

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

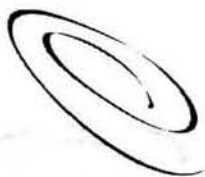
**SÍNTESIS DE CICLOPROPANOS Y CICLOPROPENOS FERROCENILICOS.
ALGUNAS DE SUS TRANSFORMACIONES QUÍMICAS.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. DANIEL MÉNDEZ ITURBIDE



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Dr MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

***ESTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL EDIFICIO C,
LABORATORIO 6 DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA U.N.A.M.
BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR, MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA.***

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Marcos Martínez García**, por su gran apoyo brindado y su tiempo dedicado para desarrollar este Proyecto.

A la **Dra. Elena Klimova** por sus atinadas sugerencias.

Al **Maestro Fernando León Cedeño** por su ayuda incondicional y sus consejos.

Al **H. Jurado** por sus comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo de Tesis.

A la **DGEP** por la beca otorgada para desarrollar mis estudios de Doctorado.

A la **Coordinación del Posgrado de Química** por el apoyo económico brindado para asistir a la *XVth FEICHEM Conference 2003*, Suiza Agosto del 2003.

Al M. en C. Héctor Ríos O. y la Q. Ma. De los Ángeles Peña G. por la obtención de los espectros de RMN ¹H y ¹³C.

Al M. en C. Simón Hernández O. por la obtención de la difracción de rayos-X.

A la Q. Rocío Patiño M. por la obtención de los espectros de IR.

DEDICATORIAS

Con mucho cariño para mi hija Angela, mis Padres, Esposa, Hermanos (gracias Cuca), Sobrinos (haber que hacen niños) y a todos los que hicieron su trabajo con gusto.

ARTICULOS Y CONGRESOS PRODUCTOS DEL PROYECTO**Síntesis de ciclopropanos 3-alkil-3-ferrocenil sustituidos**

- Trabajo publicado: Méndez Iturbide D., Klimova Elena, Klimova Tatiana, Méndez Iturbide M.R., González Flores J.C., Martínez García M. "Synthesis of 1-alkyl-2-bromo-1-ferrocenyl cyclopropanes". *Revista Latinoamericana de Química*, **2001**, 29, 52-57.
- Trabajo publicado: D. Méndez Iturbide, E.I. Klimova, M. Martínez García, T. Klimova, J. M. Martínez Mendoza, C. Alvarez Toledano, A. Ruben Toscano, L. Ruiz Ramírez, "Retrocyclization reactions of gem-dibromo(ferrocenyl)cyclopropanes". *Journal Of Organometallic Chemistry*, **2002**, 645, 183-191.
- Congreso: González F. J., Méndez I. D. Klimova, E., Klimova, T., Martínez G., M. "Síntesis de monobromo ferrocenil ciclopropanos". *XXXVI Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México*. Ixtapa, Guerrero, Septiembre de **2001**.

Síntesis de enonas libres de disolvente

- Trabajo publicado: Daniel Méndez I., Elena Klimova, Tatiana Klimova, León Fernando, Simón Hernández O. Marcos Martínez G. "Solvent-free aldol condensations: Synthesis of ferrocenyldiones". *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 679, 10-13.

Síntesis de vinil ciclopropanos gem-dihalogenados y monohalogenados.

- Trabajo aceptado para su publicación: Méndez I. Daniel, Klimova Tatiana, Klimova Elena, Hernández O. Simon, Perez F. Javier, and Martínez G. Marcos. "Synthesis of di- and monobromo(ferrocenylvinyl)cyclopropanes". *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**
- Congreso: Daniel Méndez I., Juan C. González F., Elena Klimova, Tatiana Klimova, Marcos Martínez G. Simón Hernández O. "Síntesis de Gem-dibromociclopropanos Vinílicos Ferrocenílicos". *XXV Congreso Latinoamericano de Química*. Cancún Quintana Roo, Septiembre de **2002**.

Ciclopropano y su transformación en ciclopentadieno.

- Trabajo publicado: Daniel Méndez I., Elena Klimova, Tatiana Klimova, Simón Hernández O., Marcos Martínez G. "Synthesis of ferrocenylvinylcyclopropane and its transformation into cyclopentadiene". *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 681, 115-119.

- Congreso: Daniel Méndez I., Elena Klimova., Tatiana Klimova., Manuel Gutiérrez N., Marcos Martínez G. "Synthesis of ferrocenylvinylcyclopropene and its transformation into cyclopentadiene" *XVth FEChem Conference 2003*, Suiza Agosto del 2003.

Síntesis de ciclopropanos a partir de alquinos ferrocenílicos.

- Se está preparando un artículo para su publicación, 2004. Congreso: Mariana Esquivelzeta Rabell, Eduardo Mendoza Pérez, Daniel Méndez Iturbide, Elena Klimova, Tatiana Klimova, Marcos Martínez García. "Síntesis de Ciclopropanos Ferrocenílicos 1,2,3-Sustituidos". *XXVIII Congreso Mexicano de Química*. Ixtapa, Guerrero, Septiembre de 2003.

ÍNDICE GENERAL	PÁGINA
Resumen	I
Abstract	IV
Índice de compuestos sintetizados	VI
Abreviaturas, nomenclatura, símbolos	VIII
CAPÍTULO 1. OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES	2
2.1 Metalocenos	2
2.2 Reactividad del ferroceno	6
2.3 Aplicaciones del ferroceno	7
2.3.1 Polimerización	7
2.3.2 Catálisis	9
2.3.3 Síntesis Asimétrica	10
2.3.4 Farmacología	10
2.4 Síntesis de ciclopropanos	11
2.5 Reactividad de los ciclopropanos <i>gem</i>-dihalogenados	15
2.6 Eliminación reductiva de un átomo de bromo	18
2.7 Síntesis de ciclopropenos	22
2.8 Síntesis de alquinos	26
2.9 Síntesis de ciclopropenos a partir de alquinos	27
2.10 Ciclopropenos vinílicos	29
2.11 Reactividad de ciclopropenos	32
2.11.1 3-Arilociclopropenos	37
2.11.2 Vinilciclopropenos	37
2.11.3 Ciclopropenos con un sustituyente éster en la posición 3	37
2.12 Ciclopropenos con actividad biológica	38
 CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	 40
 <u><i>Síntesis de Ciclopropenos 3-alquil,3-ferrocenil disustituidos</i></u>	
3.1 Reacción de acilación de Friedel-Crafts	40
3.2 Reacción de Wittig	46
3.3 Reacción de ciclopropanación	51
3.4 Reacción de eliminación reductiva de un átomo de bromo	54
3.5 Síntesis de ciclopropenos ferrocenílicos 3,3-disustituidos	62
3.6 Reactividad de ciclopropenos ferrocenílicos 3,3-disustituidos	66
 <u><i>Síntesis de ciclopropenos vinílicos Ferrocenílicos</i></u>	
3.7 Condensación aldólica	72
3.8 Síntesis de 1,3-butadienos	82
3.9 Síntesis de ciclopropanos <i>gem</i> -dihalogenados	89
3.10 Eliminación reductiva de un átomo de bromo	96
3.11 Síntesis de ciclopropenos vinílicos	102
 <u><i>Síntesis de ciclopropenos ferrocenílicos a partir de alquinos</i></u>	
3.12 Síntesis de formil-1-clorovinilferroceno	105
3.13 Síntesis de alquinos ferrocenílicos	109
3.13.1 Síntesis de ferrocenilacetileno	109

3.13.2 Síntesis de metilferrocenilacetileno	111
3.13.3 Síntesis de fenilferrocenilacetileno	112
3.14 Síntesis de ciclopropenos ferrocenílicos	113
3.14.1 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno	113
3.14.2 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno	115
3.14.3 Reacción de metilación del éster	116
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	119
CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL	121
Reactivos y disolventes	121
Equipo utilizado	121
<i><u>Síntesis de Ciclopropenos 3-alquil,3-ferrocenil disustituidos</u></i>	
5.1 Reacción de acilación de Friedel-Crafts	122
5.2 Reacción de Wittig	124
5.3 Reacción de ciclopropanación	129
5.4 Reacción de eliminación reductiva de un átomo de bromo	132
5.5 Síntesis de ciclopropenos 3-alquil-3-ferrocenil disustituidos	135
5.6 Reactividad de ciclopropenos 3-alquil-3-ferrocenil disustituidos	137
<i><u>Síntesis de ciclopropenos vinílicos ferrocenílicos</u></i>	
5.7 Condensación aldólica	140
5.8 Síntesis de 1,3-butadienos	145
5.9 Síntesis de ciclopropanos gem-dihalogenados	150
5.10 Eliminación reductiva de un átomo de bromo	154
5.11 Síntesis de ciclopropenos vinílicos	156
<i><u>Síntesis de ciclopropenos ferrocenílicos a partir de alquinos</u></i>	
5.12 Síntesis de formil-1-clorovinilferroceno	157
5.13 Síntesis de alquinos ferrocenílicos	158
5.13.1 Síntesis de ferrocenilacetileno	158
5.13.2 Síntesis de metilferrocenilacetileno	158
5.13.3 Síntesis de fenilferrocenilacetileno	159
5.14 Síntesis de ciclopropenos Ferrocenílicos	159
5.14.1 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno	160
5.14.2 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno	160
5.14.3 Reacción de metilación del éster	161
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	162
ANEXO I: ARTICULO Y CARÁTULA DE LOS ARTICULOS PUBLICADOS	

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la acilación de Friedel-Crafts entre el ferroceno y diferentes cloruros de ácido para la obtención de cetonas, y a partir de éstas, obtener los alquenos terminales por medio de una reacción de Wittig. Se observó que cuando las cetonas poseen hidrógenos α al fenilo y al carbonilo, estos son relativamente más ácidos y para evitar el equilibrio ceto-enol en las cetonas, fue necesario emplear la metodología de Lombardo y así se logró la síntesis de los alquenos. Posteriormente, los alquenos fueron empleados para la obtención de *gem*-dibromociclopropanos, por medio de la adición del dibromocarbano al alqueno. Cuando la eliminación reductiva de un átomo de bromo se realizó usando zinc en polvo, se observó la ruptura del ciclo, generándose un alquino y un 1,3 dieno monohalogenado, en *t*-BuOK y DMSO se observaron productos de retrociclización y con el bromuro de etilmagnesio e isopropóxido de titanio en THF, se obtuvieron los monobromociclopropanos como una mezcla isomérica, la cual fue empleada en la siguiente etapa de síntesis, la obtención de ciclopropenos. Los ciclopropenos reaccionan térmicamente formando trienos, y ante dienos altamente reactivos, forma productos de cicloadición tipo Diels-Alder.

De igual manera, se desarrollaron condensaciones entre aldehídos y cetonas con sustituyentes ferrocenílicos utilizando dos metodologías en condiciones homogéneas (etanol y benceno, y como catalizadores NaOH, KOH y *t*-BuOK), y en condiciones libre de disolvente. Se observó que el rendimiento en estado sólido es muy superior, esto es porque se evitó el equilibrio ceto-enol de la base conjugada de la cetona en solución. Con esta metodología, lo cual la reacción fue estereoselectiva ya que se formó como único producto el isómero *E*, lo que fue confirmado por difracción de rayos-X de monocristales.

Con las enonas, se procedió a sintetizar 1,3-butadienos por medio de la reacción de Wittig, observándose que las enonas que tienen hidrógenos α,β respecto al carbonilo, se autocondensan, generando productos de cicloadición [4+2]. La estructura fue confirmada por difracción de rayos-X de monocristal. Para el caso de los 1,3-dienos, se observó que la reacción se desarrolla mejor cuando existe un grupo fenilo en la posición α al grupo carbonilo, esto se debe probablemente a que el grupo fenilo activa al carbonilo siendo éste un mejor centro nucleofílico.

Posteriormente, los 1,3 dienos fueron empleados para la obtención de *gem*-dibromociclopropanos por medio de la adición del dibromocarbena al alqueno. Se observó que la reacción fue altamente selectiva ya que se formó exclusivamente un solo producto, se tenían dos sitios probables de reacción para el dibromocarbena, las posiciones 1,2 y 3,4 del dieno; sin embargo, el dibromocarbena reaccionó sólo en la posición 3,4 del dieno. La estructura de los *gem*-dibromados ciclopropanos vinílicos se confirmó por difracción de rayos-X de monocristal.

El tratamiento de los ciclopropanos *gem*-dibromo vinílicos con bromuro de etilmagnesio e isopróxido de titanio a temperatura ambiente resulta en la formación de la mezcla isomérica *Z* y *E* de monobromociclopropanos obteniéndose mayoritariamente el isómero *E*. La estructura del *E*- monobromo ciclopropano se confirmó por difracción de rayos-X de monocristal.

Los compuestos monobromo ciclopropanos en su forma isomérica fueron tratados con *t*-BuOK en DMSO con el objeto de obtener los ciclopropenos vinílicos. Sin embargo los productos de la deshidrohalogenación fueron poco estables y al momento de purificarlos se descomponen dando una mezcla compleja la cual no fue posible separar. Para el caso del compuesto monobromo ciclopropano con dos sustituyentes ferrocénicos y un metilo en la posición 3, se obtuvo por primera vez el 1,4-diferrocenil-5-metilciclopentadieno, para la formación de este compuesto fue por una inusual transposición del grupo metilo por lo que se propuso un nuevo mecanismo de reacción para la apertura del vinilciclopropeno.

Finalmente, se realizó la síntesis de alquinos ferrocénicos a partir del formil-clorovinil ferroceno. Una vez que se obtuvo el aldehído halogenado, se llevó a cabo la síntesis del ferrocenil acetileno. Y a partir de este, se obtuvo el fenil-ferrocenil-etinilo y el metil-ferrocenil-etinilo. La estructura del metil-ferrocenil-etinilo se confirmó por difracción de rayos-X.

A partir del metilferrocenilacetileno y fenilferrocenilacetileno totalmente caracterizados se sintetizaron por primera vez los 1-ferrocenil-3-etoxicarbonilciclopropenos. A éstos se les hizo reaccionar con metil litio para obtener por primera vez los 1-ferrocenilciclopropen-carbinoles.

Los ciclopropanos ferrocenílicos resultaron ser estables a temperatura ambiente y por largos periodos de tiempo, mientras que los ciclopropanos vinílicos resultaron ser altamente reactivos.

ABSTRACT

Friedel & Craft acylation between ferrocene and several acid chlorides to obtain ketones was accomplished in this work, and from these later by means of a Wittig reaction terminal alkenes were obtained. It was also observed that α -hydrogens to the phenyl and carbonyl groups present in the ketones are relatively more acid to avoid the keto-enol equilibrium was necessary to use Lombardo's methodology to obtain the alkenes. Next the alkenes were used to give up the *gem*-dibromocyclopropanes by a dibromocarbene addition to the alkene. When the reductive elimination was carried out using powdered zinc, opening of the small cycle was observed yielding alkynes and a 1,3 monohalogenated diene, when *t*-BuOK and DMSO were used, products of retrocyclization were obtained and when was used ethylmagnesium bromide and titanium isopropoxide in THF, were obtained the monobromocyclopropanes as an isomeric mixture which was used in the next stage of the synthesis: cyclopropenes yielding. Cyclopropenes react thermally obtaining trienes and with highly reactive dienes Diels-Alder products were obtained.

Similarly, aldolic condensations between aldehydes and ketones with ferrocenyllic substitutes were performed, employing two methods: under homogeneous conditions (ethanol and benzene; and NaOH, KOH and *t*-BuOK as catalysts) and under free solvent conditions. It was found that the yield is the highest in solid state because the keto-enol equilibrium of the ketone's conjugated base in solution was avoided. Using this technique, the reaction became stereoselective and the *E* isomer was obtained as a single product, it was confirmed by X-ray diffraction.

Making use of the enones, the 1,3-butadienes were synthesized *via* Wittig reaction; finding that the enones whose hydrogens are α,β to the carbonyl, suffer a self-condensation yielding new cycloaddition products [4+2], their structures were confirmed by X-ray diffraction. Concerning the 1,3-dienes, it was observed that the reactions were better when there is an α -phenyl group to the carbonyl, probably because the phenyl group activate to the carbonyl into a better nucleophilic center.

Afterward, the 1,3-dienes were used to get the *gem*-dibromocyclopropanes by dibromocarbene's addition to the alkene. It was found that the reaction became specific, giving exclusively one product; there were two probable reactive centers for dibromocarbene, positions 1,2 and 3,4 of the diene but the dibromocarbene reacted only in the 3,4 diene's

position. *gem*-dibromovinyllic cyclopropanes's structure was confirmed by X-ray diffraction.

Treatment of the *gem*-dibromo vinyllic cyclopropanes with ethyl magnesium bromide and titanium isopropoxide at room temperature results in the formation of both the *Z* and *E* monobromo cyclopropanes as isomeric mixture, obtaining as major product the *E* isomer. The structure of the *E*-monobromocyclopropane was confirmed by its X-ray diffraction.

Monobromo cyclopropane compounds on their isomeric conformation were treated with *t*-BuOK in DMSO to try to obtain the vinyllic cyclopropenes. Nevertheless, the products of the dehydrohalogenation reaction's products were not too stable and they decomposed when purified yielding a complex mixture, we were unable to separate.

According to monobromo cyclopropane compound with two ferrocenes unites and a methyl group in position 3, the 1,4-diferrocenyl-5-methylcyclopentadiene was obtained for the first time, the formation of this compound is due to an unusual migration of the methyl group, to explain the formation of this product, a new reaction mechanism for the opening of the vinylcyclopropene was proposed.

Finally, ferrocenyllic alkynes's synthesis was completed from formylchlorovinyl ferrocene. Once obtained the halogenated aldehyde, the synthesis of acetyl ferrocene was accomplished and from this point later, the phenyl-ferrocenyl-ethynyl and the methyl-ferrocenyl-ethynyl fragments. The structure of the methylferrocenylacetylene was confirmed using X-ray diffraction.

From the totally characterized methylferrocenylacetylene and phenylferrocenylacetylene, the 1-ferrocenyl-3-ethoxycarbonyl cyclopropenes were synthesized for first time. These cyclopropenes were reacted with methyllithium to get the 1-ferrocenylcyclopropenyl-carbynols for first time.

The ferrocenyllic cyclopropenes showed to be stable at room temperature and for long periods of time, whereas the vinyllic ones resulted to be highly reactive on the same conditions.

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS PÁGINA

<u>SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS 3-ALQUIL,3-FERROCENIL DISUSTITUIDOS</u>	
Acetilferroceno (155)-----	122
Etilferrocenilcetona (156)-----	123
Isopropilferrocenilcetona (157)-----	123
Bencilferrocenilcetona (158)-----	123
(1'-Fenilbencil) ferrocenil cetona (159)-----	124
2-Ferrocenilpropeno (26)-----	126
2-Ferrocenil-1-buteno (160)-----	126
2-Ferrocenil-3-metil-1-buteno (161)-----	127
2-Ferrocenil-3-fenilpropeno (162)-----	127
2-Ferrocenil-3,3-difenilpropeno (163)-----	128
1,1-Dibromo-2-metil-2-ferrocenilciclopropano (41)-----	130
1,1-Dibromo-2-etil-2-ferrocenilciclopropano (164)-----	130
1,1-Dibromo-2-isopropil-2-ferrocenilciclopropano (165)-----	131
1,1-Dibromo-2-bencil-2-ferrocenilciclopropano (166)-----	131
3-Ferrocenil-3-enbutino (167)-----	133
2-Bromo-3-ferrocenil-1,3-butadieno (168)-----	133
6-Bromo-7-ferrocenil-2-fenil-5,8-dihidro[1,2,4] triazol[1,2a]piridazina-1,3-diona (170)-----	134
2-Ferrocenil-2-metilbromociclopropano (41)-----	134
2-Ferrocenil-2-etilbromociclopropano (171)-----	134
2-Ferrocenil-2-isopropilbromociclopropano (172)-----	135
3-Ferrocenil-3-metilciclopropano (45)-----	136
3-Ferrocenil-3-etilciclopropano (173)-----	136
3-Ferrocenil-3-isopropilciclopropano (174)-----	136
3,8-Diferrocenil-3,5,7-decanotrieno (I)-----	137
1,5-Difenil-3-ferrocenil-3-etil-6,7-benzo-8-oxatriciclo[3.2.1.0]octa-6-eno (176)-----	138
 <u>SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS VINÍLICOS FERROCENÍLICOS</u>	
3-Ferrocenil-1-fenilprop-2-enona (178)-----	141
1,3-Diferrocenilprop-2-enona (179)-----	141
1-Ferrocenil-3-fenilprop-2-enona (181)-----	141
1,3-Diferrocenil-2-metilprop-2-enona (182)-----	142
1,3-Diferrocenil-2-fenilprop-2-enona (183)-----	143
3-Ferrocenil-1,2-difenilprop-2-enona (185)-----	143
3-Ferrocenil-2-metil-1-fenilprop-2-enona (187)-----	144
1,3-Diferrocenil-3-metilprop-2-enona (188)-----	144
3-Fenil-3-metil-1-ferrocenilprop-2-enona (189)-----	145
1,4-Difenil-3-ferrocenil-4-(2'-ferrocenil, 1'-eten)-ciclohexeno. (190)-----	146
1,3,4-Triferrocenil-4-(2'-ferrocenil-1'-eten)-ciclohexeno. (191)-----	147
1,4-Diferrocenil-3-fenil-4-(2'-fenil, 1'-eten)-ciclohexeno. (192)-----	147
1,3-Diferrocenil-2-metil-1,3-butadieno. (194)-----	148
1,3-Diferrocenil-2-fenil-1,3-butadieno. (195)-----	148
1-Ferrocenil-2,3-difenil-1,3-butadieno. (196)-----	149
1-Ferrocenil,2-metil-3-fenil-1,3-butadieno. (197)-----	149

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

1,3-Diferrocenil-1-metil-1,3-butadieno. (198)-----	149
1-Ferrocenil-1-metil-3-fenil-1,3-butadieno. (199)-----	150
2,2-Dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metil-eténil)-1-ferrocenilciclopropano.(200)-----	151
2,2-Dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-fenil-eténil)-1-ferrocenilciclopropano (201)-----	151
2,2-Dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-fenil-eténil)-1-fenilciclopropano. (202)-----	152
2,2-Dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metil-eténil)-1-fenilciclopropano (203)-----	152
2,2-Dibromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenil-eténil)-1-ferrocenilciclopropano (204)-----	153
2,2-Dibromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenil, eténil)-1-fenilciclopropano (205)-----	153
2-Bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metil-eténil)-1-ferrocenilciclopropano. (206)-----	154
2-Bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-fenil-eténil)-1-fenilciclopropano (208)-----	155
2-Bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metil-eténil)-1-fenilciclopropano (209)-----	155
2-Bromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenil, eténil)-1-fenilciclopropano (210)-----	156
1,4-Diferrocenil-5-metilciclopentadieno (212)-----	157

SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS FERROCENÍLICOS A PARTIR DE ALQUINOS

Formil-1-clorovinilferroceno (216)-----	157
Ferrocenilacetileno (222)-----	158
Metil ferrocenilacetileno (223)-----	158
Fenil ferrocenilacetileno (224)-----	159
1-Ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno (225)-----	160
1-Ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno (226)-----	160
1-Ferrocenil-2-metil-3-isopropanol (227)-----	161

LISTA DE ABREVIATURAS

° C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMSO	Dimetilsulfoxido
d	Señal doble
EM EI ⁺	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
Fc	Ferroceno
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal Multiple
M ⁺	Ión molecular
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
<i>m/z</i>	Masa por unidad de carga
nm	Nanómetro
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protones
ppm	Partes por millón
s	Señal simple
t	Señal triple
t. a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
δ	Desplazamiento químico
φ	Fenilo
λ	Longitud de onda en nm
v	Número de onda en cm ⁻¹

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS

1. Realizar la síntesis de ciclopropanos y ciclopropenos 3-alquil-3-ferrocenil disustituídos y estudiar la reactividad de estos compuestos.
2. Realizar la síntesis de vinilciclopropanos, vinilciclopropenos, así como estudiar su reactividad.
3. Sintetizar ferrocenilciclopropenos 1,2,3-trisustituídos y estudiar su reactividad.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 METALOCENOS

Los compuestos organometálicos se definen, generalmente, como aquellos que contienen un enlace entre un metal y un átomo de carbono[1]. La interacción del enlace puede ser iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y un átomo el cual puede ser un metal de transición, un lantánido, actínido o de algún elemento representativo de la tabla periódica.

A principios de la década de 1950, la química de los compuestos organometálicos tuvo un gran avance cuando se comprendió la estructura del ferroceno (**1**) [2]. Antes de esto, las ideas con respecto a las interacciones entre metal y ligante solo incluían el enlace covalente coordinado (por ejemplo M-CO) y el enlace covalente (por ejemplo M-CH₃). En la teoría del enlace fue revolucionario el proponer un enlace metal-ligante entre el metal y los orbitales π , un ejemplo de esto lo podemos encontrar en el ferroceno (**1**), que fue el primero de los diversos complejos que recibieron el nombre de metalocenos, nombre que surgió porque participan en reacciones semejantes a las moléculas aromáticas [3]. También se conocen metalocenos análogos al ferroceno en donde el centro metálico es el cromo (compuesto **2**), siendo éste menos estable, el compuesto **3** está formado por un grupo ciclopentadienilo y un ciclobutadieno, los compuestos número **4** y **5** tienen ligantes al anillo fenílico. De estos metalocenos, el más estable es el ferroceno [4]. En estos metalocenos el átomo metálico se encuentra entre los dos anillos aromáticos y presentan la forma de “sandwich”. Algunos ejemplos de metalocenos se muestran en la figura 1:

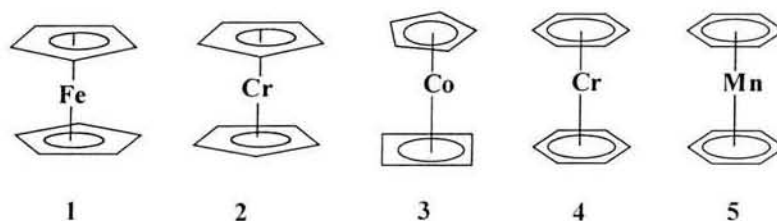
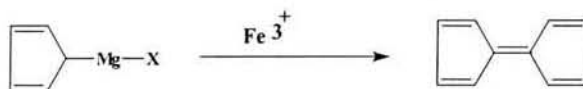


Figura 1. Ejemplos de metalocenos

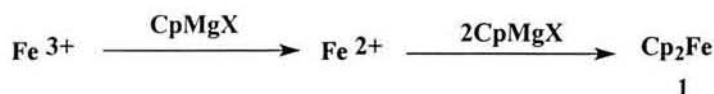
El ligante de ciclopentadienilo puede ser considerado como donador de cinco electrones o donador de seis electrones. Entre los metalocenos, el ferroceno es el más estable y puede sintetizarse por métodos que no se pueden emplear para la síntesis de otros metalocenos.

El ferroceno fue el primer metaloceno descubierto por accidente de manera independiente por dos grupos. El grupo de Kealy y Pauson, los cuales reportaron la síntesis de ferroceno [5], obtenido al intentar sintetizar el fulvaleno mediante la oxidación de Grignard del ciclopentadienilo, como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1

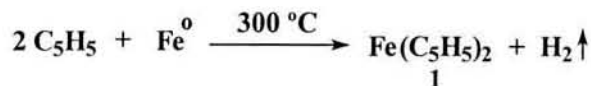
La síntesis del fulvaleno no tuvo éxito [6]; sin embargo, se aisló un compuesto estable de color anaranjado el cual es posteriormente caracterizado y denominado ferroceno (1). El mecanismo propuesto fue que el ión férrico era reducido por el reactivo de Grignard a ión ferroso, el cual posteriormente reacciona para formar ferroceno (1) de acuerdo al esquema 2.



Esquema 2

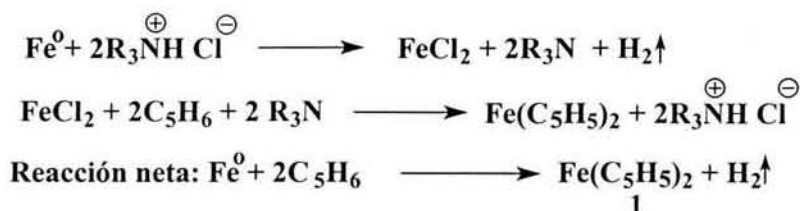
El reactivo de Grignard del ciclopentadienilo o las sales de ciclopentadienuro de los metales alcalinos son ampliamente usados en la síntesis de otros metalocenos.

Posteriormente, Miller reportó otra metodología en la cual hizo reaccionar los vapores de ciclopentadienilo con hierro reducido a una temperatura de 300 °C, obteniendo como productos ferroceno (1) e hidrógeno [7], esquema 3.



Esquema 3

Más adelante, se descubrió que el uso de aminas facilitaba la eliminación del hidrógeno ácido del ciclopentadieno, y esto era suficiente para permitir la formación del ferroceno (1), esta síntesis se realiza a partir del hierro a bajas temperaturas. Esquema 4



Esquema 4

Como se mencionó anteriormente, Kealy y Pauson realizaron la síntesis del ferroceno (**1**), sin poder definir correctamente su estructura; posteriormente, en 1952 E.O. Fisher [8,9] propuso la estructura correcta del ferroceno (**1**) [10], concluyendo que los átomos de carbono del ciclopentadienilo forman enlaces covalentes con el hierro y el resultado fue la siguiente estructura (Fig. 2).

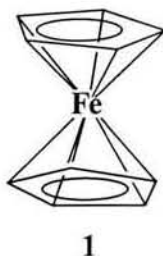


Figura 2

Se ha encontrado que la estructura del ferroceno (**1**) en el estado sólido tiene la configuración alternada, pero sus análogos más pesados, el rutenoceno y el osmoceno tienen una configuración eclipsada, en el estado sólido. En un tiempo, esto se interpretó como una repulsión carbono-carbono e hidrógeno-hidrógeno entre los dos anillos, lo cual obligaba a la pequeña molécula de ferroceno (**1**) a presentar la configuración alternada. Sin embargo, se ha encontrado que, en fase gaseosa, el ferroceno presenta una configuración eclipsada y una barrera de rotación de solo $4 \pm 1 \text{ KJ mol}^{-1}$. Por consiguiente, los anillos se encuentran esencialmente libres para girar y la conformación adoptada en el cristal es susceptible de variar por la acción de las fuerzas de empaquetamiento [11,12].

El ferroceno es un sólido de color rojo con punto de fusión de 173°C , sublima a 100°C , es soluble en alcohol, éter étilico y benceno, es insoluble en agua, y es oxidado con ácido sulfúrico.

Las distancias interatómicas entre C-C son de 1.41 \AA , la distancia interatómica entre el Fe y el centro del ciclopentadienilo es de 1.65 \AA [13], y la distancia interatómica entre el Fe-C es de 2.04 \AA [14].

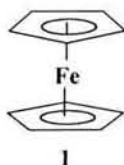


Figura 3

En el diagrama de orbitales moleculares del ferroceno, se considera que los dos anillos del ciclopentadienilo contribuyen con 10 $p\pi$ orbitales con simetría combinada de a_{1g} , a_{2u} , e_{1g} , e_{1u} , e_{2g} y e_{2u} . La interacción de estos orbitales ligantes con los orbitales de valencia del metal $3d$, $4s$ y $4p$, con la simetría apropiada, generan los orbitales moleculares característicos del ferroceno. El mejor traslapamiento en términos de enlace ocurre entre el grupo ligante e_{1g} y los orbitales $3d_{xz}$, $3d_{yz}$. El orbital molecular resultante $1e_{1g}$ es en su mayor parte del ligante (60%), de enlace fuerte, y lleno con un par de electrones, mientras el correspondiente $2e_{1g}^*$ de antienlace es principalmente del metal y está desocupado. La deficiencia en el traslape tipo- δ entre los orbitales $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ y el orbital e_{2g} del anillo da origen a un enlace débil y como consecuencia, el orbital molecular lleno $1e_{2g}$ retiene un gran carácter del metal (90%). El casi nulo traslape del orbital $3d_z^2$ y el orbital del ligante a_{1g} da como resultado un orbital molecular de antienlace, 2_{1g} , que está esencialmente compuesto del metal; este orbital contiene dos electrones y es el nivel más alto ocupado del ferroceno. Es por ello que la oxidación del ferroceno es relativamente fácil. Además, su foto-excitación produce un estado excitado $2e_{1g}^*$ [15], Figura 4.

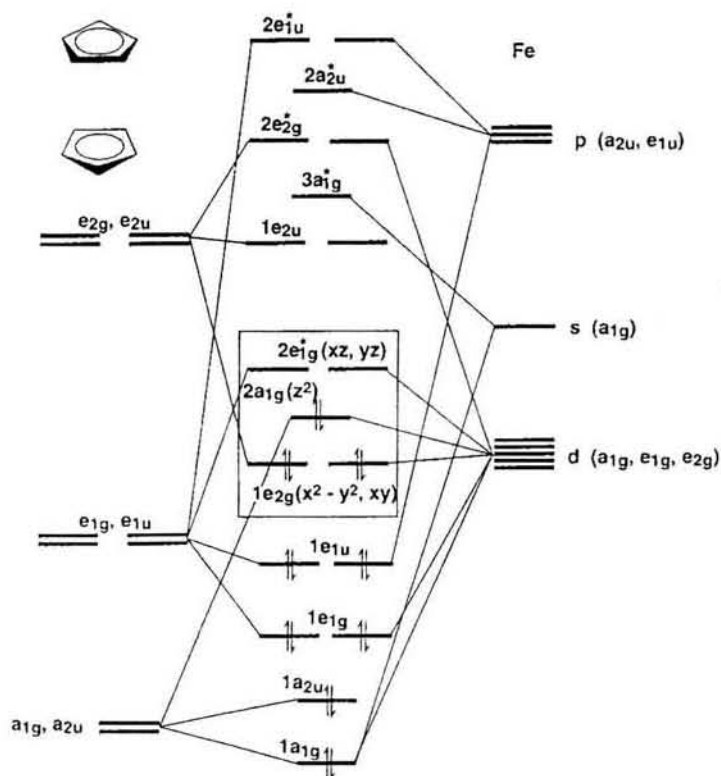
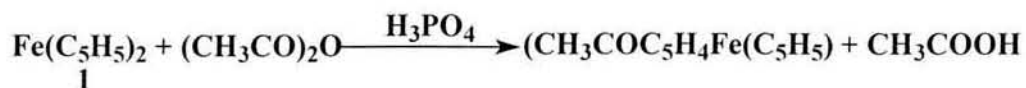


Figura 4

Estas características moleculares han permitido que desde su descubrimiento se le haya dado una aplicación práctica a los derivados ferrocenílicos, así como al ferroceno. En los últimos años el interés de la comunidad científica se enfocó nuevamente hacia el ferroceno por sus propiedades físicas y químicas muy particulares, tales como: una alta estabilidad térmica, poco común en un compuesto organometálico, presión de vapor alta, baja toxicidad, una buena solubilidad en diferentes compuestos orgánicos y lo que es más importante, su susceptibilidad a sufrir transformaciones químicas. Los derivados ferrocenílicos se les ha dado aplicación en áreas tales como: procesos de polimerización [16], estudios teóricos [17], catálisis [18-19], síntesis asimétrica [20], química analítica [21], farmacología [22-23], óptica no lineal [24] y como estabilizante de carbocationes [25-27]; esto es debido a que el sustituyente organometálico en una molécula orgánica, frecuentemente cambia las propiedades de ésta, comparada en ausencia del grupo organometálico.

2.2 REACTIVIDAD DEL FERROCENO.

Los anillos ciclopentadienilos en el ferroceno reaccionan en buena medida casi igual que el benceno. En general, los metallocenos son más activos hacia los compuestos electrofílicos que el benceno, lo cual indica que los electrones están más fácilmente disponibles. Un ejemplo de esta facilidad para reaccionar, es la acilación del ferroceno mediante el tratamiento con anhídrido acético, utilizando ácido fosfórico como catalizador, esquema 5:



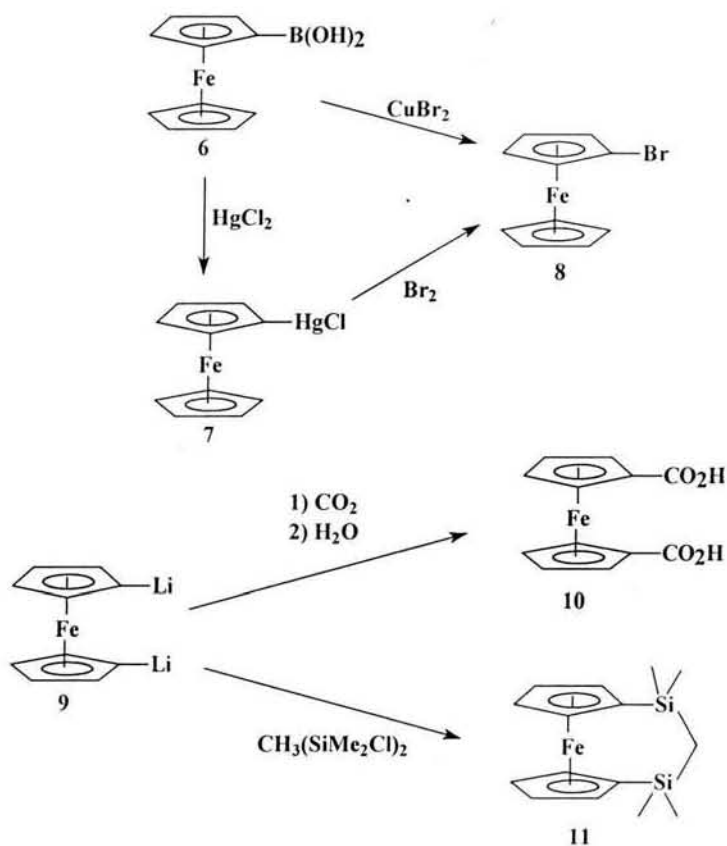
Esquema 5

Un segundo ejemplo de la reactividad del ferroceno es la condensación con formaldehído y aminas (condensación de Mannich), esquema 6:



Esquema 6

Otras reacciones típicas de los sistemas aromáticos, tales como la bromación y la nitración, no se llevan a cabo en los metalocenos, debido a su sensibilidad hacia la oxidación. Muchos de los derivados de éste tipo, se han obtenido en forma indirecta por medio de otro tipo de reacciones típicas de los sistemas aromáticos como la metalación. En el esquema 7 se presentan algunas reacciones típicas del ferroceno.

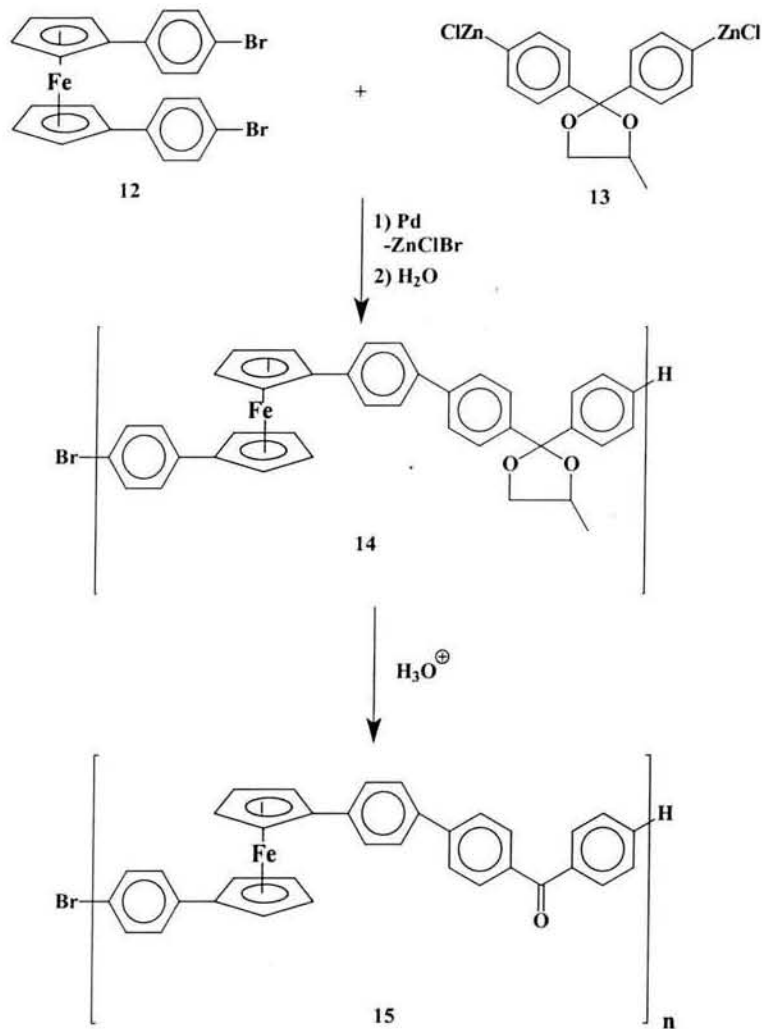


Esquema 7

2.3 APLICACIONES DEL FERROCECENO

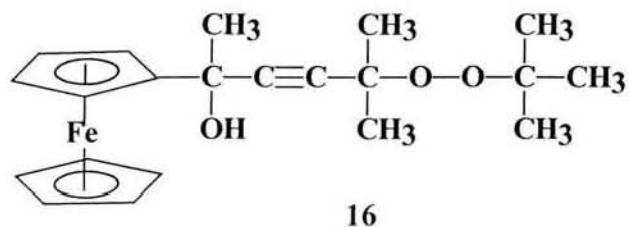
2.3.1 POLIMERIZACIÓN

Los polímeros activos redox que contienen ferroceno, en los últimos años han recibido una gran atención. El ferroceno 1,1'-difuncional **15** fue sintetizado por reacciones de acoplamiento arilación-Heck con paladio, obteniéndose un sólido rojo [28,29].



Esquema 8

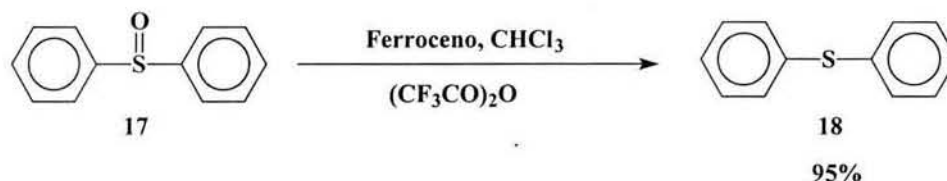
También, se emplean derivados ferrocenilícos para iniciar procesos de polimerización del estireno por radicales libres, dando polímeros de color anaranjado como el 2-metil-2-*tert*-butilperoxi-5-ferrocenil-3-hexin-5-ol (16), el cual se adiciona en una concentración de 0.3 % [30]. Esquema 9



Esquema 9

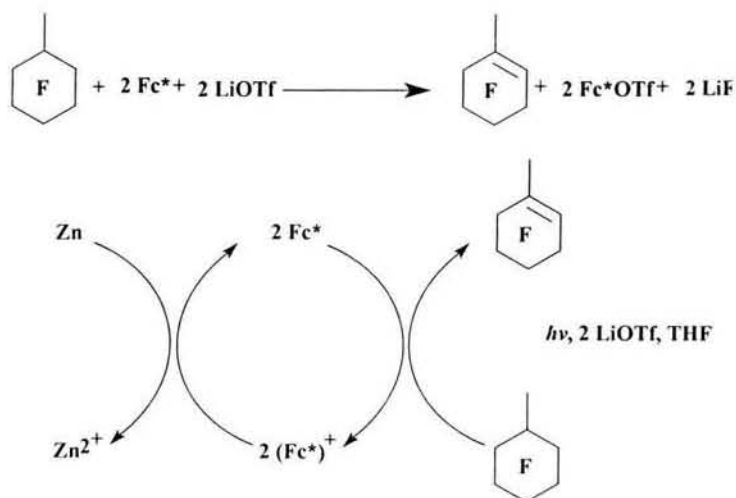
2.3.2 CATÁLISIS

El ferroceno se ha utilizado como una molécula de exploración redox [18], como por ejemplo, la reducción de sulfóxidos a sulfuros de una manera elegante y limpia. La reacción utiliza un equivalente de ferroceno, un equivalente de anhídrido trifluoroacético, temperatura ambiente por 24 horas de reacción y el rendimiento obtenido es mayor del 95 %.



Esquema 10

Los fluoroalcanos son materia prima valiosa para obtener compuestos de tipo alqueno por métodos de óxido-reducción. Es conocido que se puede reducir fluoro alcanos con organo-reductores fuertes, como por ejemplo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Mg}$ (donde Zr(III) es un posible intermediario), CoCp_2 o $\text{Na}[\text{Ar}_2\text{-Co}]$. Actualmente, se ésta empleando la técnica de las foto-reducciones/foto-oxidaciones, la cual es un proceso que involucra transferencia de electrones y es activado por irradiación de una lámpara de 200 W de mercurio de presión media. El ferroceno excitado (Fc^*) funciona como un sensibilizador y como el donador de electrones, sólo que en el estado basal el Fc no es capaz de reducir a los perfluorocarbonos. La ventaja que se tiene es que el $(\text{Fc}^*)^+$ (oxidado y excitado) es fácilmente reducible con Zn en polvo, dando origen a un ciclo catalítico [31], como se muestra en el esquema 11.



Esquema 11

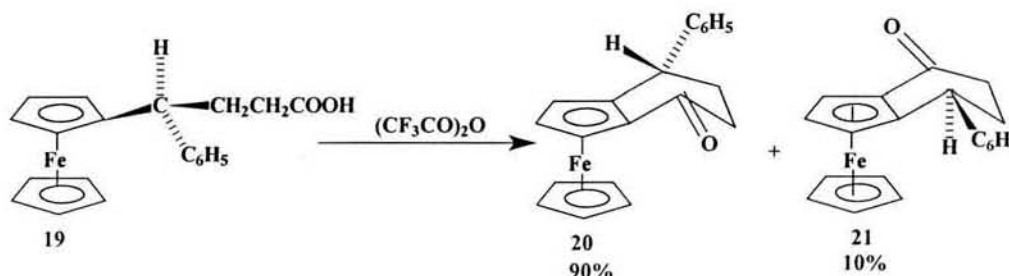
2.3.3 SÍNTESIS ASIMÉTRICA

La síntesis asimétrica es cada vez más empleada para obtener compuestos ópticamente activos [32-37], y se puede dividir en dos clases:

- 1.- Reacciones asimétricas con auto-inmolación, es decir, cuando la formación del nuevo centro quiral generalmente rompe el viejo centro quiral [38].
- 2.- Cuando la inducción asimétrica se lleva a cabo por medio de una reacción [39-40], es decir, cuando se realiza la síntesis asimétrica con un fragmento que funciona como un inductor quiral.

Las reacciones con inducción asimétrica son probablemente las reacciones asimétricas más conocidas [41-42].

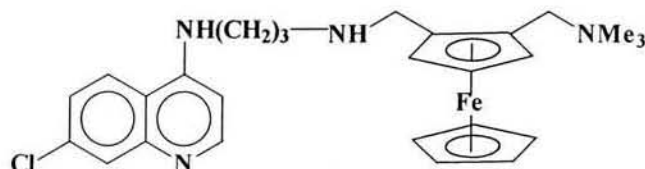
La primera aplicación en síntesis asimétrica del ferroceno fue en la reacción de *orto*-ciclación de monoderivados ferrocenílicos con un sustituyente que contiene un centro estereogénico, como por ejemplo del compuesto **19** se obtuvo el compuesto **20** con un *de* del 80 % [42-48]



Esquema 12

2.3.4 FARMACOLOGIA

La malaria es una enfermedad causada por un parásito que ha infectado de 300 a 500 millones de personas y que ha matado alrededor de 2 millones en varios países del mundo [49]. Los tratamientos para combatir a la malaria están siendo obsoletos, ya que el parásito está creando resistencia a los fármacos típicamente usados como cloroquina, entre otros. La necesidad de sintetizar nuevos fármacos, llevó a la síntesis del compuesto **22** (figura 5), el cual resultó ser muy activo para combatir malaria [50-51].



22

Figura 5

Por otra parte, uno de los compuestos orgánicos de gran interés, desde el punto de vista sintético por su tamaño y capacidad energética, es el ciclopropano. La síntesis de ciclos pequeños siempre ha sido un gran reto para los químicos, ya que son poco estables en condiciones normales, pero existen diferentes metodologías para la síntesis de estos ciclos.

2.4 SÍNTESIS DE CICLOPROPANOS

Hace 120 años, William Henry Perkin reportó la primera síntesis de un derivado del ciclopropano y desde esos años se ha estudiado al ciclopropano desde diferentes aspectos. En los estudios teóricos, se ha demostrado que es una molécula altamente energizada [52]. En la naturaleza, se han detectado muchos derivados del ciclopropano, pero los que han causado más impacto en la comunidad científica son los que en su estructura tienen algún aminoácido, ya que en estudios de actividad biológica han resultado ser muy activos, por lo que algunos laboratorios farmacéuticos han intensificado sus investigaciones sobre la síntesis de moléculas que contienen el grupo ciclopropilo. Actualmente, existen alrededor de 200 patentes de productos farmacéuticos que contienen el grupo ciclopropilamino en su estructura [53]. De los productos farmacéuticos que contienen dicho grupo funcional, se encuentran al tranilcipromino **23** [54] el cual es un antidepresivo, el (*E*)-ácido coronámico **24**; es un inhibidor biológico de enzimas así como el (*Z*)-2,3-ácido metanoglutámico **25** [55]. Mostrados en la figura 6. Es por ello que se siguen desarrollando metodologías para la síntesis de derivados del ciclopropano.

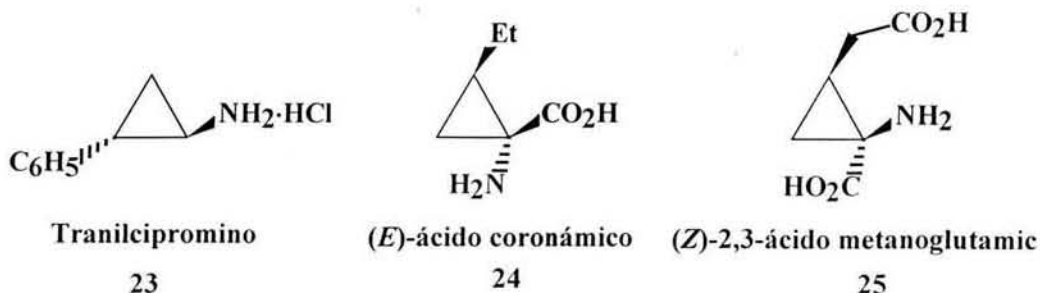
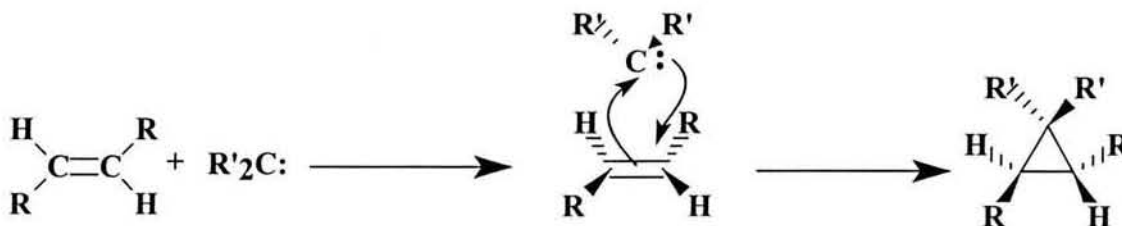


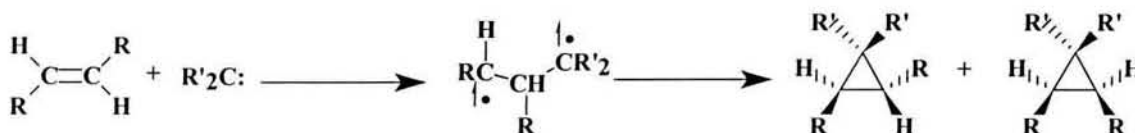
Figura 6.

