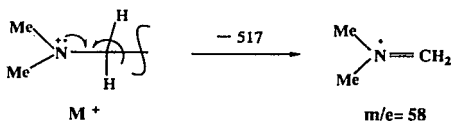
fragmento tiene una intensidad de magnitud considerable en el espectro.

El pico base también puede generarse a partir de los fragmentos de  $m/e$  531 y  $m/e$  532 por pérdidas de uno y dos hidrógenos respectivamente.

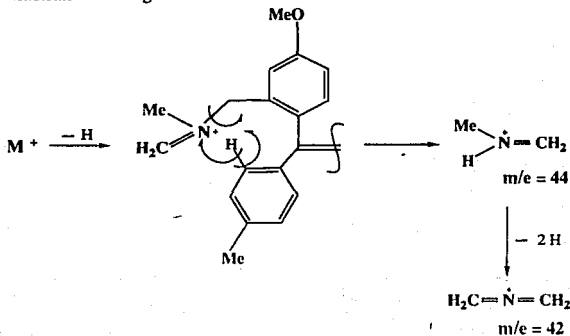
En el ion molecular se presenta la escisión del enlace carbono-carbono  $\beta$  al átomo de nitrógeno dando lugar al fragmento nitrogenado de  $m/e=58$ . La masa de este fragmento de intensidad media pertenece a la serie:  $C_nH_{2n+2}N$ , los espectros de aminas



alifáticas se caracterizan por presentar fragmentos cuya masa forma parte de esta serie<sup>(45)</sup>. En la formación del fragmento de  $m/e=58$  (y de otros fragmentos) se considera al nitrógeno como portador de la carga del ion molecular como puede verse en el siguiente esquema:



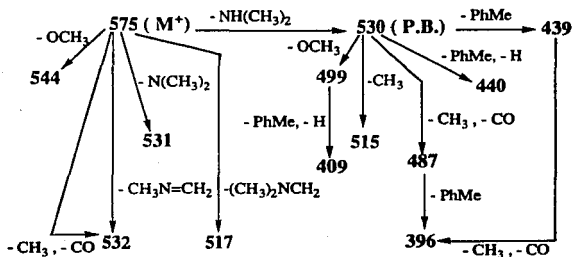
En el espectro de  $\beta.b$  se observa un fragmento de  $m/e=44$  que también pertenece a la serie  $C_nH_{2n+2}N$ ; al parecer su formación se lleva a cabo en dos pasos a partir del ion molecular: el primero consiste en la escisión de un hidrógeno de uno de los metilos de  $NMe_2$  lo que da lugar a un ion fragmento con la carga positiva sobre el N, posteriormente ocurre una trasposición de hidrógeno junto con la ruptura del enlace  $CH_2-N$  quedando así el fragmento de  $m/e=44$ ; la eliminación de dos hidrógenos de este origina el fragmento de  $m/e=42$  cuya intensidad es mayor que la del de  $m/e=44$ . En seguida se ilustran las fragmentaciones descritas:



La eliminación de un arilo metil-sustituído en forma de radical (ruptura homolítica) a partir del pico base (P.B.-91), genera el fragmento de  $m/e=439$  cuya intensidad es de las más altas en el espectro.

La eliminación de un arilo metil-sustituído del pico base por trasposición de un hidrógeno de este arilo (P.B.-90), origina el fragmento de  $m/e=440$  que también es de intensidad considerable.

En la fig. III se presentan en forma esquemática las fragmentaciones que generan algunas de las señales más importantes del espectro de masas de  $\beta.b$ .



\* - PhMe, - H: se refiere a que se escinde un metilbenceno por trasposición de un hidrógeno

Fig. III

Fragmentaciones que dan lugar a algunas de las señales observadas en el espectro de masas de  $\beta.b$

#### --- Compuesto $\beta.a$ :

El espectro de infrarrojo de  $\beta.a$  es casi idéntico al de  $\beta.b$ ; el espectro de masas de  $\beta.a$  también es bastante parecido al espectro de  $\beta.b$ ; se encuentran el mismo ion molecular, el mismo pico base, los mismos picos fundamentales (vease tabla 4 del capítulo VI) y en casi todos la intensidad es muy semejante (son algo más intensas las señales del espectro de  $\beta.a$  como se verá más adelante); el espectro

de RMNH de  $\beta.a$  es similar al de  $\beta.b$ , principalmente en lo que respecta a las señales desplazadas a campo alto. De lo anterior, aunado a las semejanzas en cuanto a color y polaridad, se deduce que  $\beta.a$  es un isómero de  $\beta.b$ . Lo más probable, de acuerdo a lo comentado al inicio de este capítulo, es que  $\beta.a$  sea el derivado de naftaleno esperado y por lo tanto posea la estructura que se muestra en la fig. IV.

Para corroborar esta estructura se requirió de un análisis detallado de los espectros de masas y RMNH de  $\beta.a$  el cual se resumirá a continuación.

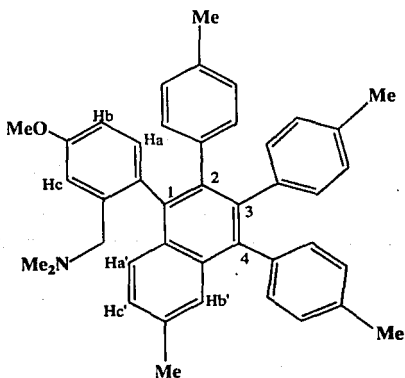


Fig.IV

Estructura propuesta para el compuesto  $\beta.a$

#### Espectroscopía de RMNH:

En el espectro de RMNH de  $\beta.a$ , la señal localizada en 2.3 ppm al parecer corresponde a los hidrógenos de los metilos del grupo  $NMe_2$ , esta señal se encuentra desplazada a más bajo campo respecto a la señal correspondiente en el espectro de  $\beta.b$ . Entre las señales de hidrógenos metílicos, aquella que se localiza a más bajo campo i.e la

que está en 2.42 ppm seguramente corresponde a los hidrógenos del  $\text{CH}_3$  unido directamente al anillo naftilo, ya que tal metilo se halla sometido a una elevada desprotección paramagnética. Como puede observarse, esta señal se encuentra a mas bajo campo respecto a la señal de los hidrógenos del metilo unido al anillo de benzofulveno del compuesto  $\beta.b$ , esto se atribuye al hecho de que un naftaleno tiende a ejercer un mayor efecto paramagnético que un benzofulveno.

La señal desplazada a 2.08 ppm probablemente corresponda al metilo unido al anillo aromático enlazado al carbono 4 de la fig. IV, ya que este anillo se encuentra en una posición  $\alpha$  a la fusión anular del naftaleno. La señal en 1.97 ppm correspondería entonces a los hidrógenos de los metilos unidos a los anillos aromáticos enlazados a los carbonos 2 y 3.

En general las señales de hidrógenos aromáticos de  $\beta.a$  se encuentran ligeramente desplazadas a mas bajo campo respecto a las señales aromáticas de  $\beta.b$ .