La reacción de adición de carbenos a alquenos para formar ciclopropanos es la reacción más estudiada. Existen dos tipos de carbenos, los carbenos singulete y los carbenos triplete, el primero contiene dos electrones no compartidos apareados (con espines opuestos) mientras que el segundo tipo de carbeno tiene los espines no apareados (espines iguales). El mecanismo de reacción de adición de carbenos a alquenos es concertado para un carbeno singulete; como resultado de esto la estereoquímica del ciclopropano es la misma que el del alqueno empleado, es decir, la adición es de tipo estereoespecífica, mientras que para el carbeno triplete no lo es. Además, el estado singulete, al tener orbitales *p* vacíos, muestran reactividad muy similar a un electrófilo [56]. Para un carbeno triplete, un intermediario dirradical es involucrado y para el cierre del ciclopropano es necesario una inversión del espín. La velocidad de inversión del espín es más lenta que la velocidad de rotación del enlace simple, dando como resultado una mezcla de dos posibles estereoisómeros [57], como se puede observar en el esquema 13.

Mecanismo con carbeno singulete



Mecanismo con carbeno triplete



Esquema 13

El carácter de radical libre contra el carácter de electrófilo de los carbenos triplete y carbenos singulete muestran un patrón de reactividad en reacciones con alquenos [58], este patrón es mostrado en la tabla 1.

Tabla 1.- Velocidad relativa de adición a alquenos [59]

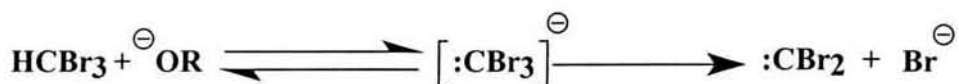
Alquenos	$\cdot\text{CCl}_3$	$:\text{CBr}_2$	Br_2	Epoxidación ^a
Isobutileno	1.00	1.00	1.00	1.00
Estireno	>19	0.4	0.6	0.1
2-Metilbuteno	0.17	3.2	1.9	13.5

^a ácido perbenzoico

De la tabla anterior, se puede observar que la reactividad relativa del dibromocarbeneo hacia los tres alquenos es más similar a la de los electrófilos (bromación, epoxidación) que a la de un radical libre ($\cdot\text{CCl}_3$).

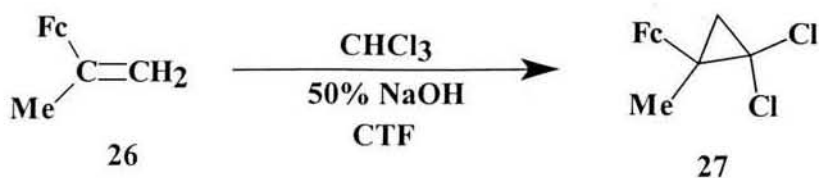
Se han reportado diferentes rutas para generar carbenos y una de ellas puede ser por la descomposición de compuestos diazo, como por ejemplo diazometano, diazoalcanos, diazoalquenos, y compuestos diazoaril y acil sustituidos [60]. La principal restricción de esta metodología es la estabilidad de estos compuestos diazo, así como su toxicidad.

La α -eliminación de halogenuros de hidrógeno inducida por una base fuerte es restringida cuando no hay hidrógenos β , ya que la deshidrohalogenación es dominante por β -eliminación. Un ejemplo clásico de este método para la generación de diclorocarbeneo es a partir de cloroformo o bromoformo catalizado por una base (esquema 14) [61].



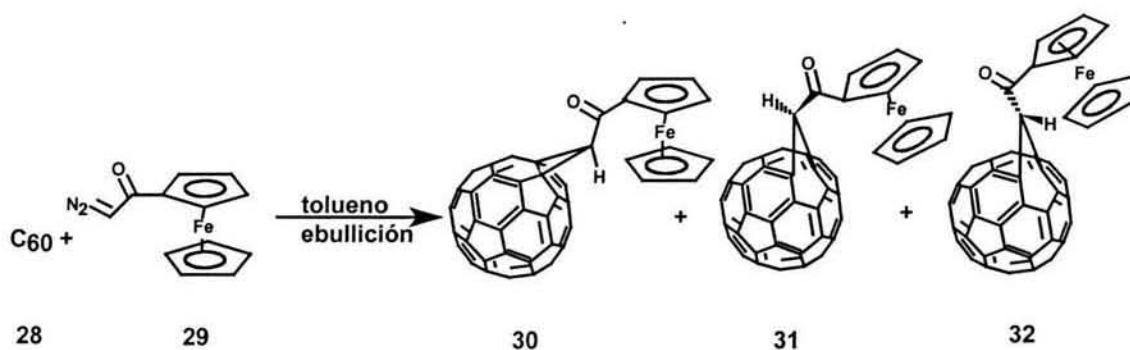
Esquema 14

Una aplicación de adición de carbenos a dobles ligaduras es en la síntesis del 1,1-dicloro-2-ferrocenilciclopropano (**27**) utilizando como catalizador de transferencia de fase el cloruro de benciltrietilamonio (CTF) en sosa al 50 %, obteniéndose rendimientos de 75 %, a temperatura ambiente, lo cual es una gran ventaja, ya que esto evita el calentamiento y, por lo tanto, la apertura del ciclopropano *gem*-dihalogenado. Esquema 15



Esquema 15

Otra aplicación de adición de carbenos a dobles ligaduras para obtener derivados de ciclopropano es cuando el fulereno C_{60} (**28**) se hizo reaccionar con un exceso de diazoacetilferroceno (**29**) en una relación molar (1:3) en tolueno a ebullición; se forma una mezcla compleja de la cual fue posible aislar los derivados del fulereno (**30-32**) con una relación 15:9:1.[62], siendo éstos materiales completamente novedosos, los cuales son explorados en diferentes áreas de la química y la física con el objetivo de darles aplicación en óptica no lineal y en celdas fotovoltaicas, ya que es conocido que el fulereno tiene aplicación en estas disciplinas de la ciencia. Esquema 16



Esquema 16

Las reacciones que involucran adición de carbenos a dobles enlaces son muy exotérmicas, ya que dos nuevos enlaces δ son formados y únicamente un enlace π es roto [63].

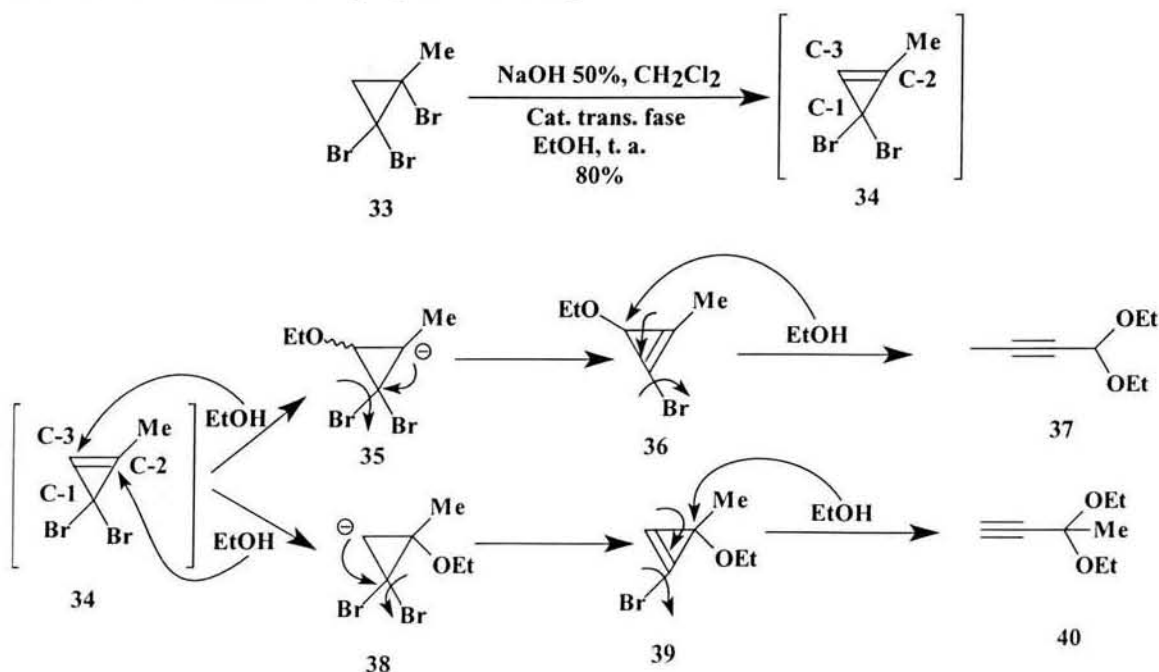
En síntesis orgánica, es de gran importancia tener grupos funcionales que permitan desarrollar otras reacciones con buenos rendimientos, es por esta razón que el hecho de obtener ciclopropanos *gem*-dihalogenados permite estudiar ampliamente su reactividad, además de ser una materia prima muy versátil.

2.5 REACTIVIDAD DE LOS CICLOPROPANOS *GEM*-DIHALOGENADOS.

Los ciclopropanos sustituidos son compuestos de gran valor en síntesis orgánica porque pueden ser transformados en un gran número de compuestos con estructuras totalmente diferentes. Algunas de estas transformaciones son la ruptura térmica [64], formación de alenos [65] así como la eliminación reductiva de un halógeno. Una reacción de eliminación está basada en la pérdida de un halógeno del ciclopropano por un alcóxido. Cuando ciclopropanos halogenados son tratados con alcóxidos más nucleofílicos que *tert*-butóxido, se ha reportado la obtención de ciclopropenos como intermediarios, observándose que se adiciona la base al doble enlace altamente tensionado dando como resultado, ciclopropanos alcoxi-sustituídos, así como compuestos de la apertura del ciclo [66-69].

Sydnes [70] descubrió que cuando el compuesto **33** era expuesto a una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (8 equivalentes) en presencia de etanol (4 equivalentes) y un poco de diclorometano, así como pequeñas cantidades de un catalizador de transferencia de fase, el compuesto trihalogenado sufría una apertura del ciclo obteniéndose (80%) de una mezcla 50:50 del 1,1-dietóxi-2-butino (**40**) y el 3,3-dietóxi-1-butino (**37**), como se puede observar en el esquema 17.

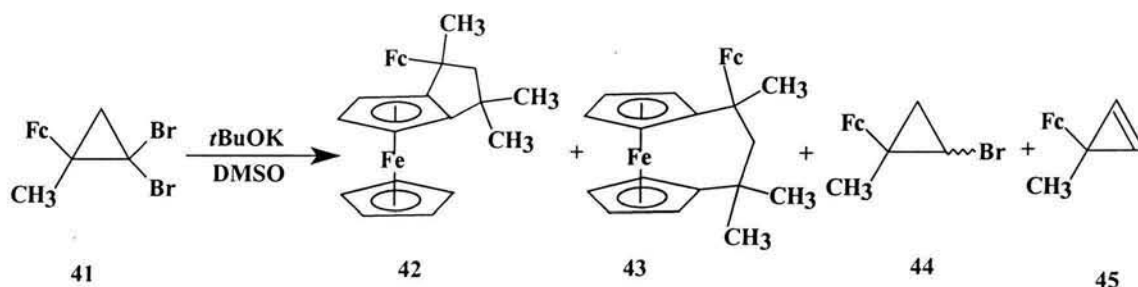
El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:



Esquema 17

Se propuso que primero se forma el ciclopropeno **36**, el cual es atacado por el etanol de una forma nucleofílica y esta adición puede ser en el carbono C-3 ó C-2 generando los carbaniones **35** y **38**, respectivamente, para posteriormente eliminar un átomo de bromo dando origen al doble enlace en el anillo de tres miembros (compuestos **36** y **39**) y como paso final, otra molécula de etanol se adiciona al carbono enlazado el grupo etóxido (ya que éste carbono es más deficiente en densidad electrónica), rompiéndose el anillo y con la eliminación del ión bromuro da lugar al cetal acetilénico **40** y el acetal acetilénico **37**.

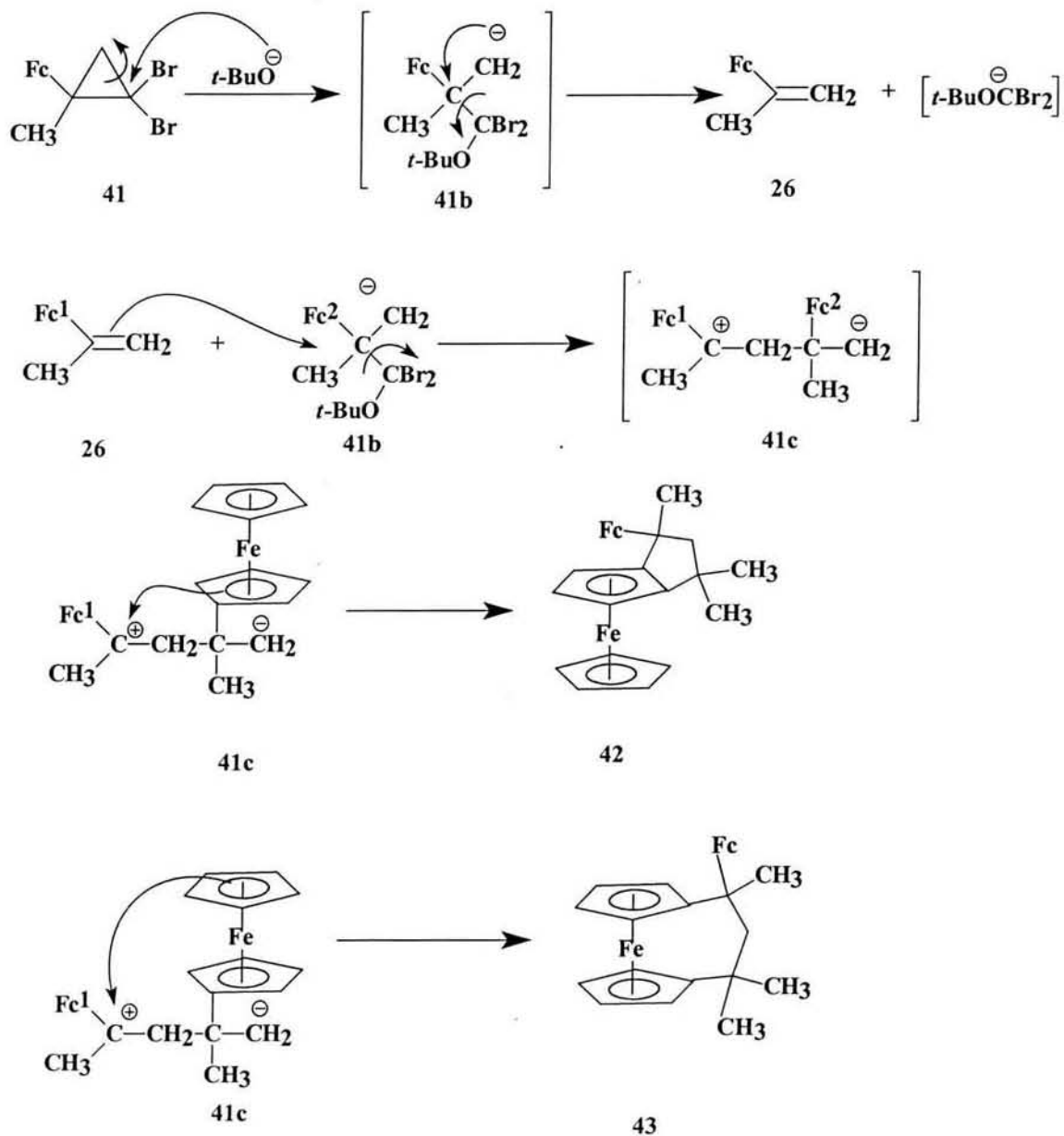
En nuestro grupo de investigación también se han realizado investigaciones sobre la apertura de estos ciclopropanos gem-dihalogenados por acción de una base como el *tert*-butóxido de potasio, ocurriendo una reacción de retrociclización (**42**, **43**), la eliminación reductiva (**44**), así como la formación de ciclopropenos (**45**) [71], como se puede observar en el esquema 18.



Esquema 18

La retrociclización del compuesto **43** representó el primer ejemplo de este inusual proceso. La razón para esta transformación probablemente se debe a la presencia del fragmento del ferroceno, el cual debilita uno de los enlaces C-C en el ciclopropano con sustituyentes electroattractores.

El mecanismo de reacción para estas transformaciones se muestra en el esquema 19. Se propone un ataque nucleofílico por parte del *tert*-butóxido de potasio rompiéndose el ciclo dando origen al carbanión **41b** el cual, al perder la parte dibromada, genera el alqueno **26**. Este alqueno ataca al intermediario **41b** generando el zwitter-ión **41c** y como fase final se desarrolla la sustitución electrofílica aromática sobre los ciclopentadienilos del ferroceno, para así generar los respectivos alquinos ferrocenílicos **42** y **43**.



Esquema 19

Sin embargo, en cualquier síntesis es importante el tener un control preciso de los productos; para el caso de los ciclopropanos *gem*-dihalogenados, cuando se desea eliminar los átomos de bromo se han desarrollado diferentes estrategias para lograr este objetivo y, por lo general, las metodologías existentes son en dos etapas.

2.6 ELIMINACIÓN REDUCTIVA DE UN ÁTOMO DE BROMO

Es conocido que los compuestos derivados del ciclopropano *gem*-dihalogenados son susceptibles a la ruptura con mucha facilidad del ciclo de tres miembros; es por tal motivo que existe un gran interés por descubrir agentes reductores que no rompan este pequeño ciclo y de ser posible que tengan una estereoselectividad en la reducción del átomo de bromo, ya que la eliminación reductiva de un átomo de bromo generalmente produce la mezcla de isómeros *Z/E* en diferentes proporciones, esto dependerá del sustrato y del agente reductor. A continuación se mencionaran algunos métodos de reducción de compuestos *gem*-dihalogenados al correspondiente compuesto monohalogenado. Van der Kerk y colaboradores [72] descubrieron la reducción de halogenuros orgánicos al correspondiente hidrocarburo, por hidruros de estaño, esquema 20.



Esquema 20

Posteriormente, esta metodología fue aplicada en la eliminación reductiva de átomos de halógenos presentes en ciclopropanos *gem*-dihalogenados. El grupo de Seyferth [73] encontraron que el hidruro de tributilestaño es un buen agente reductor de los *gem*-dibromociclopropanos obteniendo buenos resultados (70-85%), cuando la reacción se desarrollaba a temperaturas menores de 40 °C. (Esquema 21)



Esquema 21

Estudios mecanísticos han establecido que el mecanismo de esta reacción es por radicales libres. El mecanismo aceptado para este tipo de reacciones es por un iniciador de radicales libres el cual ataca al hidruro de tributilestaño dando origen al correspondiente radical libre y éste ataca al halogenuro de alquilo para dar lugar al radical libre alquilo y éste último ataca al hidruro de tributilestaño dando origen al respectivo hidrocarburo.

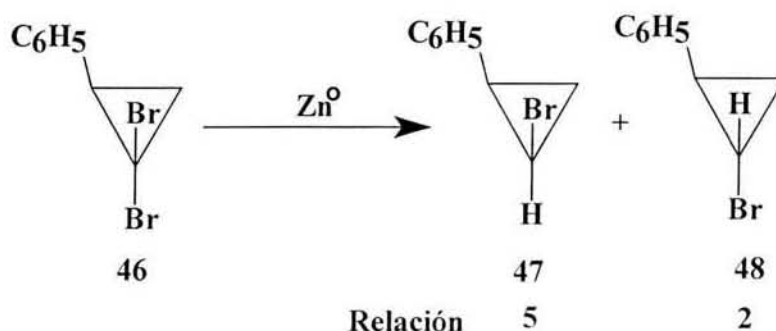


Esquema 22

La reducción por donación de átomos de hidrógeno involucra a intermediarios con electrones desapareados. El hidruro de tributil estaño es el más importante ejemplo de este tipo de agentes reductores. Éste es utilizado para reemplazar halógenos en algunos compuestos orgánicos. El orden en reactividad de los halogenuros es $RI > RBr > RCl > RF$, el cual esta de acuerdo con la facilidad de la abstracción del halógeno [73].

El hidruro de tributil estaño muestra una selectividad para la deshalogenación de compuestos polihalogenados permitiendo la deshalogenación parcial. La razón de la gran reactividad de carbonos con un mayor número de halógenos respecto a la reducción, es debido al efecto estabilizante del halógeno remanente, así como del radical intermediario. Esta selectividad ha sido empleada, por ejemplo, para la reducción de dihalociclopropanos a monohalociclopropanos [74]. Un procedimiento en donde se usa en cantidades catalíticas el Bu_3SnH y $NaBH_4$ en cantidades estequiométricas el tributilestaño es regenerado por el $NaBH_4$. Este procedimiento tiene ventajas en el aislamiento y purificación de los productos [75].

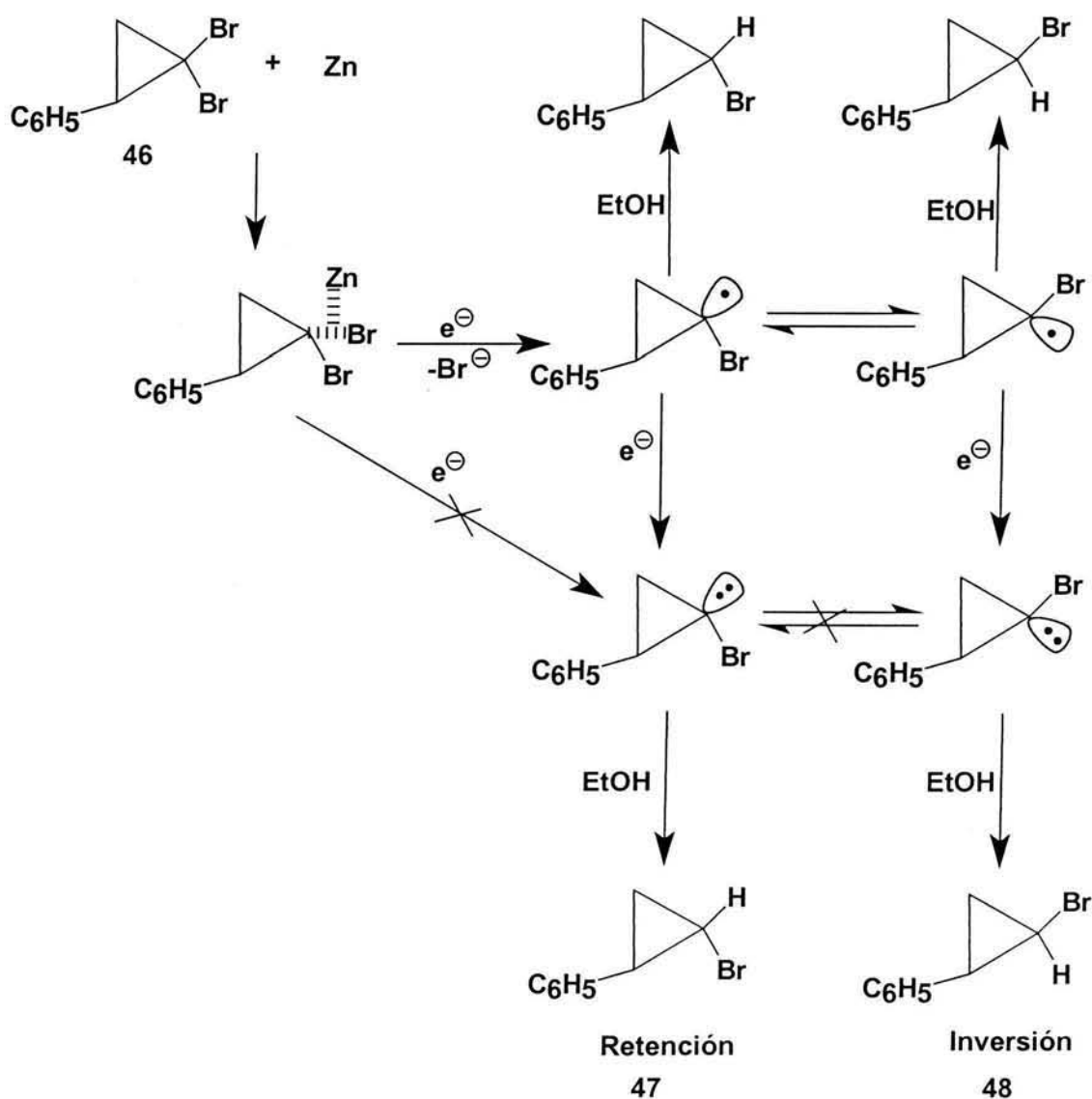
Otra metodología empleada es cuando el zinc en ácido acético es utilizado como un medio para la reducción de halociclopropanos [76]. El grupo de Ando [77] reportó la reducción de diferentes ciclopropanos *gem*-dibromados para dar compuestos monobromados en una forma isomérica, utilizando zinc en polvo y etanol con 10% de hidróxido de potasio.



Esquema 23

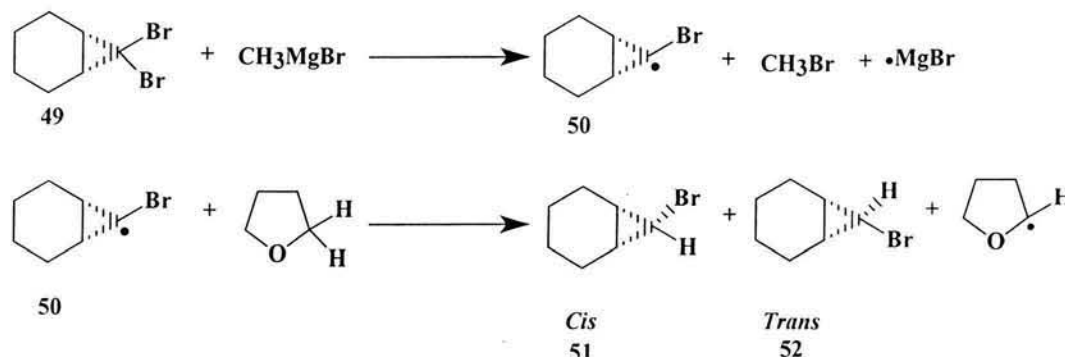
El rendimiento fue 36% a 25 °C y una relación isomérica de los compuestos 47/48 de 2.5, cuando la misma reacción se desarrolló a 80 °C, el rendimiento fue de 66% en una relación isomérica de los compuestos 47/48 de 2.6. Con base a los resultados anteriores, los autores propusieron que el siguiente mecanismo de reacción: primero se forma el radical ciclopropil piramidal por la transferencia de un electrón, la velocidad de la inversión es

lenta a temperaturas bajas y, posteriormente, son convertidos en un anión ciclopropilo por la transferencia de otro electrón; posteriormente, se protona rápidamente para formar el producto de reducción, la reacción es estereoespecífica. Sin embargo, a altas temperaturas, la inversión del radical isopropilo ocurrió a una alta velocidad, por lo que compite con la adición de otro electrón y la estereoespecificidad se pierde. El predominio de la formación del isómero *endo*-bromo (*syn*-bromo) sugiere que el ataque del zinc al enlace C-Br del compuesto *gem*-dibromado ocurre más rápidamente que al enlace C-Br más impedido, como se puede observar en el esquema 24.



Esquema 24

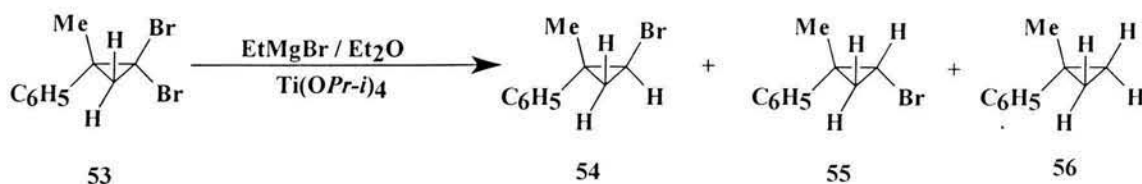
Otra metodología para la eliminación reductiva de un átomo de bromo es por medio de bromuro de metilmagnesio en THF a temperatura ambiente [78]. La adición del 7,7-dibromobiciclo[4.1.0]heptano (compuesto **49**, mejor conocido como 7,7-dibromonorcareno) a una cantidad equimolar de bromuro de metilmagnesio en THF, resultando una reacción exotérmica con la precipitación de un sólido, después de un período corto de inducción. La hidrólisis con una solución saturada de cloruro de amonio da una capa orgánica, la cual fue destilada para dar una mezcla del *cis* (**51**) y *trans*-7-bromonorcareno (**52**) con un 72 % de rendimiento. El análisis por cromatografía de gases mostró que la relación del *cis/trans* fue de 2:7. Después de varios experimentos con agua deuterada y bromuro de metilmagnesio (deuterado), los autores concluyeron que el mecanismo que está operando, es el que propone en el esquema 25.



Esquema 25

La reducción directa del radical *gem*-dibromociclopropano por el bromuro de metilmagnesio, se lleva a cabo con el átomo de hidrógeno proveniente del disolvente.

Otro método empleado para la eliminación reductiva de un átomo de bromo de ciclopropanos *gem*-dihalogenados es el que utiliza 1.3 equivalentes de bromuro de etilmagnesio y 2 % de isopropóxido de titanio [79-80] usando como disolvente éter, a temperatura ambiente y finalmente se termina la reacción con agua para obtenerse la mezcla de isómeros monohalogenados con un rendimiento del 92% con una relación de **54:55** de 2:1, mostrado en el esquema 26.



Esquema 26

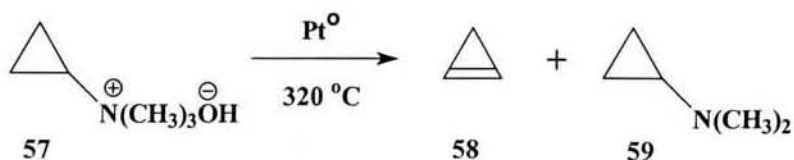
Bajo estas condiciones el análisis de cromatografía de líquidos mostró que sólo el 1% de **53** no reacciona y que se obtuvieron trazas del compuesto saturado **56**. Cuando colocaron sólo 0.5 equivalentes del catalizador sólo se redujo el 18% del compuesto dibromado bajo las mismas condiciones. Pero cuando se utilizan 10 equivalentes del catalizador y 3 equivalentes de EtMgBr, la desbromación total ocurrió en 90 minutos y a 20 °C, obteniéndose únicamente el compuesto **56** con un rendimiento del 93%. Tomando en consideración la baja selectividad *cis/trans*, este método es valioso para el caso en el cual los compuestos monohalogenados son utilizados para la obtención de ciclopropenos por posteriores reacciones de deshidrohalogenación, ya que no es relevante la estereoquímica de los compuestos monohalogenados. El mecanismo de reacción no es muy claro, ya que cuando se termina la reacción y se adicionó D₂O no se obtuvo algún compuesto de reducción con deuterio.

Como se ha observado, existe una gran variedad de agentes reductores basados en sus propiedades, como los metales de transición, los cuales han sido utilizados para la reducción de halogenuros de alquilo. La reducción por donación de un electrón tiene un gran potencial porque genera intermediarios de tipo radical. Especies como el Vanadio, en estados bajos de oxidación, funciona como un reductor por donación de un electrón, pero su utilidad sintética es limitada.

2.7 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS

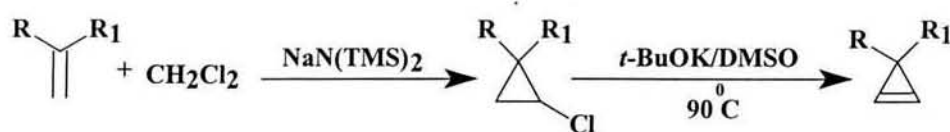
Los ciclopropenos son materia prima importante en síntesis orgánica, su preparación y capacidad reaccionante han sido estudiadas ampliamente [81]. La síntesis del ciclopropeno fue reportada por primera vez en 1922 por Demjanov y Doyarenko [82] y es potencialmente explosivo (punto de ebullición -36 °C). Por el tamaño de su doble enlace que es de 1.296 Å y su energía de tensión calculada en 54.5 kcal/mol, el ciclopropeno es una molécula altamente reactiva [83]. El incremento de la tensión angular del esqueleto δ contribuye a la desestabilización de la molécula, ésta tensión hace que se rompa el pequeño ciclo.

El ciclopropeno ha sido sintetizado por pirolisis de hidróxido de ciclopropiltrimetilamonio (**57**) a 320 °C usando asbestos platinizados como catalizador, obteniéndose aproximadamente en igual cantidad el ciclopropeno (**58**) y la ciclopropil dimetil amina (**59**), mostrado en el esquema 27.



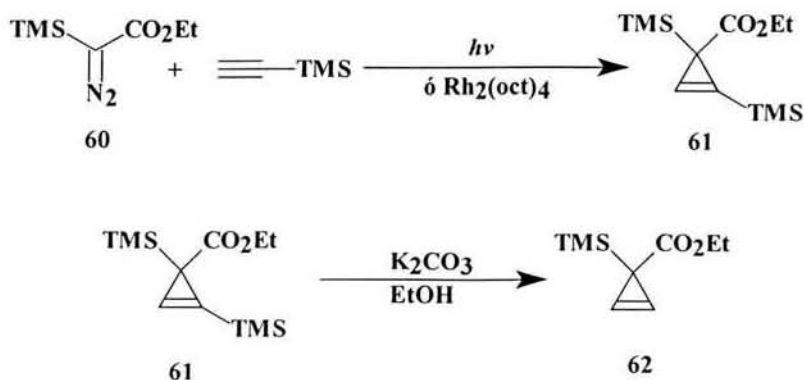
Esquema 27

Durante la síntesis de ciclopropanos a temperaturas menores de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ éste se oligomeriza rápidamente *vía* “reacción eno”. Los ciclopropanos 3,3-disustituídos con bajo punto de ebullición se pueden sintetizar en dos pasos con rendimientos mayores del 80%, como se muestra en el esquema 28.



Esquema 28

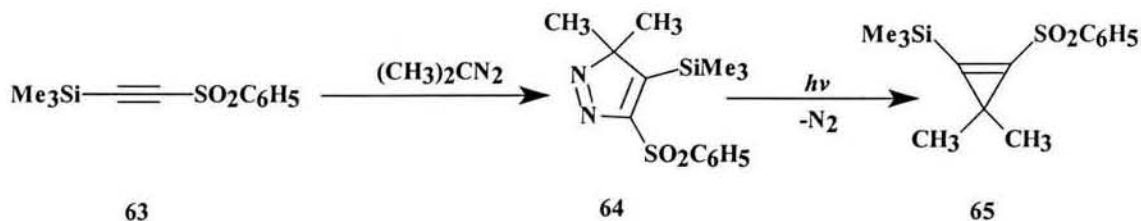
Una variedad de métodos de síntesis han sido desarrollados para la preparación de ciclopropanos, pero su estabilidad térmica y sensibilidad ante ácidos de Lewis varía de acuerdo con la naturaleza de los sustituyentes en el anillo. Los derivados de 3-trimetilsililo son de particular interés porque ellos sirven como precursores de ciclopropilaciones. Por ejemplo, Kass [84] y colaboradores han generado el 3-carboxi-3-trimetilsilil ciclopropano (**62**), por irradiación de trimetilsilildiazoacetato de etilo (**60**) en presencia de trimetilsililacetileno, seguido por la eliminación selectiva del grupo vinil trimetilsililo, obteniéndose el ciclopropano **62** en un rendimiento del 48% (esquema 29). Otra alternativa de síntesis del bis(trimetilsilil)ciclopropano sustituido es usando métodos térmicos con el catalizador del dímero derivado de rodio (II).



Esquema 29

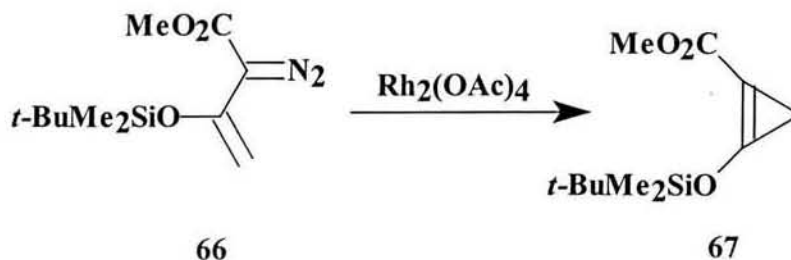
El ión fluoruro promueve la eliminación de organosilanos β -sustituídos como una técnica para la generación de enlaces- π altamente tensionados [85]. La gran ventaja de este método es el reactivo, el fluoruro alcali, además de los productos, halogenuros de alcali y trimetilfluorosilano, que son generalmente neutros e inertes a muchos grupos funcionales [86]. La reacción ha sido empleada para la preparación de bencino [87], alquenos tensionados y alenos, pero no alquinos tensionados.

El grupo de Padwa [88] reportó la síntesis de ciclopropenos derivados de silicio; para ello, parte del 5-benzensulfonil-3,3-dimetil-4-trimetilsilanil-3H-pirazol (66) el cual fue sintetizado por la cicloadición 1,3-dipolar del 2-diazopropano con el alquino 65. La fotólisis de este compuesto en benceno se obtiene el ciclopropeno 67 con un excelente rendimiento, esquema 30.



Esquema 30

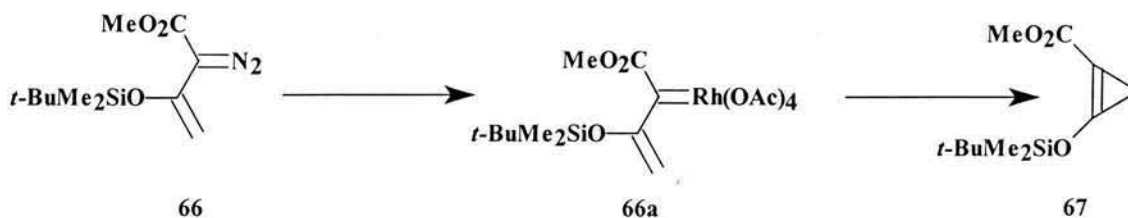
El grupo de Davies [89] sintetizó varios ciclopropenos usando la descomposición de vinil diazometanos catalizado por rodio (II). Esquema 31.



Esquema 31

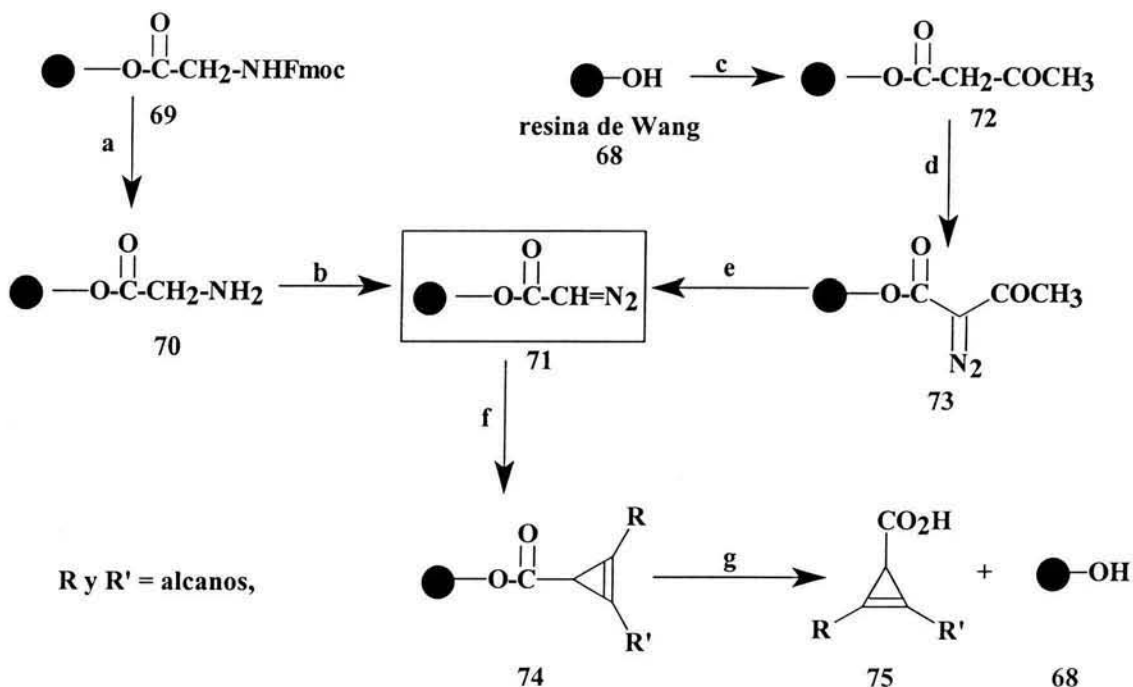
En el trabajo mencionado se analizan las propiedades químicas de los sustituyentes donadores o aceptores, ya que en el mismo ciclopropeno existían como sustituyentes del doble enlace un grupo donador y un aceptor de electrones. El mecanismo de reacción para explicar esta transformación se muestra en el esquema 32. El catalizador de rodio (II) ataca al vinildiazometano 66, el cual genera el carbenoide de rodio 66a. La presencia de un sustituyente voluminoso adyacente a un centro carbenoide desfavorece la participación del carbenoide en reacciones intermoleculares [90]. Con base a esto es razonable proponer que

el intermediario **66a** prefiere reaccionar de manera intramolecular antes que reaccionar con otro alqueno de una forma intermolecular.



Esquema 32

Los ciclopropenos también se han sintetizado en fase sólida [91], para ello se usa la resina Wang **68**, la cual es un polímero de poliestireno [92] con una cadena de *p*-alcoxibencil o usando como soporte sólido. Lo anterior es mostrado en el esquema 33.

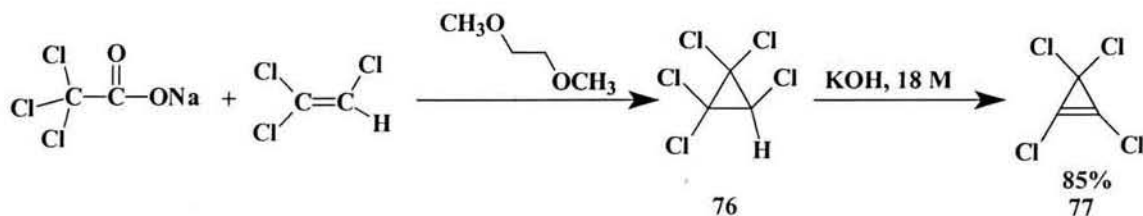


- a) 20% piperidina/DMF, 25 °C; b) CH₂Cl₂/H₂O, NaNO₂/HCl (4 eq.), 25 °C, 4h; c) THF, CH₃COCH₂COH, PPh₃, DEAD, 25 °C, 24h; d) DMF/*i*Pr₂EtN, TosN₃; e) pirrolidina/DMF, 25 °C, 2h; f) CH₂Cl₂/alquinos (20 eq.), Rh₂(OAc)₄ (0.08 eq.), 25 °C, 4h, g) 50% CF₃CO₂H/CH₂Cl₂, 25 °C, 2h.

Esquema 33

Otro método publicado para obtener ciclopropenos es por dehidrohalogenación del compuesto pentahalogenado **76**, el cual se obtiene por la sal del ácido tricloroacético en

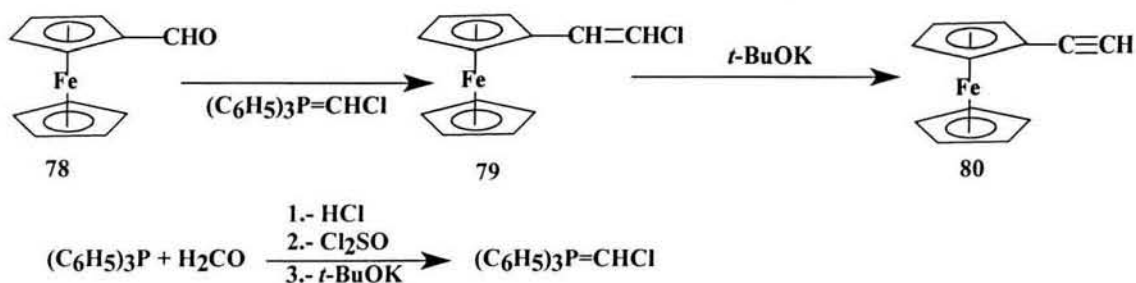
1,2-dimetoxietano y tricloroetileno [93]; el derivado de ciclopropeno **77**, se obtiene en un rendimiento del 85%, esquema 34.



Esquema 34

2.8 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS A PARTIR DE ALQUINOS

El vinilferroceno ha sido utilizado como un donador de electrones π en varios compuestos [94]. El acetilferroceno fue sintetizado para estudios de la polimerización y dimerización de 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno y materiales de óptica no lineal. El grupo de José Rodríguez [95] sintetizó acetilferroceno (**80**) por eliminación de ácido clorhídrico del 2-cloro-1-ferrocenileteno (**79**) ver esquema 35.



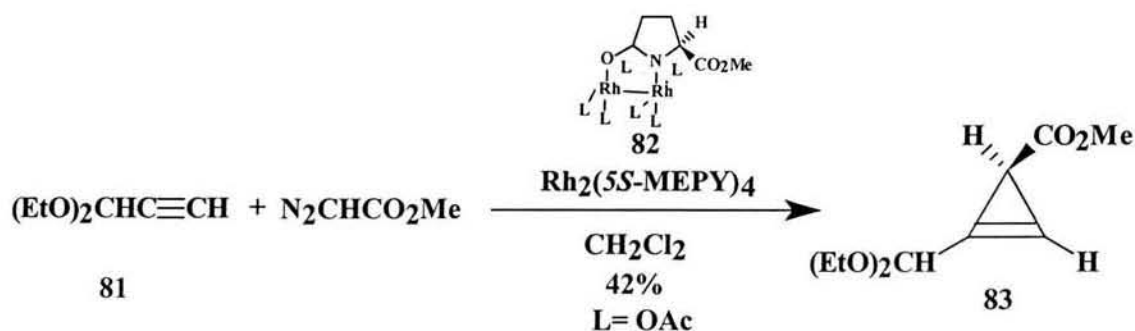
Esquema 35

La mezcla de (*E/Z*)-**79** fue tratada con un equivalente de *t*-BuOK en tolueno a temperatura ambiente con la *Z*-descloración, dando acetilferroceno (**80**) y el (*E*)- isómero puro como un sólido naranja p.f. de 41-43 °C. Con dos equivalentes de fenillitio en éter dietílico a 0 °C ocurre la *E*-deshidrocloración dando el acetilferroceno (**80**) y el (*Z*)-isómero puro con p.f. de 47-48 °C. La primera eliminación involucra un mecanismo E2 y el segundo un Ecb2.

2.9 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS A PARTIR DE ALQUINOS

La generación catalítica de carbenos metálicos de compuestos diazocarbonílicos es una metodología sintética fácil para la síntesis de compuestos orgánicos. Los complejos metálicos de transición de cobre (I) y dirrodio (II) son los más reactivos para la descomposición diazo [96], aunque el dirrodio (II) carboxilato y carboximidatos son los más versátiles por su alta selectividad, en reacciones de ciclopropenación, reacciones de inserción y en la formación de iluros. El control de la selectividad en estas transformaciones es esencial para su aplicación en síntesis [97].

El catalizador quiral de dirrodio (II) $Rh_2(5S\text{-MEPY})_4$ **82** es muy efectivo para la ciclopropenación intermolecular de 1-alquinos (pero no alquinos internos) con diazoésteres y diazoamidas. La enantioselectividad mayor a $\geq 94\%$ ee ha sido obtenida con 3-metoxi-1-propino (reacción con *N,N*-dimetildiazoacetamida). Resultado parecido se obtiene cuando se utiliza como materia prima el 3,3-dietoxi-1-propino **81** [98] ver esquema 36.

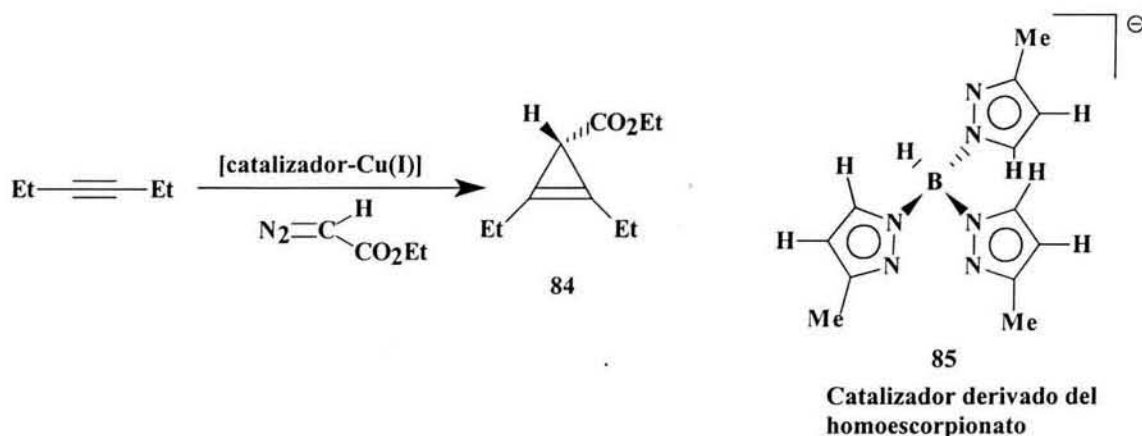


Esquema 36

Esta metodología catalítica provee una ruta directa para la obtención de ciclopropenos quirales y siguiendo una reducción, da ciclopropano quiral *cis*-disustituido de moderada a alta pureza óptica.

El enlace carbono-carbono insaturado dentro de un ciclo de tres miembros puede ser generado por catalizadores metálicos y el carbeno apropiado. A partir de los compuestos diazo y alquinos se obtienen ciclopropenos. Cuando se utiliza el catalizador de dirrodio no es posible desarrollar estas reacciones con alquinos internos y cuando se utilizan catalizadores de Cu(I) se deben desarrollar estas reacciones a altas temperaturas. El grupo de Pérez [99] reporta el uso de un catalizador derivado de boro el hidrottris(3,5-dimetilpirazol-1-il)-borato acomplejado con Cu(I), la cual para generarlo se mezclan cantidades equimoleculares de CuI y el correspondiente sal de potasio o talio del

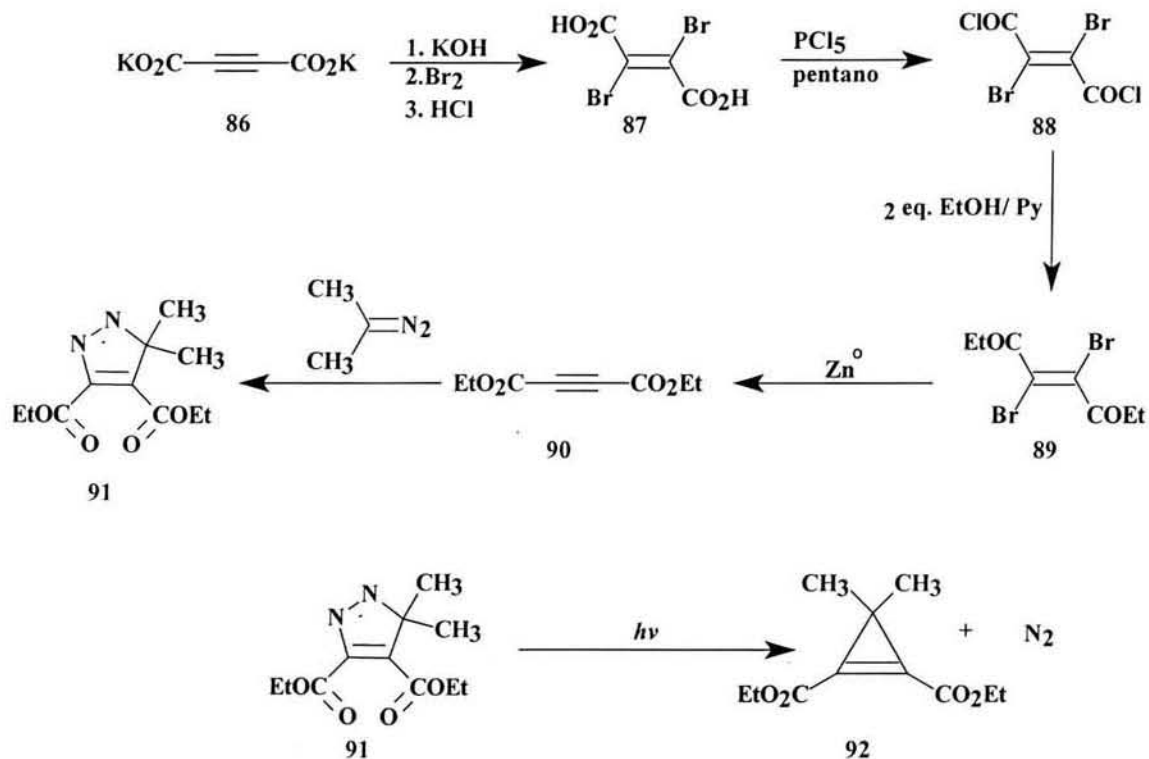
homoescorpionato (compuesto **85**) con el correspondiente ligante disueltos en CH_2Cl_2 . Esquema 37.



Esquema 37

Cuando el alquino es el hex-3-ino el rendimiento es del 82 %.

También, se han preparado ciclopropenos por reacciones fotoquímicas de pirazoles [100-101], estos pirazoles fueron obtenidos por cicloadiciones 1,3-dipolares de acetilendicarboxilatos (**90**) con diazoalcanos. Primero, se protege el triple enlace de la relativa riqueza de electrones del acetilendicarboxilato de dipotasio, con átomos de bromo, seguido de la formación del cloruro de ácido con PCl_5 , posteriormente se desarrolla la esterificación y la subsecuente desprotección del triple enlace con zinc; lo anterior se muestra en el esquema 38.



El último paso fotoquímico es el más eficiente de toda la ruta sintética y esta reacción puede ser desarrollada con soluciones de éter.

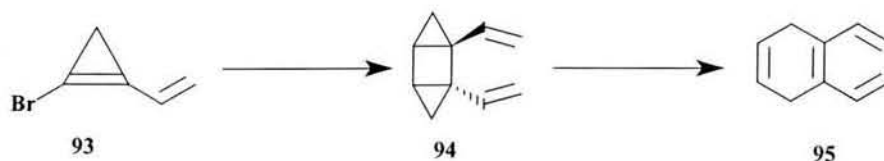
Como se puede observar en esta parte de los antecedentes, los ciclopropanos y ciclopropenos reportados presentan sustituyentes en las posiciones 1,2 y 3 de su estructura, la síntesis ha sido y es un reto sintético. Sin embargo, la síntesis de sistemas con niveles energéticos a un mayores presentan un gran interés sintético; es decir, la síntesis de vinilciclopropanos y ciclopropenos presentan no sólo una mayor dificultad sintética sino un interés por estudiar el comportamiento químico de estos sistemas

Si bien los ciclopropenos son moléculas altamente reactivas como se mencionó anteriormente, aún más reactivas son los ciclopropenos vinílicos ya que el nuevo sistema π -conjugado provea una alta reactividad a temperatura ambiente.

2.10 CICLOPROPENOS VINÍLICOS

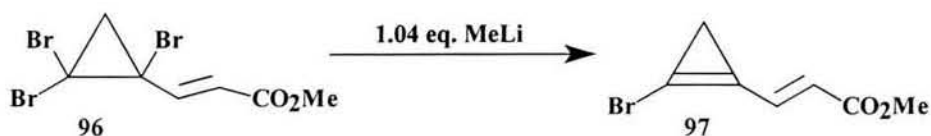
En la literatura existen pocos reportes sobre la síntesis de 1-vinilciclopropenos, el vinilciclopropeno **93** fue sintetizado en fase gaseosa por una deshidrocloración de clorovinilciclopropano, éste rápidamente se dimerizó para dar un producto de cicloadición

[2+2] (compuesto **94**) a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, y finalmente este ciclopropeno se transpuso lentamente para dar el compuesto **95** [102]. Esquema 39.



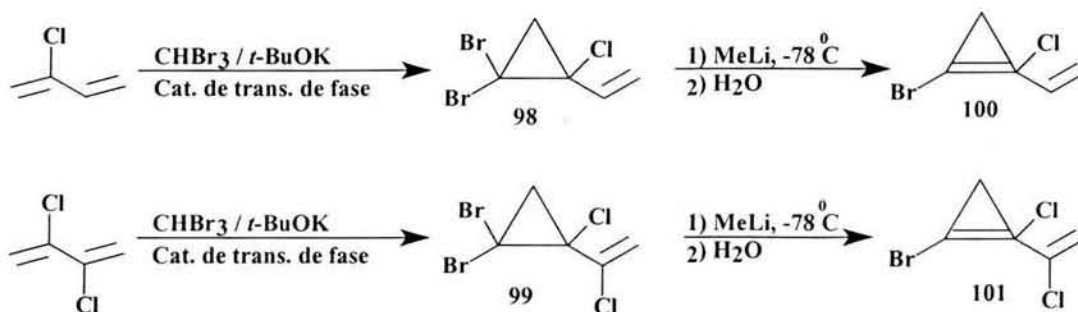
Esquema 39

El grupo de Baird [103] reportó la síntesis del ciclopropano tribromado **96** y a partir de éste se sintetizó el ciclopropeno **97** (esquema 40) el cual resultó ser más estable que el compuesto **96**.



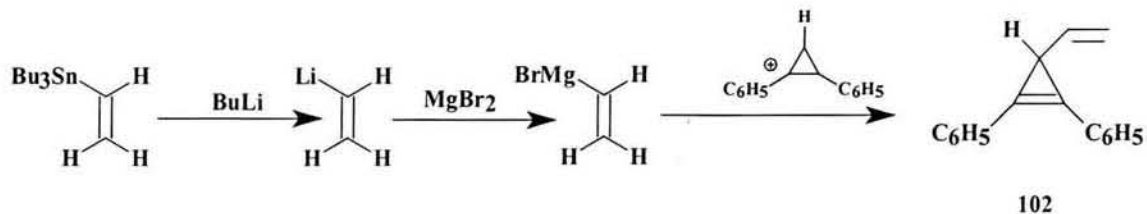
Esquema 40

La adición de dibromocarbeno, generado por $t\text{-BuOK}$ y bromoformo bajo condiciones de transferencia de fase con cloropropeno y 2,3-diclorobutadieno fueron convertidos en ciclopropanos **98** y **99**, respectivamente [104]. Aunque los rendimientos de reacción fueron bajos, la facilidad para recuperar la materia prima de partida hace esta metodología viable para obtener grandes cantidades de ciclopropeno. Una segunda adición de dihalocarbeno a estos monoadductos es posible, pero esto ocurre muy lentamente. La reacción de los *gem*-dibromados **98** y **99** con 1 equivalente de metilitio a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tratamiento con agua a la misma temperatura da lugar a la 1,2-deshalogenación para dar el 1-bromo-2-vinilciclopropeno **100** y **101**, respectivamente. El compuesto **100** fue muy inestable y se descompone en una mezcla compleja la cual no lograron caracterizar. El compuesto **101** resultó ser más estable (esquema 41).



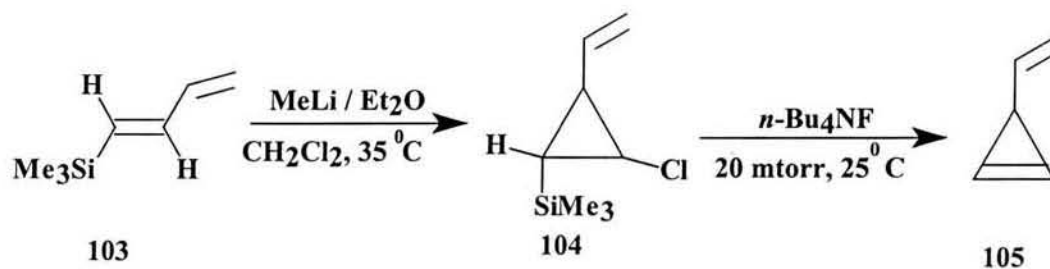
Esquema 41

El 3-vinilciclopropeno **102** fue preparado por acoplamiento con el apropiado catión ciclopropilo con el vinillitio y el bromuro de magnesio [105], como se puede observar en el esquema 42.



Esquema 42

Aunque el 3-vinilciclopropeno es bastante común, no se había sintetizado hasta antes de 1994. Esto se logró por eliminación sobre fluoruros sólidos del compuesto **104** obteniéndose el ciclopropeno **105** como se puede observar en el esquema 43, [106].



Esquema 43

En el caso del 3-vinilciclopropeno (**105**, p.f. -92°C) se logró obtener cristales y por primera vez se determinó su estructura por difracción de rayos-X estos estudios se realizaron a temperaturas menores de -92°C . Los enlaces y distancias interatómicas son mostrados en la figura 7.

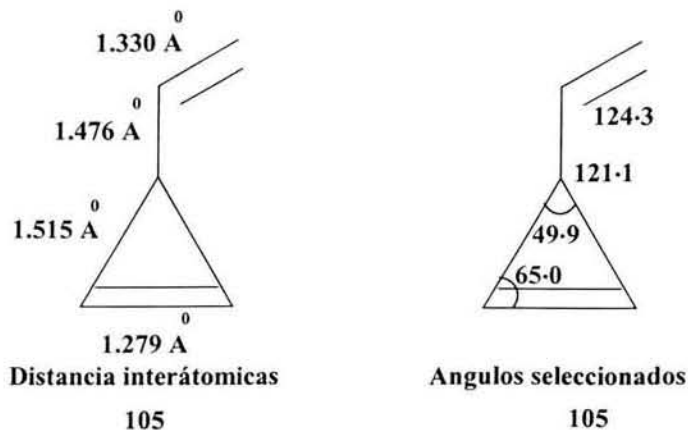
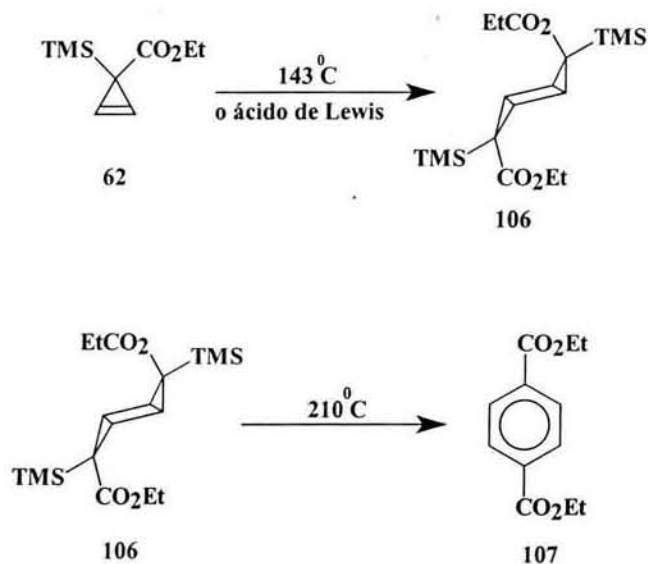


Figura 7

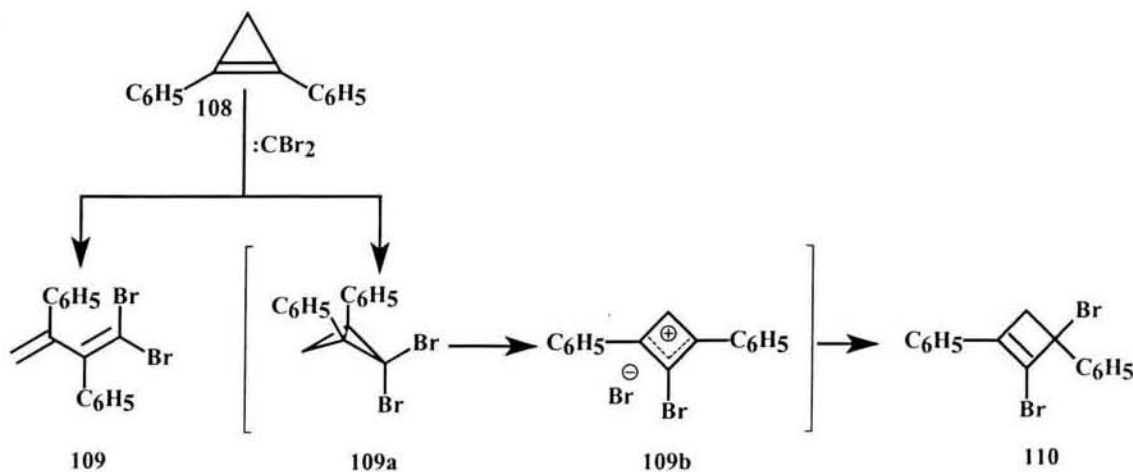
2.11 REACTIVIDAD DE CICLOPROPENOS

La termólisis del ciclopropeno **62**, en xileno a $143\text{ }^{\circ}\text{C}$ da la formación del triciclo [3.1.0.0]hexano **106**. En presencia de ácidos de Lewis como el trimetilaluminio ésta dimerización es más rápida. Cuando el compuesto **106** es calentado a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ se transforma en el dietil teraftalato **107**, esquema 44.



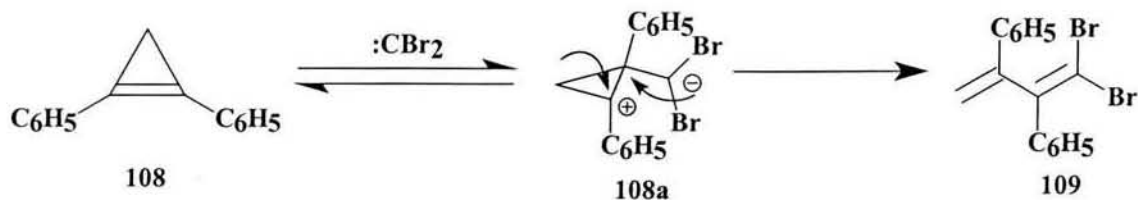
Esquema 44

Únicamente pocos dihalocarbonos reaccionan con ciclopropenos. Brinker y colaboradores[107-108] reportaron por primera vez el 2,3-diaril-1,1-dihalo-1,3-butadieno (**109**), además del 1,3-diaril-2,3-dihalociclo-1-butenos (**110**) por la reacción de dihalocarbonos ($:\text{CF}_2$, $:\text{Cl}_2$, $:\text{CBr}_2$, $:\text{CFCl}$, $:\text{CFBr}$) con 1,2-diarilciclopropenos **108**



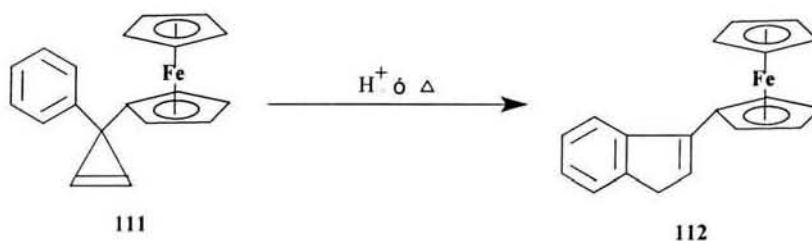
Esquema 45

El mecanismo para la formación del compuesto **109** es el siguiente, en este caso el dibromocarbeno es atacado nucleofílicamente por el ciclopropeno dando origen al respectivo zwitterion el cual va a romper el ciclopropano para obtenerse el dieno **109**.



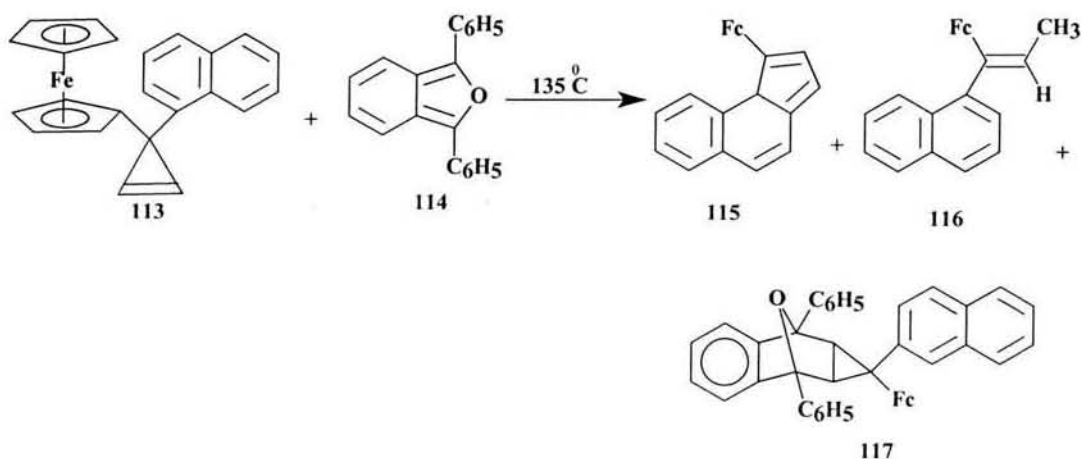
Esquema 46

La introducción de sustituyentes ferrocenílicos en posición 3 del ciclopropeno cambia las propiedades de este último significativamente. Como por ejemplo el 3-ferrocenil-3-fenilciclopropeno (**111**), en medio ácido o térmicamente se rompe el pequeño anillo para formar el 3-ferrocenilindeno **112** [109]



Esquema 47

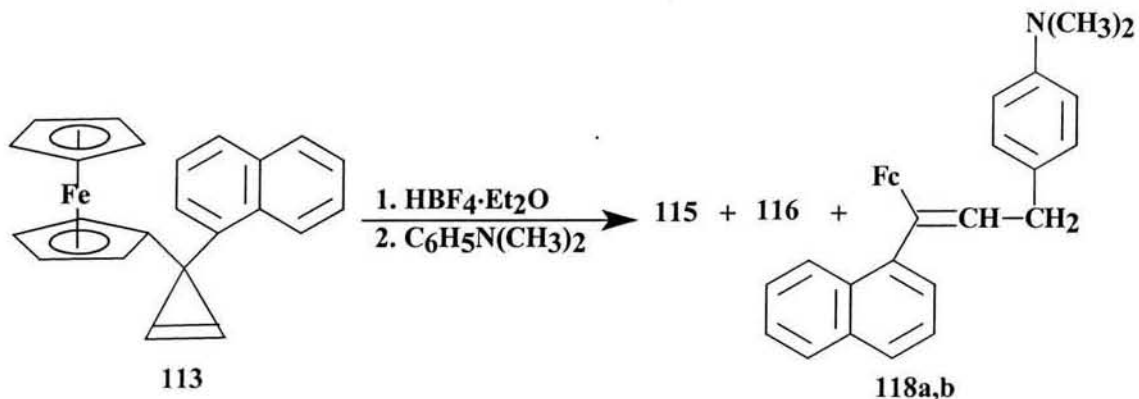
En otro ejemplo de la reactividad de los ciclopropenos fue reportada para el compuesto **113**, ya que cuando se desarrolló la reacción de Diels-Alder con calentamiento se obtuvieron compuestos derivados del indeno, naftaleno y la cicloadición.



Esquema 48

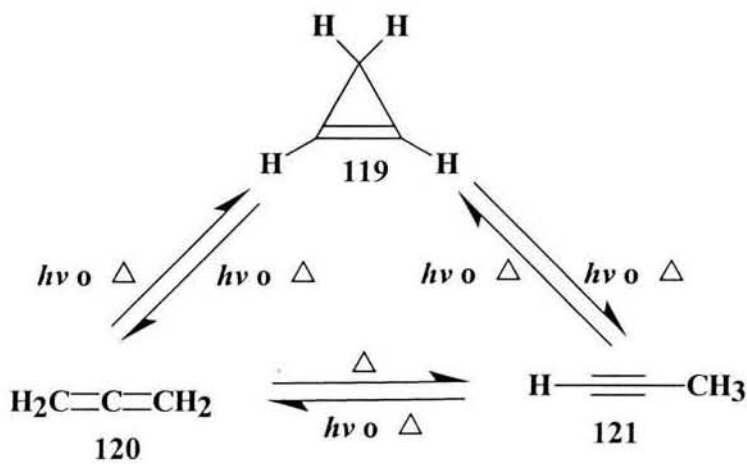
Los compuestos **115** y **116** los cuales son generados por la ruptura heterolítica de un enlace σ del anillo de tres miembros.

El pequeño ciclo (**113**) se rompe cuando éste se hace reaccionar con el etearato del ácido tetrafluoro bórico. Siguiendo el tratamiento de la mezcla de reacción con la N,N-dimetilanilina se obtuvo la mezcla de isómeros *Z* y *E* del 1-ferrocenil-1-(1-naftil)propeno (**118**), con una relación de 5:1, además de los compuestos **115** y **116** [110].



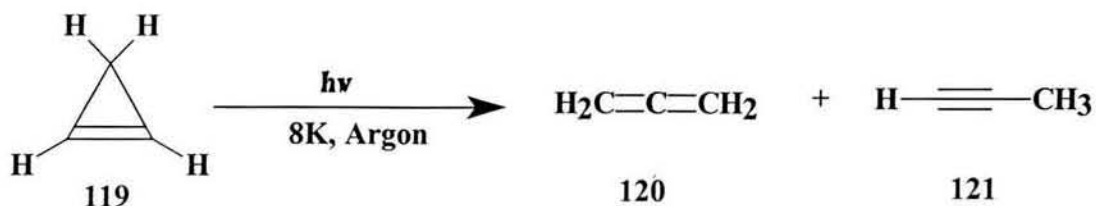
Esquema 49

La fotólisis con luz UV de onda corta 185 nm en solución es usada para la transformación de ciclopropenos y éstos generalmente se rompen para dar sistemas insaturados, como son alquenos, alenos y alquinos [111]. Los primeros estudios teóricos como experimentales se concentraron en la interconversión de ciclopropeno **119** al aleno **120** (esquema 50) particularmente con sistemas fenílicos.



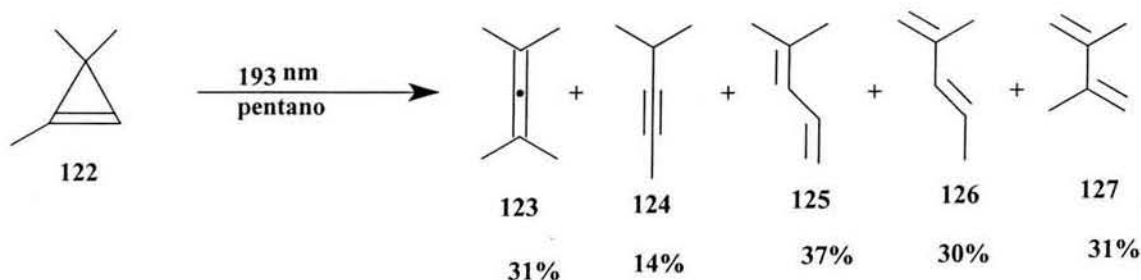
Esquema 50

La fotólisis del ciclopropeno **119** en una matriz de argón a 8 K produce el aleno **120** y el propino **121** [112], el rendimiento de éstos dos productos no fue reportado



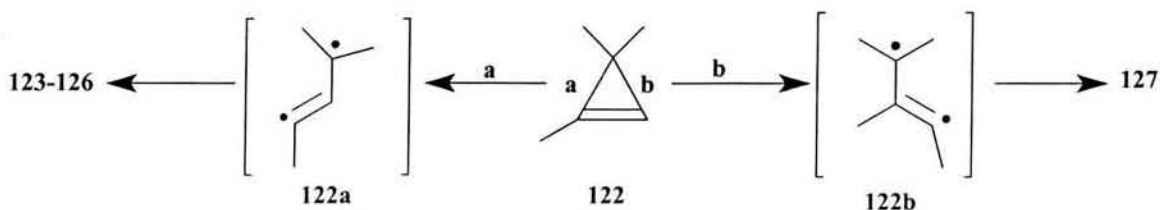
Esquema 51

Leigh y Fahie[113] estudiaron la transformación fotoquímica del ciclopropeno **122** en pentano, usando luz uv de 185-228 nm.



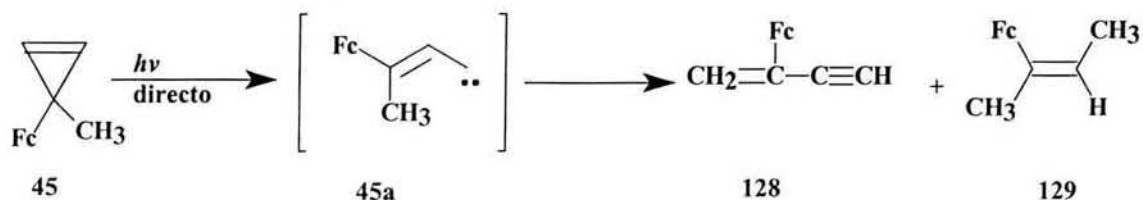
Esquema 52

El dieno **127** es derivado del vinilcarbeno **122b** formado por la ruptura del enlace simple menos sustituido (ruta b) del ciclopropeno **122**, esquema 53.



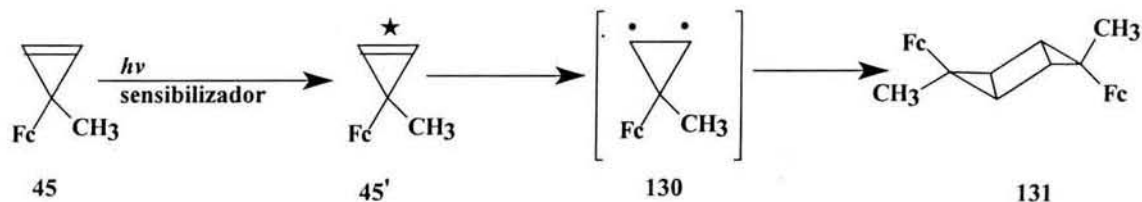
Esquema 53

La transformación fotoquímica de la mayoría de los ciclopropenos con sustituyentes alquilo y arilo depende grandemente de la multiplicidad de los estados excitados [114]. En nuestro grupo se estudió la irradiación directa y con sensibilizador de ciclopropenos 3-disustituídos ferrocenílicos [115]. Para el caso de irradiación directa se formaron intermediarios excitados en estado singlete, rompiéndose un enlace- σ y generando un intermediario vinilcarbeno. Cuando es irradiado el 3-metil-3-ferrocenil ciclopropeno (**45**) se obtuvieron dos alquenos 2-ferrocenil-1-buteno-3-ino (**128**) y el trans-2-ferrocenil-2-buteno, (**129**). Esquema 54.



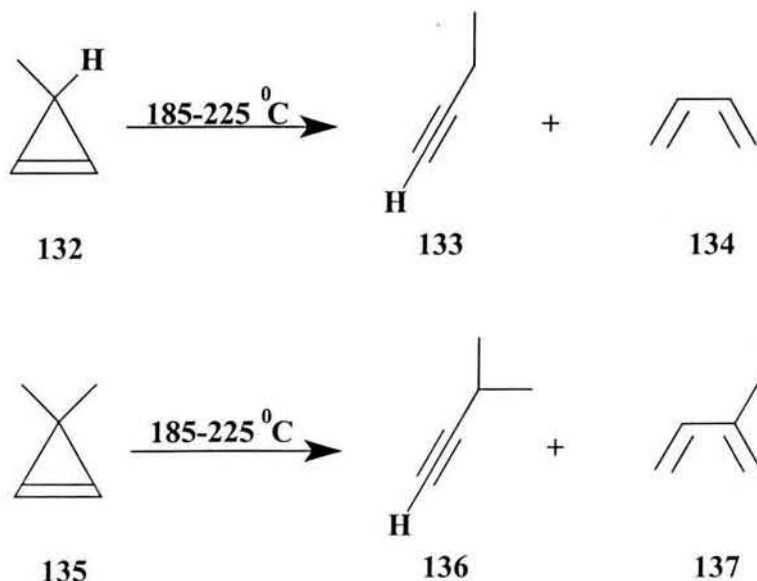
Esquema 54

Cuando se irradia con un sensibilizador (benzofenona) se generó un intermediario dirradical 130 en estado triplete del cual se obtuvo el compuesto de ciclodimerización [2+2], (compuesto 131). Esquema 55.



Esquema 55

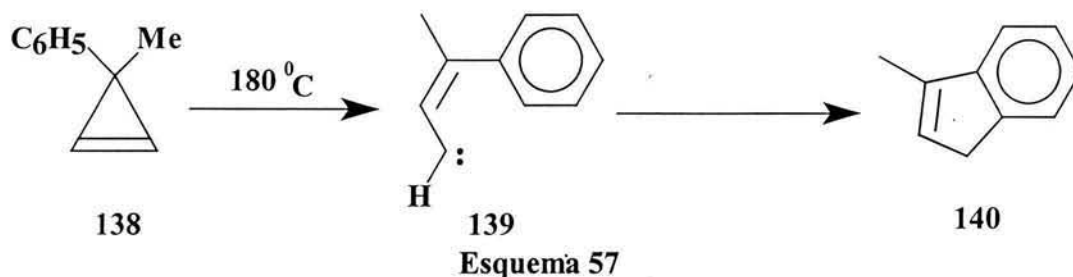
El 3-metil ciclopropeno (132) y el 3,3-dimetilciclopropeno (133) al estar a una temperatura de 185-225 °C ambos dan como producto de reacción los respectivos alquinos 133 y 136 con rendimientos mayores del 90% [116-117], y como subproductos los 1,3-dienos 134 y 137. Esquema 56.



Esquema 56

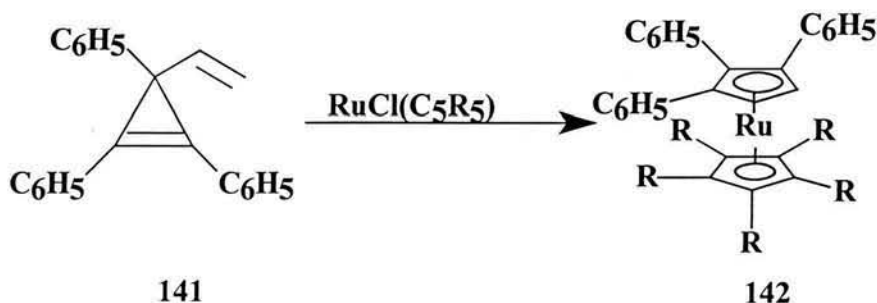
2.11.1 3-Arilciclopropenos

En el caso de 3-metil-3-fenilciclopropeno (**138**), la termólisis a 180°C dio origen al indeno **140**, la formación de este producto es por medio de una ciclación intramolecular del anillo abierto vinilcarbeno **139** [118]. Esquema 57.



2.11.2 Vinilciclopropenos

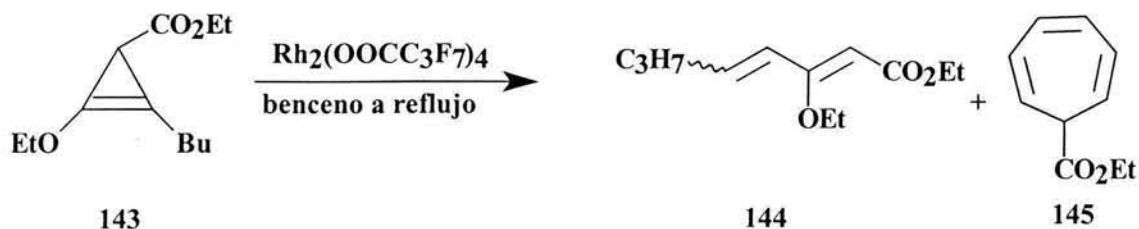
Para el caso de vinilciclopropenos se ha reportado que al ponerlos en contacto con una sal de rutenio se forma un ciclopentadienilo y en el seno de la reacción forma un rutanoceno [119] como se puede observar en la esquema 58



Esquema 58

2.11.3 Ciclopropenos con un sustituyente ester en la posición 3.

Existen pocos ejemplos de apertura de ciclopropenos 3-carboxílicos **143**. En un caso inusual se aisló un cicloheptatrieno **145**, pero esto es más formalmente por la reacción entre el etoxicarbonilcarbeno con el solvente [120].



Esquema 59

2.12 CICLOPROPENOS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Existen algunos reportes sobre la actividad biológica de Ciclo Propenos con Acidos Grasos (CPAG), dos (CPAG) operan en la naturaleza, los ácidos estercúlico y el malvático, son potentes inhibidores de la Δ^9 desaturación del ácido estérico a ácido oleico [121]. Además, ambos ácidos inhiben la Δ^9 desaturación de diferentes C-12 a C-20 ácidos alifáticos sin importar el cambio del tamaño. Fogerty [122] y colaboradores probaron diferentes (CPAG), sintéticos teniendo el anillo insaturado en diferentes posiciones de la cadena alifática y encontraron que únicamente los (CPAG) con el anillo en la posición C-9 y/o C-10 presentan actividad biológica, esto demuestra la importancia de la posición del ciclopropeno en los (CPAG) para la efectiva inhibición de la Δ^9 desaturasa.

Ory y Altschul [123] reportaron la inhibición de una lipasa de *Ricinus communis* por el ácido estercúlico (146) y sugirió que este compuesto tiene el poder de ser un inhibidor de enzimas que contienen grupos SH.

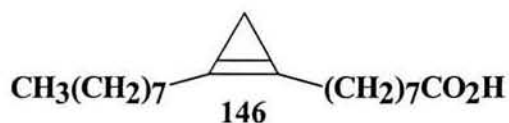


Figura 8. Ácido esterculico

Algunos productos marinos muestran estructuras poco comunes en productos terrestres, surgiendo nuevas preguntas respecto a su biosíntesis, la relación de actividad estructura-biológica y sintética. Los caliesteroles son esteroides poco comunes que tienen incorporados en su estructura ciclopropenos. El primer compuesto de éste grupo caliesteroles **147** (28 *R*), aislado del mediterráneo de la esponja *Calyx niceaensis* fue reportado en 1975 [124]. Desde entonces se han encontrado otras esponjas que contienen compuestos isoméricos del caliesteroles los cuales tienen el doble enlace en el ciclopropeno en diferentes posiciones compuestos **148** y **149**. Dos diastereoméricos *23H*-isocaliesteroles [125] han sido identificados **148a** (*23R*) aislado de *Calyx niceaensis* y **148b** (*23S*) obtenida de una esponja caribeña *Calyx podatypa*.

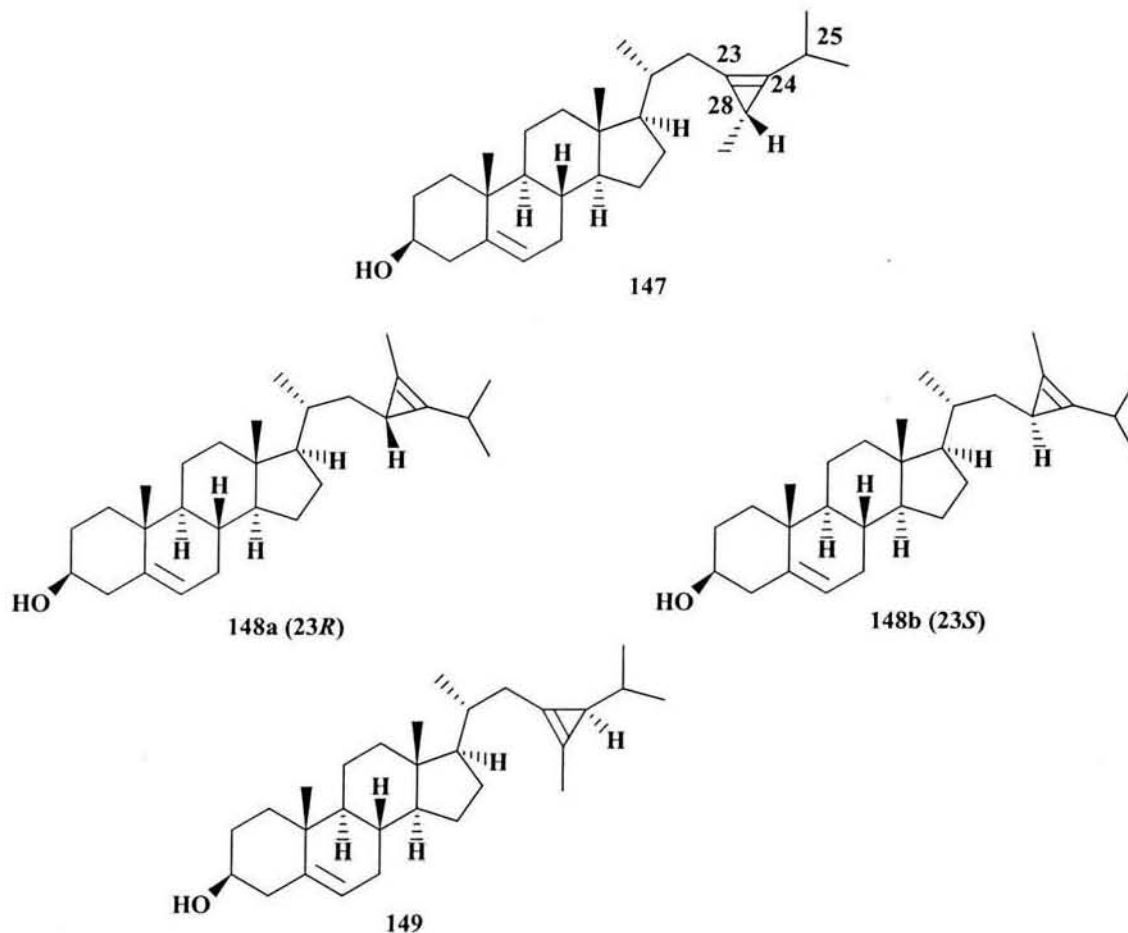


Figura 9

Los derivados del ciclopropeno son escasos en la naturaleza, como por ejemplo los caliesteroles, ácido estercúlico [126] y algunos otros pocos ácidos grasos, el antibiótico penitricina y dos sesquiterpenos [127].

Finalmente, como se mencionó anteriormente el ferroceno con sus propiedades fisicoquímicas de gran interés y potencial aplicación así como los ciclopropenos con su interés práctico y sintético unidos en una sola molécula presentan un reto sintético. Para la obtención de ciclopropanos y ciclopropenos ferrocenílicos.

Es por ésta razón que en el presente trabajo de investigación nos propusimos realizar la síntesis de ciclopropanos y ciclopropenos ferrocenílicos y estudiar la reactividad de estos compuestos.

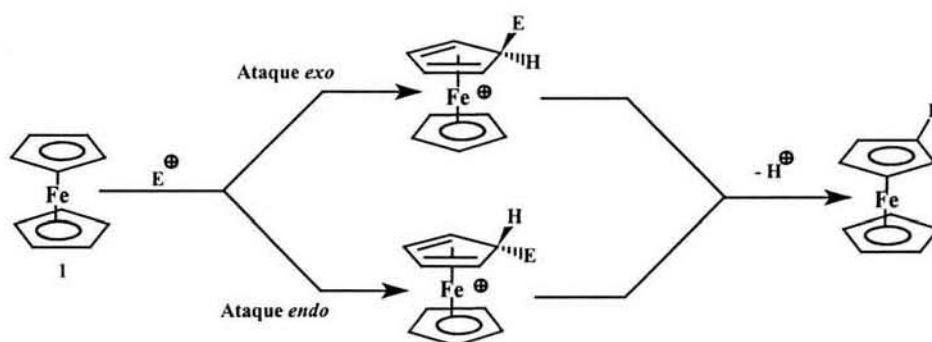
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS 3-ALQUIL- 3-FERROCENIL SUSTITUIDOS

3.1 REACCIÓN DE ACILACIÓN DE FRIEDEL Y CRAFTS

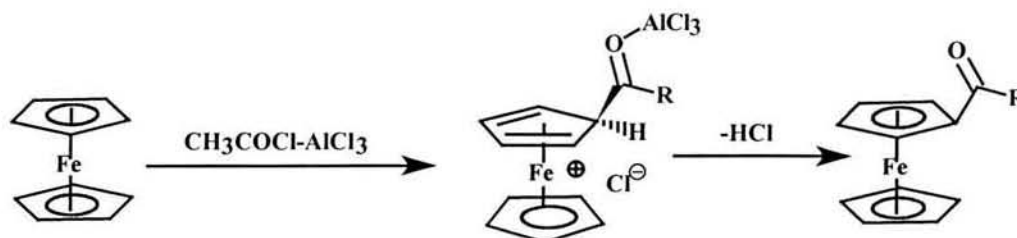
Uno de los aspectos de interés del ferroceno es su aromaticidad, la cual ha sido ampliamente explotada, para la síntesis de una gran variedad de derivados ferrocénicos *vía* sustitución electrofílica. Una de nuestras primeras reacciones fue la reacción de acilación de Friedel-Crafts en presencia de AlCl_3 como ácido de Lewis.

En las reacciones de Friedel y Crafts se ha demostrado que el ataque electrofílico ocurre en dos diferentes sitios de un átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo opuesto a la cara del carbono (ataque *exo*) o en la misma cara del metal-carbono (ataque *endo*, esquema 60).



Esquema 60

Se demostró experimentalmente utilizando ciclopentadienilos deuterados que el ataque en la acilación es *exo*. El mecanismo de reacción es mostrado en el esquema 61

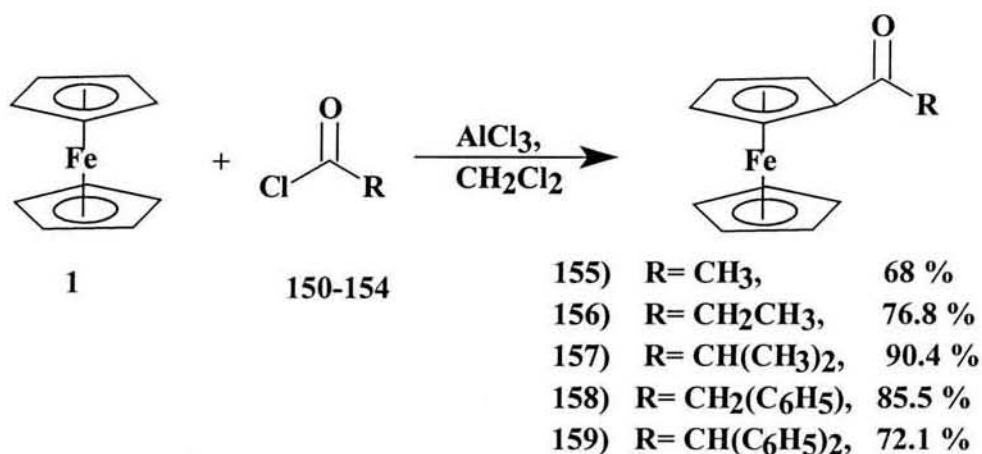


Esquema 61

El primer paso comprende la formación del complejo entre el respectivo cloruro de ácido y el tricloruro de aluminio para dar origen a la especie electrofílica la cual es atacada por el ferroceno y dando origen al nuevo enlace carbono-carbono, como siguiente paso se desprende ácido clorhídrico para dar origen al derivado cetónico del ferroceno.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente trabajo se inició con la acilación de Friedel y Crafts entre el ferroceno y cinco diferentes cloruros de ácido usando como catalizador tricloruro de aluminio y como disolvente diclorometano a temperatura ambiente. Inicialmente se disolvieron 1.48 g de ferroceno (8 mmol) en 100 mL de diclorometano y en seguida se adicionaron 8 mmol del respectivo cloruro de ácido, la solución se agitó vigorosamente y durante dos horas se adicionó en pequeñas porciones el tricloruro de aluminio AlCl_3 hasta completar 1.06 g (8 mmol). La solución se tornó de color morado y se dejó agitar por una hora más a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina, observándose la desaparición del ferroceno. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de hielo-agua para dar por terminada ésta reacción, se separó la fase orgánica y ésta fue lavada con agua hasta un pH neutro. Los productos fueron purificados por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Los rendimientos se encuentran entre 68.0 y 90.4 %.



Esquema 62. Síntesis de cetonas.

Es conocido que en éste tipo de reacciones se puede obtener el compuesto de diacilación, en nuestro caso básicamente se obtuvo el compuesto monoacilado ya que se empleó como reactivo limitante al cloruro de ácido, además de mantener un buen control en el tiempo de reacción.

Una vez purificadas las cetonas ferrocenílicas (155-159) fueron caracterizadas por técnicas espectroscópicas de RMN ^1H , ^{13}C , IR, espectrometría de Masas. Para esta serie de compuestos en infrarrojo (IR) se observan bandas a $1656\text{-}1669\text{ cm}^{-1}$ típicas para el grupo carbonilo de cetonas.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el compuesto **156** se puede observar en el espectro de IR las bandas características a 3097 cm^{-1} asignadas al enlace C-H del ferroceno y la banda a 2975 cm^{-1} del enlace C-H del sustituyente etilo, una banda a 1669 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilos en 1455 cm^{-1} una banda del enlace C=C del grupo ciclopentadienilo.

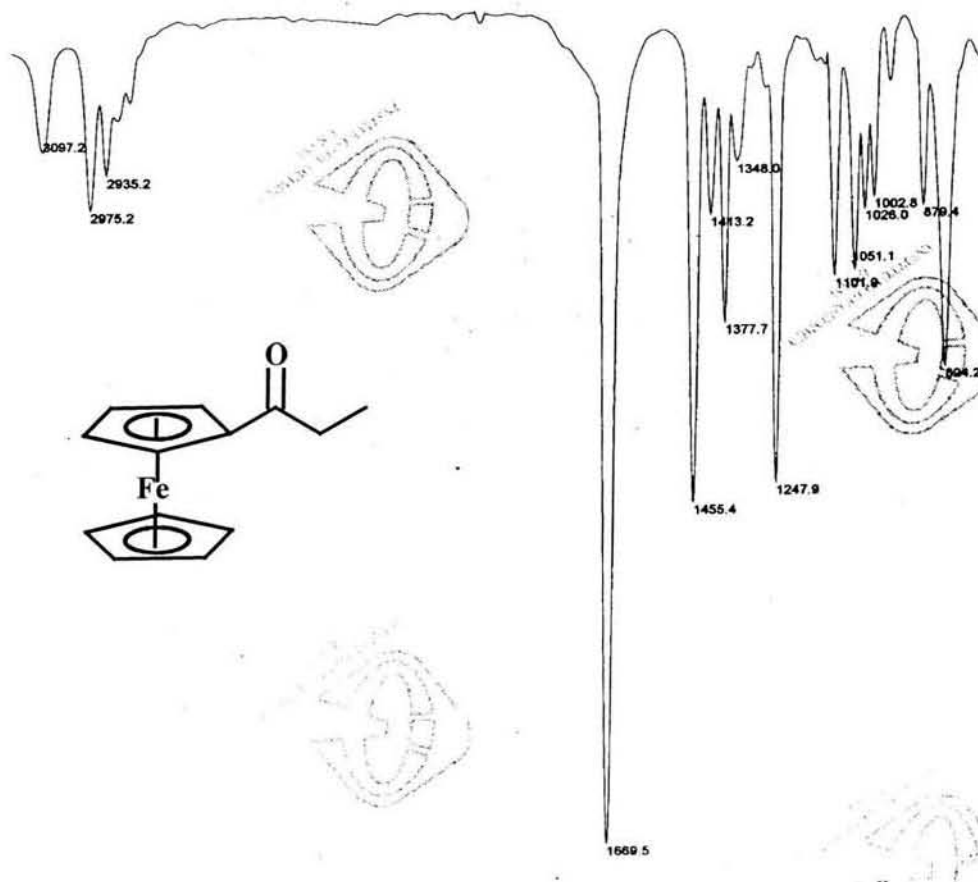


Figura 10. Espectro de infrarrojo del compuesto **156**

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el compuesto **156** en el espectro de RMN ^1H se observa una señal triple a 1.19 ppm que integra para tres protones con una constante de acoplamiento (J) de 7.22 Hz asignada al grupo metilo, en 2.71 ppm se observa una señal cuadruple que integra para dos protones con $J= 7.22$ Hz asignado al metileno. En 4.18 ppm se observa una señal simple que integra para cinco protones correspondiente al grupo ciclopentadienilo C_5H_5 . En 4.48 y 4.78 ppm se observaron dos señales triples que integran para dos protones cada uno con $J= 1.8$ Hz y éstos fueron asignados a los hidrógenos β y α del ciclopentadienilo C_5H_4 sustituido.

En el espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **156** se observó una señal en 8.49 ppm asignada al metilo, una señal en 32.71 ppm correspondiente al metileno, de igual manera se observan las señales características del ferroceno en 69.59 ppm, 69.83, 72.00 ppm, así como la señal del carbono *ipso* del ferroceno que se encuentra en 79.92 ppm y, finalmente, se observa una señal en 204.93 ppm que corresponde al grupo carbonilo.

En el espectro de masas del compuesto **156** se observó el ión molecular en 242 unidades de masa y corresponde al peso molecular del compuesto **156**.