El multiplete observado entre 6.78 y 6.5 ppm (integra para 9H) aparentemente consiste en las señales de un sistema  $A_2B_2$  correspondiente al acoplamiento de los 8 hidrógenos de los arilos enlazados a los carbonos 2 y 3, y en la señal de otro protón (probablemente Hc de la fig IV) sobrepuesta con las señales del sistema  $A_2B_2$ . El dd localizado en 6.4 ppm parece corresponder al proton Hc'. El dd en 7.4 ppm probablemente corresponde al protón Ha' ya que este hidrógeno al estar  $\alpha$  a la fusión anular del naftaleno se encuentra sometido a una elevada desprotección paramagnética.

Finalmente las señales entre 7.26 a 7.05 ppm (integran para 7 H) pueden atribuirse a los protones del arilo enlazado al carbono 4 de la fig. IV y a Hb', Hb y Ha, sin embargo no es posible hacer una asignación precisa.

#### **Espectrometría de masas:**

En el espectro de masas de  $\beta.a$  se observa en primera instancia que el ion molecular es menos intenso que el del espectro de  $\beta.b$  y que la mayoría de las señales de los iones fragmento son más intensos. Lo anterior significa que el ion molecular de  $\beta.a$  es menos estable que el ion molecular de  $\beta.b$  lo que implica una mayor

tendencia a la fragmentación. Esto puede deberse a que en  $\beta.a$  existe una mayor aglomeración de grupos voluminosos (aglomeración que no es tan acentuada en  $\beta.b$ ), tal situación favorece la fragmentación por significar ésta una liberación de la tensión estérica en la molécula.

También los fragmentos de  $m/e=531$  y  $m/e=532$  son algo menos intensos que los mismos fragmentos en el espectro de  $\beta.b$ , lo cual puede entenderse ya que en el caso de  $\beta.a$  estos iones aún presentan aglomeración de arilos de ahí que tiendan a fragmentarse en mayor medida.

Lo más significativo en el espectro de  $\beta.a$  es la gran intensidad del fragmento nitrogenado de  $m/e=58$  (cerca de 60% de abundancia vs. 18% en  $\beta.b$ ), esto aparentemente es consecuencia de que en  $\beta.a$  la escisión del enlace  $\beta$  al nitrógeno (que origina tal fragmento) requiere mucho menos energía que la requerida en  $\beta.b$ . Lo mismo puede decirse acerca de la ruptura bencílica que da lugar al fragmento de  $m/e=44$  a partir del cual se genera el fragmento de  $m/e=42$ , ya que estos dos fragmentos son considerablemente más intensos en el espectro de  $\beta.a$  respecto a la intensidad de los mismos en el espectro de  $\beta.b$ .

Otro detalle a destacar con respecto al espectro de  $\beta.a$  es la magnitud de la señal de  $m/e=91$  (ion bencilo-tropilo), en el espectro de  $\beta.b$  este fragmento no alcanza siquiera un 5% de abundancia y en cambio en el de  $\beta.a$  casi llega a un 20%. Al parecer en  $\beta.a$  son favorables las formas de fragmentación que llevan al ion bencilo, una de estas fragmentaciones podría consistir en una ruptura heterolítica que generaría un catión de metilbenceno cuyo rearrreglo daría lugar al ion bencilo-tropilo; otro tipo de fragmentación puede consistir primero en la eliminación de un H de un metilo aromático seguida por una trasposición de hidrógeno que da lugar directamente al ión bencilo-tropilo.

Después de comparar la magnitud de cada uno de los fragmentos del espectro de  $\beta.a$  con los del espectro de  $\beta.b$ , se puede decir que en  $\beta.a$  es más significativa la escisión de arilos (con ó sin trasposición de hidrógeno), de metilos y de hidrógenos.

Las estructuras encontradas para  $\beta.b$  y para  $\beta.a$  son análogas a las de los productos obtenidos en reacciones similares descritas en la literatura.

Suponiendo que la formación de ambos compuestos se lleva a cabo a partir del mismo intermediario organometálico producto de la doble inserción de di-p-tolilacetileno al complejo ciclopaladado, complejo tal que sería análogo al paladociclo [8] ( con R= p-tolilo, ver sección 4.1.2 del capítulo III), se puede inferir entonces que la depaladación de tal intermediario se realizó principalmente por dos vías diferentes: en una de ellas se llevó a cabo una anulación en la posición orto del arilo localizado en el carbono  $\beta$  (al ligante nitrogenado), esta anulación y la posterior eliminación reductiva del paladio dieron lugar al derivado de benzofulveno  $\beta.b$ ; en la otra ocurrió una anulación sobre una posición orto del arilo localizado en el carbono  $\alpha$ , tal anulación junto con la eliminación reductiva del Pd dieron lugar al derivado de naftaleno  $\beta.a$ .

Los mecanismos de reacción a través de los cuales se llevaron a cabo estos procesos deben ser similares a los propuestos por Pfeffer, Heck y otros autores; tales mecanismos son mencionados en la sección 4.2.2 del capítulo III de esta tesis.

#### --- Compuesto $\alpha.b$ :

Simplemente con observar las propiedades físicas de  $\alpha.b$  se puede intuir de que se trata de un compuesto con marcadas diferencias respecto a  $\beta.a$  y  $\beta.b$ .

En su espectro de RMNH es notoria la ausencia de una señal que corresponda a los hidrógenos de un bencilmetileno. En la región de hidrógenos metílicos existen señales asignables sólo a 4 metilos, al parecer estas señales pertenecen a metilos aromáticos.

Por otra parte, el ion molecular en el espectro de masas de  $\alpha.b$  es un número par (ver tabla 4, capítulo VI), lo que muchas veces indica ausencia de nitrógeno en la molécula. De lo anterior, aunado a la inexistencia de ciertas señales en su espectro de infrarrojo, se deduce que en  $\alpha.b$  esta ausente el grupo  $-CH_2-NMe_2$ .

Volviendo a su espectro de RMNH, se encuentra en este una señal a muy bajo campo que integra para un hidrógeno, esta señal se

localiza dentro del intervalo de frecuencias en el cual aparecen comunmente los hidrógenos de aldehídos. En el espectro de IR se observa una banda cuya frecuencia está dentro del rango en el cual se encuentran las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones longitudinales de los carbonilos de aldehídos aromáticos conjugados a sistemas insaturados (esto se verá con detalle más adelante). Estos datos llevan a la conclusión de que un grupo HC=O aromático está presente en el compuesto  $\alpha.b$ . Para corroborar lo anterior se obtuvo el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de  $\alpha.b$ , en el espectro efectivamente se encuentra una señal que corresponde a un carbono carbonílico de aldehído<sup>(46)</sup> (señal en 191 ppm). Este espectro se incluye en el apéndice.

De lo anterior se pudo deducir que el número de oxígenos en la molécula es de dos: el oxígeno del grupo aldehído y el oxígeno del metoxilo, las señales de este último grupo en los espectros de IR y de RMNH se encuentran bien definidas. Con el peso molecular obtenido a partir del espectro de masas (548 U.M.A.) y la integración de las señales del espectro de RMNH, se dedujo para  $\alpha.b$  la fórmula condensada:  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_2$ .

Fue necesario un análisis detallado de la espectroscopía de  $\alpha.b$  para lograr proponer una estructura lo más cercana a la realidad posible.

#### Espectroscopía de infrarrojo:

En el espectro de infrarrojo de  $\alpha.b$  se observan bandas en  $2923.18\text{ cm}^{-1}$  y en  $2867.5\text{ cm}^{-1}$  las cuales se atribuyen a las vibraciones longitudinales de los metilos unidos a anillos aromáticos. La  $\delta_s$  de  $\text{CH}_3$  absorbe en  $1357.04\text{ cm}^{-1}$  y la banda de absorción de  $\delta_{as}$  se localiza en  $1462.83\text{ cm}^{-1}$ .

Se puede observar que no existen bandas de absorción en la región de  $2825\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$  ni en la de  $2775\text{-}2765\text{ cm}^{-1}$ , regiones en donde típicamente aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones longitudinales de los enlaces C-H de los metilos del grupo  $\text{NMe}_2$ <sup>(43)</sup>, esto indica que en  $\alpha.b$  no existe tal grupo.

Las bandas en  $1603.9\text{ cm}^{-1}$  y en  $1513\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones longitudinales de los enlaces C-C de los anillos

aromáticos. No existe en el espectro alguna banda cercana a  $1490\text{ cm}^{-1}$  (al contrario de lo que sucede con  $\beta.a$  y  $\beta.b$ ), esto podría considerarse como un indicio de ausencia de anillos condensados.

En la región de  $2000-1660\text{ cm}^{-1}$  se puede observar un grupo de bandas que tienen la forma que caracteriza a las bandas en esa región de un sistema aromático para-disustituido.

Las bandas correspondientes a las vibraciones longitudinales del enlace  $=C-O-C$  del metoxilo aromático aparecen en  $1248.8\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ) y en  $1055.3\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ).

La banda en  $1182.89\text{ cm}^{-1}$  se debe posiblemente a "bamboleo de metilo" del metoxilo.

La banda localizada en  $1678.058\text{ cm}^{-1}$  es característica de las vibraciones longitudinales del  $C=O$  de un aldehído conjugado con un sistema insaturado, de esta manera dicha banda constituye un indicio de que en  $\alpha.b$  existe un grupo aldehído unido a un anillo aromático conjugado. También se observa una banda en  $1388.46\text{ cm}^{-1}$  la cual puede asignarse a la vibración de flexión del enlace aldehídico C-H. Probablemente las bandas correspondientes a las vibraciones longitudinales del enlace C-H del aldehído estén sobrepuestas con las bandas originadas por  $\nu$  de los metilos, los argumentos que sustentan tal suposición se encuentran en la literatura<sup>(43)</sup>, donde se describe que en los espectros de aldehídos aromáticos que tienen en posición orto grupos que ejercen un efecto inductivo, las bandas debidas a  $\nu_{C-H}$  están desplazadas a más altas frecuencias respecto a las bandas de aldehídos que no presentan tal característica (en estos últimos el rango es  $2830-2700\text{ cm}^{-1}$ ), llegando incluso a aparecer cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$ ; en el caso de  $\alpha.b$ , si se considera al grupo aldehído en posición orto a un sistema insaturado conjugado el cual puede en un momento dado ejercer un efecto inductivo más bien que un efecto resonante, entonces se podría inferir que la banda de  $\nu_{C-H}$  se traslapa con la banda de  $\nu_{CH_3}$ .

Se desconoce el origen de la banda localizada en  $3692\text{ cm}^{-1}$ ; probablemente se deba a la presencia de rastros de algún disolvente con grupos oxhidrilos, de manera que dicha banda correspondería a las vibraciones longitudinales de enlaces O-H.



### Espectroscopía de RMNH:

Como se mencionó anteriormente, en el espectro de RMNH de  $\alpha.b$  no aparece la señal del metileno del grupo  $-CH_2-NMe_2$  y tampoco la señal de los metilos de este grupo, en cambio se tiene un singulete en 9.23 ppm característico del hidrógeno de un aldehído.

En la zona que corresponde a las señales de hidrógenos de sistemas insaturados conjugados y de anillos aromáticos se observan dos multipletes, uno en 6.71-6.6 ppm y el otro en 7.06-6.96 ppm, estos tienen la forma de las señales correspondientes a sistemas de acoplamiento  $A_2B_2$ ; cada multiplete integra para 9 hidrógenos, de lo cual se deduce que cada uno consiste en las señales de un sistema  $A_2B_2$  correspondiente a 8 hidrógenos sobrepuestas con la señal de otro hidrógeno. Los patrones de acoplamiento  $A_2B_2$  se presentan en los hidrógenos de anillos aromáticos asimétricamente para-disustituídos<sup>(44)</sup>, de lo cual se deduce que el compuesto  $\alpha.b$  consta de 4 anillos de este tipo; cada multiplete correspondería entonces a los hidrógenos de dos anillos para-disustituídos y a un hidrógeno adicional (que posiblemente es de tipo olefínico como se verá más adelante). Por otra parte, en el espectro se observan muy claramente dos dobletes con una constante de acoplamiento de 2.88 Hz aproximadamente, uno localizado en 7.11 ppm y el otro en 7.53 ppm, esto supone la existencia de dos hidrógenos aromáticos en posición meta uno respecto al otro. En base a lo anterior, a la fórmula condensada deducida y a lo que se mencionó al iniciar la discusión de  $\alpha.b$ , se propone para dicho compuesto la estructura que se muestra en la fig V.

Al protón Ha de la fig. V le corresponde el doblete que se encuentra a más bajo campo, el de 7.52 ppm, ya que dicho protón se encuentra orto al grupo aldehído; por lo tanto a Hb le corresponde el doblete en 7.11 ppm. Al parecer las señales de los hidrógenos olefínicos se encuentran sobrepuestas con las señales de los hidrógenos aromáticos en los multipletes del espectro, posiblemente el multiplete que está a más bajo campo corresponde a los protones arílicos y al protón olefínico localizados en una posición más cercana al aldehído.

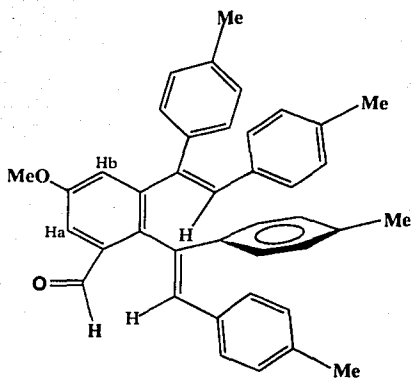


Fig. V

Estructura propuesta para el compuesto  $\alpha.b$

#### Espectrometría de masas:

En el espectro de masas de  $\alpha.b$  se observa en primera instancia que el ion molecular ( $M^+$ ) es muy poco intenso y que se hallan muchos fragmentos (aunque de relativamente baja intensidad), lo cual se atribuye a una baja estabilidad del ion molecular.

El pico base ( $m/e = 546$ ) está dos unidades de masa abajo del ion molecular lo cual significa que se origina por la pérdida de dos hidrógenos de este. El fragmento  $M^+-1$  ( $m/e=547$ ) cuenta con la mayor abundancia en el espectro después del pico base, se debe generar principalmente por escisión del hidrógeno aldehídico(45).

También es importante el fragmento  $M^+-3$ , este es generado probablemente por la escisión de un hidrógeno del pico base.