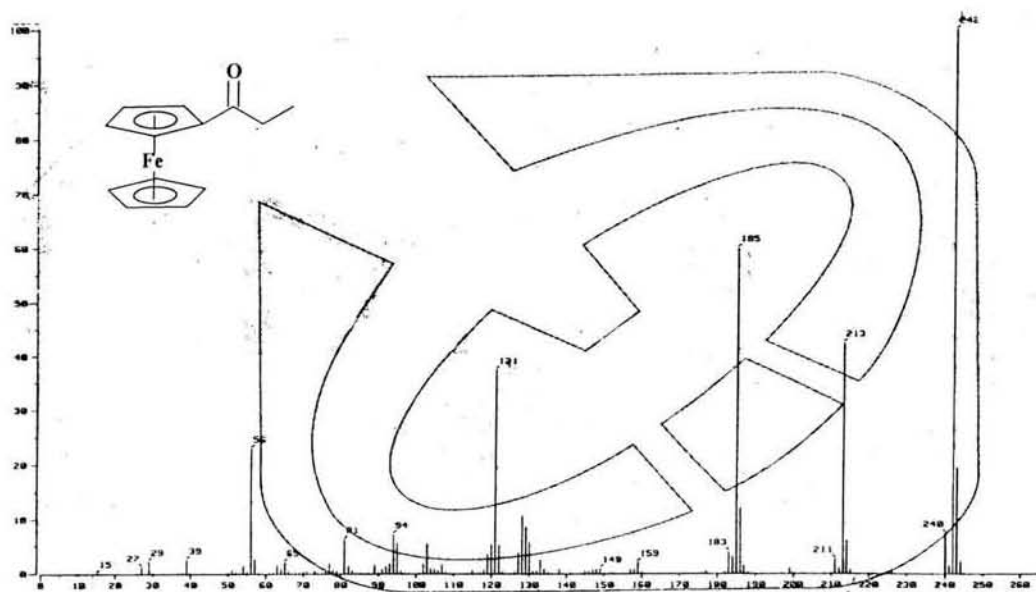
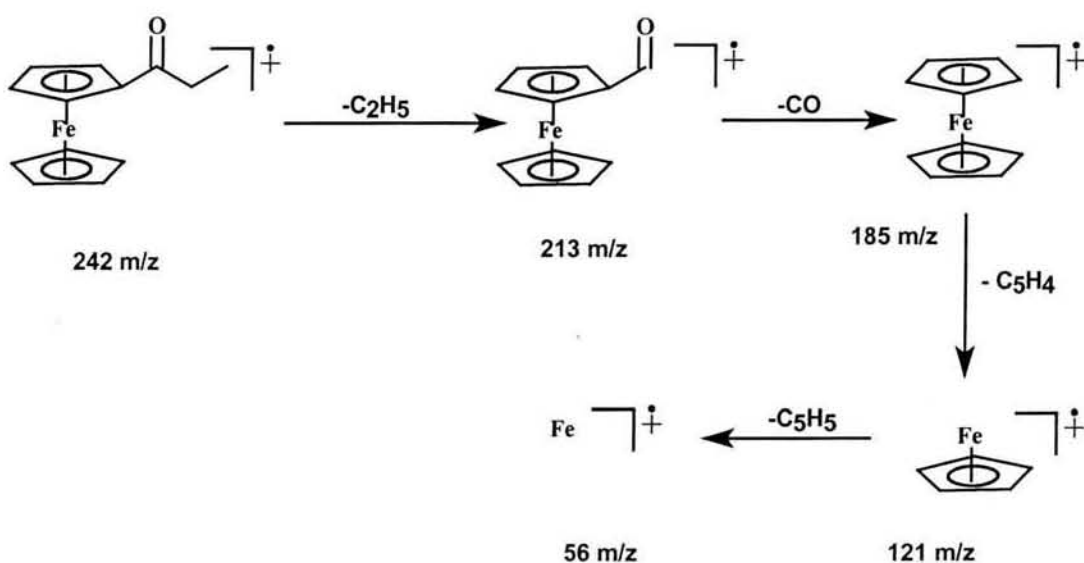


Figura 11. Espectro de masas para el compuesto 156

El patrón de fragmentación sigue el comportamiento de las cetonas alquílicas, observándose una señal en 213 m/z debido a la pérdida de 29 unidades de masa, correspondientes al sustituyente etilo, posteriormente se observa la pérdida de 28 unidades de masa correspondiente a la pérdida de monóxido de carbono dando origen a la señal en 185 m/z . La señal en 121 m/z es debido a la pérdida del ciclopentadienilo sustituido y como último paso se observa la pérdida de la otra unidad ciclopentadienólica generando la señal en 56 m/z que corresponde al peso molecular del hierro. En el esquema 63 se muestra la fragmentación propuesta.

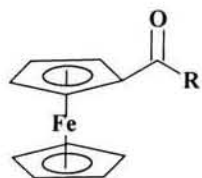


Esquema 63. Fragmentación propuesta de la cetona 156 en espectrometría de masas

El análisis de todas y cada una de las cetonas obtenidas se realizó de igual manera. A partir de los datos de RMN 1H (tabla 2) y los de RMN de ^{13}C (tabla 3) se puede observar que todas las cetonas ferrocénicas sintetizadas presentan desplazamientos químicos similares.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 2. Datos de RMN ¹H para las cetonas 155-159



- 155) R= CH₃
- 156) R= CH₂CH₃
- 157) R= CH(CH₃)₂
- 158) R= CH₂(C₆H₅)
- 159) R= CH(C₆H₅)₂

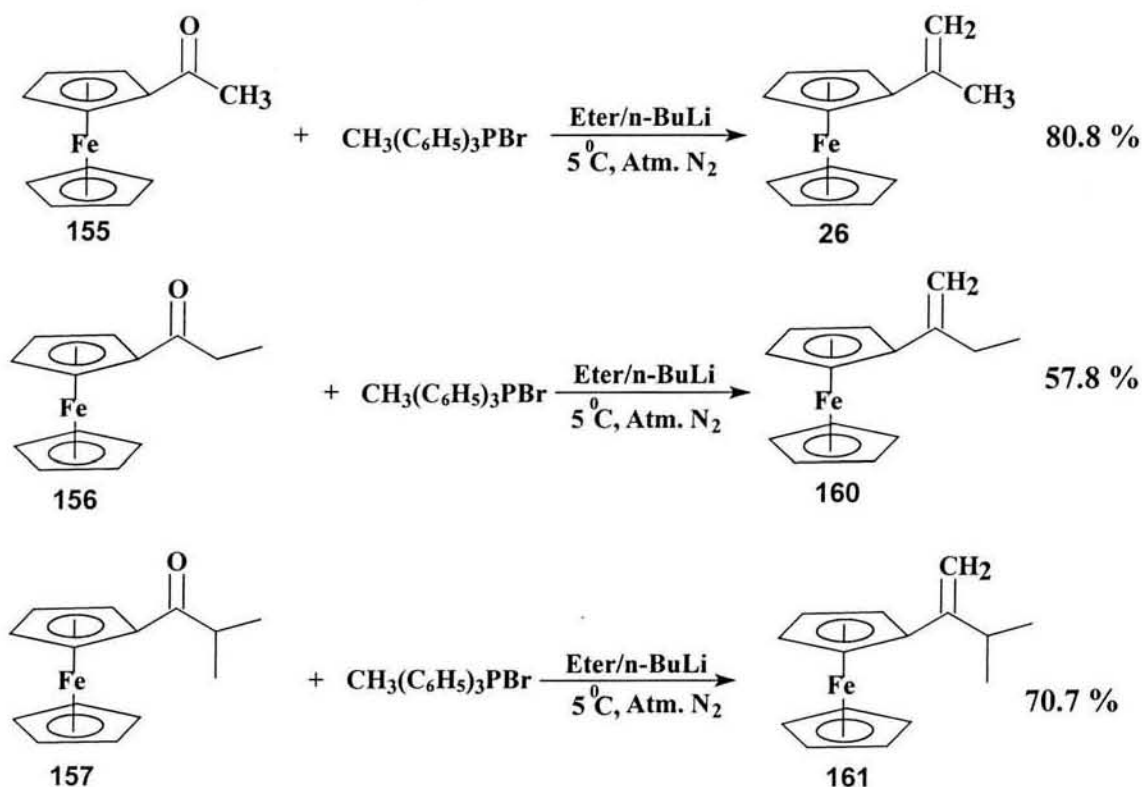
RMN ¹ H	Cetona				
	155	156	157	158	159
C ₅ H ₅	4.2, s	4.18, s	4.19, s	4.10, s	4.10, s
C ₅ H ₄	4.49, t, J= 1.8 Hz 4.77, t, J=1.8 Hz	4.48, t, J= 1.8 Hz 4.78, t, J= 1.8 Hz	4.5, t, J=1.8Hz 4.79, t, J=1.8Hz	4.49, t, J=1.8Hz 4.81, t, J=1.8Hz	4.49, t, J=1.8 Hz 4.82, t, J=1.8 Hz
CH ₃	2.39, s	1.19, t, J= 7.2 Hz	1.1, d, J=6.8Hz		
CH ₂		2.71, c, J=7.2 Hz		3.97, s	
CH			3.11-3.18, m		5.56, s
C ₆ H ₅				7.33-7.35, m	7.32-7.41, m

Tabla 3. Datos de RMN ¹³C para las cetonas 155-159

RMN ¹³ C	Cetona				
	155	156	157	158	159
C ₅ H ₅	69.83	69.83	69.58	69.84	69.82
C ₅ H ₄	69.59, 72.29, 79.83 (<i>ipso</i>)	69.59, 72.00, 79.92, (<i>ipso</i>)	69.46, 72.15, 78.20 (<i>ipso</i>)	69.73, 72.35, 78.71 (<i>ipso</i>)	69.95, 72.46, 79.35 (<i>ipso</i>)
CH ₃	27.38	8.49	19.52		
CH ₂		32.71		46.81	
CH			37.39		60.60
C ₆ H ₅				126.79, 128.49, 129.31, 135.23,	127.03, 128.55, 128.87, 139.72
C=O	201.00	204.00	208.00	201.00	202.00

3.2 REACCIÓN DE WITTIG

Con las cetonas obtenidas (155-159) se procedió a obtener el respectivo alqueno terminal (26, 16-163) por medio de una reacción de Wittig. Se colocaron 8.7 mmol del bromuro de trifenilmetilfosfina en 100 mL de éter anhidro se mantuvo esta suspensión en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Posteriormente, se adicionó *n*-BuLi 2.5 M (8.7 mmol) para generar el íluro de la trifenilmetilfosfina. Como paso final se adicionó la respectiva cetona (7 mmol) en éter esquema 64.

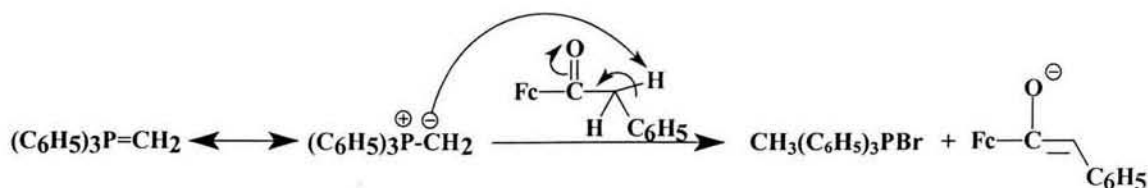


Esquema 64. Síntesis de alquenos

Los rendimientos empleando esta metodología fueron buenos. Sin embargo, para las cetonas que tienen sustituyentes fenilo (10 y 11) esta metodología no dio buenos resultados, por lo que esta metodología se modificó, ya que se observó por RMN de ^1H (tabla 4) que los desplazamientos de los hidrógenos α al fenilo y al carbonilo se encuentran a campos bajos por lo que se consideró que son relativamente más ácidos y esto permitió que ocurriera una reacción ácido-base como se muestra en el esquema 65.

Tabla 4. Datos de RMN ¹H para los hidrógenos α al grupo carbonilo de las cetonas 155-159.

Cetona	155	156	157	158	159
NRM ¹ H-α (ppm)	2.3	3.1	2.7	3.9	5.6



Esquema 65

Esto trajo como consecuencia que el carbono del carbonilo no fuera un buen centro nucleofílico ocurriendo un equilibrio ceto-enol en las cetonas en discusión. Esquema 66.

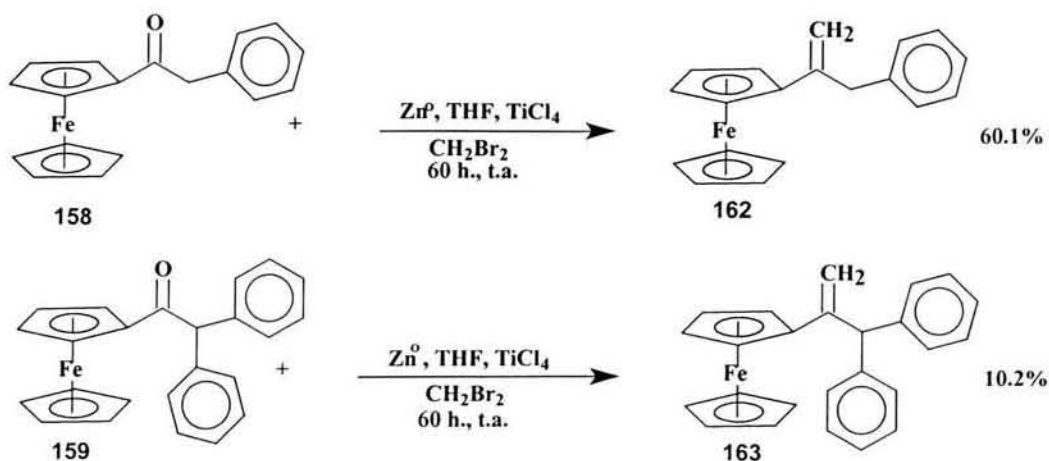


158) R=H, R'=C₆H₅

159) R=R'= C₆H₅

Esquema 66

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, es por lo que se empleó el método de Lombardo para la síntesis de los alquenos 162 y 163 y para ello se usó tetracloruro de titanio como ácido de Lewis, zinc en polvo como catalizador, dibromometano para dar origen al metileno del producto, y como disolvente THF anhidro. Como se muestra en el siguiente esquema 67.



Esquema 67. Síntesis de alquenos

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía de capa fina. Los productos fueron purificados por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y *n*-hexano como eluyente.

Los alquenos sintetizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y para ésta serie de compuestos en IR se observó la desaparición de las bandas a 1656-1669 cm^{-1} correspondientes a los grupos carbonilos. En ^{13}C se observan señales en 105 ppm que corresponden al metileno del alqueno.

En el espectro de IR para el alqueno **160** se observan las bandas a 3100 cm^{-1} asignadas a los grupos =CH del ferroceno, otra banda se observa a 3088 cm^{-1} correspondiente al grupo =CH₂. A 1624 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al doble enlace C=C del alqueno, en 1461 cm^{-1} la banda correspondiente al ciclopentadienilo del ferroceno.

En el espectro de RMN ^1H de compuesto **160** (figura 12) se observa a 1.19 ppm una señal triple que integra para tres protones con una $J= 7.4$ Hz asignada al grupo metilo, en 2.40 ppm se observa una señal cuádruple triple que integra para dos protones con $J= 7.4$ y 1.6 Hz asignados al metileno, el cual esta interaccionando con los hidrógenos del alqueno. En 4.07 ppm se observa la señal simple que integra para cinco protones correspondientes al grupo ciclopentadienilo C₅H₅. En 4.21 y 4.39 ppm se observaron dos señales triples que integran para dos protones cada una con $J= 1.8$ Hz, éstos fueron asignados a los hidrógenos β y α del ciclopentadienilo C₅H₄ sustituido. En 4.85 y 5.18 se observan dos dobles de dobles cada señal integra para un protón con $J= 1.6$ Hz y corresponden al metileno del alqueno.

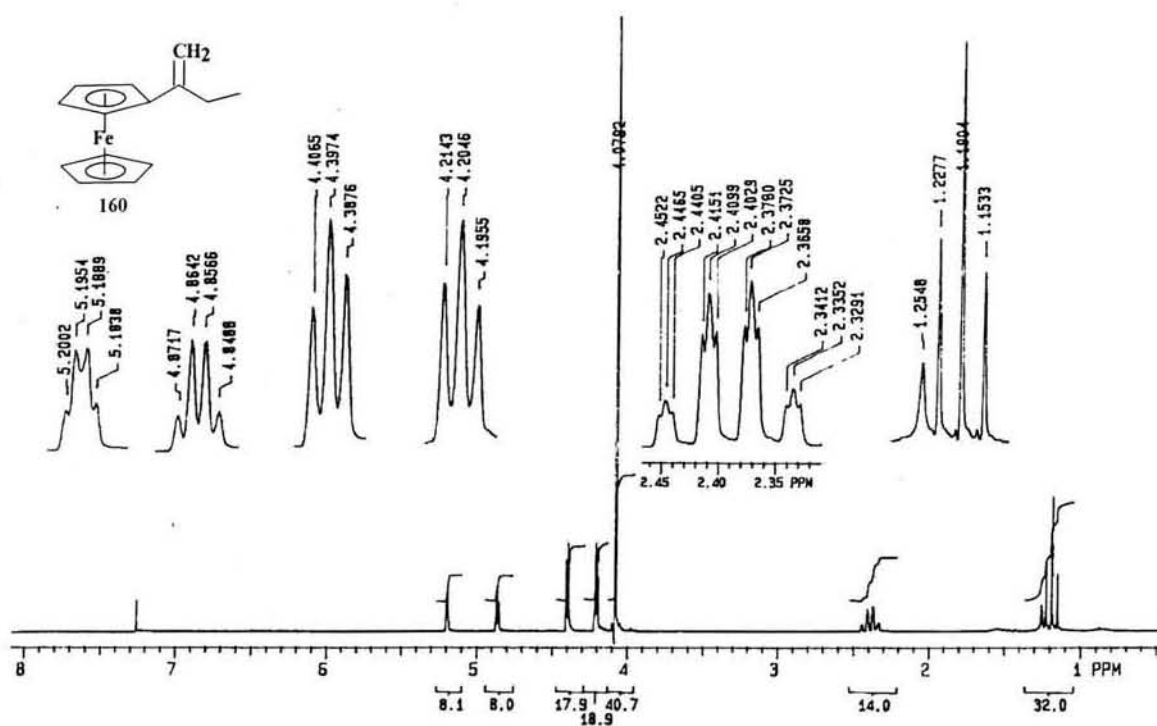


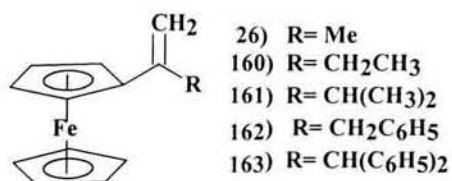
Figura 12. Espectro de RMN ^1H del compuesto 160

En el espectro de masas del compuesto **160** se observa el ión molecular a $240\ m/z$ siendo el pico base y corresponde al peso molecular del compuesto **160**.

De igual manera se realizó el análisis de espectroscopía de resonancia para todos y cada uno de los alquenos obtenidos y en la tabla **5** se presentan los datos de RMN ^1H y en la Tabla **6** los de ^{13}C , para los alquenos ferrocénicos sintetizados. En donde el rasgo más características son las señales para el alqueno.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 5. Datos de RMN ¹H para los alquenos **26**, **160-163**



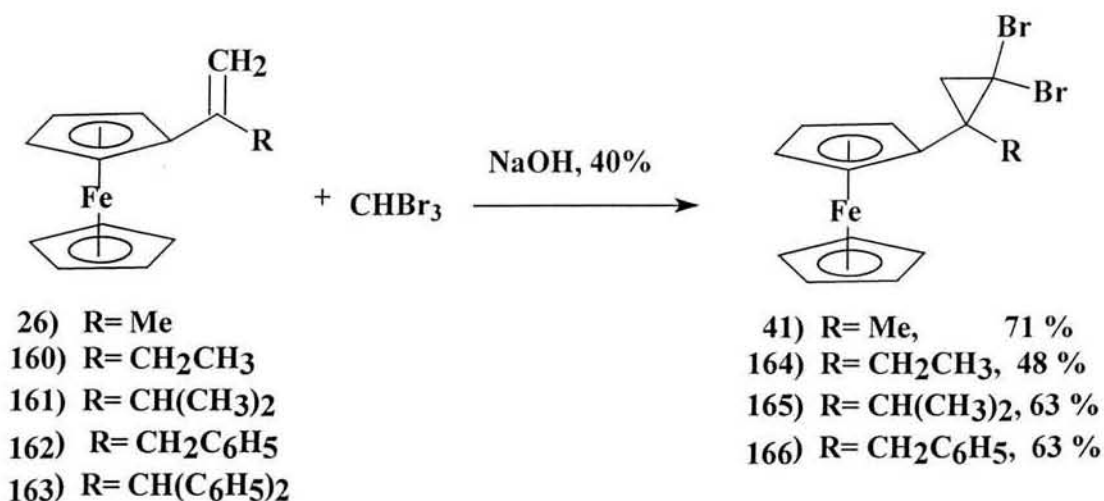
RMN ¹ H	Alqueno				
	26	160	161	162	163
C ₅ H ₅	4.09, s	4.07, s	4.12, s	4.05, s	4.11, m
C ₅ H ₄	4.21, s	4.21, t, J=1.8Hz	4.25, t, J= 1.8 Hz	4.17, t, J= 2.1 Hz	4.12, t, J=1.8Hz
	4.22, s	4.39, t, J=1.8HZ	4.43, t, J= 1.8 Hz	4.36, t, J= 2.1 Hz	4.25, t, J=1.8Hz
CH ₃	2.06, s	1.19, t, J=7.4HZ	1.21, d, J=6.8 Hz		
CH ₂		2.4, c, J= 7.4 Hz		3.7, s	
CH			2.7, hep, J=6.8Hz		5.49, m
=CH ₂	4.83, s	4.85, s	4.95, d, J= 1.1 Hz	4.74, d, J=1.5 Hz	5.3, s
	5.12, s	5.18, s	5.26, d, J= 1.1 Hz	5.33, d, J=1.5 Hz	5.59, s
C ₆ H ₅				7.16-7.31, m	7.22-7.29, m

Tabla 6. Datos de RMN ¹³C para los alquenos **26**, **160-163**

RMN ¹³ C	Alqueno				
	26	160	161	162	163
C ₅ H ₅	69.21	69.26	69.22	69.31	69.29
C ₅ H ₄	65.80, 68.58,	65.72, 68.44,	65.97, 68.41,	68.54, 69.16,	66.73, 68.44,
	87.33 (<i>ipso</i>)	86.49, (<i>ipso</i>)	86.43 (<i>ipso</i>)	86.16 (<i>ipso</i>)	87.23 (<i>ipso</i>)
CH ₃	21.56	12.94	23.28		
CH ₂		27.94		41.91	
CH			31.94		56.35
C ₆ H ₅				126.79, 128.30,	126.33, 127.92,
				128.49, 129.67	128.30, 129.29
=CH ₂	108.29	106.22	105.11	101.87	112.69
=C	141.44	147.44	152.46	140.10	142.98

3.3 REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN

Es conocido que los carbenos singulete reaccionan de una forma estereoespecífica en la adición a dobles ligaduras, en nuestro caso no se podrá observar ésta estereoespecificidad ya que el dibromocarbene tiene dos sustituyentes iguales resultando un ciclopropano simétrico. El mecanismo de reacción es concertado. Para desarrollar esta sección del proyecto se empleo un equivalente de los alquenos **26-160-163** y un exceso de bromoformo, en presencia de una solución de hidróxido de sodio acuoso al 40% y cloruro de benciltriethylamonio como catalizador de transferencia de fase.



Esquema 68. Reacción de ciclopropanación.

Una vez purificados los ciclopropanos *gem*-dihalogenados ferrocenílicos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN ¹H, ¹³C, IR, Masas. Para esta serie de compuestos en espectrometría de masas se observa la contribución isotópica de los dos átomos de bromo las cuales se encuentran en M⁺+2 y M⁺+4.

Para el compuesto **164** se puede observar en el espectro de IR la banda característica en 3093 cm⁻¹ la cual corresponde al enlace C-H del ferroceno, y la banda en 2966 cm⁻¹ es para el grupo C-H del sustituyente etilo, en 1455 cm⁻¹ corresponde para grupo C=C grupo ciclopentadienilo y en 818 cm⁻¹ para el grupo C-Br.

En el espectro de RMN ¹H para el compuesto **164** se observa en 1.3 ppm una señal triple que integra para tres protones con constante de acoplamiento de 7.5 Hz y corresponde al metilo. En 1.70 y 1.81 ppm se observan dos señales dobles, cada doble integra para un protón con constantes de acoplamiento de 7.2 Hz y corresponde al metileno del ciclopropano y esto indica que estos protones no están en el mismo ambiente químico, ya

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que están interaccionando entre si. En 1.93 y 2.38 ppm se observan dos señales multiples los cuales corresponden al metileno del sustituyente etilo. En 4.01, 4.14, 4.24 y 4.34 ppm se observan señales simples y cada señal integra para un protón los cuales corresponden a los hidrógenos del ciclopentadienilo sustituido. En 4.25 ppm se observa una señal simple que integra para 5 protones y corresponde para el ciclopentadienilo no sustituido.

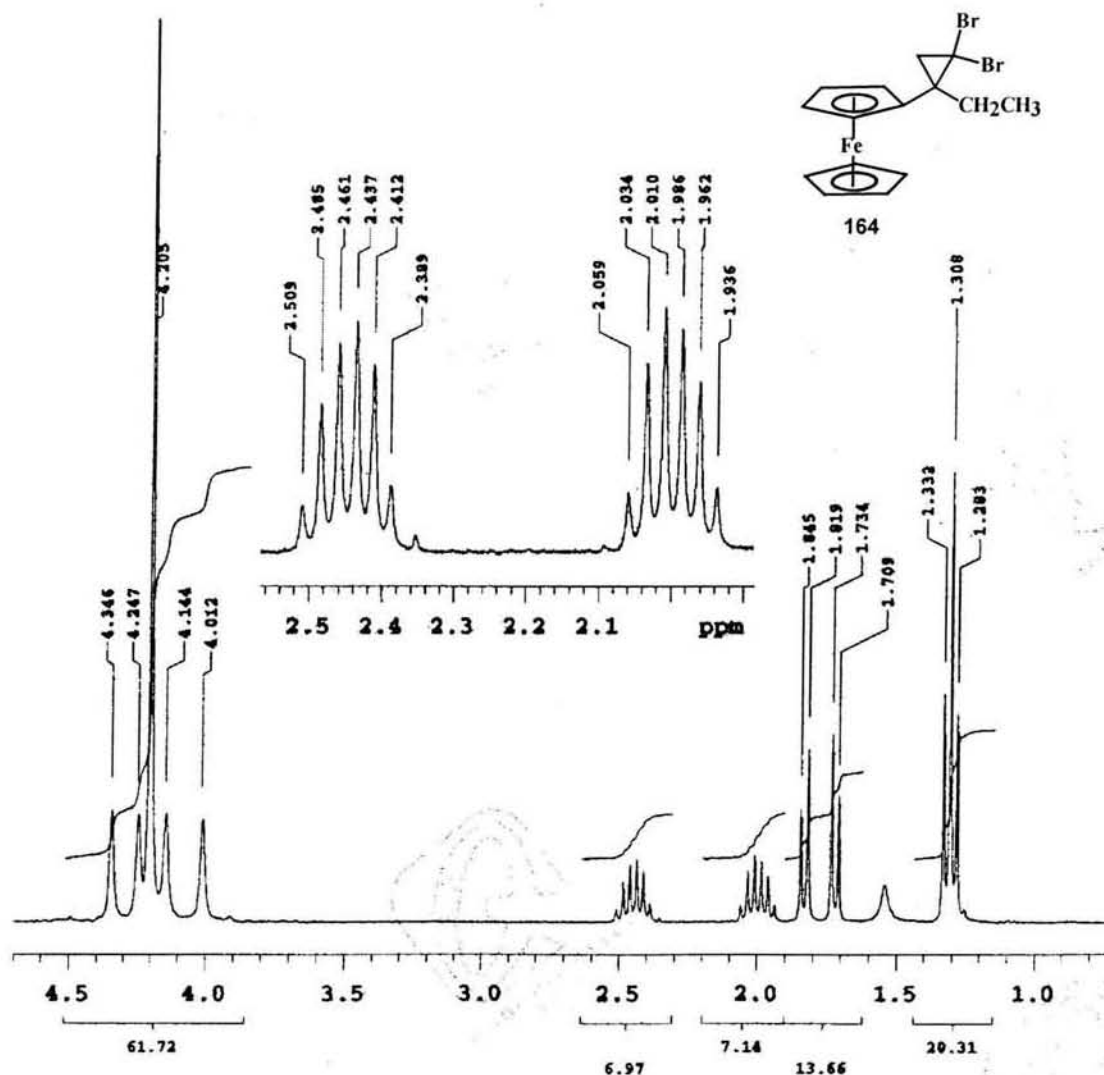


Figura 13. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 164.

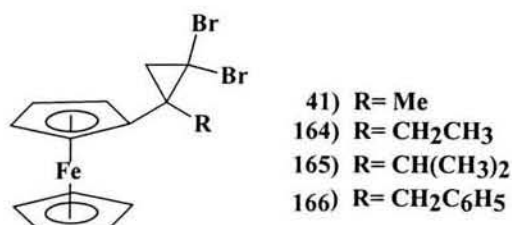
En el espectro de RMN ^{13}C se observan las señales en 11.95, 32.63 ppm correspondientes al metilo y metileno del sustituyente etilo. En 34.32 ppm se observa una señal que corresponde al carbono cuaternario del ciclopropano, en 34.84 ppm se observa el metileno del anillo de tres miembros, esto se confirmó por un experimento DEPT, en 38.63 ppm se observó la banda correspondiente al carbono que tiene unidos los dos átomos de

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

bromo. En 66.46, 68.65 ppm se tienen las señales que corresponden a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido y en 69.16 ppm se observa la señal de los átomo de carbono del ciclopentadienilo no sustituido, y en 91.66 ppm se observa el carbono *ipso* del ciclopentadienilo.

En el espectro de masas del compuesto **164** se observa el ión molecular a 410 m/z y corresponde al peso molecular del compuesto **164** a demás de la contribución isotópica $M^+ + 2$ y $M^+ + 4$ debido a la presencia de los dos átomos de bromo.

Tabla 7. Datos de RMN ^1H para los ciclopropanos **41**, **164-166**



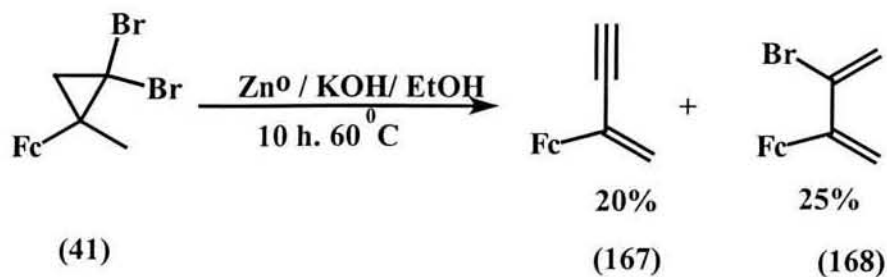
RMN ^1H	Ciclopropanos			
	41	164	165	166
C_5H_5	4.16, s	4.25, s	4.13, s	4.13, s
C_5H_4	3.97, s, 4.11, s, 4.21, s, 4.29, s	4.01, s, 4.14 s, 4.24 s, 4.34, s	4.18-4.20, m	3.89-3.90 m 4.03-4.09 m
CH_3	1.84, s	1.3, t, $J= 7.5$ Hz	0.94, d, $J=6.9$ Hz 1.1, d, $J= 6.9$ Hz	
CH_2		1.93, sext, $J=7.5$ Hz 2.38, sext, $J=7.5$ Hz		3.4, s
CH			2.08-2.19 m	
C_6H_5				7.31-7.41 m
CH_2 - ciclo	1.65, d, $J=1.8$ Hz	1.7, d, $J= 7.2$ Hz 1.8, d, $J= 7.2$ Hz	1.6, d, $J= 7.2$ Hz 1.9, d, $J= 7.2$ Hz	1.81, d, $J= 7.8$ Hz 2.02, d, $J= 7.8$ Hz

Tabla 8. Datos de RMN ¹³C para los ciclopropanos 41, 164-166

	41	164	165	166
C ₅ H ₅	68.70	69.16	69.57	68.84
C ₅ H ₄	66.73, 67.72, 90.10 (<i>ipso</i>)	66.46, 68.65, 91.66 (<i>ipso</i>)	68.98, 70.90, 90.13 (<i>ipso</i>)	66.63, 68.31, 89.93 (<i>ipso</i>)
CH ₃	25.13	11.95	19.09, 19.82	
CH ₂		32.63		44.71
CH			31.94	
C ₆ H ₅				126.12, 128.21, 128.84, 138.32
CH ₂ -ciclo	34.49	34.84	36.81	34.92
C-Fc	30.14	34.32	34.41	33.33
C-Br	39.59	38.63	38.24	38.91

3.4 REACCIÓN DE ELIMINACIÓN REDUCTIVA DE UN ATOMO DE BROMO

Un método de eliminación reductiva para un átomo de bromo es usando zinc en polvo, hidróxido de potasio como base y etanol como disolvente, al poner en practica ésta metodología con el ciclopropano (41) se obtuvieron dos productos menos polares que la materia prima, siendo el menos polar el compuesto 167.



Esquema 69.

En el espectro de infrarrojo se observó una banda ancha en 3292 cm⁻¹ la cual se generó por la presencia del hidrógeno unido al alquino, la banda del triple enlace carbono-carbono se observó en 2100 cm⁻¹, la banda que se observó en 1593 cm⁻¹ fue asignada para el alqueno conjugado al alquino. En el espectro de RMN ¹H se observó únicamente una señal simple en 3.00 ppm que integra para un protón el cual fue asignado al hidrógeno del

alquino, también se observaron dos señales triples en 5.48 y 5.60 ppm que integran para dos protones con una $J= 1.2$ Hz y éstos fueron asignados al metileno del alqueno, además de observarse las señales típicas del sistema ferrocenílico. En el espectro de RMN ^{13}C se observó el CH del grupo alquino en 76.47 ppm el otro carbono del alquino se observó en 83.3 ppm. El metileno se observó en 118.16 ppm confirmándose por un experimento DEPT esta asignación de señales. En espectrometría de masas el ión molecular se observó en 236 unidades de masa atómica la cual es igual el peso molecular del compuesto 167.

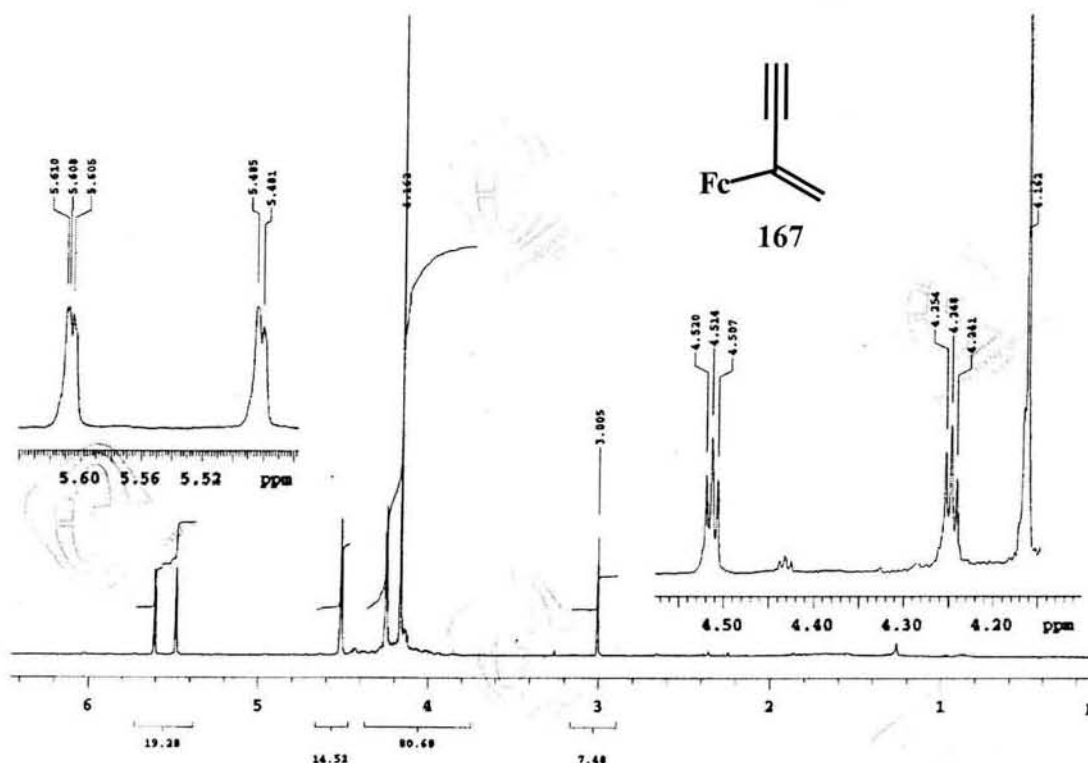


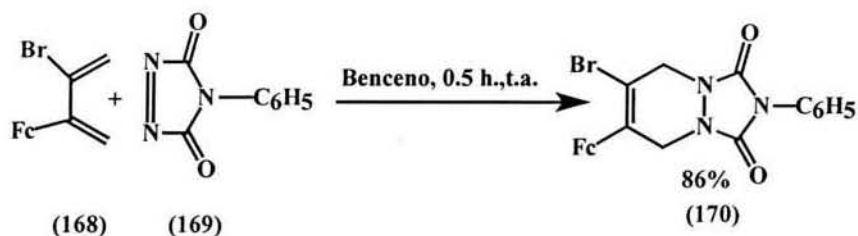
Figura 14. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 167

Para el compuesto 168 en el espectro de IR se observó una banda en 1581 cm^{-1} la cual es clásica para un sistema 1,3-butadienílico. En el espectro de RMN ^1H se observaron todas las señales a campo bajo, la señal simple en 4.12 ppm corresponde al ciclopentadienilo del sistema ferrocenílico, en 4.25 y 4.42 ppm para las señales de los hidrógenos del ciclopentadienilo sustituido del sistema ferrocenílico, en 5.51 y 5.56 ppm se observaron dos señales integrando para dos hidrógenos y fueron asignadas al metileno que esta en posición α al átomo de bromo. En 5.71 y 6.01 ppm se observaron dos señales simples que integran para dos átomos de hidrógeno y éstos fueron asignados para el metileno α al ferroceno.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de RMN ^{13}C se observaron todas las señales típicas para el sistema ferrocénico en 116.19 ppm la señal fue asignada al metileno α al ferroceno, la señal en 120.00 ppm fue asignada al metileno α al bromo. En espectrometría de masas se observó el ión molecular a 316 m/z así como la contribución isotópica del átomo de bromo de $M^+ + 2$ con una abundancia isotópica de 98%.

Con la finalidad de comprobar que nuestra asignación era correcta al compuesto **168** se le hizo reaccionar con el compuesto **169** por una reacción de Diels-Alder [4+2] en benceno a temperatura ambiente, el **6-bromo-7-ferrocenil-2-fenil-5,8-dihidro[1,2,4]triazol[1,2a] piridazina-1,3-diona** aducto **170** fue caracterizado por difracción de rayos X.



Esquema 70

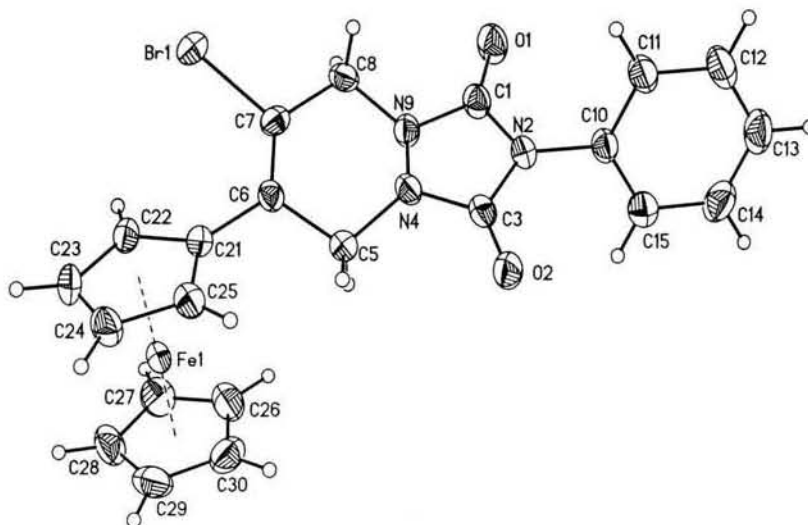
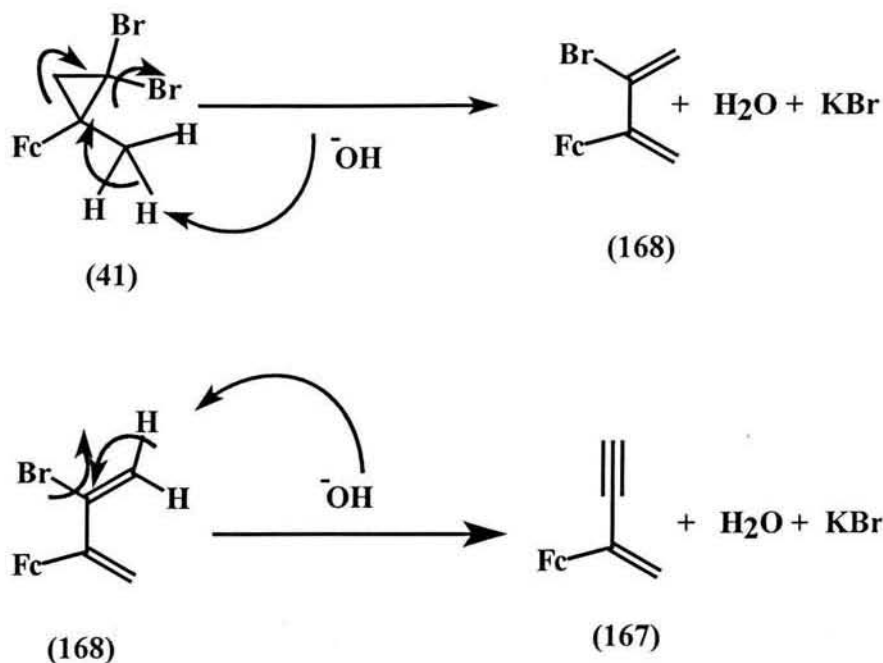


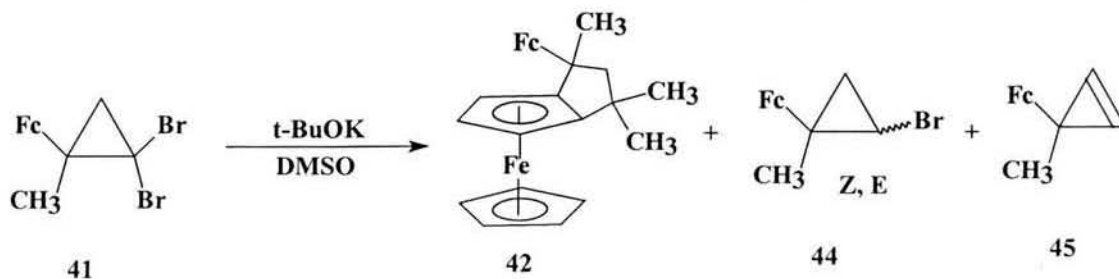
Figura 15. Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto 170. Enlaces seleccionados/Å: $\text{C}_6\text{-C}_7 = 1.293$, $\text{C}_7\text{-Br} = 1.903$, $\text{C}_1\text{-O}_1 = 1.211$. Dimensiones de la celda unitaria (Å): $a = 7.786$, $b = 10.000$, $c = 13.680$. Ángulos de la celda unitaria ($^\circ$): $\alpha = 97.979$, $\beta = 97.466$, $\gamma = 111.980$.

Los resultados obtenidos indican que el hidróxido de potasio abstrae un átomo de hidrógeno al ciclopropano **41** y luego se rompe el ciclopropano para dar origen al compuesto monohalogenado **168** y éste nuevamente pierde una molécula de ácido bromhídrico para dar origen al alquino **167**. Esquema 71.



Esquema 71. Mecanismo de reacción propuesto para la apertura del ciclopropano **41**

Con el 3-metil-3-ferrocenildibromociclopropano (compuesto **41**) también se realizó la reacción de desbromación con DMSO y *t*-BuOK obteniéndose principalmente productos de retrociclización a los ciclopentadienilos, tanto al sustituido como al no sustituido del ferroceno (compuesto **42**), además del ciclopropano monohalogenado **44** y el ciclopropeno **45**, en bajos rendimientos.



Esquema 72. Reacción de retrociclización.

La estructura del compuesto **42** se logró elucidar por difracción de rayos-X de monocristal. Figura 16.

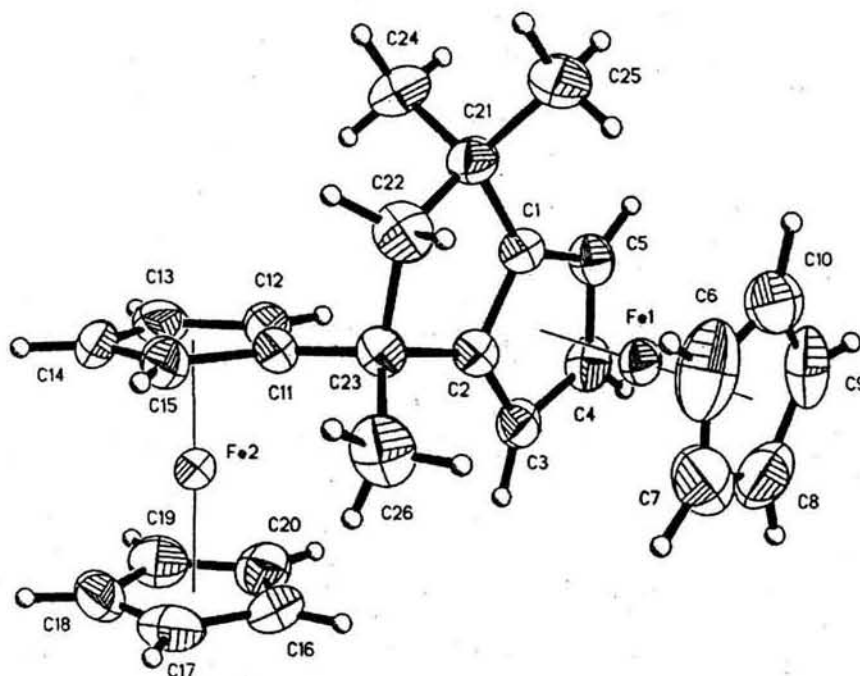
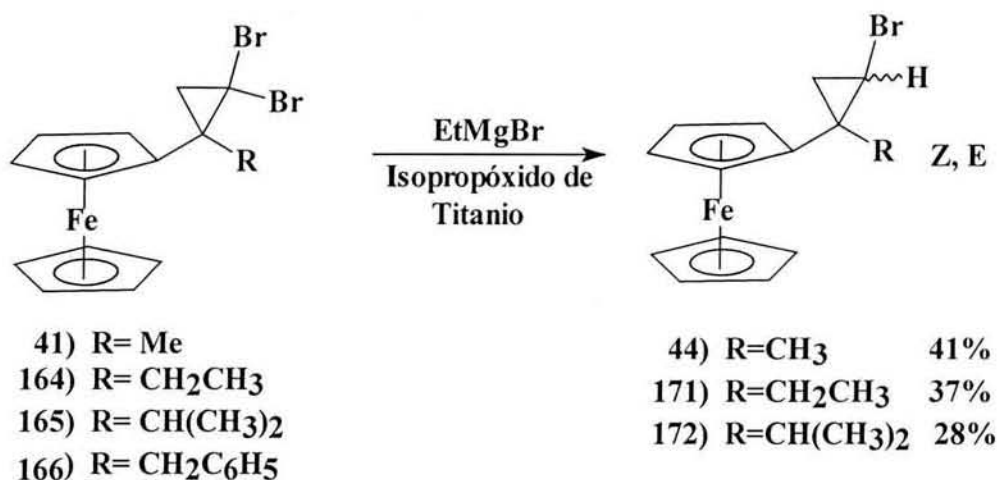


Figura 7. Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto 42. Enlaces seleccionados/Å: C₁-C₂ = 1.411, C₁-C₂₁ = 1.518, C₂-C₂₃ = 1.516, C₂₂-C₂₃ = 1.577, C₂₁-C₂₂ = 1.562. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a = 11.366, b = 14.737, c = 24.667.

En nuestro grupo de investigación ya se tenía la experiencia de eliminar un átomo de bromo a ciclopropanos *gem*-dihalogenados usando bromuro de etil magnesio e isopropóxido de titanio en THF anhidro. Para ello se utiliza todo el material totalmente anhidro. Se colocaron en un matraz 1 equivalente del ciclopropano *gem*-dihalogenado en THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionaron 1.2 equivalentes de bromuro de etilmagnesio, finalmente se adicionaron algunas gotas de isopropóxido de titanio, se agitó vigorosamente a temperatura ambiente. Después de unos minutos la solución se torno de color café. La reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina. A la mezcla de reacción se le adicionaron unas gotas de agua para dar por terminada la reacción. Se hicieron extracciones líquido-líquido y la mezcla de reacción fue purificada por cromatografía de columna usando sílica como soporte y como eluyente *n*-hexano. Los rendimientos de reacción fueron del 28-41 %. Esquema 73.



Esquema 73. Eliminación reductiva de un átomo de bromo.

Una vez purificados los ciclopropanos monohalogenados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN ¹H, ¹³C, IR y espectrometría de masas. Para esta serie de compuestos en espectrometría de masas se observa la contribución isotópica de un átomo de bromo las cuales se encuentran en M⁺+2.

Como producto de reacción se obtuvo la mezcla isomérica *Z/E* del compuesto monohalogenado, dicha mezcla isomérica no fue cuantificada ya que para la siguiente reacción de deshidrohalogenación no afecta en absoluto nuestros resultados; sin embargo, es importante señalar que se obtuvo mayoritariamente el isómero *Z*.

Para el compuesto **171** se separaron e identificaron los dos isómeros, para el isómero **171E** en el espectro de RMN ¹H se puede observar una señal triple a 0.74 ppm que integra para tres protones con *J*= 7.1 Hz y en 1.02 ppm se observa una señal cuadruple que integra para dos protones con *J*= 7.1 Hz, asignadas éstas dos señales para el sustituyente etilo. En 1.75 ppm se observa una señal doble de dobles que integra para un protón con una *J*= 7.5 Hz el cual corresponde a un hidrógeno del metileno del ciclopropano y el otro hidrógeno se observa en 1.90 ppm como una señal doble de dobles con *J*=7.5 Hz. En 3.41 ppm se observa una señal asignada al metino del ciclopropano. En 4.01 ppm se observa la señal simple del anillo ciclopentadienilo sustituido, en 4.12 ppm se observa la señal simple del ciclopentadienilo no sustituido.

Los productos de reacción *E/Z* pueden ser separados por cromatografía de columna usando como soporte sílica gel. Como se observa en el espectro de RMN¹H para el compuesto **171** (*Z*) se observan dos señales a 1.75 y 1.90 ppm asignado a los protones del

grupo metileno (parte AB del sistema ABM del espín). Se observó una diferencia en los desplazamientos químicos para el isómero **171** (*Z*) de los protones del sistema AB es $\Delta\delta_E = \delta_B - \delta_A = 0.15$ ppm siendo esta diferencia menor que para el caso de isómero **171** (*Z*) en donde las diferencia de $\Delta\delta_Z = \delta_B - \delta_A$ son mayores a 0.3 ppm. En este caso los isómeros (*E*) no fueron identificados ya que se generaron pequeñas cantidades con respecto al isómero (*Z*).