Aparentemente la pérdida de OH a partir del ion molecular genera el fragmento de  $m/e=531$ , la eliminación de dos hidrógenos de este da lugar al fragmento de  $m/e=529$  uno de los más intensos

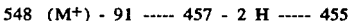
del espectro. Este mismo ion fragmento se pudo haber obtenido por la pérdida de OH a partir del pico base: P.B. - 17 = 529.

La pérdida de 17 unidades de masa (OH) es un indicador inespecífico de la presencia de oxígeno<sup>(45)</sup>, en este caso el OH eliminado muy probablemente se origina del grupo aldehído ya que ni en el espectro de  $\beta.b$  ni en el de  $\beta.a$  existe un fragmento 17 unidades abajo del ion molecular.

La pérdida de 18 unidades de masa a partir de  $M^+$  también constituye un indicador inespecífico de la presencia de oxígeno, en el espectro de  $\alpha.b$  el fragmento originado por tal pérdida ( $M^+ - 18$ ) tiene una intensidad considerable.

Una fragmentación característica en aldehídos aromáticos es la escisión del grupo  $HC=O$ , en  $\alpha.b$  tal escisión ocurre a partir del pico base dando lugar al fragmento de  $m/e = 517$  : P.B. - 29 = 517.

Al parecer gran parte de los fragmentos principales en el espectro de  $\alpha.b$  se generan a partir del pico base ó se generan por escisión de dos hidrógenos en iones fragmento que se originan a su vez a partir del ion molecular. Tal es el caso del intenso fragmento de  $m/e=455$ , este fragmento se puede generar al escindirse un metilbenceno (de masa = 91) del pico base: P.B. - 91 = 455, ó también puede formarse al escindirse dos hidrógenos del fragmento de  $m/e=457$  el que a su vez se origina por la escisión de un metilbenceno del ion molecular:



Uno de los fragmentos que resultaron de mayor utilidad para el análisis estructural del compuesto  $\alpha.b$ , es aquel de  $m/e=206$ ; la composición elemental más probable de este fragmento es:  $C_{16}H_{13}$  que muy posiblemente corresponde al ion radical que se muestra en la fig. VI.

La formación de este ion radical implica la trasposición de un hidrógeno olefínico al núcleo aromático, esto puede visualizarse fácilmente en la estructura de la fig. V.

Como puede observarse, sólo es factible que se origine el fragmento de  $m/e=206$  a partir de un compuesto sin núcleos aromáticos fusionados como el de la fig. V, sería muy difícil que tal

fragmento se generara a partir de un sistema de anillos condensados como el que tienen  $\beta.b$  y  $\beta.a$ .

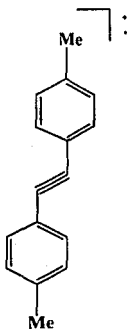


Fig. VI

Estructura propuesta para el fragmento de  $m/e=206$

De la magnitud del fragmento de  $m/e=91$  (casi 20% de abundancia) se deduce que la escisión que da lugar al ion bencilo-tropilo es favorable en el compuesto  $\alpha.b$ , lo cual es entendible si  $\alpha.b$  posee la estructura que se observa en la fig. V.

Algunas de las fragmentaciones más importantes que ocurren en  $\alpha.b$  tienen que ver, además de con el grupo aldehído, con el metoxilo aromático; las fragmentaciones que son características en una molécula que posee este grupo son: la pérdida de metilo seguida de la eliminación de CO i.e la pérdida de 43 unidades de masa, la escisión de  $OCH_3$  (pérdida de 31 unidades de masa), la escisión de formaldehído (pérdida de 30 unidades de masa) y la escisión de CHO (pérdida de 29 unidades)<sup>(45)</sup>.

En la fig. VII se esquematizan algunas de las principales fragmentaciones de  $\alpha.b$ .

El análisis espectroscópico corrobora la estructura que se propuso para  $\alpha.b$ . Resulta difícil explicar la formación de este

compuesto. Es probable que la humedad de la atmósfera durante la reacción haya tenido que ver, sin embargo no es posible precisar como ocurre la eliminación del grupo  $\text{NMe}_2$  ni la formación del carbonilo aldehídico.

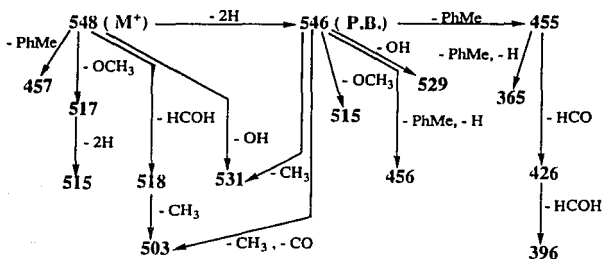


Fig. VII

Fragmentaciones que dan lugar a algunas de las señales del espectro de masas de  $\alpha.b$

#### --- Compuesto $\alpha.a$ :

Como se puede apreciar en la tabla I del capítulo VI,  $\alpha.a$  se aisló con un rendimiento bajísimo por lo que esta cantidad de compuesto apenas fue suficiente para obtener su espectro de masas y su espectro de infrarrojo; desgraciadamente la información proporcionada por estos resultó insuficiente para lograr proponer una estructura para el compuesto  $\alpha.a$ .

Sin embargo por la similitud en propiedades físicas que guardan  $\alpha.a$  y  $\alpha.b$  y por una cierta similitud que existe entre sus espectros de masas e IR, se puede presuponer que hay semejanzas estructurales en ambos compuestos.

El espectro de IR de  $\alpha.a$  aunque más complicado (se encuentran más bandas en ella) es muy parecido al de  $\alpha.b$ . Algunas de las bandas de absorción fundamentales del espectro de  $\alpha.b$  se hallan en el espectro de  $\alpha.a$ , la posición de tales bandas difiere un poco. En el

espectro de  $\alpha.a$  atrae la atención la banda en  $1648\text{ cm}^{-1}$ , banda que quizá podría corresponder a la  $\nu_{C=O}$  de un grupo aldehído aromático; a juzgar por la baja frecuencia de esta banda podría suponerse que tal grupo aldehído (si realmente existe) se encuentra aún más conjugado que el grupo aldehído de  $\alpha.b$ . Las bandas en  $1489.8\text{ cm}^{-1}$  y en  $1571.3\text{ cm}^{-1}$  del espectro de  $\alpha.a$  pueden ser un indicio de que  $\alpha.a$  es un sistema aromático condensado ya que los espectros de  $\beta.a$  y de  $\beta.b$  presentan bandas en una posición muy similar (al contrario de lo que ocurre en el espectro de  $\alpha.b$ ).

En cuanto a la espectrometría de masas, se observa que el ion molecular del espectro de  $\alpha.a$  ( $M^+ = 546$ ) es dos unidades menor que el ion molecular de  $\alpha.b$  y que es ligeramente más intenso. Se puede observar que en el espectro de  $\alpha.a$  se encuentran menos fragmentos que en el espectro de  $\alpha.b$  y que además estos tienen una intensidad bastante menor, aparentemente esto se puede atribuir a una mayor estabilidad del  $M^+$  de  $\alpha.a$ . Aquí también el pico base se genera por escisión de dos hidrógenos de  $M^+$  (P.B. = 544).  $M^+ - 1$  es el fragmento de mayor intensidad después del pico base.