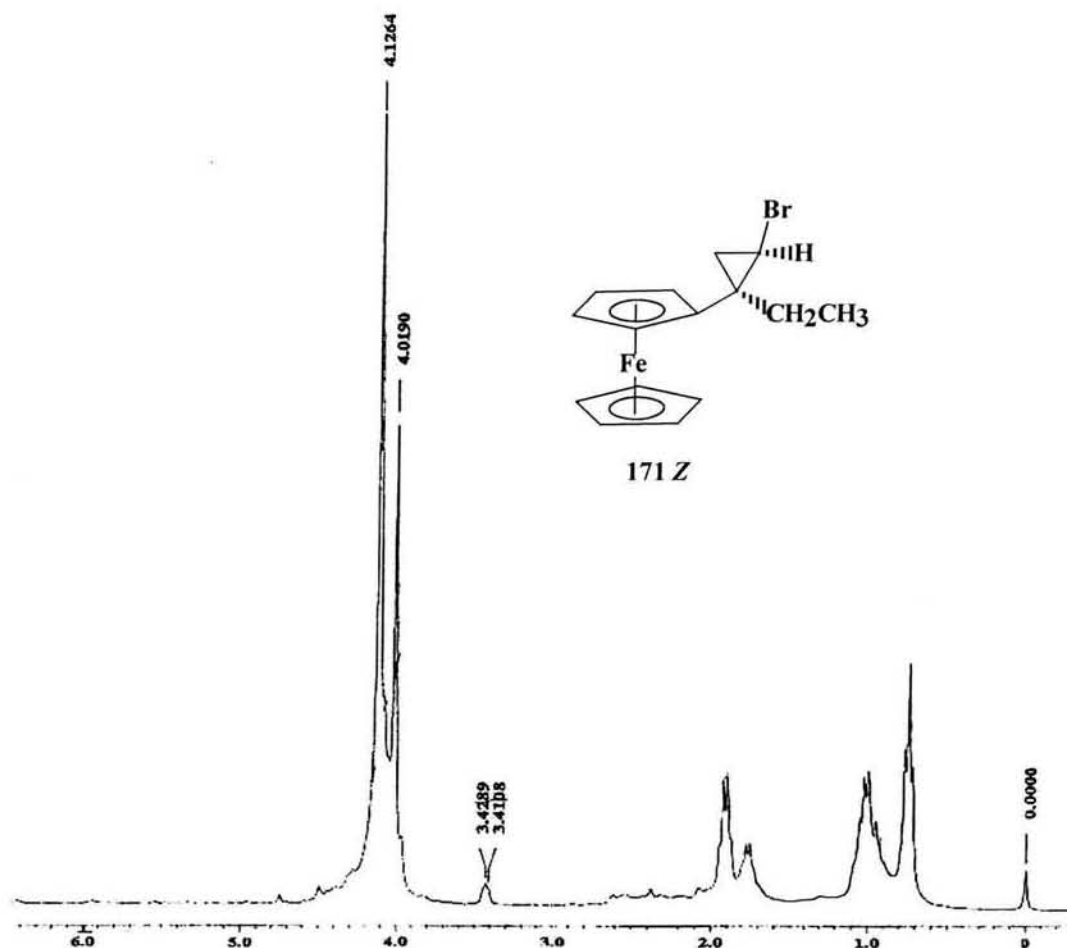


Figura 17. Espectro de RMN ^1H del compuesto **171**.

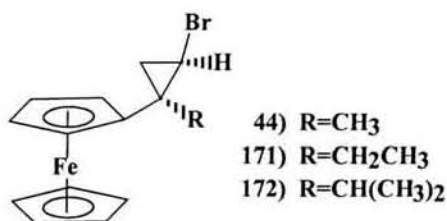
En el espectro de RMN ^{13}C se observa a 11.76 ppm la señal correspondiente al metilo y en 27.88 ppm se observa la señal del metileno del sustituyente, así como la señal en 29.79 ppm que corresponde al metileno del ciclopropano, esto se confirmó por un experimento DEPT. En 25.55 ppm se tiene la señal para el carbono cuaternario (C-Fc), la señal a 31.83 ppm es para el metino del ciclopropano, las señales en 66.88 y 67.08 ppm corresponden al ciclopentadienilo sustituido, en 68.13 ppm se observa la señal de los

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

carbonos del ciclopentadienilo no sustituido y finalmente en 98.71 ppm se observa la señal correspondiente al carbono *ipso* del ciclopentadienilo sustituido. En espectrometría de masas se observa que el ión molecular esta en 332 *m/z* y corresponde al peso molecular del compuesto **171** observándose la contribución isotópica del átomo de bromo a 334 *m/z* ($M^+ + 2$), en seguida se pierde el átomo de bromo para dar origen al pico base a 252 *m/z*. Luego se pierde el grupo etilo dando origen al pico en 223 *m/z*, posteriormente se pierde el ciclopropano dando origen al pico en 184 *m/z*, el siguiente paso se pierde una unidad de ciclopentadienilo observándose el pico en 121 *m/z* y finalmente se pierde la otra unidad de ciclopentadienilo observándose el pico en 56 *m/z* que corresponde al peso molecular del hierro.

En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos químicos de RMN ^1H para los ciclopropanos monohalogenados isoméricos *Z*.

Tabla 9. Datos de RMN ^1H para los ciclopropanos monohalogenados **44**, **171-172** *Z*



RMN ^1H	Ciclopropanos monohalogenados		
	44	171	172
C ₅ H ₅	4.06, s	4.12, s	4.17, s
C ₅ H ₄	4.25-3.85, m	4.01, s	4.09-4.11 m
CH ₃	1.53, s	0.74, t, $J=7.1$ Hz	0.99, d, $J=7.5$ Hz 1.02, d, $J=7.5$ Hz
CH ₂		1.02, c, $J=7.1$ Hz	
CH			1.90-2.00, m
CH ₂ - ciclo	1.36, d, $J=8.1, 5.6$ Hz 3.12, d, $J=8.1, 5.6$ Hz	1.75, dd, $J=7.5$ Hz 3.41, dd, $J=7.5$ Hz	1.46, dd, $J=6.5$ Hz 3.39, dd, $J=6.5$ Hz
CHBr	1.74, t, $J=5.6$ Hz	1.9, dd, $J=7.5$ Hz	1.82, dd, $J=6.5$ Hz

Tabla 10. Datos de RMN ^{13}C para los ciclopropanos monohalogenados 171-172 Z

RMN ^{13}C	Ciclopropanos monohalogenados	
	171	172
C_5H_5	68.13	68.34
C_5H_4	66.88, 67.09, 98.71 <i>ipso</i>	66.86, 66.93, 90.9 <i>ipso</i>
CH_3	11.76	19.09, 19.86
CH_2	27.88	
CH		23.88
CH_2 -ciclo	29.79	31.10
CHBr	31.83	34.19
C-Fc	25.55	28.9

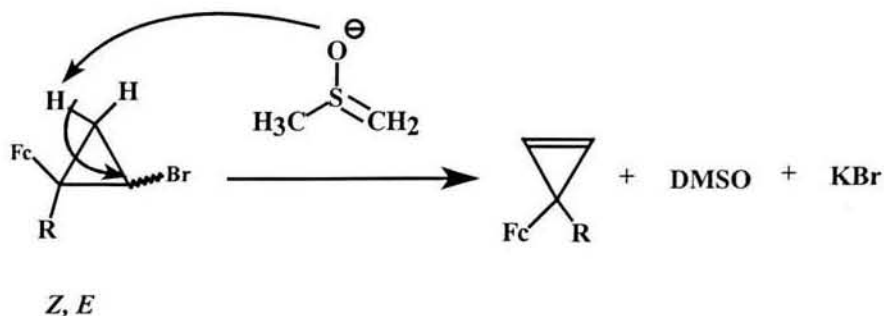
3.5 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS FERROCENÍICOS 3,3-DISUSTITUIDOS.

El estudio de la síntesis de ciclopropanos estables a temperatura ambiente es importante, ya que por su alta reactividad de estas especies hace que sea difícil su obtención y conservación en condiciones normales.

Una metodología reportada para sintetizar ciclopropanos es por reacciones de deshidrohalogenación usando DMSO y *t*-BuOK. La metodología es muy efectiva, en nuestro caso se usó un equivalente del compuesto monohalogenado y dos equivalentes de *t*-BuOK, primero se calienta a 60 °C por una hora el *t*-BuOK y el DMSO con el objeto de que se forme la base conjugada, es decir el iluro del DMSO.

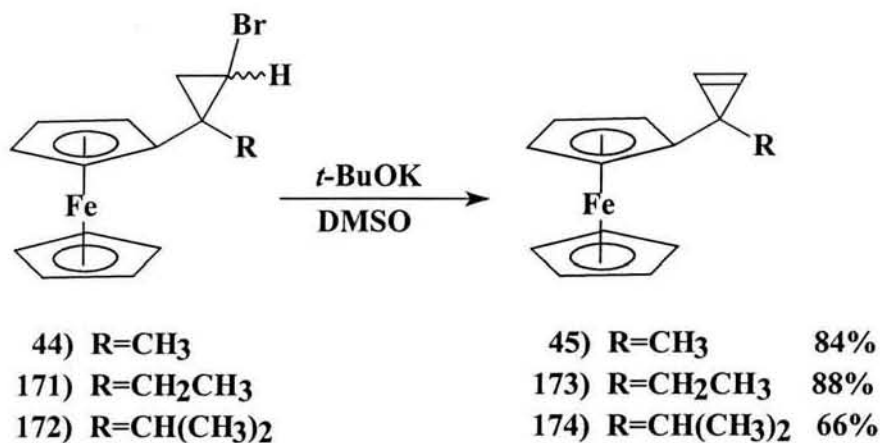
A los ciclopropanos (25-27) se les hizo una reacción de deshidrohalogenación con el iluro que se genera entre el DMSO y *t*-BuOK a 60 °C, para así obtener el respectivo ciclopropeno (28-30) por una eliminación del protón y la subsecuente eliminación del átomo de bromo.





Esquema 74

En esta sección se sintetizaron tres cicloproenos con sustituyentes alquílicos ya que con los otros compuestos con sustituyentes arílicos fueron muy inestables. Esta inestabilidad no es del todo clara ya que pueden ser factores estéricos y/o electrónicos los que estén influyendo en ella.



Esquema 75. Reacción de deshidrohalogenación.

Una vez purificados los cicloproenos ferrocenílicos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN ¹H, ¹³C, IR, Masas. Para esta serie de compuestos lo más relevante es la presencia de las señales a campo bajo alrededor de 7 ppm (en RMN ¹H) las cuales corresponden a los protones del sistema π del ciclopropeno.

Como por ejemplo, para el compuesto 173 se puede observar en el espectro de IR las bandas características a 3092 cm⁻¹ asignadas al C-H del ferroceno, y la banda a 2959 cm⁻¹ es para el C-H del sustituyente etilo, la banda en 1631 cm⁻¹ es para el C=C del anillo de tres miembros y la banda en 1456 cm⁻¹ es para el C=C del grupo ciclopentadienilo.

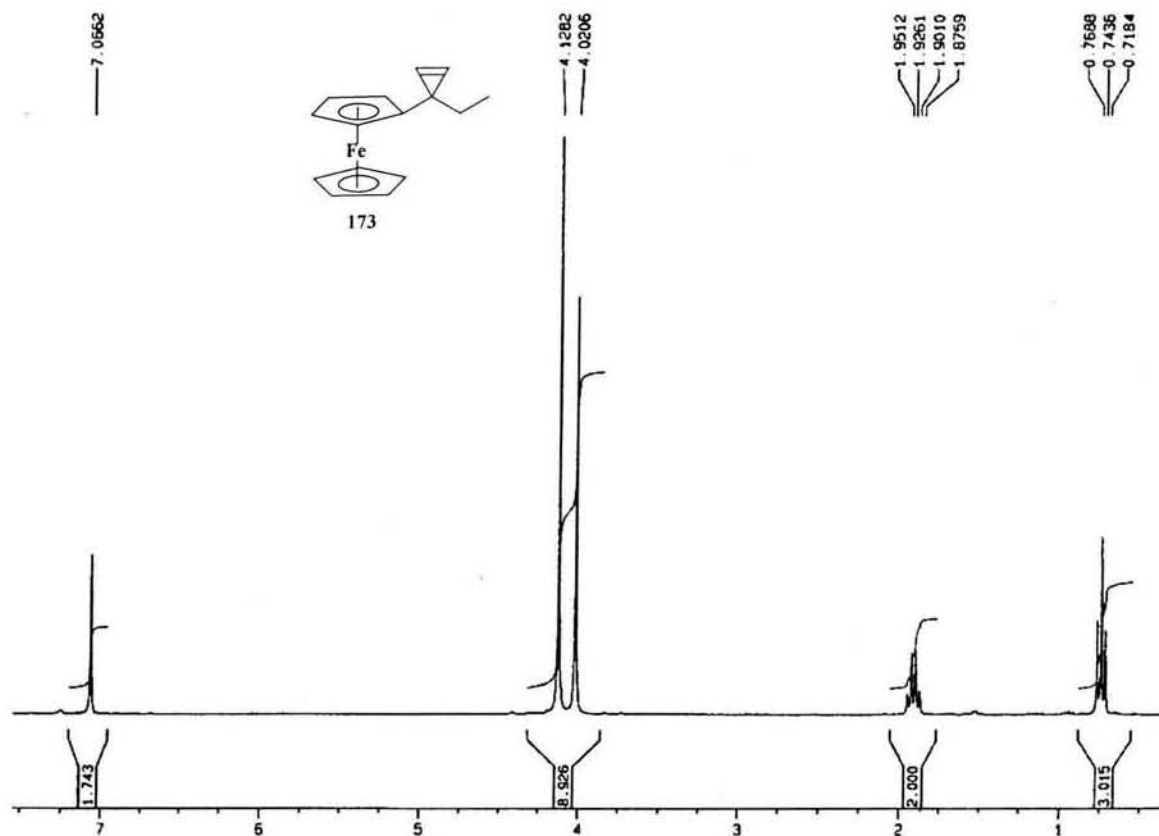


Figura 18. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 173.

En el espectro de RMN ^1H se observa en 0.71 ppm una señal triple con una constante de acoplamiento de 7.5 Hz que integra para tres protones y corresponde al metilo del sustituyente etílico. En 1.87 ppm se observa una señal cuadruple que integra para dos protones y tiene una constante de acoplamiento de 7.5 Hz y corresponde al metileno del sustituyente etilo. En 4.02 ppm se observa una señal simple que integra para cuatro protones y corresponde a los hidrógenos del ciclopentadienilo sustituido, en 4.25 ppm se observa una señal simple que integra para cinco protones correspondiente para el ciclopentadienilo no sustituido. Finalmente se observa una señal simple a 7.06 ppm asignado al metino del ciclopropeno. La sola presencia de ésta nos permite confirmar que la molécula presenta un eje de simetría.

En espectroscopia de ^{13}C se observan las señales en 11.67, 27.77 ppm correspondientes al metilo y metileno del sustituyente etilo. En 65.48, 65.68 ppm se tienen las señales que corresponden a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido y en 60.04 ppm se observa la señal de los átomo de carbono del ciclopentadienilo no sustituido, y en 98.72

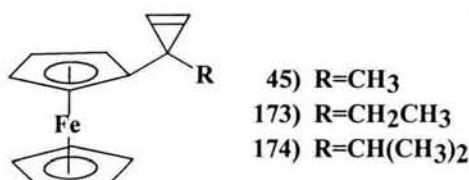
CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ppm se observa el carbono *ipso* del ciclopentadienilo. La señal para el metino del ciclopropeno se observa en 113.72 ppm.

En el espectro de masas del compuesto **173** se observa el ión molecular a 252 m/z y corresponde al peso molecular del compuesto **173**. El patrón de fragmentación presenta primero la pérdida del sustituyente etilo y luego se pierde el grupo ciclopropenilico, para dar origen al pico en 184 m/z , posteriormente se observa la pérdida de otro ciclopentadienilo dando origen al pico en 121 m/z y finalmente se observa la pérdida del otro ciclopentadienilo observándose la señal en 56 m/z la cual corresponde al átomo de hierro.

En las siguientes tablas se muestran los desplazamientos químicos para los compuestos **45**, **173-174**.

Tabla 11. Datos de RMN ^1H para los ciclopropenos **45**, **173-174**.



RMN ^1H	Ciclopropenos		
	45	173	174
C ₅ H ₅	4.14, s	4.12, s	4.11, s
C ₅ H ₄	4.01, s 4.15, s	4.02, s	4.01, s
CH ₃	1.49, s	0.74, t, $J=7.5$ HZ	0.77, d, $J=6.3$ Hz
CH ₂		1.9, c, $J=7.5$ Hz	
CH			2.3, m $J=6.3$ Hz
=CH	7.14, s	7.06, s	6.94, s

Tabla 12. Datos de RMN ^{13}C para los ciclopropenos **45**, **173**-**174**.

RMN ^{13}C	Ciclopropenos		
	45	173	174
C_5H_5	60.03	68.04	68.00
C_5H_4	66.88, 67.17, 98.78 (<i>ipso</i>)	65.48, 65.68, 98.72 (<i>ipso</i>)	66.94, 67.00, 98.88 (<i>ipso</i>)
CH_3	25.36	11.67	20.69
CH_2		27.77	
CH			29.90
$=\text{CH}$	116.59	113.72	110.58

3.6 REACTIVIDAD DE CICLOPROPENOS 3,3-DISUSTITUIDOS (173)

La reactividad de los ciclopropenos ferrocenilicos en condiciones de irradiación con sustituyentes alquilo y arilo depende en gran medida de la multiplicidad del estado excitado. La excitación singulete es producida por irradiación directa y ésta provoca la ruptura de enlaces σ generando vinilcarbenos. El ciclopropeno **173** fue irradiado con luz UV de onda corta (218 nm y 254 nm) usando benceno como disolvente y se obtuvo un sólido de color rojo con un rendimiento del 92 %. Este compuesto presentó en RMN ^1H una señal en 1.16 ppm como una señal triple e integró para tres protones con una $J= 7.2$ Hz, en 2.56 ppm se observó una señal cuadruple e integró para dos protones con $J= 6.34$ Hz en 4.15, 4.29 y 4.49 ppm se observaron las señales para el sistema ferrocenilico. En 6.31 y 6.43 ppm se observaron dos señales y cada señal integró para un protón. Esto nos indicó que teníamos el sustituyente etilo, al ferroceno, pero además dos protones a campo bajo. En RMN ^{13}C se observaron a 15.91 y 23.26 ppm las señales del etilo, en 65.35, 69.22 y 69.56 ppm las señales correspondientes al ferroceno, las señales en 123.65 y 128.09 ppm confirman la existencia de un sistema π conjugado. En el espectro de masas se observó el ión molecular a 504 m/z lo que es exactamente el doble de peso molecular de la materia prima por lo que se propuso que había ocurrido una dimerización.

Se analizó la posibilidad de la presencia de un dímero con una alta simetría ya que se tenía un alto peso molecular y pocas señales espectroscópicas por lo que se propuso la formación de un trieno (**I**). Afortunadamente, se lograron hacer crecer cristales de la

calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal y se confirmó que efectivamente se había formado un trieno durante la irradiación.

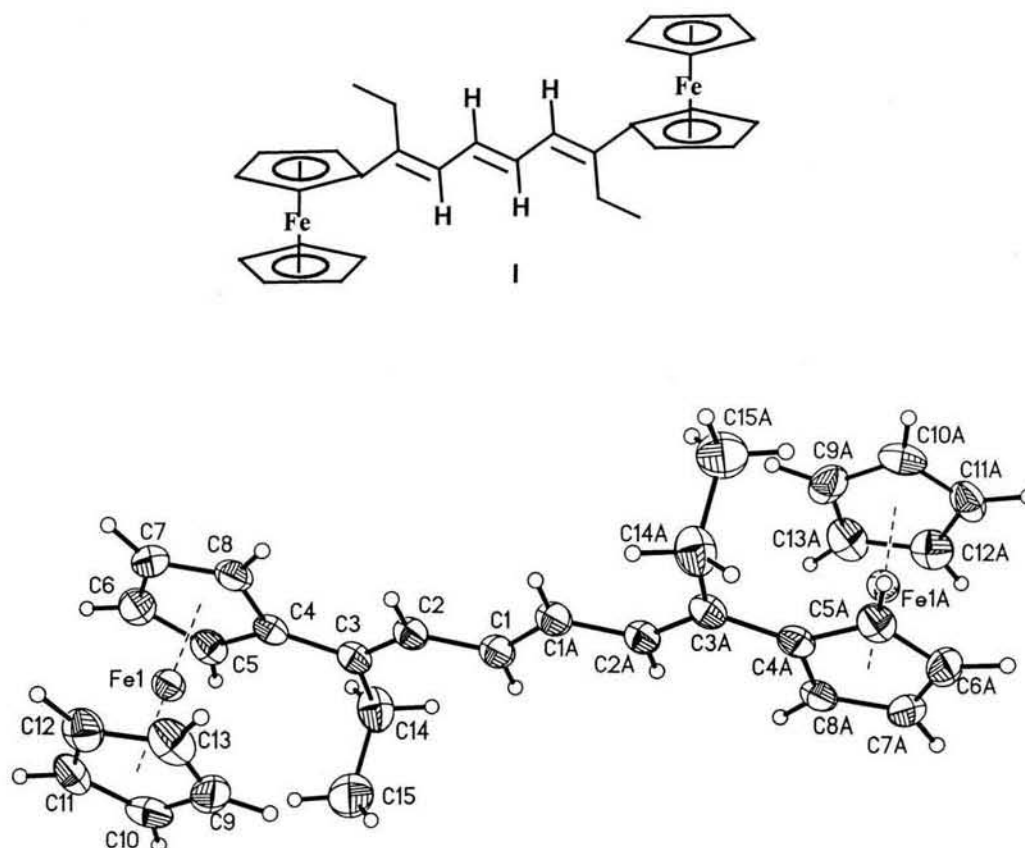
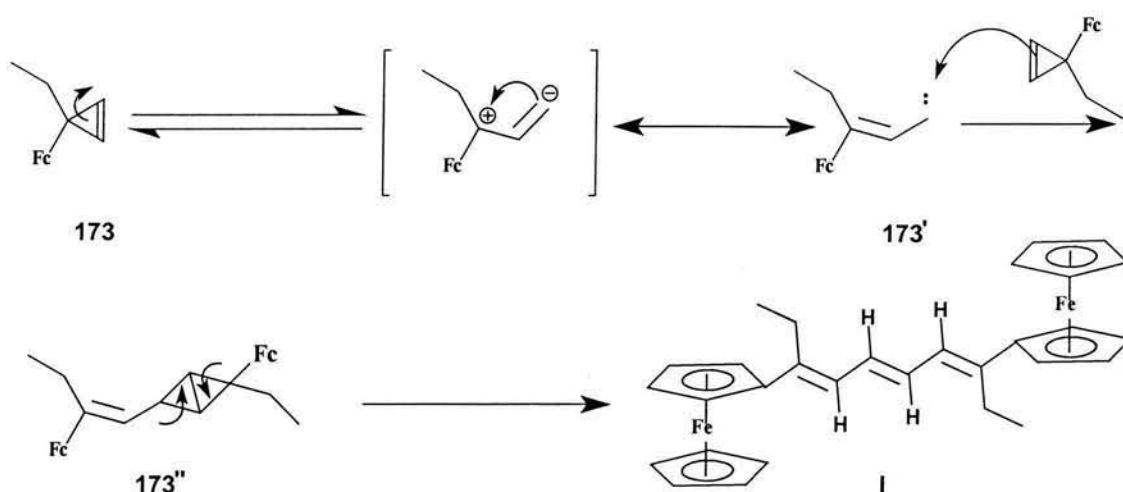


Figura 19. Difracción de rayos-X de monocristal del trieno I. Enlaces seleccionados/Å: $C_1-C_{1A} = 1.337$, $C_2-C_3 = 1.346$. Dimensiones de la celda unitaria (Å): $a = 10.664$, $b = 7.586$, $c = 14.583$. Ángulos de la celda unitaria ($^\circ$): $\alpha = 90.000$, $\beta = 97.254$, $\gamma = 90.000$.

El siguiente estudio fotoquímico consistió en irradiar el ciclopropeno **173** en presencia de un sensibilizador. El ciclopropeno **173** fue irradiado en acetonitrilo y en presencia de benzofenona como sensibilizador. El producto de esta irradiación fue un sólido de color rojo, las propiedades espectroscópicas fueron iguales que en el caso en donde se irradió directamente. Este resultado nos hizo dudar sobre de que estaba ocurriendo un proceso fotoquímico considerando que más bien que esto era un proceso térmico. Para comprobar esta teoría se disolvió el ciclopropeno **173** en benceno y acetonitrilo por separado y se guardó en un lugar oscuro a 5°C , otras soluciones iguales se colocaron pero a temperatura ambiente en la oscuridad. Las soluciones que se mantuvieron a 5°C después de

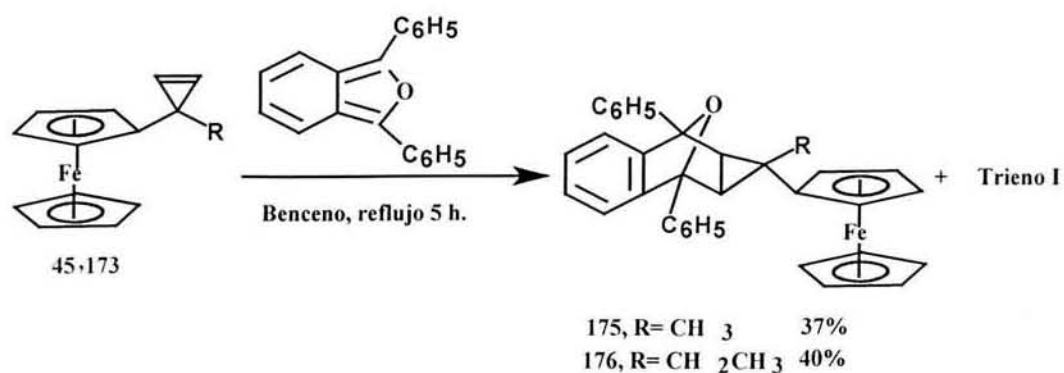
una semana el ciclopropeno no había sufrido cambios, pero las soluciones que se mantuvieron a temperatura ambiente al cabo de 24 horas el ciclopropeno **173** ya se había transformado en su totalidad al trieno **I**. Con base en estos resultados se concluyó que la formación del compuesto **I** es un producto de termólisis y no uno fotoquímico.

Se propone el mecanismo de reacción en donde el primer paso es la ruptura del enlace σ del anillo para dar origen al vinil carbeno (**173'**) y éste es atacado por otra molécula de ciclopropeno generando un biciclobutano el cual es una especie inestable tendiendo a romperse y de esta forma da origen al trieno (**173**).



Esquema 76. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del trieno I.

Por otra parte al ciclopropeno se le hizo reaccionar con varios dienos con la intención de obtener los respectivos aductos por medio de la reacción Diels-Alder, para ello se uso el 2,3,4,5-tetrafenilciclopentadienilo usando como disolvente benceno a reflujo. En este caso el producto formado fue el trieno **I**. Cuando se uso el 1,2,3,4-tetrafenil-1-oxa ciclopentadienilo el resultado fue el mismo es decir el producto que se obtuvo fue el trieno **I** los rendimientos en ambos casos fueron mayores del 90 %. Estos resultados indican que la velocidad de reacción entre ciclopropenos era mayor que la velocidad de adición Diels-Alder por lo que solo se obtenia el trieno **I**. Para modificar estos resultados, se empleo como dieno más activo al 1,3-difenilisobenzofurano. Cuando el compuesto **45** se hizo reaccionar con la 1,3-difenilisobenzofurano se obtuvo el 1,5-difenil-3-ferrocenil-3-metil-6,7-benzo-8-oxatriciclo[3.2.1.0]octa-6-eno aducto **175** con un rendimiento del 37 %.



Esquema 77

Este aducto fue caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal.

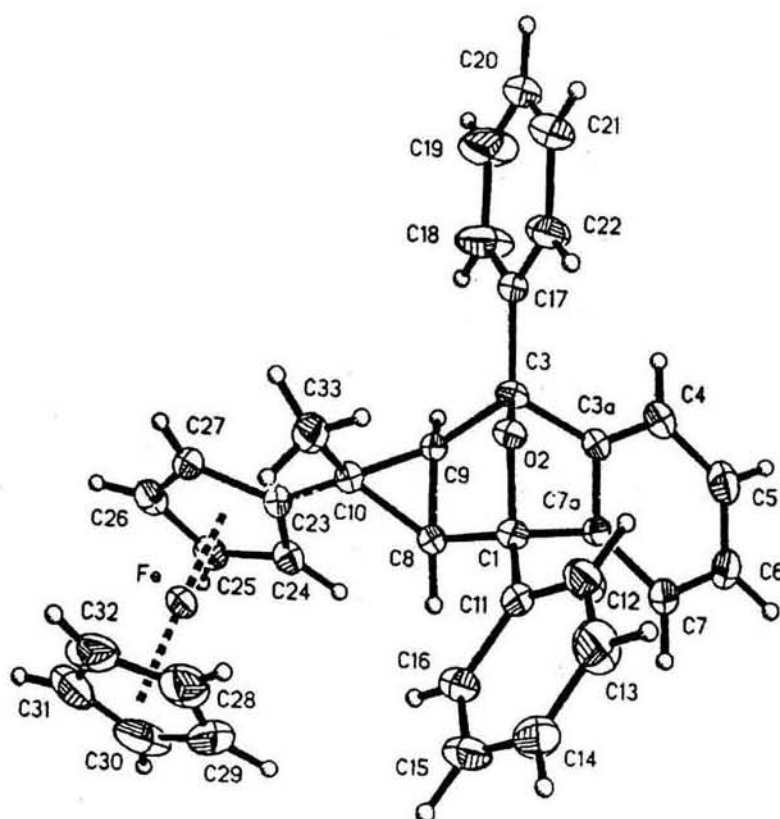


Figura 20. Difracción de rayos-X de monocristal para el aducto 175. Enlaces seleccionados/Å: C₈-C₉= 1.510, C₈-C₁₀ = 1.517, C₉-C₁₀ = 1.534. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 10.035, b= 10.636, c= 12.813. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 98.840, β= 102.790, γ= 100.800.

Cuando el compuesto 173 se hizo reaccionar con la 1,3-difenil isobenzofurano se obtuvo el 1,5-difenil-3-ferrocenil-3-etil-6,7-benzo-8-oxatriciclo[3.2.1.0]octa-6-eno aducto 176 con un rendimiento del 40 % a demás el trieno I con un rendimiento del 50 %.

El compuesto **176** fue caracterizado por técnicas tradicionales en química orgánica. En el espectro de IR se observa la banda en 3079 cm^{-1} correspondiente al C-H aromático, 2961 cm^{-1} C-H alifático, 1658 cm^{-1} C=C del sistema arílico. En el espectro de RMN ^1H se observa en 1.02 ppm una señal triple que integra para tres protones con $J=7.6\text{ Hz}$ el cual corresponde al metilo del sustituyente etilo, en 1.15 y 1.26 ppm se observan dos señales múltiples que integran para un protón cada uno los cuales corresponden a los metinos de la molécula, en 2.46 ppm se observa la señal cuadruple que integra para dos protones correspondiente al metileno del sustituyente etilo. En 4.08 ppm se observa una señal simple que integra para cinco protones y corresponde al ciclopentadienilo no sustituido, en 4.24 y 4.30 ppm se observan dos señales simples que integran para dos protones cada uno y los cuales fueron asignados al ciclopentadienilo sustituido. En 6.23 y 6.70 ppm se observan dos señales dobles que integran para un protón respectivamente con $J=11.3\text{ Hz}$ y éstas señales fueron asignadas a los protones α del anillo arílico del triciclo. De 7.00 a 7.58 ppm se tiene una señal múltiple la cual corresponde a los protones de los anillos aromáticos.

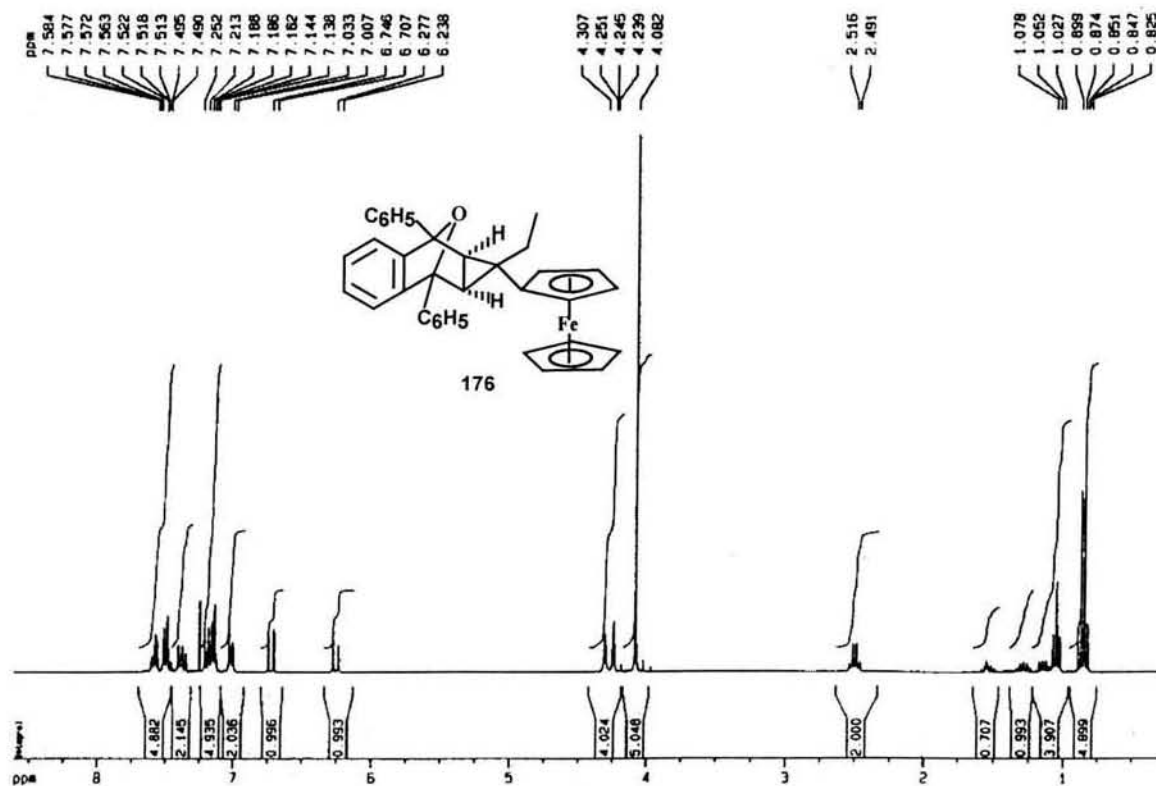


Figura 21. Espectro de RMN ^1H del compuesto **176**

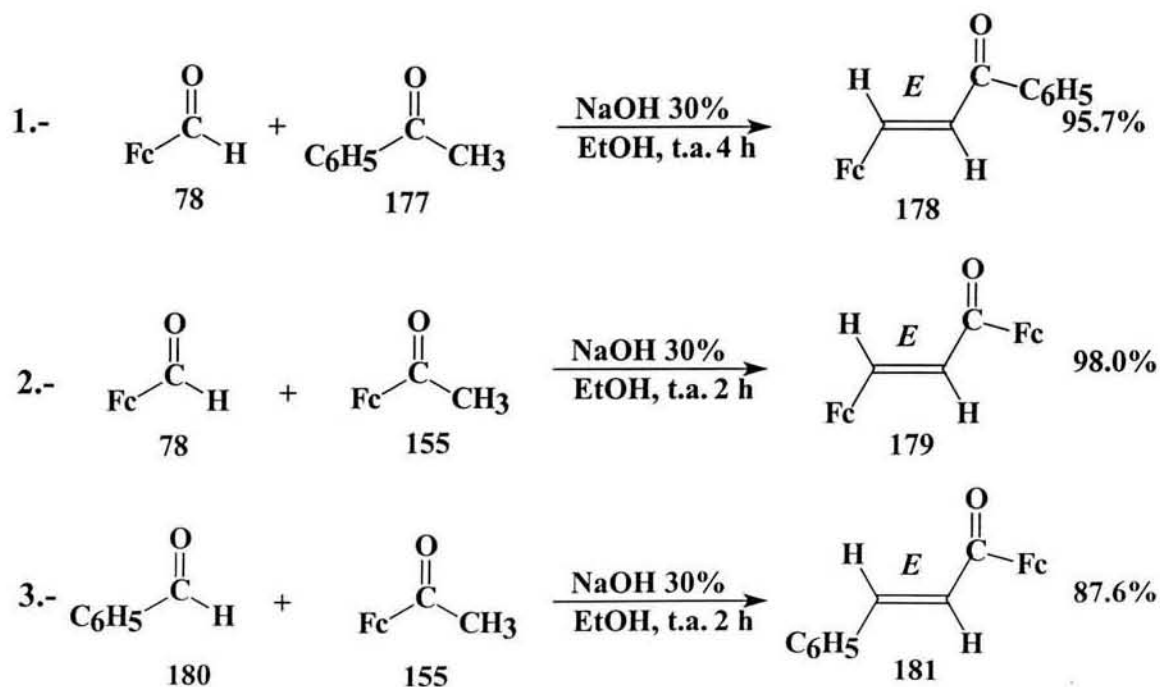
CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **176** se observa el etilo en 15.3 y 23.7 ppm, en 27.67 ppm se observa la señal que corresponde al metino, en 41.35 ppm se observa la señal que corresponde al carbono que tiene enlazado al átomo de oxígeno. Las señales de 65.96, 69.07, 69.40 y 87.37 ppm corresponden al sistema ferrocénico. Las señales de los anillos aromáticos derivados del benceno aparecen desde 120 a 144 ppm.

SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS VINÍLICOS FERROCENÍLICOS

3.7 CONDENSACIÓN ALDÓLICA

En la primera serie de síntesis se hicieron reaccionar el ferrocencarboxialdehído (78) y el benzaldehído (180) con diferentes metilcetonas obteniéndose las enonas ferrocenilicas 178, 179 y 181 como se muestra en el esquema 78. Las enonas ya mencionadas tienen en su estructura dos hidrógenos en las posiciones α , β respecto al grupo carbonilo, éstas resultaron ser muy estables y los rendimientos de reacción fueron excelentes, la metodología empleada fue bajo condiciones homogéneas usando etanol como disolvente y como base hidróxido de sodio al 30% con agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. El producto precipita en el seno de la reacción y la purificación de éste es por recristalización con etanol.



Esquema 78. Síntesis de enonas.

La caracterización de éstas enonas fue por técnicas espectroscópicas tradicionales IR, RMN ^1H , ^{13}C , y Masas. En el espectro de IR la banda más características es la de 1650 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo. En espectroscopía de RMN ^1H se determinó que para estas tres cetonas la geometría del doble enlace es *E*, esto fue observado en el espectro ya que las constantes de acoplamiento son de 15 Hz lo cual es característico para alquenos con geometría *trans*. En RMN ^{13}C se observan las señales a campo bajo de los grupos

carbonilos alrededor de 192 ppm. En espectrometría de masas se observó que el pico base corresponde al ión molecular y éste, posteriormente, pierde una unidad de ciclopentadienilos. Las tres enonas resultaron ser sólidas de color rojo altamente estables en condiciones normales.

En el espectro de RMN ^1H de la enona **178** se observa una señal simple que integra para cinco protones y corresponde al ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno, en 4.48 y 4.59 ppm se observan dos señales triples con $J= 1.6$ Hz e integran para dos protones cada una y corresponden al ciclopentadienilo sustituido del sistema ferrocénico. En 7.09 se observa una señal doble con $J= 15$ Hz que integra para un protón el cual corresponde al hidrógeno α al carbonilo, la señal en 7.49 ppm se observa una señal multiple que integra para tres protones y corresponden al sistema arílico, en 7.72 ppm se observa una señal doble con $J= 15$ Hz e integra para un protón corresponde al hidrogeno en la posición β respecto al carbonilo. Estas constantes de acoplamiento demuestran claramente que la geometría del alqueno conjugado con el carbonilo es *trans*. La señal multiple de 7.95 ppm integra para dos protones y corresponde al sistema arílico.

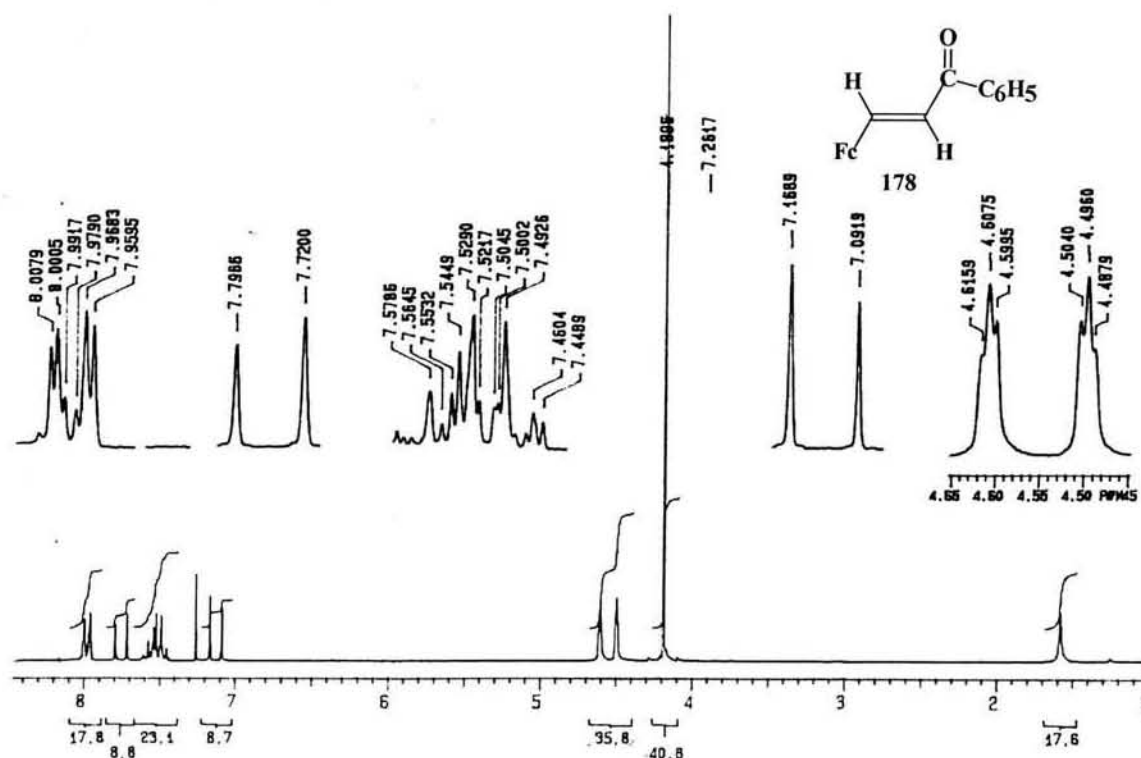
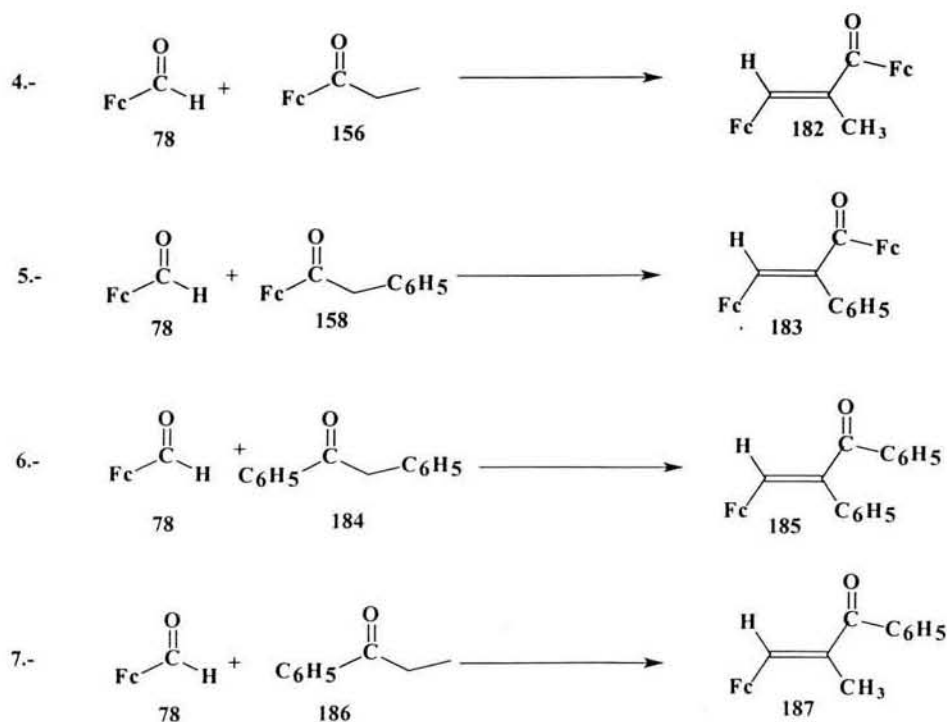


Figura 22. Espectro de RMN ^1H para la enona **178**

En el espectro de RMN ^{13}C para la enona **178** se observan las señales características del ferroceno en 69.11, 71.51 ppm correspondientes al carbono del sistema C_5H_4 del sistema ferrocenílico, en 69.93 ppm se observa la señal correspondiente al sistema C_5H_5 así como la señal del carbono *ipso* del ferroceno que se encuentra en 79.32 ppm. La señal en 119.16 ppm corresponde al carbono de la doble ligadura α respecto al carbonilo, la señal en 128.45, 128.51, 132.35 y 136.98 (*C-ipso*) ppm corresponden al sistema arílico, la señal de 146.84 ppm corresponde al carbono de la doble ligadura β respecto al carbonilo y, finalmente, se observa una señal en 190.00 ppm que corresponde al grupo carbonilo.

En el espectro de masas para la enona **178** se observa que el ión molecular se encuentra en 316 m/z que corresponde al peso molecular del la enona en discusión (**178**), posteriormente se observa la pérdida de 65 m/z dando origen al pico en 251 m/z . y esta pérdida corresponde a un ciclopentadienilo. Se propone la pérdida del anillo arílico con el grupo carbonilo para dar origen al pico en 146 m/z .

Por otro parte se realizó la síntesis de las enonas **182**, **183**, **185** y **187**, esquema 79 con diferentes sustituyentes en la posición α respecto al grupo carbonilo estos sustituyentes fueron metilos y arilos. La síntesis presentó un mayor grado de dificultad utilizando medios homogéneos los rendimientos fueron muy bajos y los tiempos de reacción fueron largos.



Esquema 79. Síntesis de enonas.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por lo que se tuvo que hacer uso de otras metodologías que permitieran mejores resultados. Básicamente, se usaron dos metodologías: una de ellas fue en medio homogéneo usando un disolvente prótico como el etanol y variando la basicidad de NaOH a KOH acuoso calentando a reflujo la mezcla de reacción. Otra variante fue usar un disolvente aprótico como el benceno y como base el *t*-BuOK, esta mezcla se calentó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno; sin embargo los rendimientos y tiempos de reacción no fueron satisfactorios.

Finalmente, se desarrolló otra metodología libre de disolventes. Esta técnica novedosa, brinda varias ventajas; por el hecho de no usar disolventes, trae como consecuencia el no generar residuos contaminantes y los tiempos de reacción son muy cortos. Los aspectos mencionados anteriormente hacen éste un proceso altamente competitivo, ya que en la actualidad se buscan procesos no contaminantes y eficientes. El empleo de esta metodología resultó ser muy eficiente, ya que los rendimientos fueron superiores a las técnicas utilizadas anteriormente.

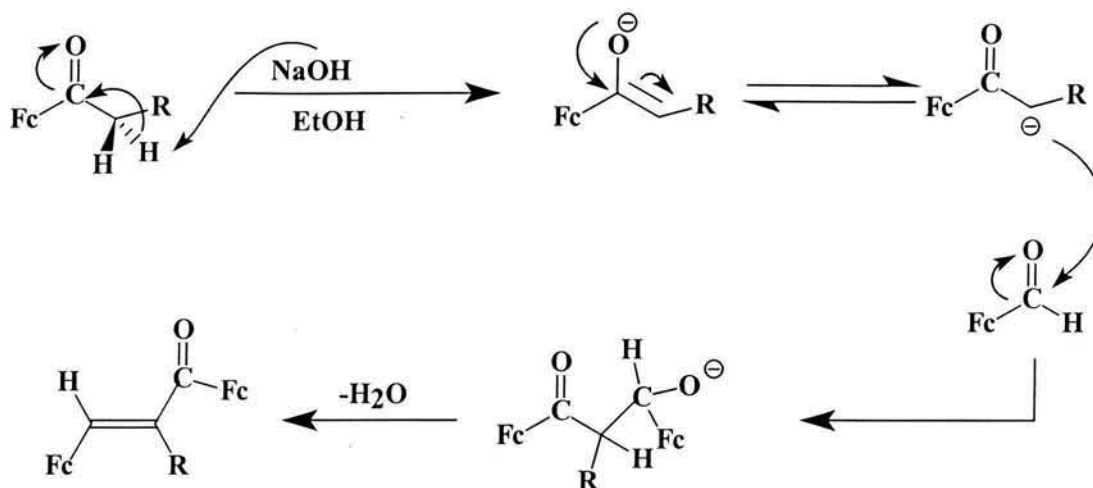
La metodología fue la siguiente: inicialmente, se colocó un equivalente de la cetona y un equivalente del aldehído, posteriormente se adicionaron 5 equivalentes de hidróxido de sodio en polvo, se homogeniza la mezcla y se adiciona una pequeña cantidad del catalizador de transferencia de fase que en este caso fue el Aliquat 336 (cloruro de tricaprilmetilamonio), para humedecer la mezcla sólida, se calienta en una mufla a temperaturas de 70-90 °C. Posteriormente, esta mezcla se vierte en una solución de diclorometano-agua. La fase orgánica se lava tres veces con agua, se evapora el diclorometano y se purifica la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente, además de usar un gradiente de diclorometano. Los rendimientos y tiempos de reacción son mostrados en la tabla 13.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 13. Condiciones de reacción y rendimientos para la síntesis de enonas con sustituyentes en la posición α respecto al carbonilo.

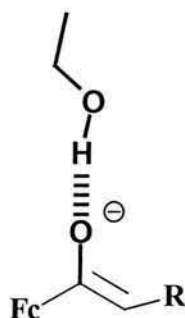
Enona	Condiciones de reacción	Solvente-Base	Rendimiento %
182	72 h, t.a.	EtOH-NaOH	15
	72 h, t.a.	EtOH-KOH	20
	24 h, reflujo	Benceno- <i>t</i> -BuOK	50
	0.75 h, 75-80 °C	Sin disolvente	66
183	24 h, t.a.	EtOH-NaOH	13
	24 h, t.a.	EtOH-KOH	17
	24 h, reflujo	Benceno- <i>t</i> -BuOK	42
	0.75 h, 75-80 °C	Sin disolvente	61
185	24 h, t.a.	EtOH-NaOH	10
	24 h, t.a.	EtOH-KOH	40
	24 h, reflujo	Benceno- <i>t</i> -BuOK	42
	0.5 h, 70-75 °C	Sin disolvente	60
187	24 h, t.a.	EtOH-NaOH	46
	24 h, t.a.	EtOH-KOH	32
	24 h, reflujo	Benceno- <i>t</i> -BuOK	25
	1 h, 85-90 °C	Sin disolvente	63

Como se puede observar, el rendimiento cuando la reacción se realiza libre de disolvente es muy superior respecto a cuando se usa algún disolvente y esto se debe a que el disolvente favorece el equilibrio ceto-enol de la base conjugada de la cetona, lo que no ocurre cuando no se emplea disolvente como se muestra en el esquema 80.