La pérdida de 17 unidades de masa a partir del ion molecular (fragmentación que es indicadora inespecífica de oxígeno) genera el fragmento de  $m/e = 529$ . La escisión de un metilbenceno a partir del pico base genera el fragmento de  $m/e = 453$  (P.B. = 91) que es el fragmento que le sigue en intensidad a  $M^+ - 1$ .

No fué posible deducir el origen de gran parte de las señales del espectro de masas.

Podría ser posible que en  $\alpha.a$  existiera un grupo aldehído aromático como en  $\alpha.b$ , sin embargo la información proporcionada por los espectros de masas y de IR resulta insuficiente para fundamentar tal suposición en forma satisfactoria.

Se ha observado que  $\alpha.a$  descompone paulatinamente en solución, esta descomposición podría ser la causa de la complejidad que presentan los espectros de masas y de infrarrojo.

## VIII.- CONCLUSIONES

1.- De la reacción entre el hexafluorofosfato de bis (acetonitrilo) m-metoxi-N,N-dimetilbencilamina ciclopaladada y el di-p-tolilacetileno se aislaron cuatro productos a los que se les denominó  $\beta$ .b,  $\beta$ .a,  $\alpha$ .b y  $\alpha$ .a, los cuales se obtuvieron con un rendimiento de 28%, 13.2%, 5.0% y <1% respectivamente.

2.- Sólo tres de estos productos se pudieron caracterizar ( $\beta$ .b,  $\beta$ .a y  $\alpha$ .b); uno de ellos, el compuesto  $\beta$ .b, se sometió a un estudio de difracción de Rayos X en monocristal, dicho estudio aún está en proceso de afinación.

3.- Los compuestos  $\beta$ .b y  $\beta$ .a son un derivado de benzofulveno y un derivado de naftaleno respectivamente, la estructura de estos es análoga a la de los productos obtenidos por Pfeffer y otros autores en trabajos anteriores.

4.- El compuesto  $\alpha$ .b corresponde a un benzaldehído 2,3,5 trisustituído, un producto similar no se encuentra descrito en otros trabajos relacionados.

5.- Los rendimientos obtenidos de  $\beta$ .b y de  $\beta$ .a son parecidos a los rendimientos que se obtuvieron de los productos análogos aislados por Pfeffer y Beydound en una reacción similar y en donde no se tenían sustituyentes ni en el fenilo del difenilacetileno ni en el de la dimetilamina ciclopaladada<sup>(34)</sup>, por lo tanto se puede afirmar que el sustituyente (OMe) en el compuesto ciclopaladado y en el acetileno empleado ( $\text{CH}_3$ ) no influyen de manera determinante en los productos de reacción.

6.- Aunque es muy difícil explicar la formación de  $\alpha$ .b, el hecho de ser un aldehído proveniente de una amina lo hace un compuesto digno de especial atención. Se sugiere hacer un estudio posterior en el cual se investigue el mecanismo por el cual se forma.

## X- BIBLIOGRAFIA

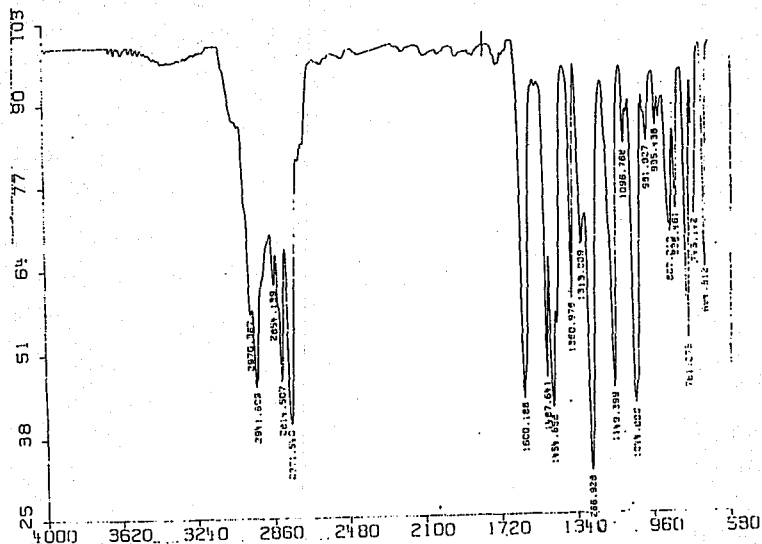
- 1.- Tao W., Silverberg L.J., Rheingold A.L and Heck R.F; *Organometallics*, 8, 2550-2559, 1989.
- 2.- Heck R.F; "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press, New York,1974.
- 3.- Swan J.M.; "Organometallics in Organic Synthesis", Chapman and Hall, London,1974.
- 4.- King R.B.; "Transition-Metal Organometallic Chemistry. An Introduction", Chapter 1, Academic Press, New York,1969.
- 5.- Alper H; "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. I, Academic Press, New York,1976.
- 6.- Tsuji J; "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Ed. Springer-Verlag, New York,1980.
- 7.- Heck R.F.; "Palladium Reagents in Organic Synthesis", p. 1-18, 322-340, Academic Press, New York,1985.
- 8.- Maitlis P.M.; "The Organic Chemistry of Palladium", Vol. I, p.123-30, Academic Press, New York,1971.
- 9.- Maitlis P.M.; "The Organic Chemistry of Palladium"; Vol. II, p. 47-57, Academic Press, New York,1971.
- 10.- Alper H; "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. II, Academic Press, New York,1976.
- 11.- Bird C.W; "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Chapter. I, Academic Press, New York,1967.
- 12.- Omae I; *Coord. Chem. Rev.*, 83, 1988.
- 13.- Newcome G.; *Chem. Rev.*, 86, 451-489, 1986.
- 14.- Pereira M. T., Pfeffer M. and Rottevel A. M.; *J. Organomet. Chem.*, 375, 139-145, 1989.
- 15.- Cope C.A. and Friedrich E.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 909-913,1968.
- 16.- Ryabov A.D.; *Synthesis*, 233, 1985.
- 17.- Pfeffer M.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 109, 567-576, 1990.
- 18.- Maitlis P. M.; *J. Organomet. Chem.*, 200, 161, 1980.
- 19.- Bahsoun A., Dehand J., Pfeffer M. et al; *J.C.S. Dalton Trans.*, 547-556, 1979.



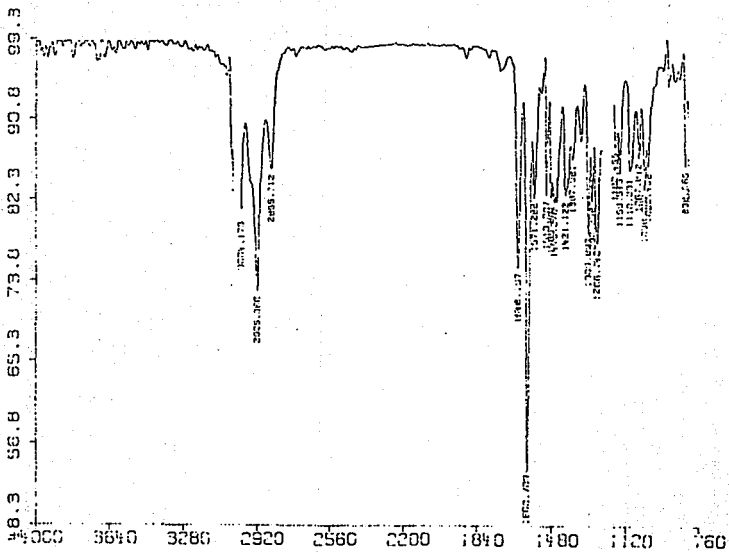
- 20.- Massarani F., Pfeffer M. and Le Borgne G.; *Organometallics*, **6**, 2029-2043, 1987.
- 21.- Koga N., Obara S., Kitaura K. and Morokuma K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7109, 1985.
- 22.- Alberti J., Granell J. and Sales J.; *J. Organomet. Chem.*, **379**, 177, 1989.
- 23.- Pfeffer M., Rottevel A. M., Sutter J. P., De Cian A. and Fisher J.; *J. Organomet. Chem.*, **371**, C21, 1989.
- 24.- Dupont J. and Pfeffer M.; *J. Chem Soc. Dalton Trans.*; 2421, 1988.
- 25.- Massarani F., Pfeffer M. and Le Borgne G.; *Organometallics*, **6**, 2043, 1987.
- 26.- Massarani F., Pfeffer M. and Le Borgne G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 488-490, 1986.
- 27.- Wu G., Rheingold L. A., Geib J. S. and Heck R. F.; *Organometallics*, **6**, 1941-1946, 1987.
- 28.- Wu G., Rheingold L. A. and Heck R. F.; *Organometallics*, **6**, 2386, 1987.
- 29.- Guangzhong W., Steven J. G., Rheingold L. A. and Heck R. F.; *J. Org. Chem.*, **53**, 3238, 1988.
- 30.- Massarani F., Pfeffer M., and Le Borgne G.; *Organometallics*, **9**, 3003-3005, 1990.
- 31.- Beydoun N. and Pfeffer M.; *Synthesis*, 729, 1990.
- 32.- Sutter J. P. and Pfeffer M.; *Organometallics*, **11**, 386-392, 1992.
- 33.- Pfeffer M., and Rottevel M. A.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **108**, 317-318, 1989.
- 34.- Beydoun N. and Pfeffer M.; *Organometallics*, **10**, 3693-3697, 1991.
- 35.- Pfeffer M.; *J. Organomet. Chem.*, **413**, C15 - C19, (1991).
- 36.- Dupont, Pfeffer M., Theurel L. and Rottevel M. A.; *New J. Chem.*, **15**, 551-558, 1991.
- 37.- Dupont J, Pfeffer M. and Rottevel M. A.; *Organometallics*, **8**, 1116-1118, 1989.

- 38.- Adams R., Johnson J.R. and Wilcox C.F.; *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, p. 366, 6th ed., Mc Millan Co., London,1970
- 39.- 1) Adams R., Johnson J.R. and Wilcox C.F.; *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, p. 369, 6th ed., Mc Millan Co., London,1970.  
2) Clarke H.T et al.; *Org. Syn. Coll.*, Vol. I, p. 87; 2nd. ed., J. Wiley and Sons Inc., New York,1941.
- 40.- Cope C. A. et al; *Org. Syn. Coll.*, Vol. IV, p. 377; J. Wiley and Sons Inc., New York,1963.
- 41.- Woodward R. B. and Doering W. E.; *Org. Syn. Coll.*, Vol. III, p. 50, J. Wiley and Sons Inc., New York,1966.
- 42.- Nakanishi K; *Infrared Absortion Spectroscopy*, Holden-Day Inc., San Francisco, 1962.
- 43.- Silverstein M. R., Bassler G. and Morrill C. T.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3th. ed., J. Wiley and Sons Inc., New York,1974.
- 44.- Nathan J. and Díaz E.; *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*, Ed. Limusa-Wiley S.A., México D.F.,1970.
- 45.- Seibl J; *Espectrometría de Masas*, vers. española: Calderón J. y Stud M., Ed. Alhambra, Madrid,1973.
- 46.- Silverstein M. R. et al.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, p 227-265, 5th. ed., J. Wiley and Sons Inc., New York, 1991.

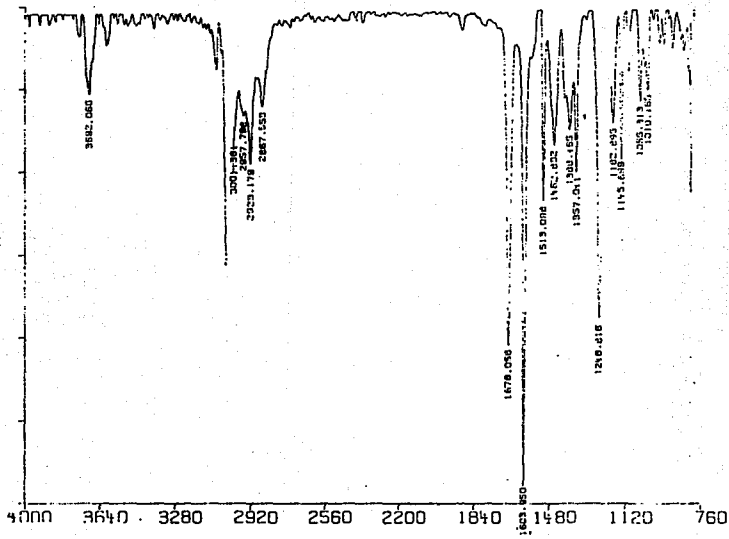
**X.- APENDICE**



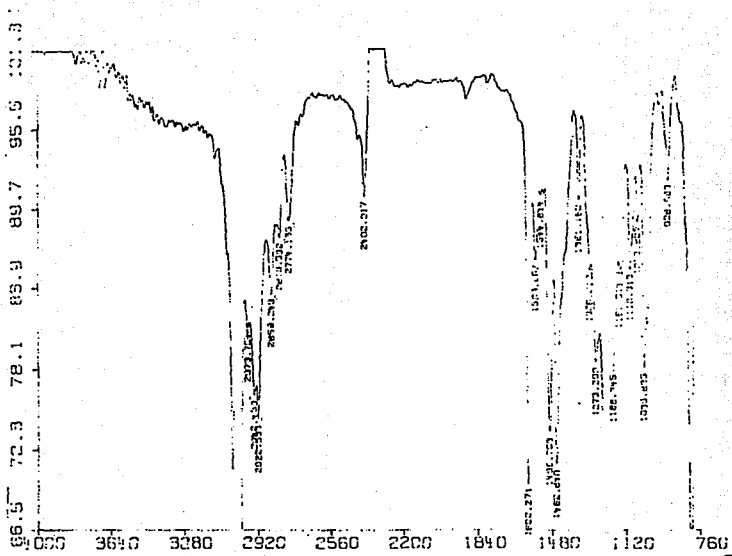
Espectro de infrarrojo correspondiente a la N,N-di-metilbencilamina