Esquema 80. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de las enonas en estado sólido.

El bajo rendimiento en las reacciones con disolvente posiblemente se debe a que el disolvente solvata al enolato y esto trae como consecuencia que no ocurra la adición nucleofílica al aldehído.



Enolato solvatado por una molécula de etanol

Respecto a la estereoquímica de las cetonas α,β -insaturadas podemos decir que la reacción de condensación aldólica sin disolvente procede de igual manera estereoespecífica, formándose como único producto el isómero *E*; esto fue confirmado por difracción de rayos-X de monocristal, en donde se observa claramente que el grupo carbonilo está en posición trans respecto al sustituyente ferrocenílico, y la distancia interatómica es de 1.34 Å para el doble enlace carbono-carbono ubicado en las posiciones C₁₁-C₁₂, como se muestra en la siguiente figura del compuesto **187**.

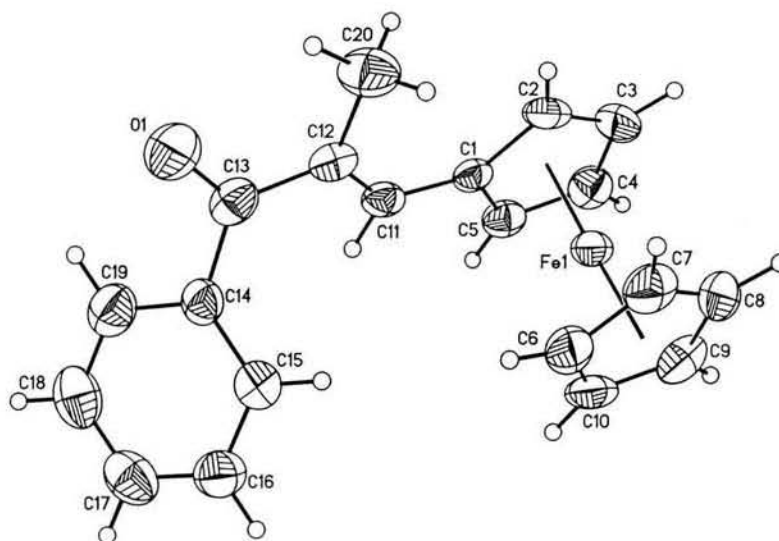
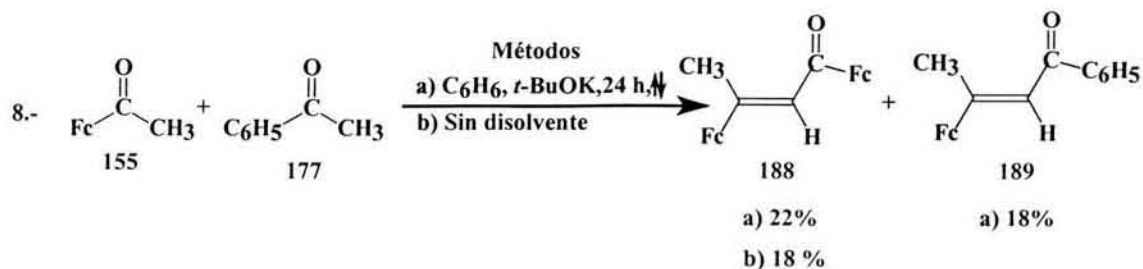


Figura 23. Difracción de rayos-X de monocristal para la enona **187**. Enlaces seleccionados/ Å: C₁-C₁₁ = 1.452; C₁₁- C₁₂ = 1.340; C₁₂-C₁₃ = 1.475; C₁₃- C₁₄ = 1.505; C₁₂-C₂₀ = 1.499; O₁- C₁₃ = 1.230. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 14.776, b= 10.542, c= 20.209. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 90.000, β= 90.000, γ= 90.000.

Por otra parte, se desarrolló la síntesis de condensación aldólica cruzada entre el acetyl ferroceno y la acetofenona. Primero se intento esta síntesis usando etanol y las diferentes bases de NaOH y KOH al 40%, sin tener éxito en la síntesis, por lo que se tuvo que utilizar otras metodologías con benceno anhidro y *t*-BuOK a reflujo obteniéndose la mezcla de la autocondensación entre las dos metilcetonas **188** con un rendimiento del 22 % así como el producto cruzado **189**.



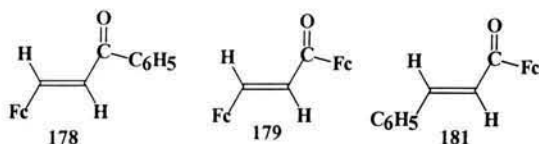
Esquema 81. Síntesis de enonas.

Cuando se desarrolló la reacción sin disolvente la relación de estos productos cambió, ya que sólo se obtuvo el producto de auto condensación para dar el producto **188**

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

con un rendimiento de 18 %. Estos resultados demuestran que el acetilferroceno es más susceptible a formar carbaniones por la sustracción del hidrógeno α respecto al carbonilo, asimismo se interpreta que el sustituyente ferrocenílico es un grupo electroattractor más fuerte que el anillo bencénico ya que el hidrógeno del sustituyente metílico es más ácido (para el acetilferroceno) que en el caso en el cual existe el anillo bencénico (acetofenona). Para la metodología en donde no se utiliza disolvente alguno, la reacción es estereoespecífica ya que sólo se detectó la formación de un solo producto, esto refuerza la observación sobre su efecto electroattractor del ferroceno haciendo el carbonilo del acetilferroceno un buen centro electrofilo susceptible a ataques nucleofílicos. En la siguientes tablas se presentan los datos espectroscópicos de RMN ^1H y ^{13}C .

Tabla 14. Datos de RMN ^1H para las enonas 178, 179 y 181



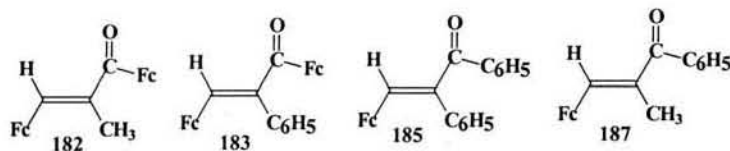
RMN ^1H	Enonas		
	178	179	181
C_5H_5	4.18, s	4.17 s, 4.19, s	4.22, s
C_5H_4	4.49, t, $J=1.6$ Hz 4.60, t, $J=1.6$ Hz	4.46, s, 4.59, s 4.55, s, 4.87, s	4.6, t, $J=1.8$ Hz 4.92, t, $J=1.8$ Hz
=CH, α al carbonilo	7.09, d, $J=15$ Hz	6.71, d, $J=15.3$ Hz	7.09, d, $J=15.6$ Hz
=CH	7.72, d, $J=15$ Hz	7.67, d, $J=15.3$ Hz	7.84, d, $J=15.6$ Hz
C_6H_5	7.49-7.57, m 7.95-8.00, m		7.41-7.44, m 7.63-7.66, m

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 15. Datos de RMN ¹³C para las enonas 178, 179 y 181

RMN ¹³ C	Enonas		
	178	179	189
C ₅ H ₅	69.93	69.71, 70.03	69.93
C ₅ H ₄	69.11, 71.51, 79.32 (<i>ipso</i>)	70.15, 70.94, 71.25, 71.66, 79.50, (<i>ipso</i>), 80.75 (<i>ipso</i>)	70.20, 72.85 78.45 (<i>ipso</i>)
=CH, α al carbonilo	119.16	120.28	123.10
=CH	146.84	142.03	149.00
C ₆ H ₅	128.45, 128.51, 132.35, 136.98 (<i>ipso</i>)		128.30, 129.00, 130.20, 137.53 (<i>ipso</i>)
C=O	190.11	192.00	193.11

Tabla 16. Datos de RMN ¹H para las enonas 182, 183, 185 y 187



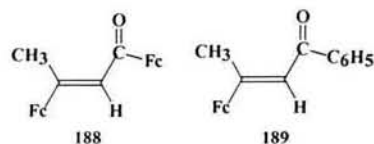
RMN ¹ H	Enonas			
	182	183	185	187
C ₅ H ₅	4.17, s 4.21, s	4.131, s 4.138, s	4.12, s	4.15, s
C ₅ H ₄	4.40, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.85, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.53, m	3.90, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.23, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.42, t, <i>J</i> = 1.9 Hz 4.56, t, <i>J</i> = 1.9 Hz	3.88, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.25, t, <i>J</i> = 1.8 Hz	4.42, t, <i>J</i> = 1.8 Hz 4.51, t, <i>J</i> = 1.8 Hz
CH ₃	2.12, d, <i>J</i> = 1.8 Hz			2.15, s
=CH,	7.34, d, <i>J</i> = 1.7 Hz	7.33, s	7.20, s	7.00, s
C ₆ H ₅		7.35-7.49, m	7.45-7.79, m	7.45-7.64, m

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 17. Datos de RMN ¹³C para las enonas 182, 183, 185 y 187

RMN ¹³ C	Enonas			
	182	183	185	187
C ₅ H ₅	69.34, 70.02	69.55, 70.00	69.62	69.43
C ₅ H ₄	70.15, 70.46, 71.29, 71.60, 79.19 (<i>ipso</i>), 79.81 (<i>ipso</i>)	70.49, 70.84, 71.39, 71.93, 78.54 (<i>ipso</i>), 79.44 (<i>ipso</i>)	70.94, 71.06, 78.05 (<i>ipso</i>),	70.75, 70.86, 79.08 (<i>ipso</i>)
CH ₃	14.89			18.01
=C, α al carbonilo	134.24	138.14	139.31	132.89
=CH	136.00	137.14	143.72	144.22
C ₆ H ₅		127.71, 128.55, 129.91, 137.68 (<i>ipso</i>)	127.60, 128.12, 128.52, 129.36, 129.79, 131.33, 137.12 (<i>ipso</i>), 137.47 (<i>ipso</i>)	128.07, 128.77, 131.04, 139.37 (<i>ipso</i>)
C=O	170.00	196.27	196.5	198.20

Tabla 18. Datos de RMN ¹H para las enonas 188 y 189



RMN ¹ H	Enonas	
	188	189
C ₅ H ₅	4.16, s, 4.20, s	4.17, s
C ₅ H ₄	4.43, t, <i>J</i> = 1.8 Hz, 4.49, t, <i>J</i> = 1.8 Hz, 4.61, t, <i>J</i> = 1.8 Hz, 4.82, t, <i>J</i> = 1.8 Hz	4.44, t, <i>J</i> = 2.1 Hz, 4.63, t, <i>J</i> = 2.1 Hz,
CH ₃	2.57, s	2.57, d, <i>J</i> = 1.5 Hz
=CH	6.74, s	7.11, d, <i>J</i> = 0.9 Hz
C ₆ H ₅		7.43-7.96, m

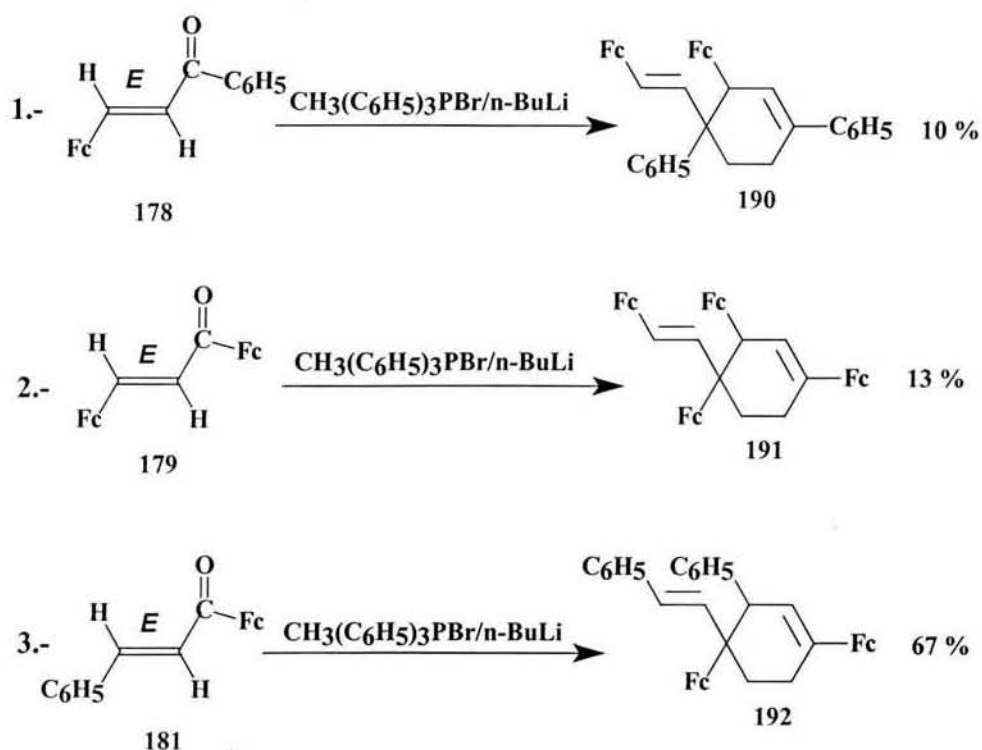
Tabla 19. Datos de RMN ^{13}C para las enonas **188**, **189**

RMN ^{13}C	Enonas	
	188	189
C ₅ H ₅	70.44, 71.96	69.83
C ₅ H ₄	66.97, 69.36, 69.81, 69.72, 82.51 (ipso), 86.18 (ipso)	67.24, 70.79, 85.79, (ipso)
CH ₃	18.01	18.43
=CH, α al carbonilo	117.72	116.66
=C	153.35	157.38
C ₆ H ₅		127.28, 128.42, 132.00, 140.15, (ipso)
C=O	193.74	190.59

3.8 SÍNTESIS DE 1,3-BUTADIENOS

Utilizando las enonas obtenidas en la sección anterior se procedió a sintetizar 1,3-butadienos por medio de la reacción de Wittig. Para ello, se utilizó el bromuro de trifenilmetilfosfina, como disolvente THF anhidro y como base *n*-BuLi para generar el respectivo iluro del derivado de la fosfinas. Los resultados fueron satisfactorios en la mayoría de los casos.

Para las tres enonas que tienen hidrógenos en las posiciones α,β respecto al carbonilo, al hacerlas reaccionar con el derivado de la fosfina se auto condensaron dando el único producto de cicloadición Deils-Alder [4+2], sin observarse el respectivo 1,3-butadieno.



Esquema 82. Reacciones de cicloadición [4+2].

Estos productos fueron sólidos de color amarillo los cuales fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas tradicionales en síntesis orgánica; además, su estructura fue confirmada por difracción de rayos-X. En función de los productos obtenidos se deduce que la conformación más estable para los 1,3-butadienos obtenidos de las cetonas **178**, **179** y **181** son *s-cis*, ya que una condición necesaria para que ocurra una reacción Diel-Alder es que el dieno tenga la configuración *s-cis*. En las siguientes figuras, se muestra la difracción de rayos-X de monocristal de los ciclohexenos **190** y **191**, en donde se puede observar que los ciclohexenos tienen una conformación de silla esto es una consecuencia producto de los grupos más voluminosos ya que de esta manera se encuentran más alejados dichos grupos voluminosos entre sí.

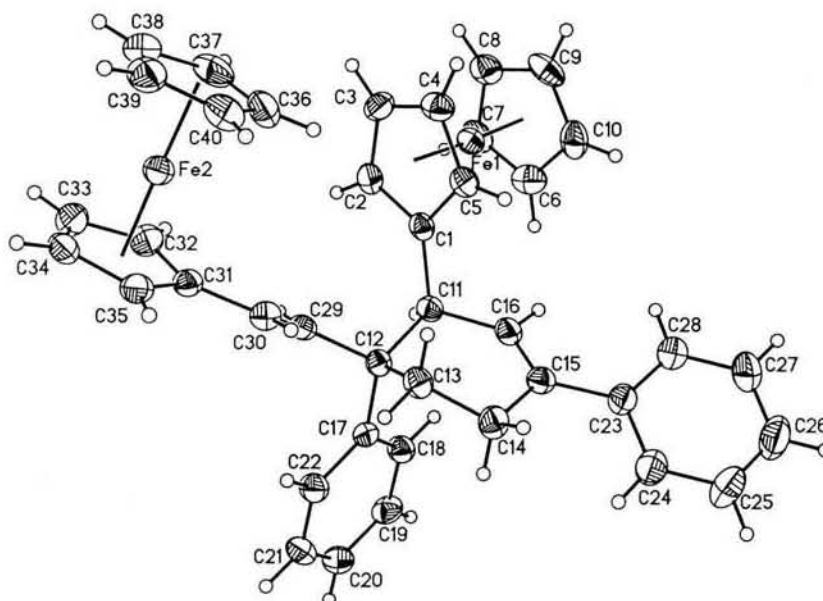


Figura 24. Difracción de rayos-X de monocristal del ciclohexeno 190. Enlaces seleccionados/ Å: C₁₅-C₁₆ = 1.325 y C₂₉-C₃₀ = 1.305. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 10.950, b= 11.926, c= 12.483. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 93.633, β= 98.404, γ= 111.584.

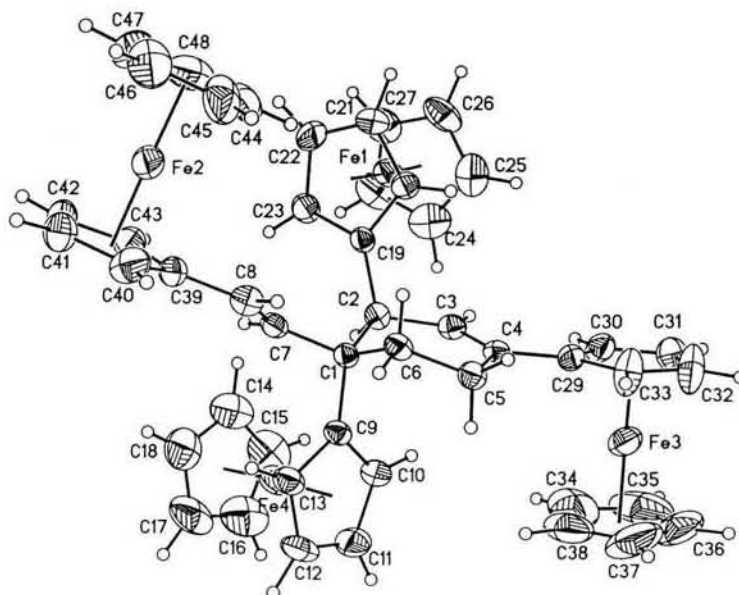
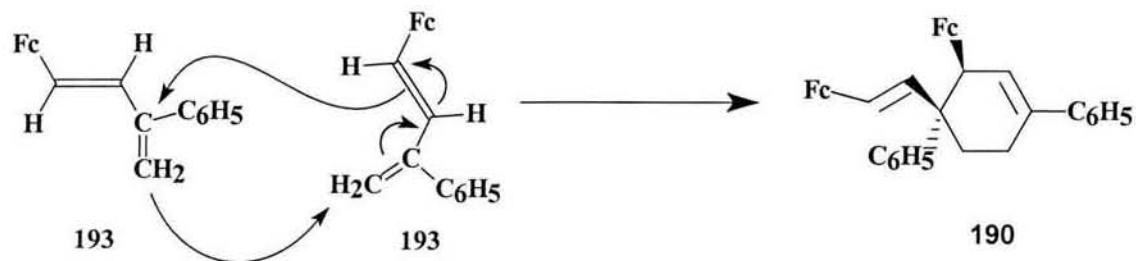


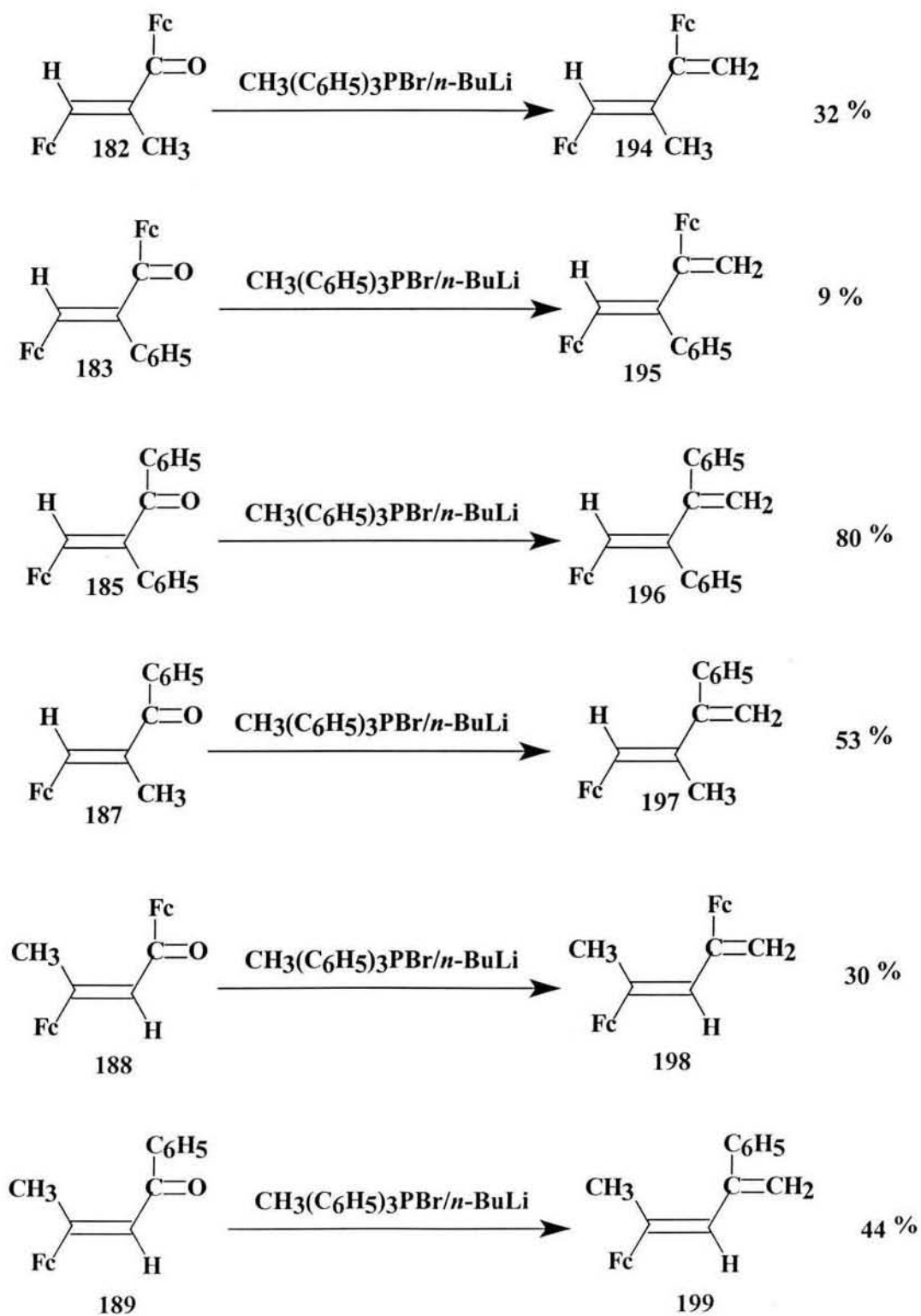
Figura 25. Difracción de Rayos-X de monocristal del ciclohexeno 191. Enlaces seleccionados/ Å: C₃-C₄ = 1.325 y C₇-C₈ = 1.326. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 14.135, b= 25.595, c= 10.933. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 90.000, β= 90.164, γ= 90.000.

Analizando los productos de autocondensación se observa claramente que el dienófilo es el alqueno terminal y que las adiciones son del tipo *exo*. El mecanismo de reacción propuesto para esta cicloadición es mostrado en el siguiente esquema.



Esquema 83

Para las otras enonas que tienen sustituyentes en la posición α respecto al carbonilo se obtuvo el producto de la reacción de Wittig.

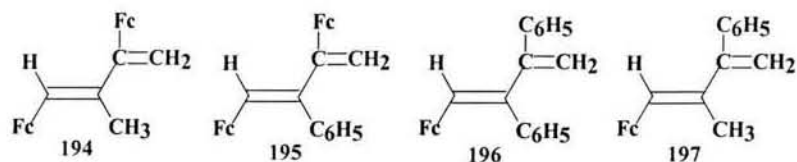


Esquema 84. Síntesis de 1,3-butadienos.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se puede observar, en los rendimientos para la obtención de los 1,3-dienos la reacción se desarrolla mejor cuando existe un grupo fenilo en la posición α al carbonilo que cuando existe un grupo ferrocenilo, esto se debe a que el grupo fenilo ayuda estabilizar los intermedios que se generan durante el proceso de reacción. En las siguientes tablas se muestran los datos espectroscópicos de RMN ^1H y ^{13}C .

Tabla 20. Datos de RMN ^1H para los dienos 194-197



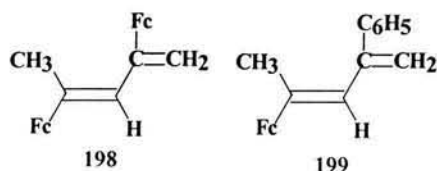
RMN ^1H	Dienos			
	194	195	196	197
C_5H_5	4.26, s, 4.27, s	4.09, s, 4.11, s	4.01, s	4.08, s
C_5H_4	4.37, t, $J= 1.8$ Hz, 4.49, t, $J= 1.5$ Hz, 4.52, t, $J= 1.5$ Hz	3.76, t, $J= 1.9$ Hz, 4.06, t, $J= 1.9$ Hz, 4.21, t, $J= 1.9$ Hz, 4.34, t, $J= 1.9$ Hz	3.62, t, $J= 1.8$ Hz, 4.02, t, $J= 1.9$ Hz	4.21, t, $J= 1.8$ Hz, 4.33, t, $J= 1.8$ Hz,
CH_3	2.17, s			2.04, s
$=\text{CH}_2$	5.26, d, $J= 1.5$ Hz, 5.52, d, $J= 1.5$ Hz	4.94, d, $J= 1.9$ Hz, 5.49, d, $J= 1.9$ Hz	4.82, d, $J= 1.5$ Hz, 5.12, d, $J= 1.9$ Hz	5.11, s, 5.28, s
$=\text{CH}$	6.56, s	6.75, s	6.18, s	6.11, s
C_6H_5		7.24-7.29, m	7.26-7.46, m	7.31-7.35, m

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 21. Datos de RMN ¹³C para las dienos 194-197

RMN ¹³ C	Dienos			
	194	195	196	197
C ₅ H ₅	68.97, 69.64	69.08, 69.54	69.07	69.53, 69.03
C ₅ H ₄	68.05, 68.38, 68.51, 68.72, 69.37, 82.87 (<i>ipso</i>), 85.75 (<i>ipso</i>)	67.96, 68.52, 68.77, 69.26, 69.50, 81.64 (<i>ipso</i>), 86.18 (<i>ipso</i>)	68.65, 69.55, 82.35 (<i>ipso</i>)	68.65, 69.53, 82.61 (<i>ipso</i>)
CH ₃	18.28			17.76
=CH ₂	110.15	114.43	116.26	112.19
=CH	125.90	126.98	127.03	127.17
C ₆ H ₅		127.50, 129.73, 132.02, 139.44 (<i>ipso</i>)	127.25, 128.05, 129.96, 140.69 (<i>ipso</i>)	127.97, 128.51, 134.43 (<i>ipso</i>)

Tabla 22. Datos de RMN ¹H para los dienos 198-199



RMN ¹ H	Dienos	
	198	199
C ₅ H ₅	4.15, s, 4.17, s	4.10, s
C ₅ H ₄	4.23, t, <i>J</i> = 2.0 Hz, 4.28, t, <i>J</i> = 2.0 Hz, 4.38, t, <i>J</i> = 1.9 Hz, 4.98, t, <i>J</i> = 1.9 Hz	4.25, s, 4.46, s
CH ₃	2.18, d, <i>J</i> = 1.4 Hz	2.03, s
=CH ₂	4.96, t, <i>J</i> = 1.6 Hz, 5.46, t, <i>J</i> = 1.9 Hz	5.17, s, 5.59, s
=CH	6.49, t, <i>J</i> = 1.4 Hz	6.43, s
C ₆ H ₅		7.28, dd, <i>J</i> _{o,m} =2.5 y 7.6 Hz 7.42, d, <i>J</i> =7.5 Hz

Tabla 23. Datos de RMN ^{13}C para los dienos 198-199

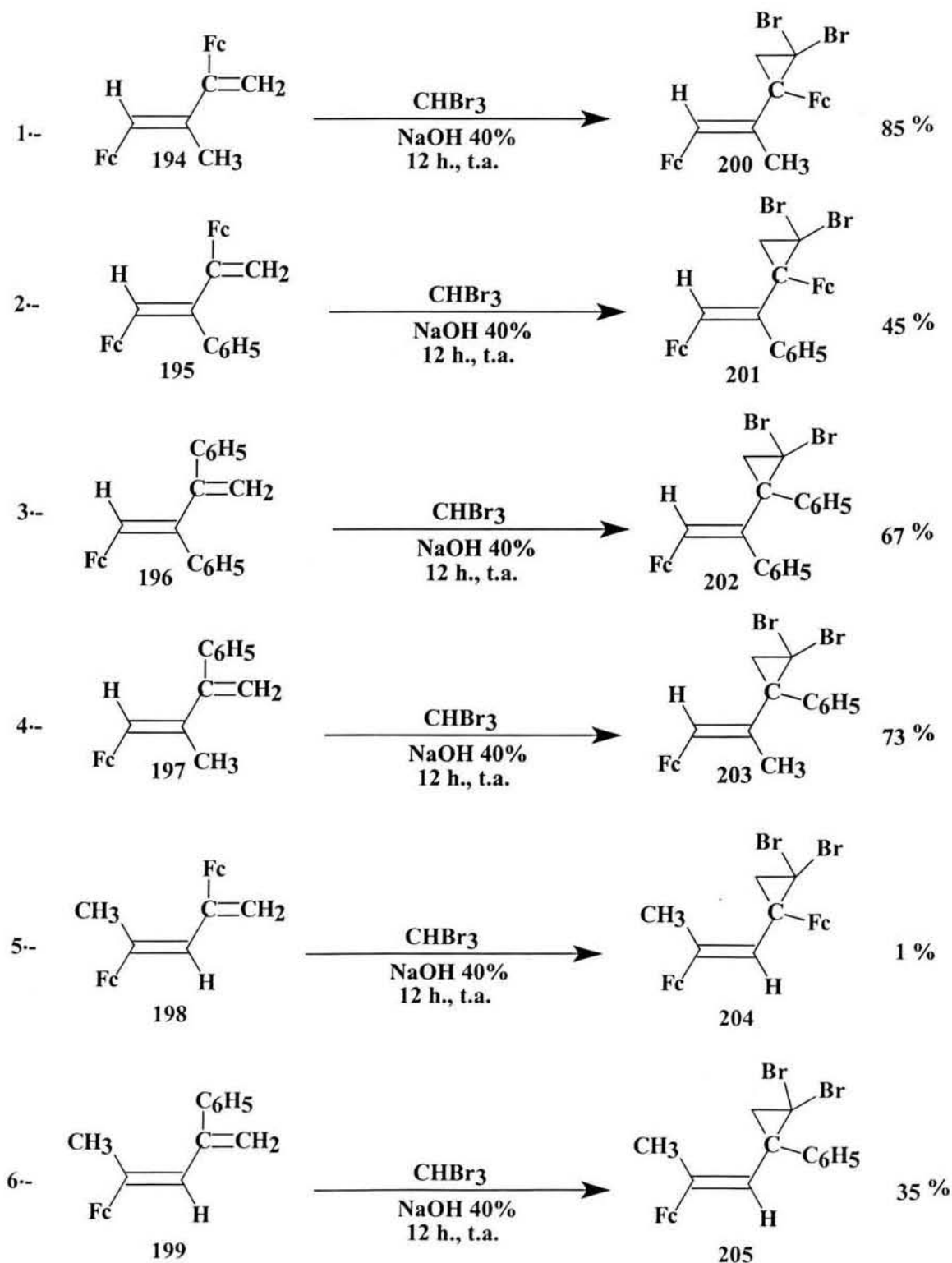
RMN ^{13}C	Dienos	
	198	199
C ₅ H ₅	68.37, 68.88	69.09
C ₅ H ₄	68.05-69.57, 86.70 (ipso), 88.51 (<i>ipso</i>)	65.74, 68.78, 89.39 (ipso)
CH ₃	20.52	17.23
=CH ₂	116.42	114.77
=CH	122.62	122.88
C ₆ H ₅		126.67, 127.48, 128.48, 136.69 (<i>ipso</i>)

3.9 SINTESIS DE CICLOPROPANOS GEM-DIHALOGENADOS VINÍLICOS

La generación de dibromocarbena ocurre en presencia de un catalizador de transferencia de fase, cuando es agitado el bromoformo y sosa acuosa concentrada en presencia de cantidades catalíticas de una sal lipofóbica de tetralquil amonio, en presencia de un alqueno son formados los respectivos gem-dihalociclopropanos. Usualmente los rendimientos son altos cuando el alqueno tiene una baja nucleofilicidad. La velocidad de desaparición del bromoformo dependerá de la nucleofilicidad del alqueno. El dibromocarbena es una especie electrofílica y reacciona más rápidamente con alquenos más sustituidos, como una regla los alquenos 1,1-disustituidos reaccionan más rápidamente que con los 1,2-disustituidos, también los alquenos *Z* reaccionan más rápidamente que los alquenos *E*.

Se emplearon 2 equivalentes del dieno y 5 equivalentes de bromoformo y cantidades catalíticas del cloruro de bencil trietil amonio como catalizador de transferencia de fase así como 3 mililitros de hidróxido de sodio al 40 %. Se agito la mezcla de reacción vigorosamente por 12 horas a temperatura ambiente. La mezcla se vertió en una mezcla de H₂O-CH₂Cl₂ y se lavó la fase orgánica 3 veces con agua con la finalidad de eliminar todas las sales solubles en agua. Los productos de reacción fueron purificados por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente *n*-hexano así como un

gradiente de diclorometano. Todos los productos fueron sólidos de colores que van del amarillo al rojo.



Esquema 85. Síntesis de ciclopanosvinílicos.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en los rendimientos obtenidos, se puede observar que para los dos primeros ciclopropanos que tienen dos sustituyentes en la posición 2, en el primer caso se tiene un sustituyente metilo y para el segundo caso un sustituyente arilo, los rendimientos son de 85 y 45 %, respectivamente, lo cual viene a comprobar que los mejores rendimientos se obtienen cuando el alqueno tiene poca nucleofilicidad, y esto se debe a que el grupo arilo se considera un grupo electro-donador mientras el grupo metilo es electro-donador mas débil y como consecuencia el alqueno tiene mayor densidad electrónica disponible para compartir con algún electrofilo además el factor estérico influye menos en el primer caso. Comparando la tercer reacción con la cuarta reacción se tiene un comportamiento similar ya que nuevamente se tienen los mismos sustituyentes y solo varia un grupo metilo y un grupo arilo resultando el mejor rendimiento cuando se tiene como sustituyente el metilo en la posición 2.

En las reacciones 5 y 6 el factor estérico es determinante, ya que si fuera un efecto electrónico el mejor rendimiento seria en la reacción número 5, ya que el ferroceno es un sustituyente electro-donador, por lo que tendría que ser el alqueno terminal más nucleofílico comparado con el alqueno de la reacción número 6, ya que el grupo arilo es un grupo electro-donador mas débil que el ferroceno..

Un aspecto muy relevante es el hecho que la reacción fue específica, ya que se tenían dos posibles sitios de reacción para el dibromocarbene, uno de ellos en la posición 1,2 del sistema 1,3-butadienílico y la otra posibilidad es que éste reaccionara en los carbonos 3,4 del sistema deiniílico. Sin embargo, se observó exclusivamente un solo producto de reacción en el alqueno 1,1-disustituido, es decir, en la posición 3,4 del sistema butadienílico. Lo cual se cumple con lo observado en otros alquenos; en donde por regla la reacción más rápida es en los alquenos 1,1-disustituidos sobre los alquenos 1,2-disustituidos.

Todos y cada uno de los compuestos fueron caracterizados por técnicas tradicionales en química orgánica. Para el ciclopropano **200** se puede observar en el espectro de IR las bandas características a 3089 cm^{-1} asignadas al C-H del ferroceno, y la banda a 1636 cm^{-1} corresponde para el grupo C=C del alqueno, en 1436 cm^{-1} es para el C=C del sustituyente ciclopentadienilo, La banda en 816 cm^{-1} corresponde al C-Br del ciclopropano.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de masas para el ciclopropano **200** se observa que el ión molecular se encuentra en $606\ m/z$ que corresponde al peso molecular del ciclopropeno en discusión (**200**); además, se observa las contribuciones isotópicas de los dos átomos de bromo de $M^+ + 2$ y $M^+ + 4$. Posteriormente, se observa la pérdida de $80\ m/z$ dando origen al pico en $526\ m/z$. y esta pérdida es de un átomo de bromo, a partir de este pico se propone la pérdida de otro átomo de bromo para dar origen al pico en $448\ m/z$. Posteriormente se propone la pérdida de un anillo ciclopentadienílico, dando origen al pico en $380\ m/z$. Finalmente, se pierde un átomo de hierro para dar origen al pico base en $326\ m/z$.

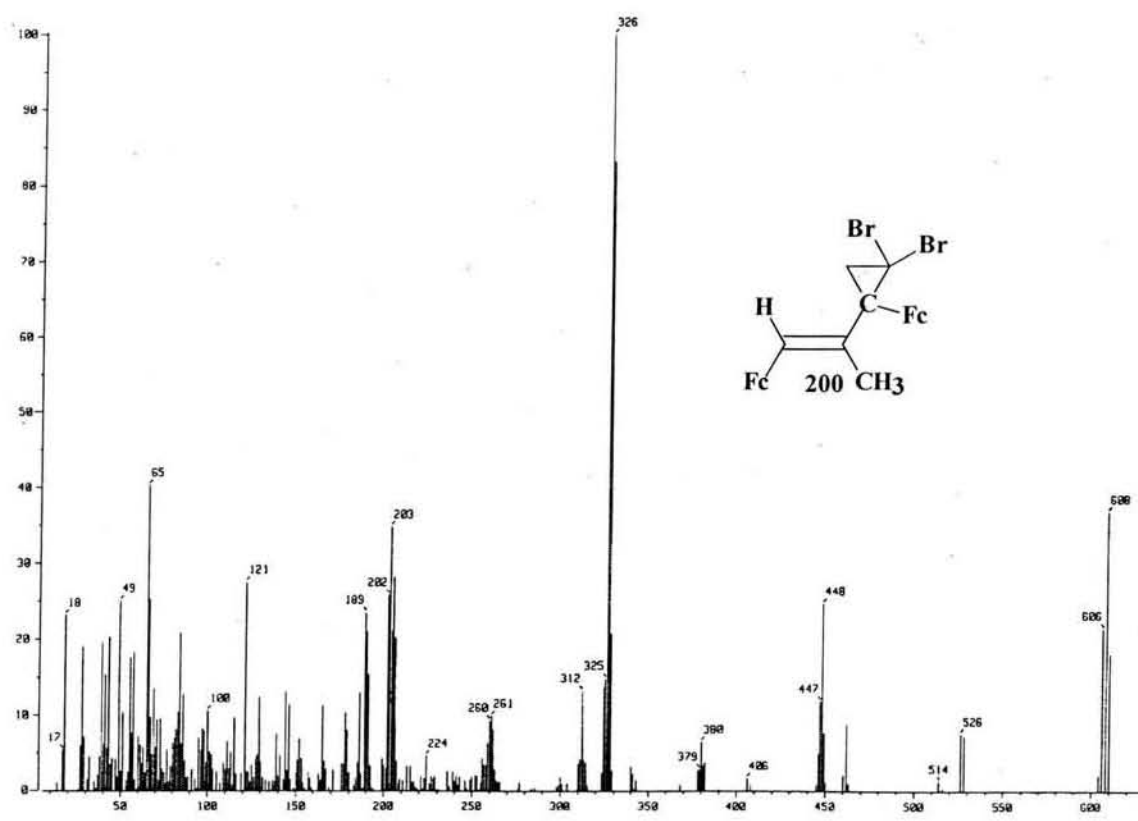


Figura 26. Espectro de masas para el compuesto **200**.

La estructura de los ciclopropanos *gem*-dihalogenados **202** y **205** se logró confirmar por difracción de rayos-X de monocristal. Como se muestra en las figuras 27 y 28.

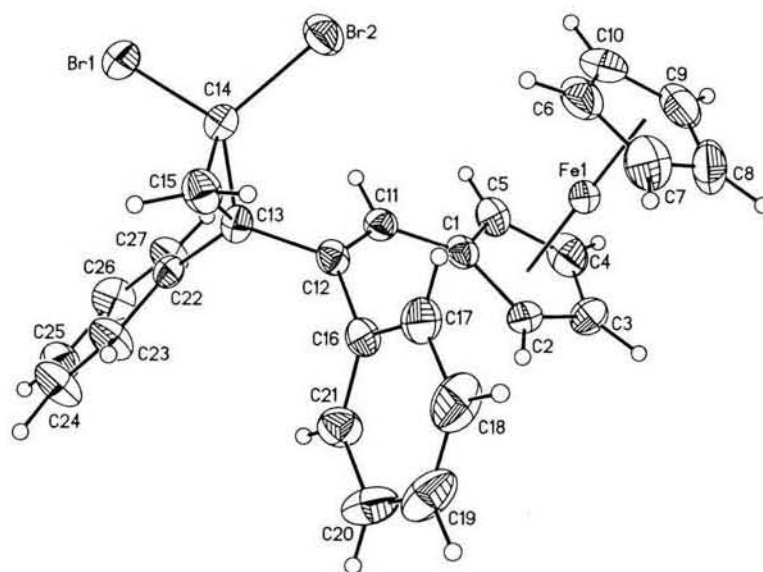


Figura 27. Difracción de rayos-X de monocristal del ciclopropano **202**. Enlaces seleccionados/ Å: C₁₄-Br₁ = 1.918; C₁₄-Br₂ = 1.920; C₁₁-C₁₂ = 1.347; C₁₃-C₁₄ = 1.544; C₁₄-C₁₅ = 1.497 y C₁₅-C₁₃ = 1.531. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 10.089, b= 19.818, c= 12.065. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 90.000, β= 110.229, γ= 90.000.

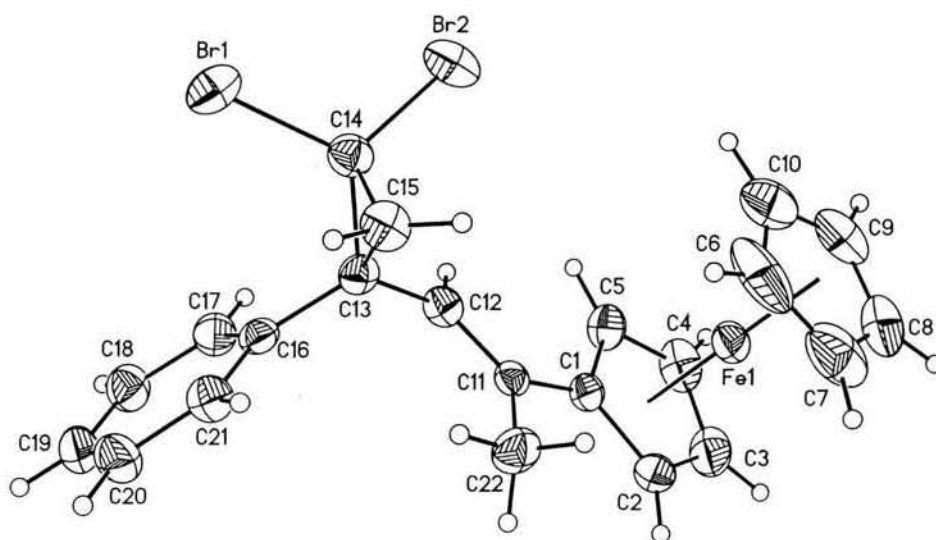
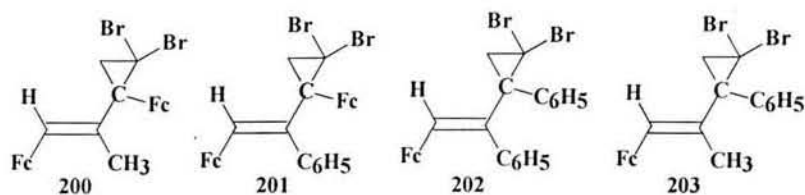


Figura 28. Difracción de rayos-X de monocristal del ciclopropano **205**. Enlaces seleccionados/ Å: C₁₄-Br₁ = 1.909; C₁₄-Br₂ = 1.924; C₁₁-C₁₂ = 1.327; C₁₃-C₁₄ = 1.515; C₁₄-C₁₅ = 1.428 y C₁₅-C₁₃ = 1.534. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a= 6.175, b= 12.470, c= 13.839. Ángulos de la celda unitaria (°): α= 68.041, β= 81.597, γ= 80.014.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las siguientes tablas se muestran los datos espectroscópicos de RMN ^1H y ^{13}C .

Tabla 24. Datos de RMN ^1H para los ciclopropanos 200-203



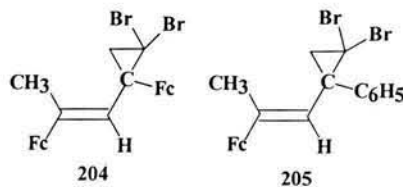
RMN ^1H	Ciclopropanos			
	200	201	202	203
C_5H_5	4.09-4.53, m	4.24, s	4.19, s	4.13, s
C_5H_4	4.09-4.53, m	3.56, s, 3.62, s, 4.12, s,	4.19, s	4.26, s 4.38, s
CH_3	2.33, s			2.07
CH_2	2.11, s	1.26	2.10, d, $J=7$ Hz	2.2, s, 2.37, s
$=\text{CH}$	6.19, s	6.46, s	6.58, s	6.26, s
C_6H_5		7.22-7.31, m	6.96-7.36, m	7.25-7.43, m

Tabla 25. Datos de RMN ^{13}C para los ciclopropanos 200-203

RMN ^{13}C	Ciclopropanos			
	200	201	202	203
C_5H_5	65.96-69.59	67.57, 67.95	66.90-70.88	69.49
C_5H_4	65.96-69.59	65.90, 66.14, 66.18, 84.10 (ipso), 87.10 (ipso)	66.90-70.88	69.16, 69.93, 82.85 (ipso)
CH_3	19.64			17.43
CH_2	36.14	30.52	34.15	35.43
CBr_2	43.41	41.20	43.75	34.42
$=\text{CH}$	126.28	126.88	127.29	126.00
C_6H_5		127.37, 127.84, 131.27, 136.68 (ipso)	127.95-130.09, 139.80 (ipso)	126.76, 127.23, 128.05, 134.91 (ipso)

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 26. Datos de RMN ^1H para los ciclopropanos 204-205



RMN ^1H	Ciclopropanos	
	204	205
C ₅ H ₅	4.16, s, 4.19, s	4.34, s
C ₅ H ₄	4.13, m, 4.29, m, 4.47, m,	4.62, s, 4.84, s
CH ₃	2.16, s	1.67, s
CH ₂	1.49, m	1.90, d, $J=6$ Hz, 2.55, d, $J=6$ Hz,
=CH	5.96, s	6.04, s
C ₆ H ₅		7.23-7.32, m

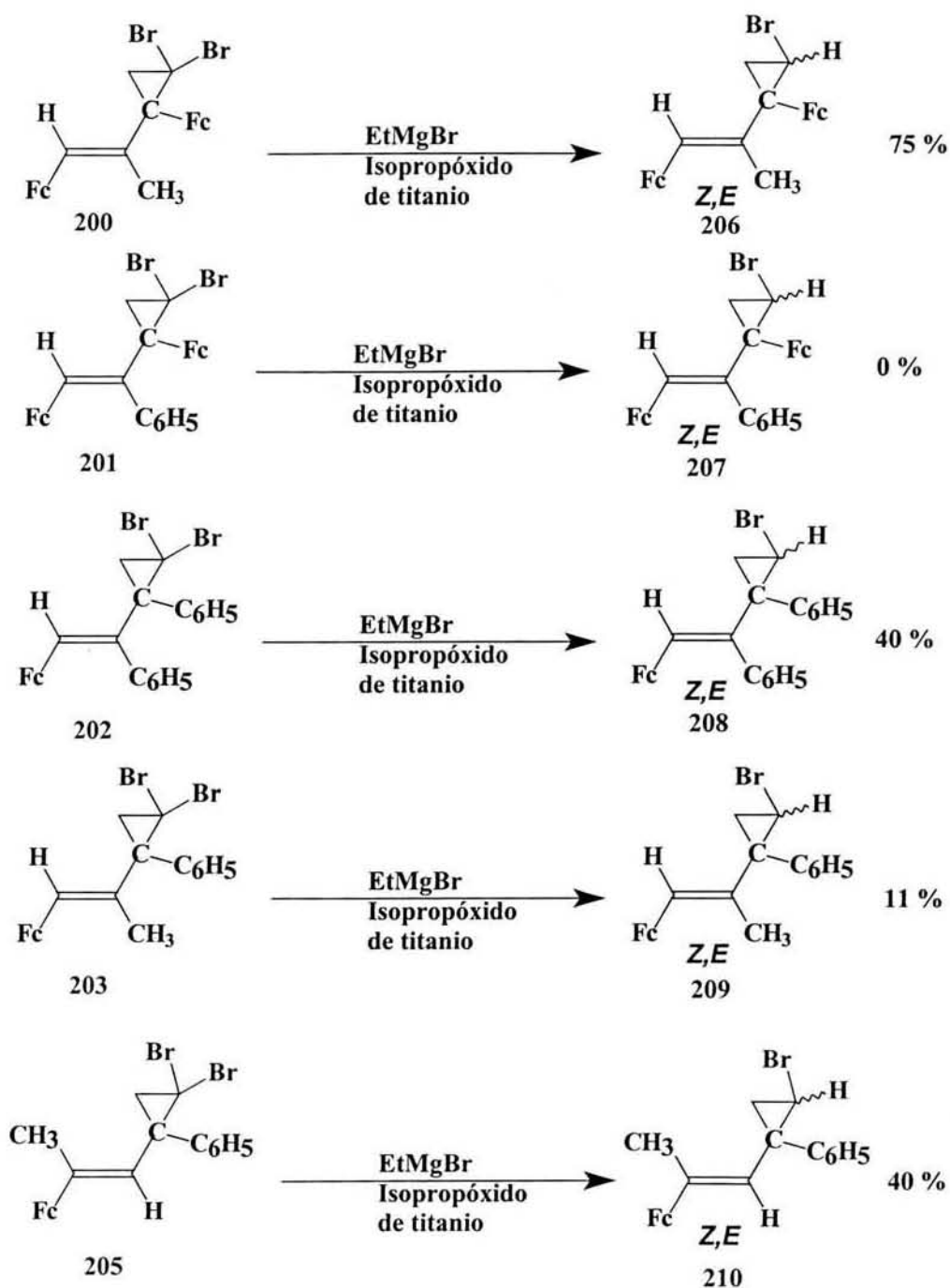
Tabla 27. Datos de RMN ^{13}C para los ciclopropanos 204-205

RMN ^{13}C	Ciclopropanos	
	204	205
C ₅ H ₅	68.43, 68.74	71.96
C ₅ H ₄	65.12, 65.50, 87.41 (<i>ipso</i>)	67.16, 70.10
CH ₃	18.75	16.55
CH ₂	35.10	34.77
CBr ₂	34.69	34.41
=CH	122.68	125.30
C ₆ H ₅		127.01, 128.22, 128.60, 137.06 (<i>ipso</i>)

3.10 ELIMINACIÓN REDUCTIVA DE UN ÁTOMO DE BROMO.

El tratamiento de los ciclopropanos *gem*-dibromados con bromuro de etilmagnesio en presencia de cantidades catalíticas de isopropóxido de titanio en éter ó THF a temperatura ambiente, resulta en la formación de monobromociclopropano en buenos rendimientos; sin embargo, la selectividad *cis/trans* es baja. El compuesto no halogenado puede ser obtenido del *gem*-dibromociclopropano usando un exceso del reactivo de Grignard. Este método es uno de los más eficientes y efectivos para la conversión de *gem*-dibromociclopropanos al correspondiente monobromado. El mecanismo de esta reacción no es totalmente claro hasta el momento. Algunas observaciones son consistentes con un mecanismo de radicales libres; sin embargo, el proceso del par de electrones no puede ser excluido.