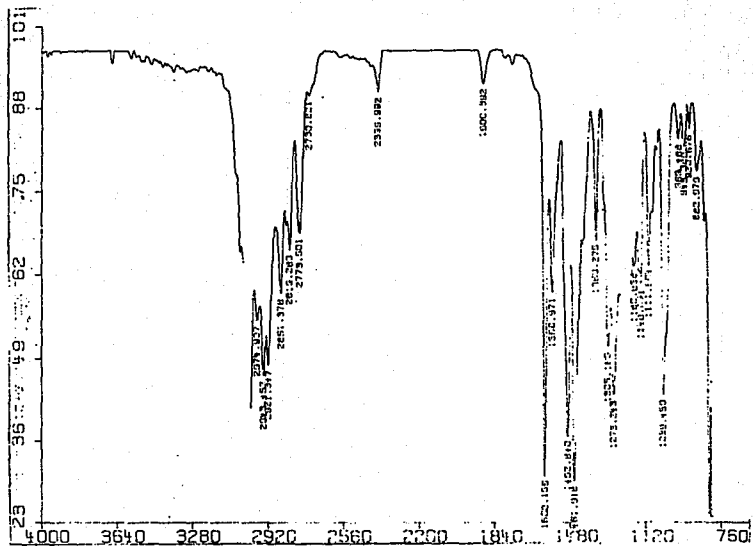
Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto  $\alpha$ .a



Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto  $\alpha$ .b

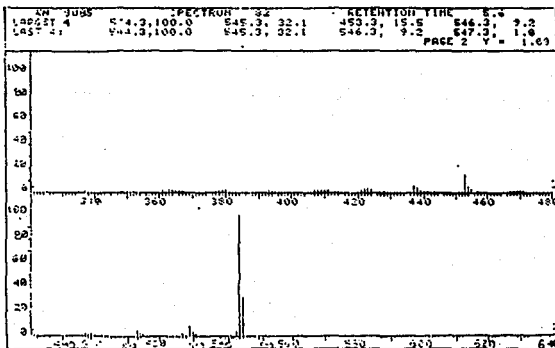
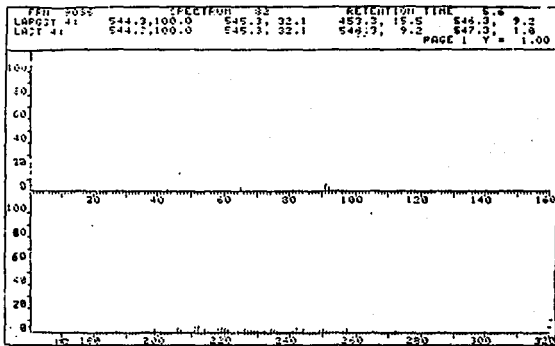


**Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto  $\beta$ .a**



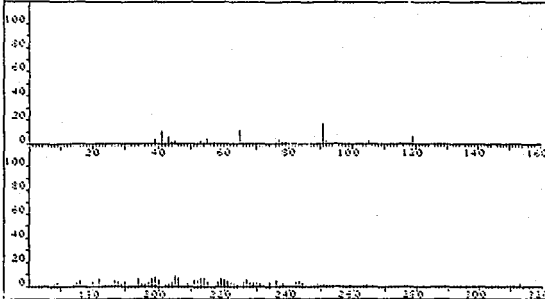
Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto  $\beta.b$



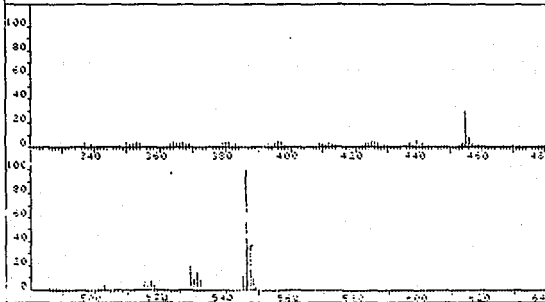


Espectro de masas correspondiente al compuesto  $\alpha$ .a

PK#	SP#	SPECTRUM	SP	RETENTION TIME	4.0
LAGRT 4:	546.2, 100.0	547.3, 36.5	455.2, 29.7	529.3, 19.7	
LART 4:	546.2, 100.0	547.3, 36.5	548.3, 8.9	549.3, 1.3	
					PAGE 1 Y = 1.00

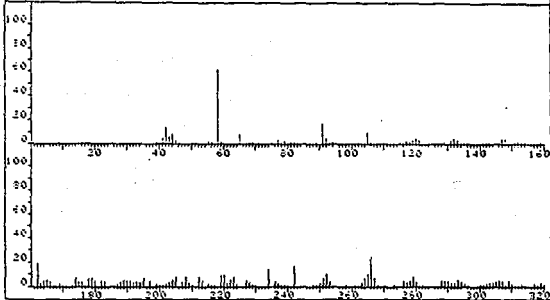


PK#	SP#	SPECTRUM	SP	RETENTION TIME	4.0
LAGRT 4:	546.2, 100.0	547.3, 36.5	455.2, 29.7	529.3, 19.7	
LART 4:	546.2, 100.0	547.3, 36.5	548.3, 8.9	549.3, 1.3	
					PAGE 2 Y = 1.00

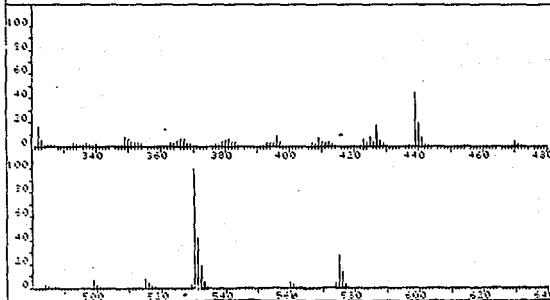


**Espectro de masas correspondiente al compuesto  $\alpha.b$**

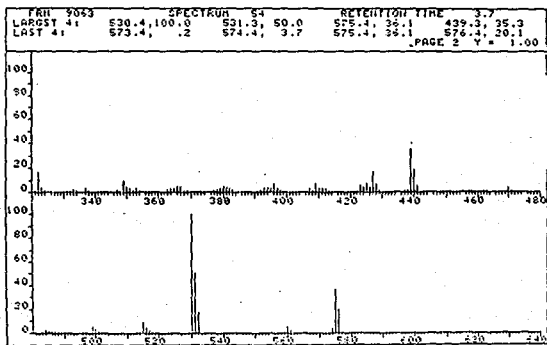
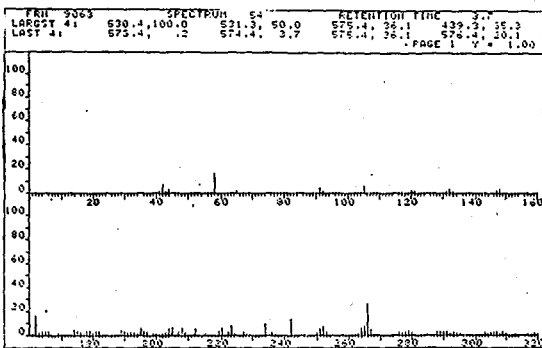
FN 2466	SPECTRUM 84		RETENTION TIME 5.7	
LRGT 41	530.3, 100.0	58.1, 62.1	439.3, 45.3	531.3, 42.5
LRIT 41	539.5, .1	591.4, .2	606.5, .2	609.5, .3
				PAGE 1 Y = 1.00



FN 2466	SPECTRUM 84		RETENTION TIME 5.7	
LRGT 41	530.3, 100.0	58.1, 62.1	439.3, 45.3	531.3, 42.5
LRIT 41	539.5, .1	591.4, .2	606.5, .2	609.5, .3
				PAGE 2 Y = 1.00