La reducción de los 2,2-dibromo-1-(2-ferrocenilvinil) ciclopropanos (**200-205**) con bromuro de etilmagnesio en presencia de isopropóxido de titanio en THF ocurrió sin la apertura de ciclo de tres miembros y resultando una mezcla de isómeros *Z* y *E* de compuestos monobromados en donde mayoritariamente el isómero *E* se encuentra presente, los resultados son mostrados en el esquema 86.



Esquema 86. Eliminación reductiva de un átomo de bromo

Los productos de reacción *E/Z* fueron separados por cromatografía de columna usando como soporte sílica gel. En RMN¹H para el compuesto **209** (*E*) se observan dos señales múltiples a 1.57 y 1.73 ppm asignado a los protones del grupo metileno (parte AB

del sistema ABM del spin). Se observa que la diferencia en los desplazamientos químicos para el isómero **209** (*E*) de los protones del sistema AB es $\Delta\delta_E = \delta_B - \delta_A = 0.15$ ppm, siendo esta diferencia menor que para el caso de isómero **209** (*Z*), en donde las diferencia de $\Delta\delta_Z = \delta_B - \delta_A$ son mayores a 0.3 ppm. En este caso los isómeros (*Z*) no fueron caracterizados. Similares diferencias en $\Delta\delta_E = \delta_B - \delta_A$ se observan en los espectros de RMN ^1H para los compuestos **206**, **208** y **210**, siendo éstas en el intervalo de 0.1-0.2 ppm.

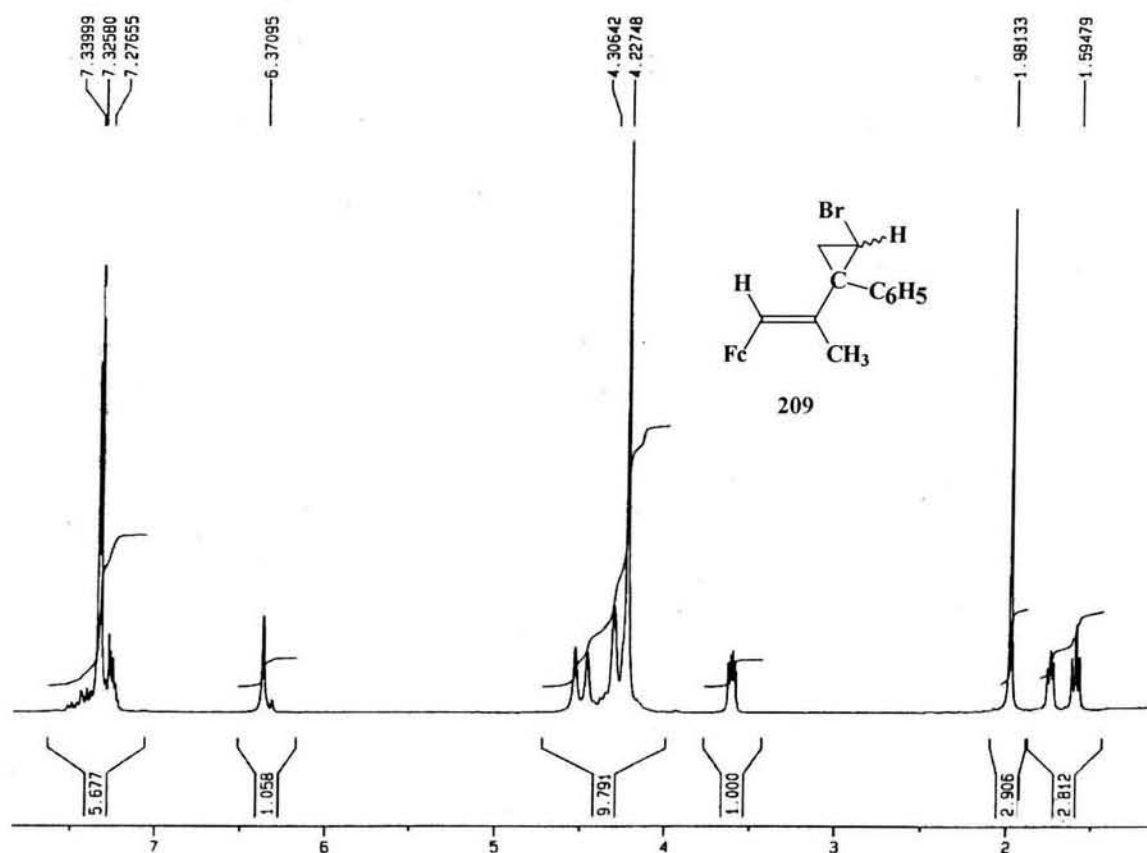


Figura 29. Espectro de RMN ^1H del compuesto isomérico **209** (*E*).

De igual manera se observa una señal simple en 1.98 ppm que integra para tres protones que corresponde al metilo, en 3.59 ppm se observa un doble de dobles con $J = 4.2$ Hz e integra para un protón y corresponde al metino del anillo de tres miembros. En 4.22 ppm se observa una señal simple que integra para cinco protones y corresponde al ciclopentadienilo no sustituido del sistema ferrocenílico. En 4.3 y 4.46 se observan las señales que corresponden al anillo ciclopentadienílico no sustituido del sistema ferrocenílico. En 6.37 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y

corresponde al hidrógeno vinílico. En 7.27 se observa una señal múltiple que integra para cinco protones y corresponde al sistema arílico.

La estructura del ciclopropano monobromado **209** se confirmó por difracción de rayos-X de monocristal lo que nos permitió establecer la estereoquímica del derivado vinílico de una forma inequívoca resultando ser el isómero *E*.

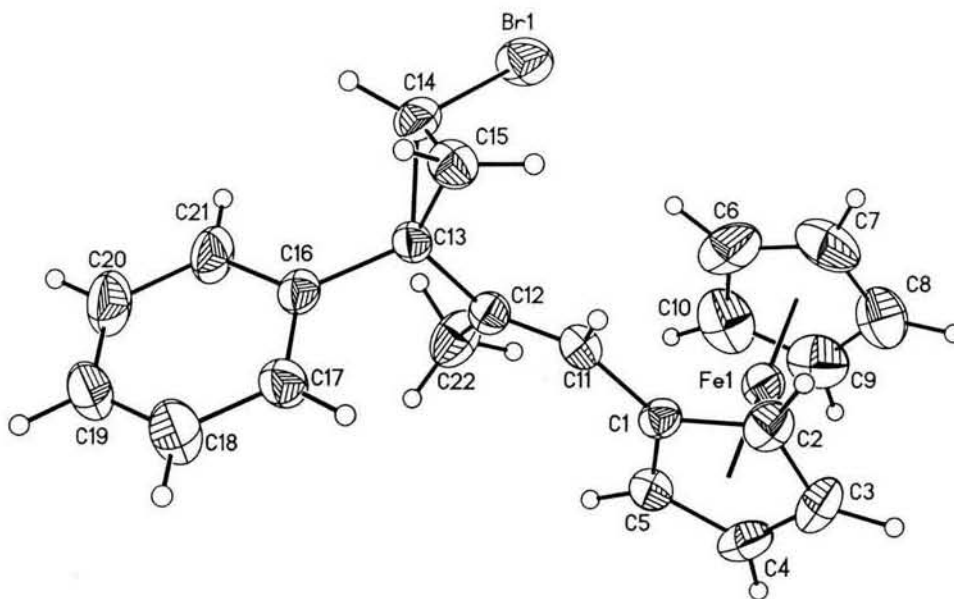
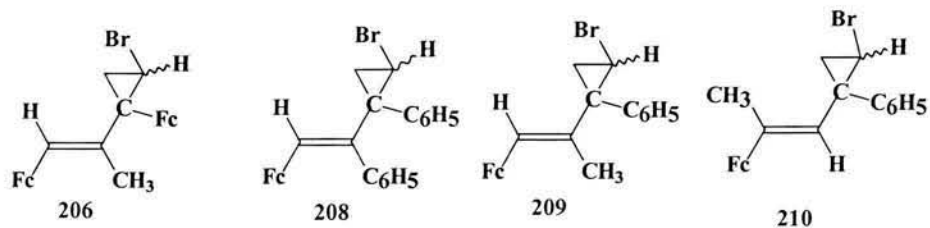


Figura 30. Difracción de rayos X de monocristal del compuesto **209** (*E*). Enlaces seleccionados/ Å: C₁₄-Br = 1.912; C₁₁-C₁₂ = 1.323; C₁₃-C₁₄ = 1.510; C₁₄-C₁₅ = 1.498 y C₁₅-C₁₃ = 1.487. Dimensiones de la celda unitaria (Å): a = 8.810, b = 10.510, c = 10.986. Ángulos de la celda unitaria (°): α = 106.020, β = 105.515, γ = 99.374.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las siguientes tablas se muestran los datos espectroscópicos de RMN ^1H y ^{13}C .

Tabla 28. Datos de RMN ^1H para los ciclopropanos monohalogenados 206, 208-210.



RMN ^1H	Ciclopropanos			
	206	208	209	210
C ₅ H ₅	4.14, s, 4.15, s	4.04, s	4.22, s	4.15, s
C ₅ H ₄	4.07, m, 4.19, m, 4.24, m, 4.36, m	4.31, m	4.30, s, 4.46, m	4.18, m, 4.38, m
CH ₃	2.06, s		1.98, s	
CH ₂	1.62, t, $J= 4.8$ Hz 1.76, t, $J= 4.8$ Hz	1.48, t, $J= 5.2$ Hz 2.21, t, $J= 4.8$ Hz	1.57, dd, $J=1.4, J=6.3$ Hz 1.73, dd, $J=1.4, J= 6.3$ Hz	1.52, t, $J= 6.9$ Hz 1.68, t, $J= 6.9$ Hz
CHBr	3.26, dd, $J= 3.0, J= 4.5$ Hz	3.54, dd, $J= 3.19, J= 7.33$ Hz	3.59, dd, $J=1.4, J= 6.3$ Hz	3.53, dd, $J=4.2, J= 6.9$ Hz
=CH	6.21, s	6.02, s	6.37, s	6.32, s
C ₆ H ₅		7.09-7.5, m	7.27-7.39, m	7.19-26, m

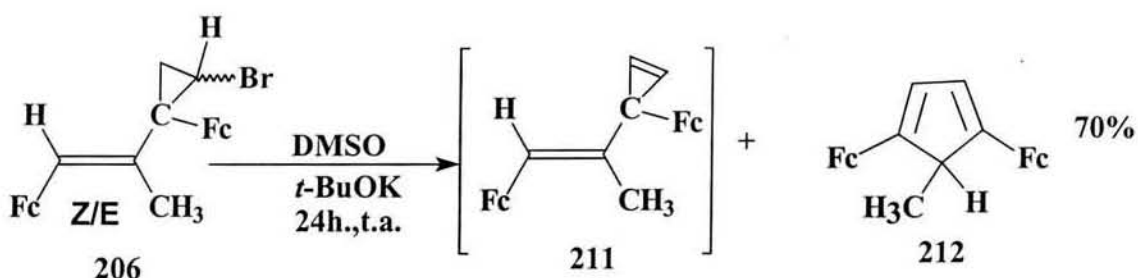
CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 29. Datos de RMN ¹³C para los ciclopropanos monohalogenados 206, 208-210.

RMN ¹³ C	Ciclopropanos			
	206	208	209	210
C ₅ H ₅	68.52, 68.82,	70.06	69.29	69.11
C ₅ H ₄	66.32, 66.97, 67.12, 67.35, 68.28, 68.98, 69.36, 82.07 (<i>ipso</i>), 90.06 (<i>ipso</i>)	68.63, 68.99, 70.39, 71.12, 82.28 (<i>ipso</i>)	68.91, 69.19, 69.81, 82.91 (<i>ipso</i>)	68.60, 68.84, 69.19, 69.74, 82.71 (<i>ipso</i>)
CH ₃	18.86		17.86	17.85
CH ₂	28.83	23.32	24.16	24.14
CHBr	32.49	29.43	27.76	26.72
=CH	126.10	126.63	126.16	126.60
C ₆ H ₅		124.19, 124.50, 126.06, 126.80, 127.95, 128.03, 128.24, 128.32, 128.69, 129.95, 138.87 (<i>ipso</i>), 140.39 (<i>ipso</i>)	126.65, 127.93, 128.08, 134.30 (<i>ipso</i>)	126.63, 127.97, 128.06, 128.35, 134.25 (<i>ipso</i>)

3.11 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS VINÍLICOS

Los compuestos monobromados **206**, **208-210** en su forma isomérica fueron tratados con *t*-BuOK en DMSO para obtener los ciclopropenos vinílicos. Los compuestos de deshidrohalogenación fueron altamente reactivos y en el momento de procesar y purificar éstos se descomponen dando una mezcla compleja, la cual no fue posible purificar e identificar algún compuesto y sólo para el caso del compuesto monobromado **206** se pudo separar y caracterizar uno de los productos. Esquema 87.

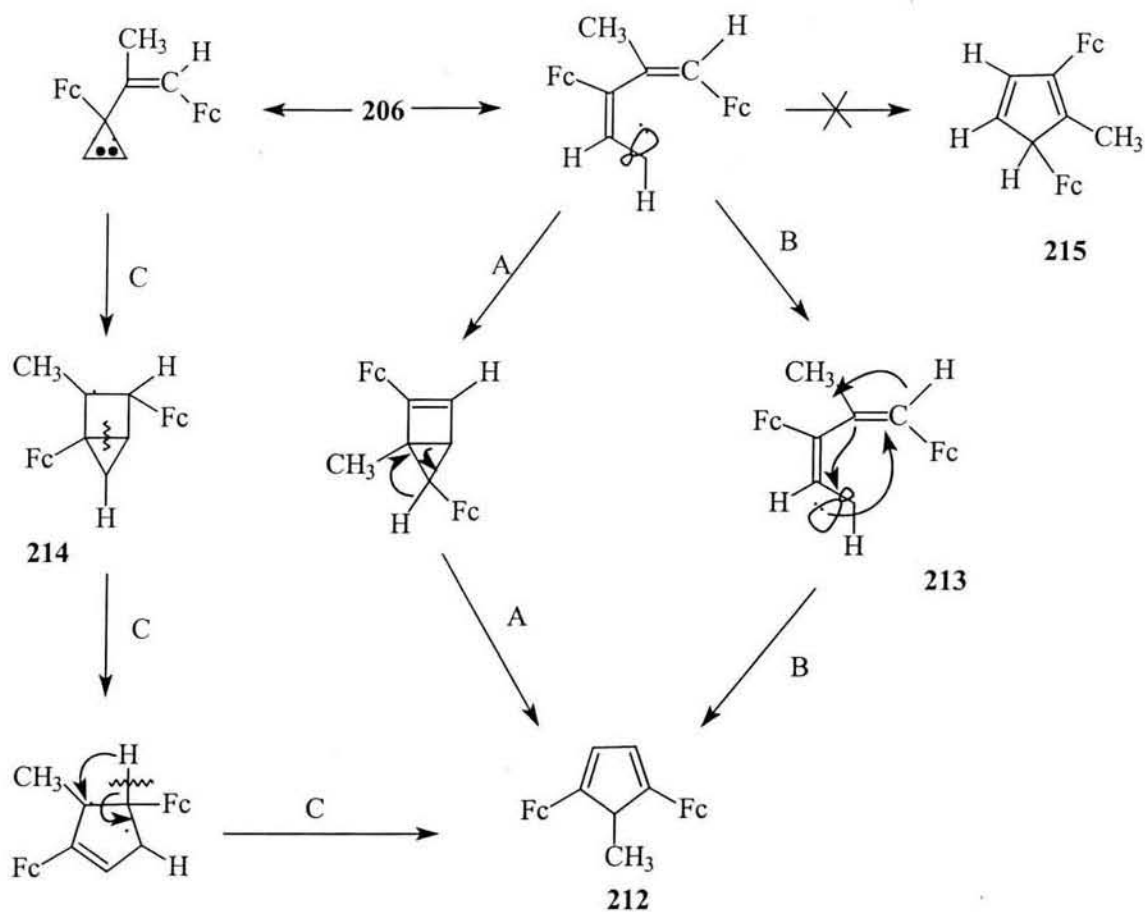


Esquema 87

La formación de ciclopentadienos bajo estas condiciones puede ser explicado sólo *vía* la formación del compuesto ciclopropeno vinílico **211** el cual es poco estable en solución con *t*-BuOK y DMSO. La formación del diferrocenilciclopentadieno **212** se formó a partir del intermediario **211** y *vía* otro intermediario carbeno **213**, siguiendo la ruta A o bien la ruta B. De igual manera el compuesto **212** también puede ser formado *vía* un dirradical intermediario **214**. Esto es siguiendo la ruta C. Es bien conocido que los pequeños ciclos con sustituyentes alquil, aril y ferrocenilciclopropenos pueden ser fácilmente abiertos (térmicamente o fotoquímicamente), generando la formación de intermediarios vinilcarbenos o ciclopropildirradicales. La transformación intramolecular de vinilciclopropenos guía a la formación de ciclos más grandes con diferentes estructuras. Los 3-vinilciclopropenos, en general, son transformados en ciclopentadienos los cuales tienen la parte terminal del fragmento vinílico ocupan la posición 5 del anillo ciclopentadienílico.

La principal diferencia del ciclopentadienilo **212** obtenido en el proyecto se centra en que en la posición 5 se encuentra el sustituyente metilo y no el ferrocenilo (**215**) que sería la transposición esperada. La formación de este producto puede ser explicada únicamente incorporando el paso de la migración 1,2 del hidrógeno al fragmento final del

grupo vinílico como un ión hidruro o como radical libre al carbono que tiene unido el sustituyente metilo. Este mecanismo de reacción requiere un estudio más detallado.



Esquema 88. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención del compuesto 212.

La estructura de este compuesto fue confirmada por difracción de rayos-X de monocristal.

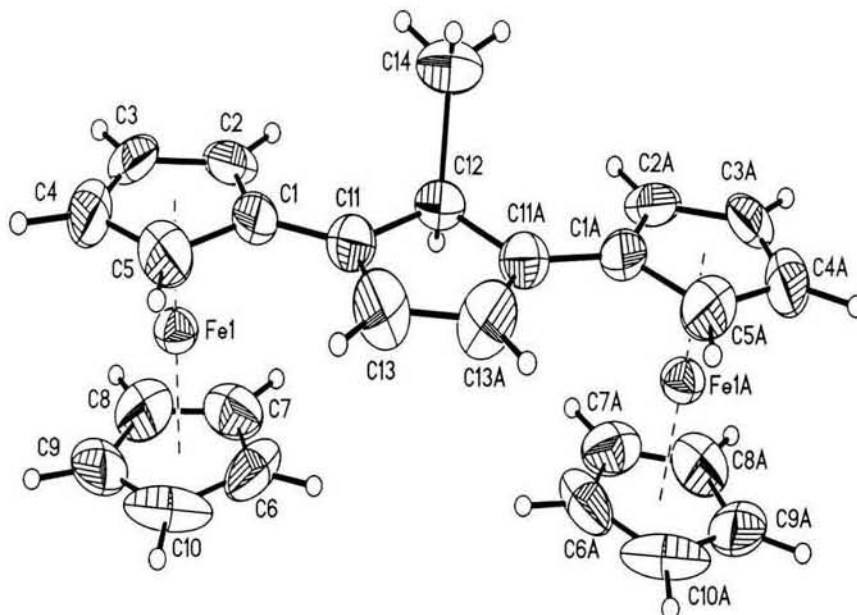
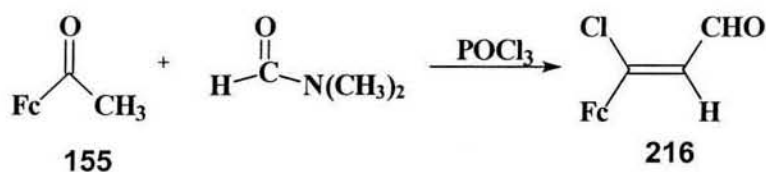


Figura 31. Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **212**. Enlaces seleccionados/Å: $C_{11}-C_{13} = 1.380$, $C_{13}-C_{13A} = 1.407$, $C_{11}-C_{12} = 1.503$, $C_{12}-C_{14} = 1.551$. Dimensiones de la celda unitaria (Å): $a = 10.792$, $b = 24.913$, $c = 7.491$. Ángulos de la celda unitaria ($^{\circ}$): $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$, $\gamma = 90.000$.

SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS FERROCENÍICOS 1,2,3-SUSTITUIDOS A PARTIR DE ALQUINOS.

3.12 SÍNTESIS DE FORMIL-1-CLOROVINILFERROCENO

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes metodologías para la síntesis de alquinos, una de ellas es a partir de aldehídos halogenados, de tal manera que para poder realizar la síntesis de los alquinos se decidió realizar inicialmente la síntesis de los aldehídos halogenados, ya que esta metodología ofrecía mayores rendimientos y generaba menos subproductos. La síntesis se presenta en el esquema siguiente:



Esquema 89. Síntesis del 2-Formil-1-Clorovinilferroceno 216.

Una vez purificado el 2-Formil-1-Clorovinilferroceno (**216**) se caracterizó y se identificó por RMN ^1H (Fig. 11) en donde se observó una señal simple a 4.24 ppm correspondiente al grupo C_5H_5 de igual manera se observan dos señales en 4.56 y 4.75 ppm asignada a los protones del grupo C_5H_4 , a 6.39 ppm se observa una señal doble con $J=6$ Hz asignada al protón del alqueno y, finalmente, se observa otra señal doble a 10.10 ppm con una $J=6$ Hz que corresponde al hidrógeno del aldehído.

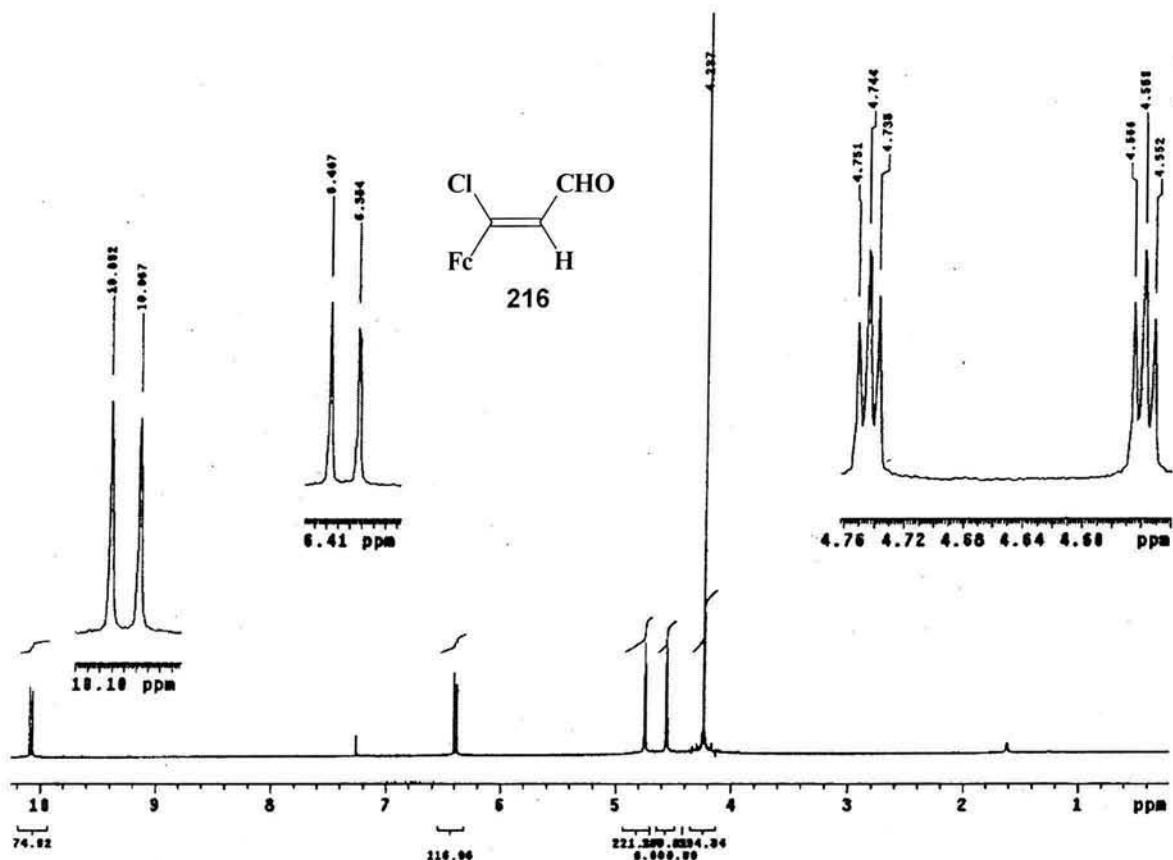
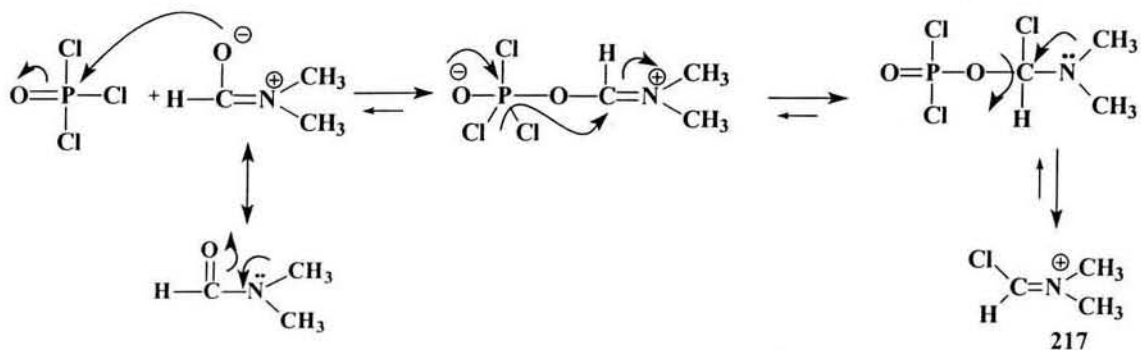


Figura 32. Espectro de RMN ^1H 2-Formil-1-Clorovinilferroceno

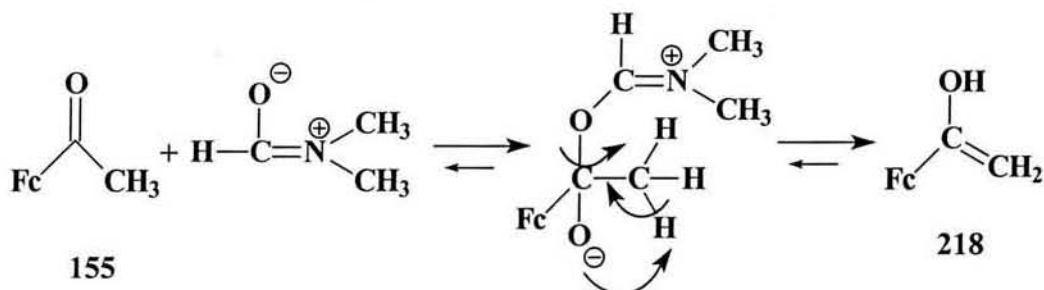
En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **216** las señales que se presentan son: a 68.77 ppm asignada a los carbonos del grupo C_5H_4 , la señal a 70.71 ppm asignada a los carbonos del grupo C_5H_5 , la señal que se encuentra a 72.19 ppm asignada a los carbonos del grupo C_5H_4 , la señal en 80.04 ppm asignada al carbono *ipso* del grupo C_5H_4 , la señal que se encuentra a 120.29 ppm asignada al carbono unido al átomo de cloro, la señal a 155.16 ppm asignada al carbono que se encuentra unido al grupo carbonílico de la molécula y finalmente, a 190.68 ppm encontramos el carbono del grupo aldehído. En el espectro de masas se observó que el ión molecular está en 274 m/z y corresponde al peso molecular del compuesto **216**.

El mecanismo de reacción propuesto para la generación del aldehído halogenado, es el siguiente, cuando se colocan la *N,N*-dimetilformamida y el POCl_3 se genera la imina la cual es un excelente electrófilo intermediario **217**:



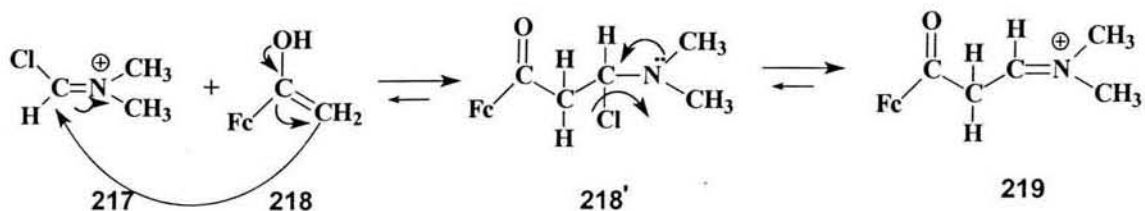
Esquema 90. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de imina 217.

Posteriormente, se adiciona el acetilferroceno a la N,N-dimetilformamida se lleva cabo el equilibrio ceto-enol del acetil ferroceno ya que la N,N-dimetilformamida favorece éste equilibrio dando origen al enol **218** y éste se comporta como un nucleofilo en el siguiente paso de la reacción:



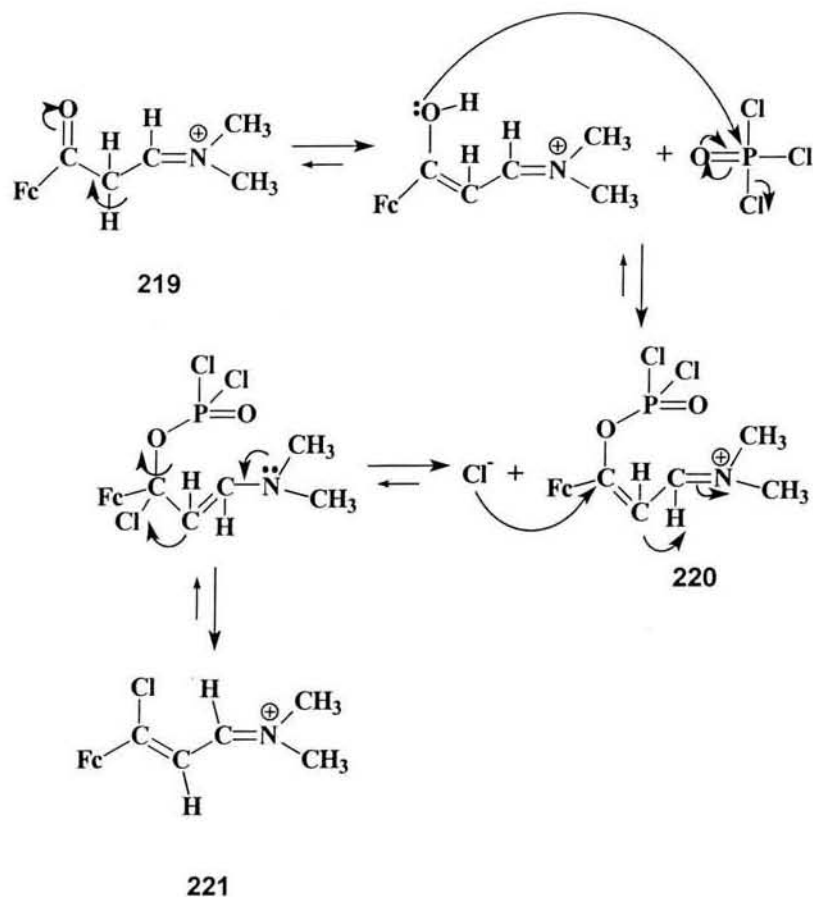
Esquema 91. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del enol 218.

Una vez generado por separado los dos intermediarios **217** y **218**, estos se mezclan obteniéndose el intermediario **219** por una reacción de adición nucleofílica:



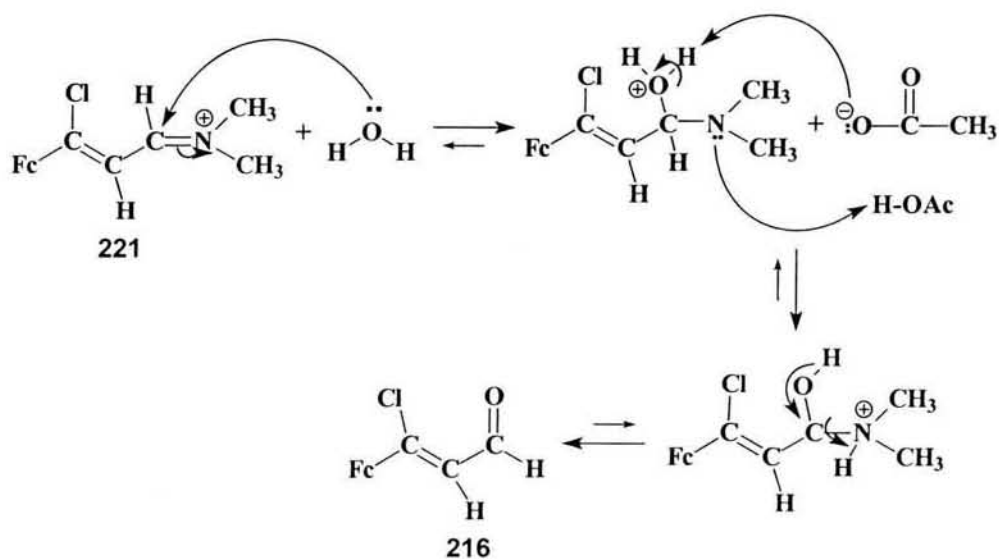
Esquema 92. Mecanismo de reacción propuesto para la formación la sal de iminio 219.

El intermediario **219** reacciona con el oxiclorigeno de fósforo excedente para obtener el otro intermediario **220** y este intermediario reacciona con un ión cloruro del medio:



Esquema 93. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de la sal iminio **221**.

El intermediario **221** reacciona con el agua del medio obteniendo un intermediario, el cual reacciona con el acetato de sodio, para generar el producto final **216**.

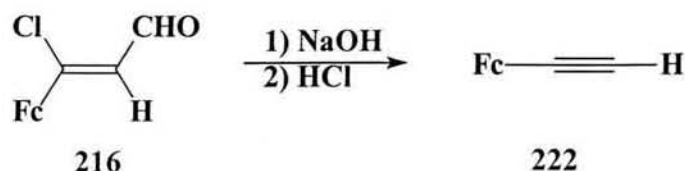


Esquema 94. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del cloruro **216**.

3.13 SÍNTESIS DE ALQUINOS FERROCENÍICOS

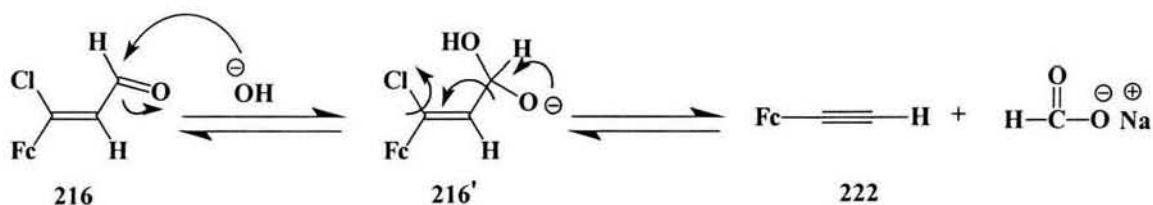
3.13.1 SÍNTESIS DE FERROCENILACETILENO (222).

Una vez que se obtuvo el aldehído halogenado, totalmente caracterizado se llevó a cabo la síntesis del alquino terminal como se muestra en el esquema 95:



Esquema 95. Síntesis del Ferrocenil acetileno (222).

El mecanismo de reacción es una hidrólisis básica ya que el ión hidróxido se adiciona nucleofílicamente al carbonilo del aldehído para dar origen al intermediario tetrahédrico 216' el cual, al recobrar la hibridación *sp*² entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno, se libera la sal del ácido fórmico y el cloruro para dar origen al alquino 222. Como último paso, se adiciona ácido clorhídrico para neutralizar las bases conjugadas generadas. Este proceso se muestra en el esquema 96.



Esquema 96

Una vez purificado el Ferrocenilacetileno se caracterizó y se identificó inicialmente por medio de RMN ¹H (Fig. 33) en el espectro, se observan las señales a 2.71 ppm asignado al protón del metino de la triple ligadura, la señal en 4.19 ppm correspondiente a los protones del grupo C₅H₄, la señal que se encuentra en 4.21 ppm corresponde a los protones del grupo C₅H₅, y finalmente la señal que se encuentra a 4.45 ppm corresponde a los protones del grupo C₅H₄.

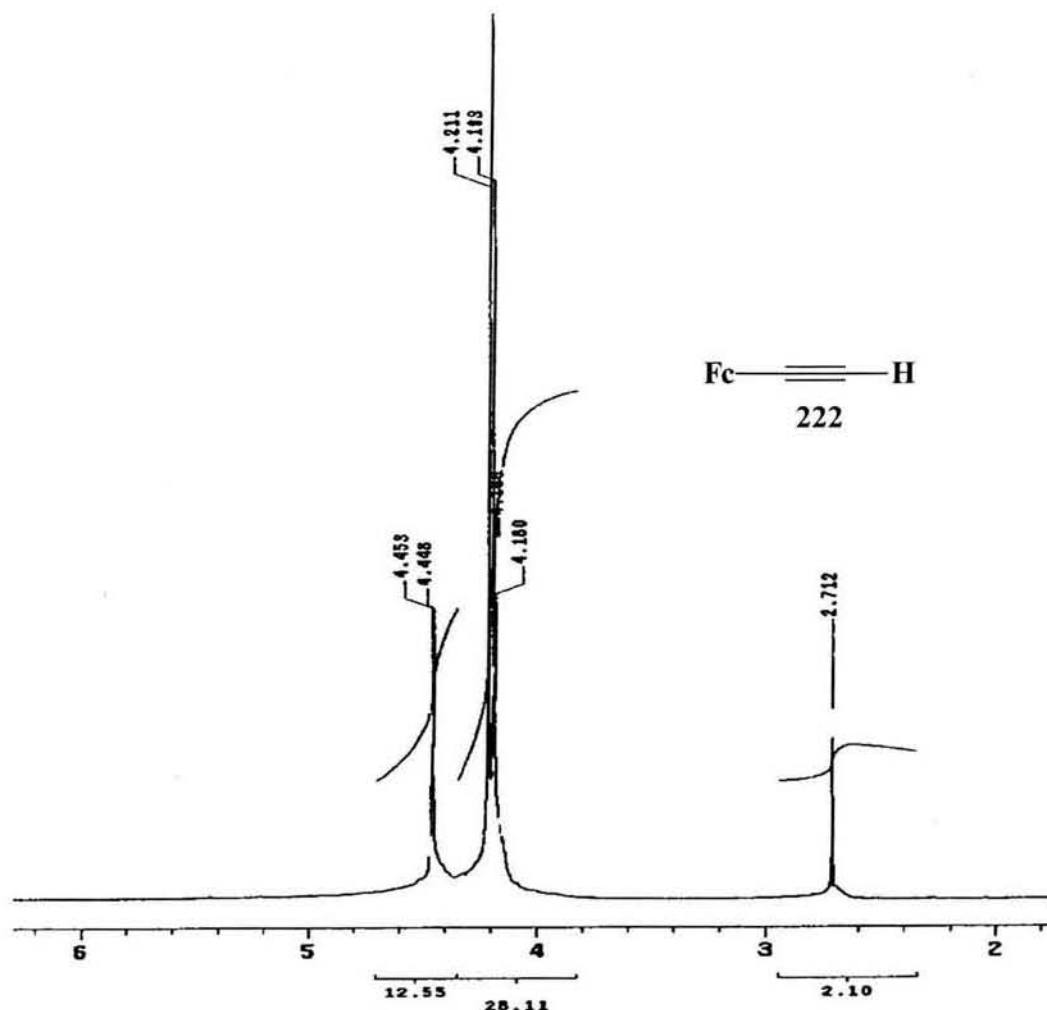
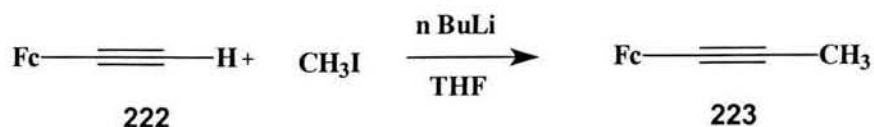


Figura 33. Espectro de RMN ^1H del ferrocenilacetileno (222).

En el espectro de RMN ^{13}C las señales que se observaron son: a 63.78 ppm correspondiente al carbono terminal del alquino, la señal en 68.68 ppm corresponde a los carbonos del grupo C_5H_4 , la señal que se encuentra a 70.01 ppm asignada a los carbonos del grupo C_5H_5 , la señal en 71.71 ppm asignada a los carbonos del grupo C_5H_4 , la señal que se encuentra en 73.51 ppm asignada al carbono del alquino enlazado al carbono *ipso* del grupo C_5H_4 y la última señal se encuentra en 86.56 ppm asignada al carbono *ipso* del grupo C_5H_4 . En el espectro de masas se observa el ión molecular a 210 m/z y corresponde al peso molecular esperado así como es el pico base del alquino **222**.

3.13.2 SÍNTESIS DEL METILFERROCENILACETILENO (223)

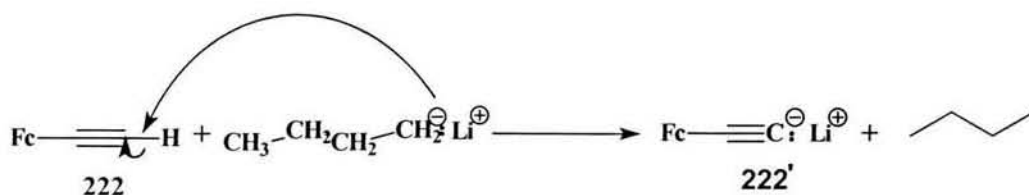
La síntesis de alquinos no terminales mencionada con anterioridad, se realizó a partir del ferrocenilacetileno. Para obtener el metilferrocenilacetileno se desarrolló la reacción usando metilitio con la finalidad de generar la sal de litio del ferrocenilacetileno ya que el hidrógeno es ácido y como agente metilante se usó yoduro de metilo



Esquema 97. Síntesis del metilferrocenilacetileno (223).

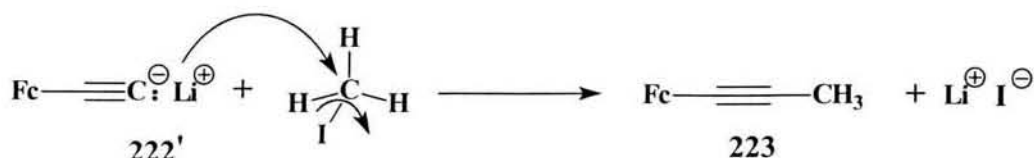
Una vez purificado el metilferrocenilacetileno se caracterizó y se identificó por medio de RMN ¹H se observa en 1.93 ppm asignado a los protones del metilo, en 4.14 ppm se observa una señal simple asignado a los protones del grupo C₅H₄, otro señal simple se encuentra en 4.21 ppm y es asignada a los protones del grupo C₅H₅; por último, se encuentra una señal simple en 4.36 ppm asignada a los protones del grupo C₅H₄.

El mecanismo de reacción para la formación del ferrocenilacetileno es el siguiente: como el hidrógeno terminal en un alquino es moderadamente ácido puede ser sustraído por una base fuerte; se generó inicialmente el anión alquinilo, esto se logró adicionando butilitio al alquino, a -78 ° C, en donde el litio sustituye al hidrógeno como se muestra en el esquema 98.



Esquema 98.

Una vez que se obtiene el anión alquinilo; éste reacciona nucleofílicamente con el yodometano, el anión alquinilo desplaza al yodo como anión yoduro y forma un nuevo enlace carbono-carbono como se muestra en el esquema 99.



Esquema 99.

La estructura del metilferrocenilacetileno se confirmó por difracción de rayos-X de monocristal como se puede observar en la figura 34.

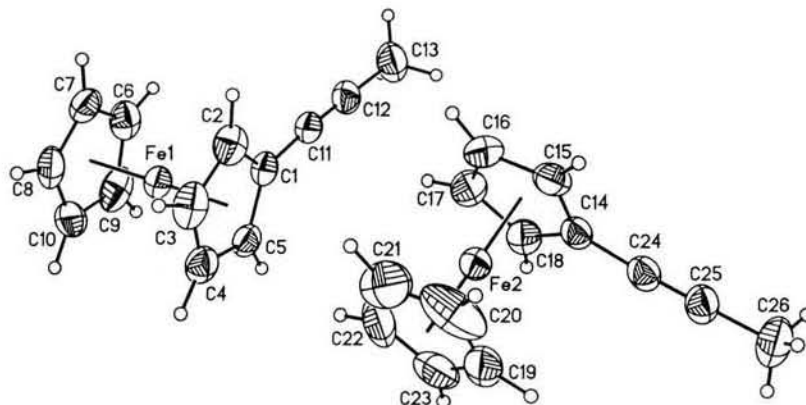
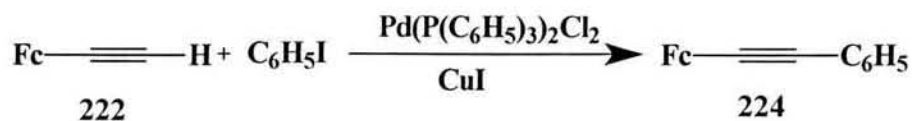


Figura 34. Difracción de rayos-X de monocristal del metilferrocenilacetileno (223). Distancias interatómica seleccionadas $C_{11}-C_{12} = 1.18 \text{ \AA}$, el $C_{12}-C_{13} = 1.46 \text{ \AA}$, $Fe-C_1 = 2.042 \text{ \AA}$. Dimensiones de la celda unitaria (\AA): $a = 9.824$, $b = 10.329$, $c = 11.158$. Ángulos de la celda unitaria ($^\circ$): $\alpha = 76.406$, $\beta = 86.746$, $\gamma = 70.500$.

Es interesante mencionar que esta distancia interatómica de la triple ligadura es menor a la reportada por Pauling para el metilacetileno[128].

3.13.3 SÍNTESIS DEL FENILFERROCENILACETILENO (224)



Esquema 100. Síntesis del fenilferrocenilacetileno (224).

Una vez purificado el fenilferrocenilacetileno éste se caracterizó y se identificó por RMN ^1H en donde se observa en 4.27 ppm una señal simple asignado a los protones del grupo C_5H_5 , en 4.53 ppm se observa una señal simple asignado a los protones del grupo C_5H_4 , y finalmente a 7.50 ppm se observan dos señales simples asignadas a los protones aromáticos. Figura 35.

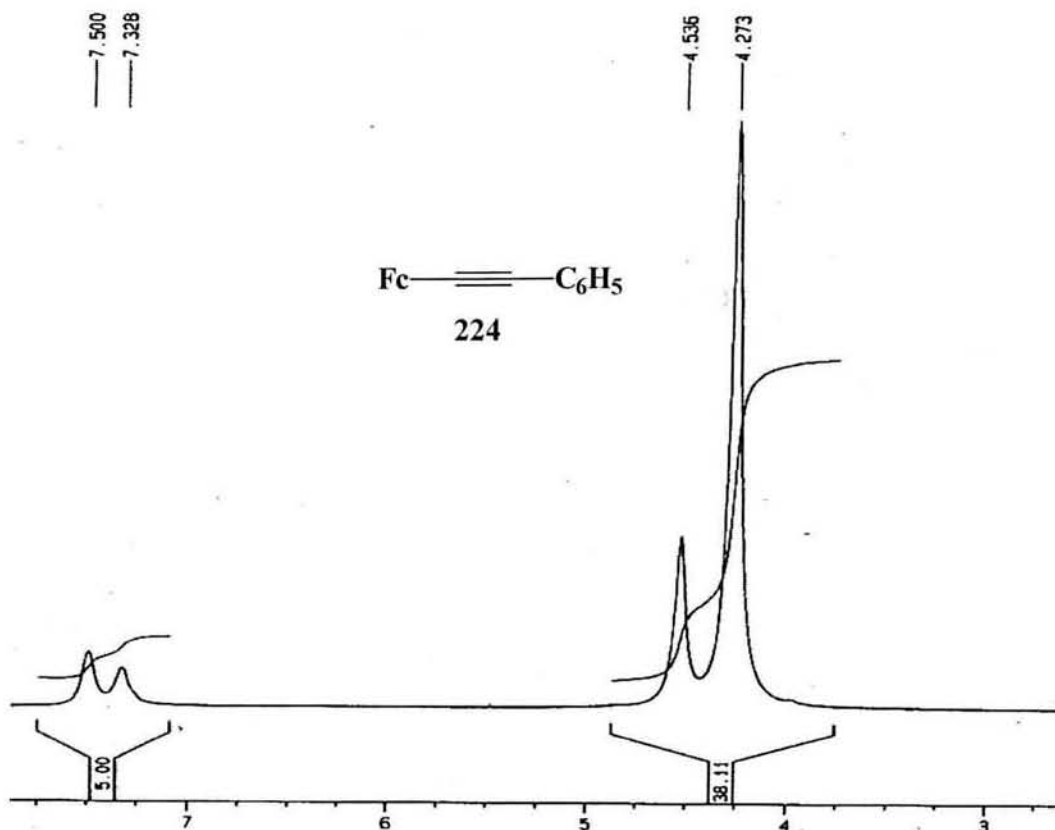
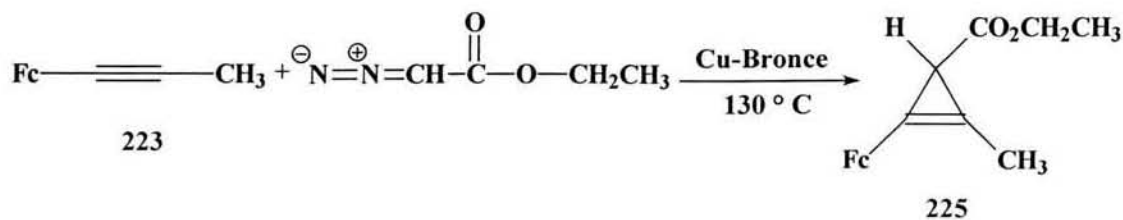


Figura 35. Espectro de RMN ^1H del fenilferrocenilacetileno (224)

3.14 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS FERROCENÍICOS

3.14.1 SÍNTESIS DEL 1-FERROCENIL-2-METIL-3-ETOXICARBONILCICLOPROPENO (225)

A partir del metilferrocenilacetileno se sintetizó el 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno, a través del siguiente esquema de reacción.