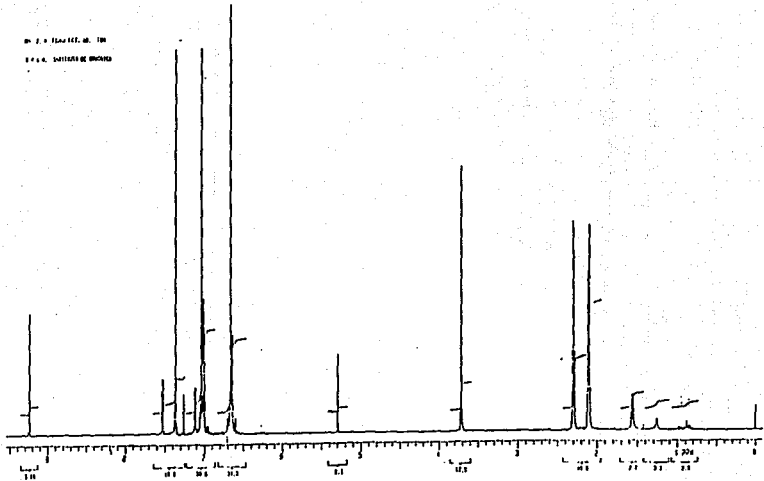


**Espectro de masas correspondiente al compuesto  $\beta.a$**

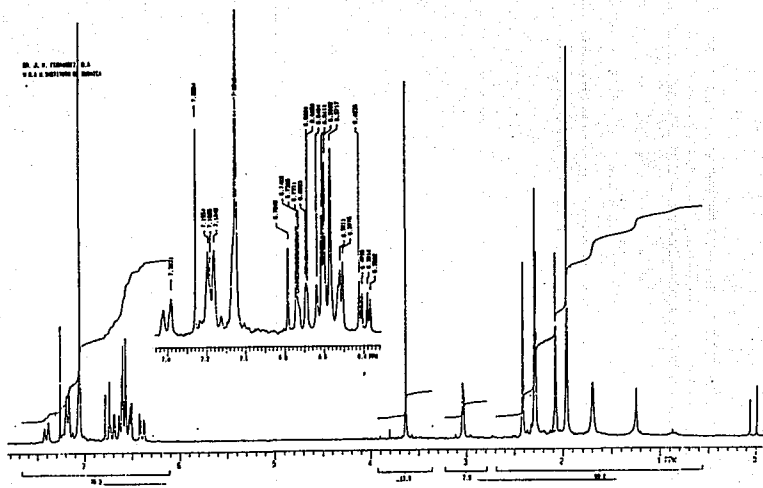


**Espectro de masas correspondiente al compuesto  $\beta$ .b**

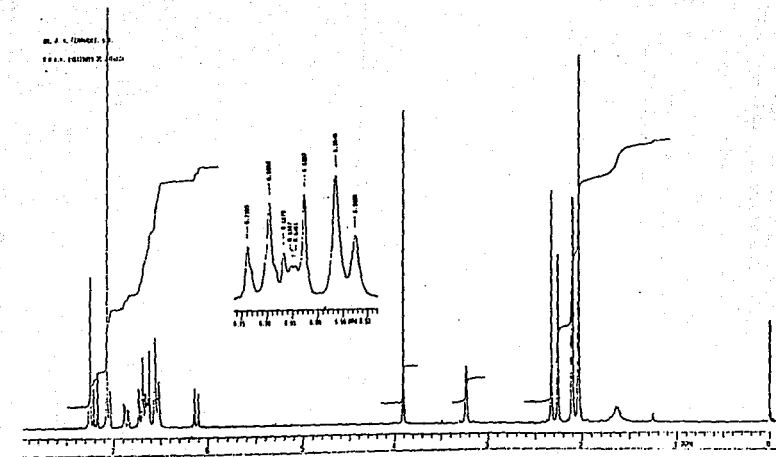
IN 2.0 Fluo 100.00. 100  
S.A.S.A. UNIVERSIDAD DE BUCHEN



**Espectro de RMNH correspondiente al compuesto  $\alpha.b$**

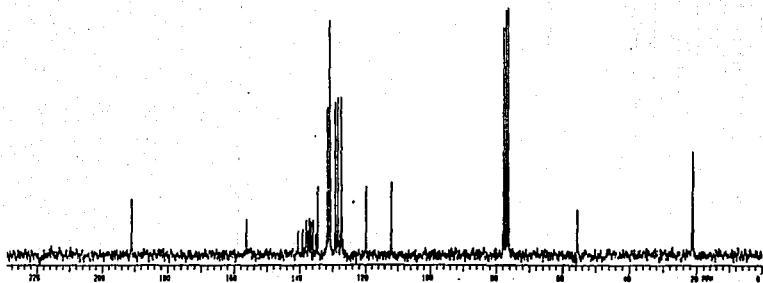


**Espectro de RMNH correspondiente al compuesto  $\beta.a$**



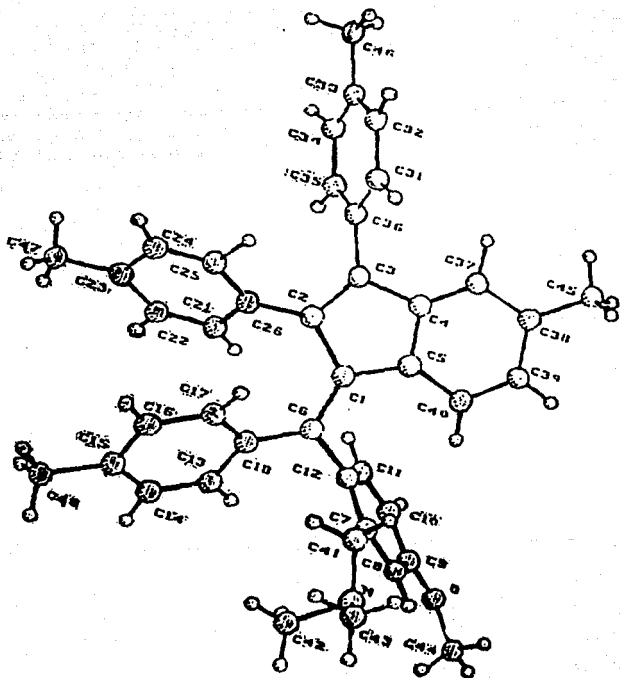
**Espectro de RMNH correspondiente al compuesto  $\beta.b$**

Dr. J. S. EDWARDS, JR.  
D. S. S. DALL'ORA M. S. S. S.



**Espectro de RMN de <sup>13</sup>C correspondiente al compuesto α.b**





Estructura obtenida por difracción de Rayos X para el compuesto  $\beta$ .b

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Juan Manuel Fernández González por haber dirigido la presente tesis.

Agradezco a la Q.F.B. Rocío Patiño Maya, al Ing. Luis Velasco Ibarra y al M.C. Atilano Gutierrez C. por haber determinado los espectros de infrarrojo, de masas y de RMN que se incluyen en esta tesis.

Mi agradecimiento también para Abelardo Cuéllar Monsivais, para el Dr. Francisco Lara Ochoa y para todo el personal académico y administrativo que conforma el Instituto de Química.