Esquema 101. Síntesis del 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno (225)

El 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno (225) se caracterizó mediante RMN ^1H (Fig. 28) en donde se observa en 1.29 ppm una señal triple con $J=14.25$ Hz asignado a los protones del metilo enlazados al metileno, en 2.14 ppm una señal simple

asignada a los protones del metilo enlazado al ciclopropeno, en 2.24 ppm, una señal simple asignada al protón del metino, en 4.161 ppm se observa una señal simple que corresponde los protones del grupo C₅H₅, en 4.163 ppm se observa una señal simple que corresponde a los protones del metileno, se observan dos señales multiples en 4.27 y 4.42 ppm asignados a los protones del grupo C₅H₄.

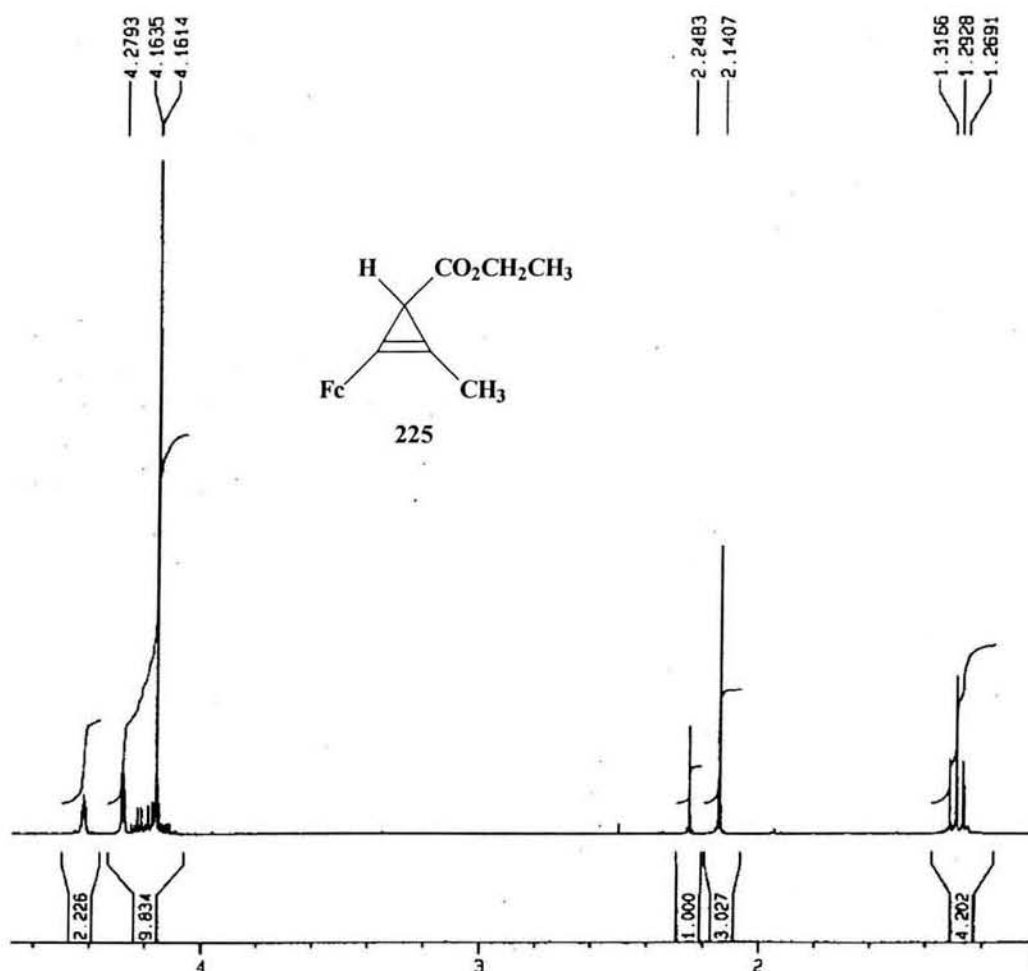
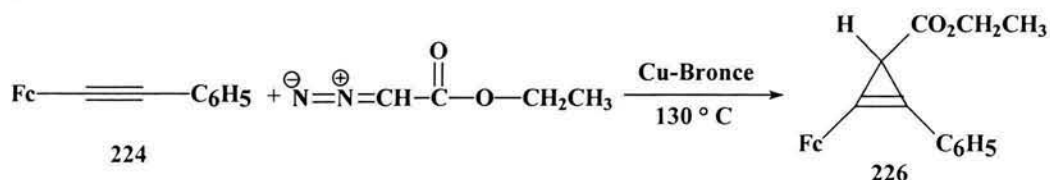


Figura 36. Espectro de RMN ¹H 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno (225)

En el espectro de masas se observa el ión molecular a 310 *m/z*, el cual corresponde al peso molecular del compuesto 225 y el pico base en 281 *m/z* corresponde a la pérdida del sustituyente etilo.

3.14.2 SÍNTESIS DE 1-FERROCENIL-2-FENIL-3-ETOXCARBONILCICLOPROPENO (226)

A partir del fenilferrocenilacetileno se sintetizó el 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno, usando el compuesto diazo y como catalizador cobre-bronce, como se muestra en el siguiente esquema de reacción.



Esquema 102. Síntesis del 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno (226)

El 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno se caracterizó por RMN ^1H (Fig. 29) en donde se observa en 1.28 ppm un triple con $J= 7.1$ Hz asignado a los protones del metilo enlazado al metileno, en 2.64 ppm se observa una señal simple asignada al protón del metino, en 4.20 ppm se observa una señal simple asignada a los protones del grupo C_5H_5 , en 4.21 ppm se observa una señal múltiple asignada a los protones del metileno, 4.41 y 4.62 ppm se observan dos señales múltiples que corresponden a los protones del grupo C_5H_4 , la señal en 7.42 ppm corresponde a los protones *orto* del grupo fenilo, la señal en 7.45 ppm corresponde a los protones *meta* del grupo fenilo y, por último, a 7.54 ppm corresponde al protón *para* del grupo fenilo.

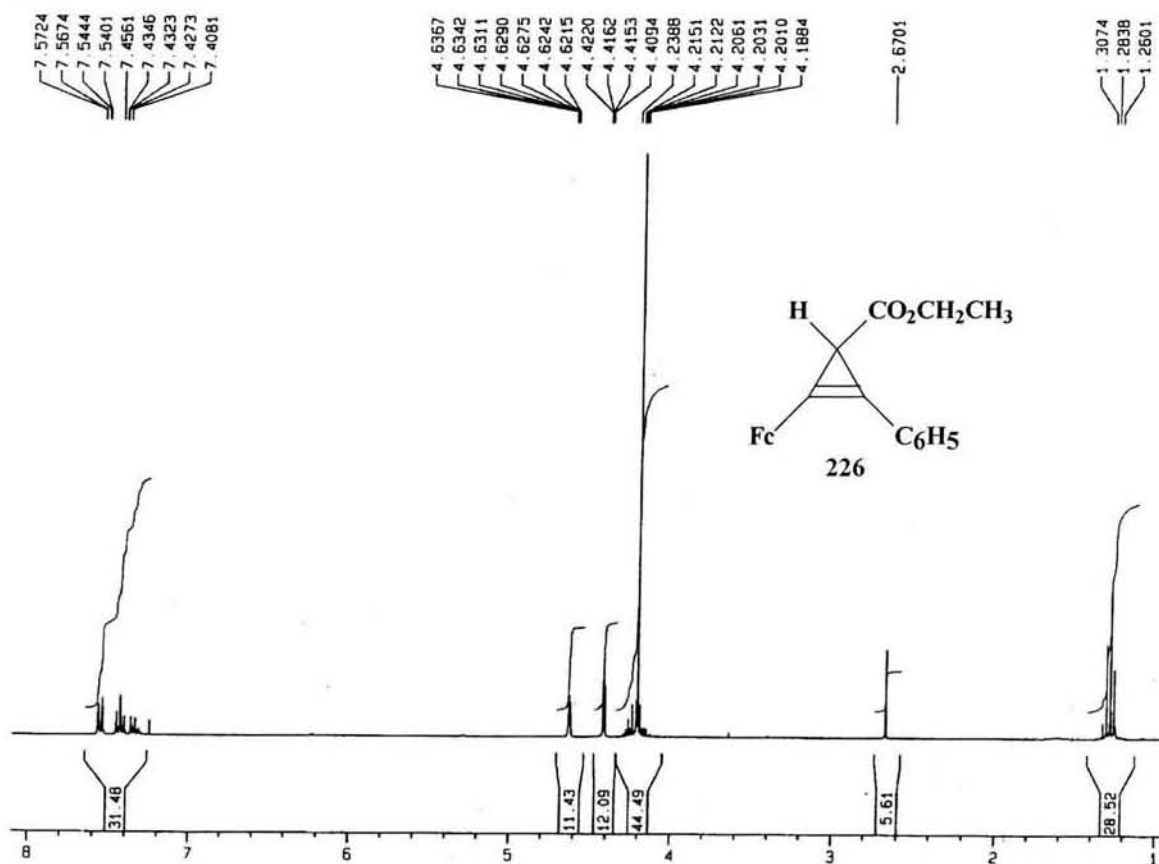
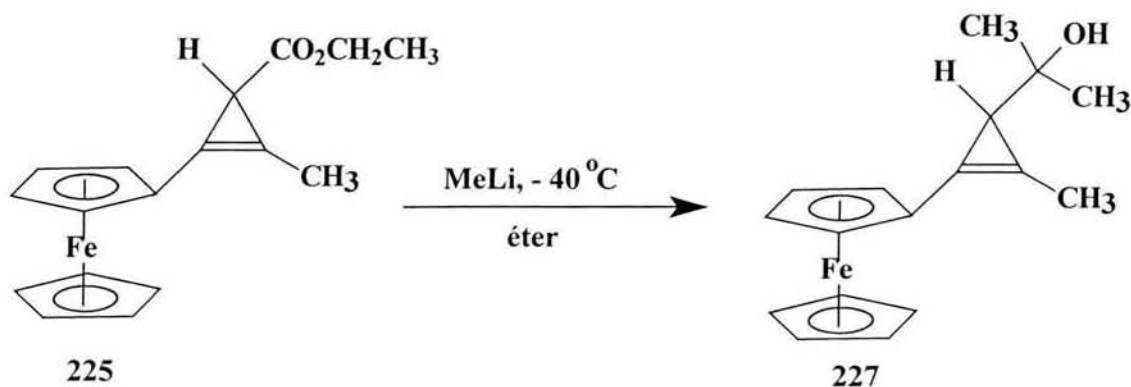


Figura 37. Espectro RMN ^1H del 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno (**226**).

3.14.3 REACCIÓN DE METILACIÓN DEL ÉSTER

Con la finalidad de funcionalizar el ciclopropeno trisustituido, se desarrolló la reacción de metilación del grupo éster usando metilitio controlando la temperatura a -40°C . El compuesto **227** se obtuvo como un aceite amarillo y con un rendimiento del 22 %.



Esquema 103. Reacción de metilación del éster.

CAPITULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El compuesto **227** fue identificado por RMN ^1H , en donde se observan en 1.20 y 1.25 ppm dos señales simples que integran para 6 hidrógenos, los cuales fueron asignados a los dos metilos α al alcohol, en 1.76 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y corresponde al metino del anillo de tres miembros, en 2.14 ppm se observa una señal simple que integra para tres protones y corresponde para el metilo unido al ciclopropeno, en 4.09 ppm se observa una señal simple que corresponde al hidrógeno del alcohol, en 4.15 ppm se observa la señal simple correspondiente al ciclopentadienilo no sustituido del sistema ferrocenílico, en 4.37, 4.28, 4.37 y 4.44 se observan 4 señales multiples los cuales corresponden a las cuatro hidrógenos del anillo ciclopentadienílico sustituido del sistema ferrocenílico.

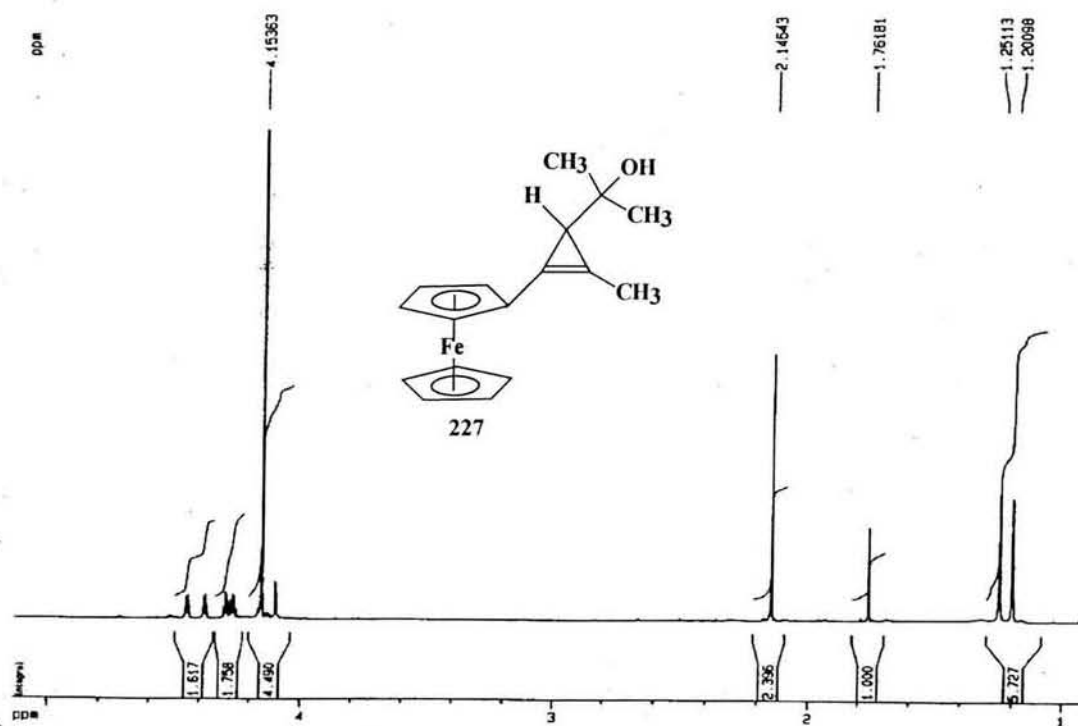


Figura 38. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **227**.

En el espectro de masas se observa que el ión molecular se encuentra en 296 m/z y corresponde al peso molecular del alcohol **227**.

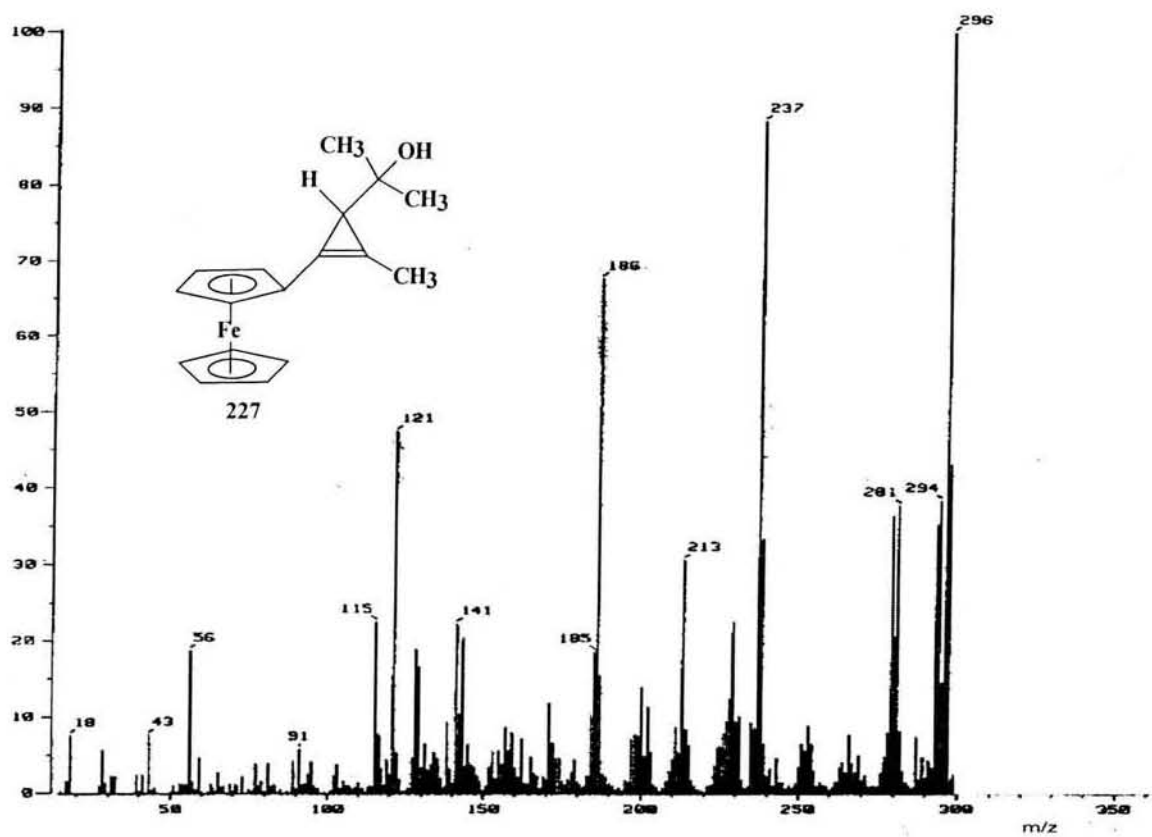


Figura 39. Espectro de masas para el compuesto 227.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

CICLOPROPENOS 3-ALQUIL-3-FERROCENIL SUSTITUIDOS

- En la síntesis de cetonas ferrocénicas se obtienen con altos rendimientos.
- El rendimiento en la síntesis de alquenos por medio de la reacción de Wittig esta condicionado a la acidez de los hidrógenos α al carbonilo.
- La eliminación reductiva de un átomo de bromo en los ciclopropanos *gem*-dihalogenados empleando zinc en polvo genera la ruptura del ciclopropano dando origen a un alquino y un dieno monobromado, la estructura de este ultimo fue confirmada mediante la reacción de Diels-Alder lográndose sintetizar por primera vez el 6-bromo-7-ferrocenil-2-fenil-5,8-dihidro[1,2,4]triazol[1,2a]piradazina-1,3-diona y cuando se usa *t*-BuOK y DMSO se generan principalmente productos de retrociclización.
- En la síntesis de los ciclopropanos monobromados se obtiene la mezcla isomérica *Z/E* en donde el isómero mayoritario fue el *Z*.
- Se estudio la reactividad de los 3-ferrocenilciclopropenos bajo condiciones térmicas dando origen a un trieno y en reacciones de cicloadición tipo Diels-Alder generando los aductos correspondientes.

CICLOPROPENOS VINILICOS

- Se desarrolló una nueva metodología para la síntesis de enonas libre de disolvente y se demostró que la síntesis es estereoespecífica obteniéndose un isomero *E*.
- Los 1,3-butadienos ferrocenílicos que tienen hidrógenos en la posición 3,4 del sistema dienílico se autocondensan generando ciclohexenos por una cicloadición [4+2].
- La adición del dibromocarbena al alqueno de los 1,3-butadienos ferrocenílicos fue específica ya que se formó exclusivamente un solo producto de dos posibles sitios de reacción.
- Los ciclopropenos ferrocenílicos vinílicos son altamente reactivos en condiciones normales, y en un caso se observó la formación de un ciclopentadieno ferrocenílico por la transposición de un sustituyente metilo.

CICLOPROPENOS FERROCENILICOS 1,2,3-SUSTITUIDOS

- Se desarrolló una ruta corta para la síntesis de ciclopropenos ferrocenílicos 1,2,3-sustituidos usando como materia prima alquinos y carbenos originados de compuestos diazoicos.
- Los ciclopropenos ferrocenílicos 1,2,3-sustituidos resultaron ser altamente estables en condiciones normales.

CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS Y DISOLVENTES

Todos los reactivos se adquirieron en la empresa comercializadora Aldrich y se utilizaron como se recibieron.

Los disolventes se trataron según se requirió:

Acetato de etilo. Se purifico por destilación.

Diclorometano. Se purifico por destilación empleando cloruro de calcio.

DMSO. Se seco por destilación a presión reducida empleando malla molecular de 5 Å.

Éter dietílico. Se seco por destilación empleando sodio metálico y se conservó con sodio metálico y atmósfera de nitrógeno.

n-hexano. Se purifico por destilación con hidróxido de potasio

THF. Se seco por destilación empleando sodio metálico y se conservó con sodio metálico y atmósfera de nitrógeno.

EQUIPO UTILIZADO

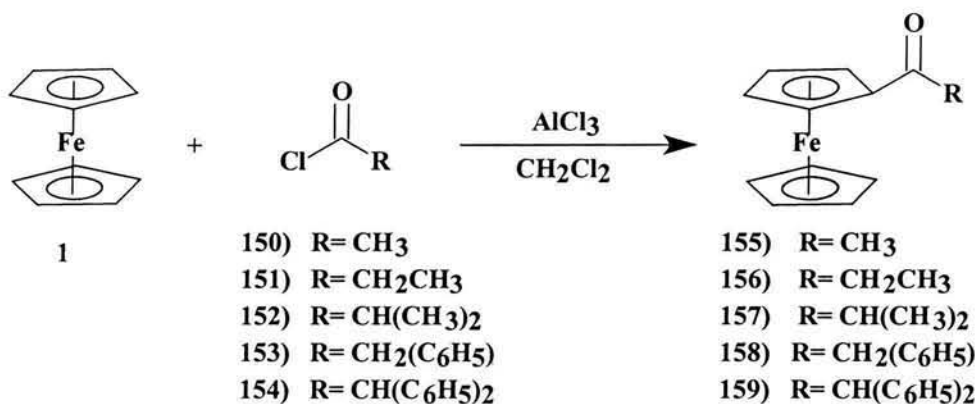
Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos utilizando un equipo espectrofotométrico Nicolet FT-IR Magna 700. Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C fueron obtenidos utilizando un equipo Varian Unity 500 operando a 300 y 75 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C , son expresados en ppm usando como estandar interno el tetrametilsilano (Me_4Si , δ 0.00). Los espectros de masas fueron obtenidos con un espectrofotómetro JEOL JMS AX505 HA. Los datos cristalograficos fueron colectados a temperatura ambiente en un equipo de difracción de rayos X en un difractor Siemens P/4, el programa para la elucidación de la estructura fue el Shelxtl versión 6.10 Bruker. Axs (2000).

5.1 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS 3-ALQUIL-3-FERROCENIL DISUSTITUIDOS

5.1 REACCIÓN DE ACILACIÓN DE FRIEDEL Y CRAFTS.

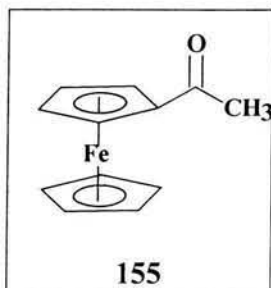
Procedimiento general

Se disolvieron 8 mmol de ferroceno (**1**) en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 8 mmol del cloruro de ácido correspondiente (**150-154**), además 4 mmol de AlCl_3 en pequeñas porciones por un período de 2 horas, se dejó reaccionar por 1 hora más. Esta mezcla de reacción se vertió en 100 g. de una mezcla de hielo-agua, se separó la fase orgánica y se lavó tres veces con 40 ml de agua. Se evaporó el diclorometano y se purificó la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de 5% de *n*-hexano-acetato de etilo.



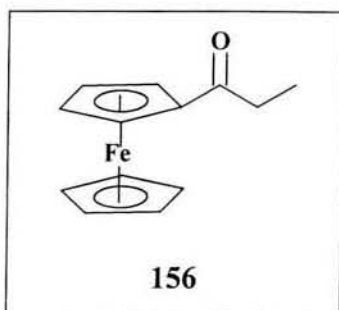
Esquema 104

5.1.1 Síntesis de acetilferroceno (**155**)



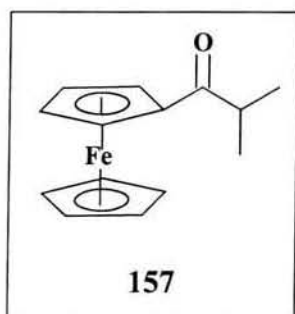
Se disolvieron 1.48 g (8 mmol) de ferroceno en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 0.628 g (4 mmol) de cloruro de acetilo (**150**) y finalmente se adicionaron 1.06 g (8 mmol) de AlCl_3 . Obteniendo 1.24 g del compuesto **7** (rendimiento 68%), cristales de color rojo con p.f.= 81-83 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1658 (C=O), 1455 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.39 (s, 3H, CH₃), 4.20 (s, 5H, C₅H₅), 4.49 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz, C₅H₄), 4.77 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz, C₅H₄), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 27.38 (CH₃); 69.59 (C₅H₄); 69.83 (C₅H₅); 72.29 (C₅H₄); 79.33 (Fc_{ipso}); 201.97 (C=O). EM *m/z* (I_{rel.} %): 228 (100) [M]⁺.

5.1.2 Síntesis de etilferrocenilcetona (156)



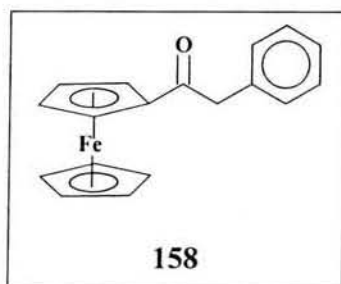
Se disolvieron 1.48 g (8 mmol) de ferroceno en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 0.74 g (8 mmol) de cloruro de propionilo (**151**) y finalmente se adicionaron 1.068 g (8 mmol) de AlCl_3 en pequeñas porciones. Obteniéndose 1.484 g del compuesto **156** (rendimiento 76.8 %), cristales de color rojo con p.f.= 37-38 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1669 (C=O), 1455 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.19 (t, 3H, $J=7.22$ Hz, CH_3), 2.71 (c, 2H, $J=7.22$ Hz, CH_2), 4.18 (s, H, C_5H_5), 4.48 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C_5H_4), 4.78 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C_5H_4), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 8.49 (CH_3); 32.71 (CH_2), 69.59 (C_5H_4); 69.83 (C_5H_5); 72.00 (C_5H_4); 79.92 (Fc_{ipso}); 204.93 (C=O). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 242 (100) $[\text{M}]^+$.

5.1.3 Síntesis de isopropilferrocenilcetona (157)



Se disolvieron 1.48 g (8 mmol) de ferroceno en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 0.852 g (8 mmol) de cloruro de isobutirilo (**152**) y finalmente se adicionaron 1.068 g (8 mmol) de AlCl_3 . Obteniéndose 1.84 g del compuesto **157** (rendimiento 90.4 %), aceite de color rojo. IR (KBr) cm^{-1} : 1664 (C=O), 1449 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.19 (d, 6H, $J=6.88$ Hz, 2 CH_3), 3.11 (septeto, 1H, $J=6.88$ Hz, CH_2), 4.19 (s, H, C_5H_5), 4.50 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C_5H_4), 4.79 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C_5H_4), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 19.52 (CH_3); 37.29 (CH_2), 69.46 (C_5H_4); 69.58 (C_5H_5); 72.15 (C_5H_4); 78.20 (Fc_{ipso}); 208.66 (C=O). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 256 (100) $[\text{M}]^+$.

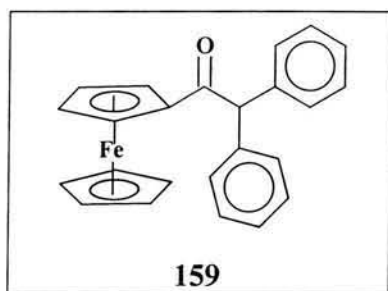
5.1.4 Síntesis de bencilferrocenilcetona (158)



Se disolvieron 1.48 g (8 mmol) de ferroceno en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 1.23 g (8 mmol) de cloruro de fenilacetilo (**153**) y finalmente se adicionaron 1.068 g (8 mmol) de AlCl_3 . Obteniéndose 2.16 g del compuesto **158** (rendimiento 85.5 %), cristales de color rojo con p.f.= 125-127 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1661 (C=O), 1447 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.97 (s, 2H, CH_2), 4.10 (s, H, C_5H_5), 4.49 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C_5H_4),

4.81 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 7.33 (m, 5H, C_6H_5), RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 46.81 (CH_2), 69.73 (C_5H_4); 69.84 (C_5H_5); 72.35 (C_5H_4); 78.71 (Fe_{ipso}); 126.79 (C_6H_5), 128.49 (C_6H_5), 129.31 (C_6H_5), 135.23 (C_6H_5), 201.77 ($C=O$). EM m/z ($I_{rel.}$ %): 304 (100) $[M]^+$.

5.1.5 Síntesis de (1'-fenil)bencilferrocenilcetona (159)



Se disolvieron 1.48 g (8 mmol) de ferroceno en 100 ml de diclorometano, se adicionaron 1.84 g (8 mmol) de cloruro de difenilacetilo (**154**) y finalmente se adicionaron 1.068 g (8 mmol) de $AlCl_3$. Obteniendose 2.24 g del compuesto **159** (rendimiento 72.1 %), cristales de color rojo con p.f.= 177-179 $^{\circ}C$. IR (KBr) cm^{-1} : 1655 ($C=O$), 1447 ($C=C$), RMN 1H

($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 4.10 (s, H, C_5H_5), 4.49 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.82 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 5.56 (s, 1H, CH), 7.32 (m, 5H, C_6H_5), RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 60.60 (CH), 69.82 (C_5H_5); 69.95 (C_5H_4); 72.46 (C_5H_4); 79.35 (Fe_{ipso}); 127.03 (C_6H_5), 128.55 (C_6H_5), 128.87 (C_6H_5), 139.72 (C_6H_5), 202.21 ($C=O$). EM m/z ($I_{rel.}$ %): 213 (100), 380 (68) $[M]^+$.

5.2 REACCIÓN DE WITTIG

Se emplearon tres diferentes metodologías para desarrollar está reacción y obtener los mejores rendimientos.

Procedimiento general

Métodología A) Usando bromuro de trifenilmetilfosfina, DMSO y como base NaH

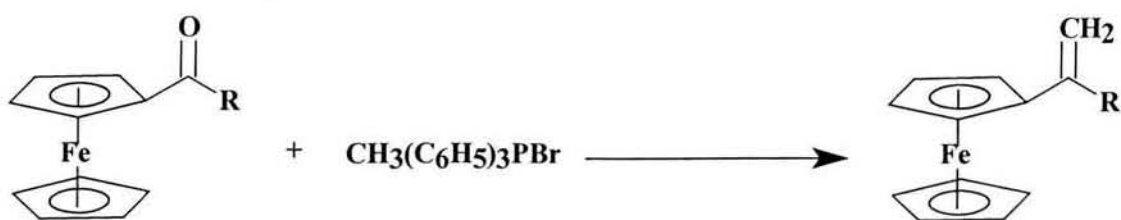
Se adicionaron 3.57 g del bromuro de la trifenilmetilfosfina (10 mmol) en 5 ml de DMSO a una solución de 0.25 g de NaH (10.4 mmol) disueltos en 4 ml de DMSO está solución se agitó por 10 minutos después se adicionaron la respectiva cetona (10 mmol) disuelta en la mínima cantidad de DMSO. Se agitó está mezcla por media hora a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se virtió en 50 ml de agua y se extrajó con un sistema $H_2O-CH_2Cl_2$. La fase orgánica fue lavada con 20 ml de agua tres veces. Se separó el producto de reacción por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y como eluyente n-hexano.

Métodología B) Usando Bromuro de trifenilmetilfosfina, THF y *n*-BuLi como base

Se adicionaron (8.7 mmol) de bromuro de trifenil metil fosfina a 100 ml de THF o éter anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, a la suspensión anterior se le adicionaron (8.7 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano enfriando la mezcla en baño de hielo. Se dejó reaccionar por 45 minutos, la suspensión se tornó color amarillo, al cabo de éste tiempo se adicionaron 7 mmol de la respectiva cetona disuelta en la mínima cantidad de THF ó éter anhidro. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, luego se adiciono 1 ml de H₂O y se extrajo con un sistema CH₂Cl₂-H₂O. La fase orgánica se lavó con 35 ml de agua tres veces. Se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra y *n*-hexano como eluyente.

Métodología C) Usando el método de Lombardo

Se colocaron 0.5 g (9 mmol) de zinc en polvo en 17.5 mL de THF anhidro, se adicionaron 1.56 g (9 mmol) de CH₂Br₂, y 7 mmol de la respectiva cetona disuelta en 15 mL de THF, finalmente se adicionaron 7.7 mL (7.7 mmol) de TiCl₄ se agitó por 60 horas. La mezcla de reacción se le adicionó 1 mL de agua y se desarrollaron extracciones líquido-líquido usando un sistema diclorometano-agua, la fase orgánica fue lavada con 35 mL de agua tres veces. Se purificó la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y como eluyente *n*-hexano.



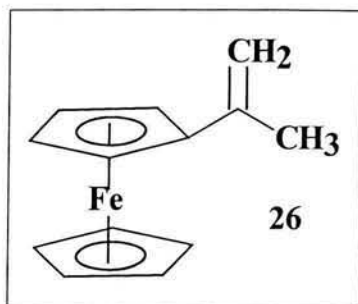
- 155) R= CH₃
- 156) R= CH₂CH₃
- 157) R= CH(CH₃)₂
- 158) R= CH₂(C₆H₅)
- 159) R= CH(C₆H₅)₂

- 26) R= Me
- 160) R= CH₂CH₃
- 161) R= CH(CH₃)₂
- 162) R= CH₂C₆H₅
- 163) R= CH(C₆H₅)₂

Esquema 105

5.2.1 Síntesis de 2-ferrocenilpropeno (**26**)

Método A



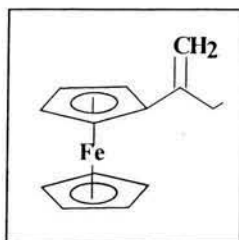
La suspensión compuesta por 3.57 g (10 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina en 5 mL de DMSO fue adicionada a una solución compuesta por 0.25 g (10.4 mmol) de NaH disueltos en 4 mL de DMSO, esta solución fue agitada por 10 minutos después se adicionaron 2.26 g (10 mmol) de la cetona **155** disuelta en la mínima cantidad de DMSO. Se agitó esta mezcla por media hora a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue vertida en 50 mL de agua y se extrajo con un sistema H₂O-CH₂Cl₂. La fase orgánica se lavó con 20 mL de agua tres veces. La mezcla de reacción se separó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y como eluyente *n*-hexano. Se obtuvieron 0.2 g del alqueno (**26**, rendimiento de 8.9 %), aceite amarillo. Además 1.3 g de acetil ferroceno que no reaccionó.

Método B

Se mezclaron 3.11 g (8.7 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina en 100 mL de THF y 3.5 mL (8.7 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Se adicionaron 1.59 g (**155**, 7 mmol) de la cetona. Se obtuvieron 1.36 g del compuesto **26** (80.8 % de rendimiento), como un aceite amarillo. IR (película) cm⁻¹: 3100 (=C-H), 1624 (C =CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 2.06 (s, 3H, CH₃), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (s, 2H, C₅H₄), 4.21 (s, 2H, C₅H₄), 4.83 (s, 1H, =CH₂), 5.12 (s, 1H, =CH₂), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 21.56 (CH₃); 65.80 (C₅H₄); 68.58 (C₅H₄); 69.21 (C₅H₅); 87.33 (Fc_{ipso}); 108.29 (=CH₂), 141.44 (=C), EM *m/z* (I_{rel.} %): 226 (100) [M]⁺.

5.2.2 Síntesis de 2-ferrocenil-1-buteno (**160**)

Método B

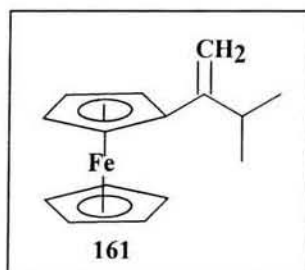


Se mezclaron 3.11 g (8.7 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina en 100 mL de THF y 3.5 mL (7.7 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.69 g (**156**, 7 mmol) de la cetona. Obteniendo 1.22 g del compuesto **160** (70.7 % de rendimiento), aceite de color rojo. IR (película) cm⁻¹: 3100 (=C-H), 1625 (C =CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.19 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz, CH₃), 2.40 (c,

2H, $J = 7.4$ Hz, CH₂), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C₅H₄), 4.39 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C₅H₄), 4.85 (s, 1H, =CH₂), 5.18 (s, 1H, =CH₂), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 12.94 (CH₃); 27.24 (CH₂), 65.72 (C₅H₄); 68.44 (C₅H₄); 69.26 (C₅H₅); 86.49 (Fc_{ipso}); 106.22 (=CH₂). 147.44 (=C), EM m/z (I_{rel.} %): 240 (100) [M]⁺.

5.2.3 Síntesis de 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno (161)

Método B



Se mezclaron 3.11 g (8.7 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina en 100 mL de THF y 3.5 mL (8.7 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.79 g (157, 7 mmol) de la cetona. Obteniéndose 0.836 g del compuesto 161 (57.8 % de rendimiento), aceite de color rojo. IR (película) cm⁻¹: 3093 (=C-H), 1623 (C =CH₂),

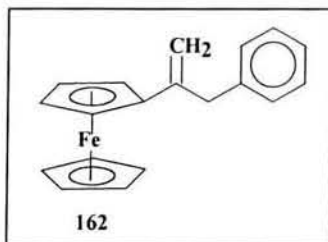
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.21 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz, 2CH₃), 2.70 (septuplete, 1H, $J = 6.8$ Hz, CH), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.25 (t, 2H, $J = 1$ Hz, C₅H₄), 4.43 (t, 2H, $J = 1$ Hz, C₅H₄), 4.95 (d, 1H, $J = 1.1$ Hz, =CH₂), 5.26 (d, 1H, $J = 1.1$ Hz, =CH₂), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 23.28 (CH₃); 31.94 (CH), 65.97 (C₅H₄); 68.41 (C₅H₄); 69.22 (C₅H₅); 86.43 (Fc_{ipso}); 105.11 (=CH₂). 152.37 (=C), EM m/z (I_{rel.} %): 254 (100) [M]⁺.

5.2.4 Síntesis de 2-ferrocenil-3-fenilpropeno (162)

Método B

No se observó producto alguno

Método C



Se colocaron 0.5 g (9mmol) de zinc en polvo en 5 mL de THF anhidro, se adicionaron 1.56 g (9 mmol) de CH₂Br₂, posteriormente se adicionaron 2.12 g (7 mmol) de la cetona 158 disuelta en 17.5 mL de THF, finalmente se adicionaron 7.7 mL (7.7 mmol) de TiCl₄ se agitó la mezcla de reacción

por 60 horas. La reacción se le adicionó 1 mL de agua y se desarrollaron extracciones líquido-líquido usando el sistema diclorometano-agua, la fase orgánica fue lavada tres veces con 35 mL de agua. Se purificó la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente *n*-hexano. Se obtuvieron 1.32 g

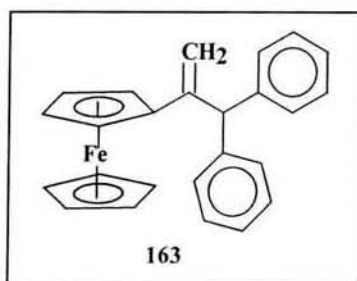
(rendimiento de 60 %) del alqueno **162**, aceite amarillo. IR (película) cm^{-1} : 3053 (=C-H), 1624 (C =CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.7 (s, 2H, CH₂), 4.05 (s, H, C₅H₅), 4.17 (t, 2H, J = 2.1 Hz, C₅H₄), 4.36 (t, 2H, J = 2.1 Hz, C₅H₄), 4.74 (d, 1H, J = 1.5, =CH₂), 5.33 (d, 1H, J = 1.5 Hz, =CH₂), 7.31 (m, 5H, C₆H₅), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 41.91 (CH₂), 68.54 (C₅H₄); 69.16 (C₅H₄); 69.31 (C₅H₅); 101.87 (=CH₂), 126.79 (C₆H₅), 128.30 (C₆H₅), 128.49 (C₆H₅), 129.04 (C₆H₅), 129.67 (C₆H₅), 140.11 (=C). EM m/z (I_{rel.} %): 302 (100) [M]⁺.

5.2.5 Síntesis de 2-ferrocenil-3,3-difenilpropeno (**163**)

Método B

No se observó producto alguno

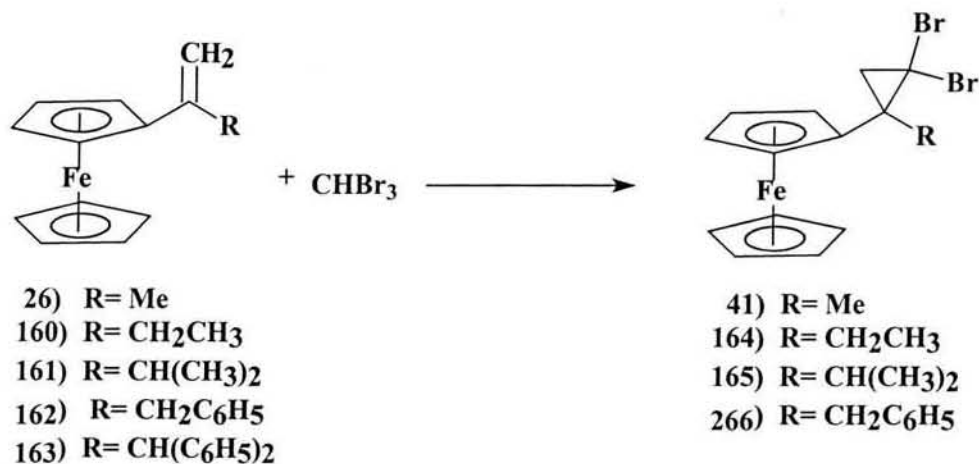
Método C



Se colocaron 0.5 g (9 mmol) de zinc en polvo en 5 mL de THF anhidro, se adicionaron 1.56 g (9 mmol) de CH₂Br₂, posteriormente se adicionaron 2.66 g (7 mmol) de la cetona **159** disuelta en 17.5 mL de THF, finalmente se adicionaron 7.7 mL (7.7 mmol) de TiCl₄ la mezcla de reacción se agitó por 60 horas. A la mezcla de reacción se le adicionó 1 mL

de agua y se desarrollaron extracciones líquido-líquido usando el sistema diclorometano-agua, la fase orgánica fue lavada tres veces con 35 mL de agua. Se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente *n*-hexano. Se obtuvieron 0.27 g (rendimiento de 10 %) del alqueno **163**, aceite amarillo. IR (película) cm^{-1} : 3059 (=C-H), 1620 (C =CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 4.11 (m, H, C₅H₄), 4.12 (m, 2H, C₅H₄), 4.25 (t, 2H, J = 1.8 Hz, C₅H₄), 4.59 (m, 1H, CH), 5.3 (s, 1H, J = 1.5, =CH₂), 5.59 (s, 1H, =CH₂), 7.22 (m, 10H, 2C₆H₅), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 56.35 (CH₂), 66.73 (C₅H₄); 68.44 (C₅H₄); 69.29 (C₅H₅);), 112.69 (=CH₂), 126.36 (C₆H₅), 127.92 (C₆H₅), 128.30 (C₆H₅), 129.29 (C₆H₅), 129.77 (C₆H₅), 142.98 (=C), EM m/z (I_{rel.} %): 378 (14), 262 (100) [M]⁺.

5.3 REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN



Esquema 106

Procedimiento general**Método A**

A 3 mmol del alqueno (41, 164-166) se le adicionaron 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltrietilamonio como catalizador de transferencia de fase y 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40%. La mezcla se dejó agitar por 10 horas a temperatura ambiente; posteriormente, se extrajo la fase orgánica con un sistema CH₂Cl₂-H₂O y se purificó la mezcla de reacción por cromatografía en columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-CH₂Cl₂.

Método B

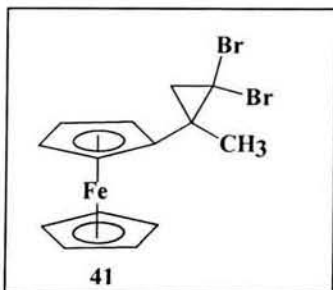
A 3 mmol del alqueno (41, 164-166) se le adicionaron 0.86 mL (10 mmol) de bromoformo y 18 mL de NaOH al 40% así como 30 mL de etanol. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente. Después se extrajo la fase orgánica utilizando CH₂Cl₂-H₂O. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano.

Método C

A 3 mmol del alqueno (41, 164-166) se le adicionaron 30 mL de benceno y 0.6 g (6.5 mmol) de *t*-BuOK esta mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente luego se adicionaron 0.58 mL (6.5 mmol) de bromoformo disuelto en 5 mL de benceno, se calentó a reflujo por 12 horas. Después se extrajo la fase orgánica utilizando CH₂Cl₂-H₂O. Se purificó la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano.

5.3.1 Síntesis de 1,1-dibromo-2-metil-2-ferrocenilciclopropano (**41**)

Método A

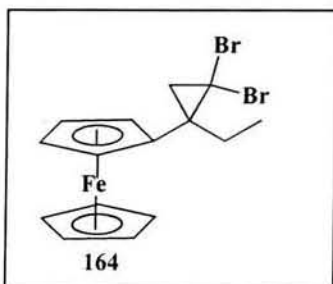


A 0.66 g del alqueno **26** (3 mmol) se le adicionaron 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el catalizador de transferencia de fase y 3 mL de NaOH al 40%. Se obtuvieron 0.81 g del compuesto **41** (71 % de rendimiento), cristales color amarillo con p.f. = 91-92 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3100 (=C-H), 826 (C-Br), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.65 (d, 1H, $J=1.8$ Hz, CH_2)

1.84 (s, 3H, CH_3), 1.87 (d, 1H, $J=1.8$ Hz, CH_2), 3.97 (s, 1H, C_5H_4), 4.11 (s, 1H, C_5H_4), 4.16 (s, 5H, C_5H_5), 4.21 (s, 1H, C_5H_4), 4.29 (s, 1H, C_5H_4), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 25.13 (CH_3); 30.14 (C-Fc), 34.49 (CH_2), 39.59 (C-Br), 66.73 (C_5H_4); 67.72 (C_5H_4), 68.70 (C_5H_5); 90.10 (Fc_{ipso}), EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 400 (M+4, 11.28), 398 (M+2, 22.5), 238 (100) $[\text{M}]^+$.

5.3.2 Síntesis de 1,1-dibromo-2-etil-2-ferrocenilciclopropano (**164**)

Método C

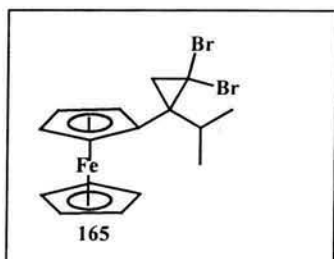


A 0.64 g d(3 mmol) el alqueno **160** se le adicionaron 30 mL de benceno y 0.6 g (6.5 mmol) de *t*-BuOK la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente luego se adicionó 0.58 mL (6.5 mmol) de bromoformo disuelto en 5 mL de benceno, se calentó a reflujo por 12 horas. Después de este tiempo se extrajo la fase orgánica utilizando CH_2Cl_2 -

H_2O . Se purificó la mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Se obtuvieron 0.78 g del compuesto **164** (48 % de rendimiento), aceite amarillo. IR (película) cm^{-1} : 3093 (=C-H), 818 (C-Br), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.30 (t, 3H, $J=7.5$ Hz, CH_3) 1.70 (d, 1H, $J=7.2$ Hz, ciclo- CH_2), 1.81 (d, 1H, $J=7.2$ Hz, ciclo- CH_2), 1.93 (octeto, 1H, $J=7.5$ Hz, CH_2), 2.38 (octeto, 1H, $J=7.5$ Hz, CH_2), 4.01 (s, 1H, C_5H_4), 4.14 (s, 1H, C_5H_4), 4.25 (s, 5H, C_5H_5), 4.24 (s, 1H, C_5H_4), 4.34 (s, 1H, C_5H_4), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95 (CH_3), 32.63 (CH_2), 34.32 (C-Fc), 34.84 (CH_2), 38.63 (C-Br), 66.46 (C_5H_4); 68.65 (C_5H_4), 69.16 (C_5H_5); 91.66 (Fc_{ipso}), EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 414 (M+4, 23.75), 412 (M+2, 50.00), 252 (100) $[\text{M}]^+$.

5.3.3 Síntesis de 1,1-dibromo-2-isopropil-2-ferrocenilciclopropano (165)

Método A



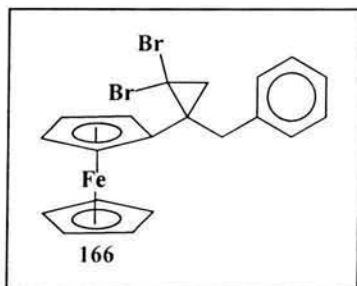
A 0.75 g (3 mmol) del alqueno **161** se le adicionaron 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo, el catalizador de transferencia de fase y 3 mL de NaOH al 40 %. Se obtuvieron 0.78 g del compuesto **165** (63 % de rendimiento), cristales color amarillo con p.f=123-124 °C,

Método B

A 0.75 g (3 mmol) del alqueno **161** se le adicionaron 0.86 mL (10 mmol) de bromoformo y 18 mL de NaOH al 40 % así como 30 mL de etanol. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente por 12 horas. Después de éste tiempo se extrajo la fase orgánica utilizando CH₂Cl₂-H₂O. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Se obtuvieron 0.51 g del compuesto **165** (40 % de rendimiento), cristales de color naranja con p.f = 123-124 °C. IR (KBr) cm⁻¹: 3093 (=C-H), 818 (C-Br), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.94 (d, 3H, *J*= 6.9 Hz, CH₃) : 1.11 (d, 3H, *J*= 6.9 Hz, CH₃) 1.69 (d, 1H, *J*= 7.2 Hz, CH₂), 1.97 (d, 1H, *J*= 7.2 Hz, CH₂), 2.08 (m, 1H, CH), 4.13 (s, 5H, C₅H₅), 4.18 (m, 2H, C₅H₄), 4.20 (m, 2H, C₅H₄), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 19.02 (CH₃), 19.82 (CH₃), 34.41 (C-Fc), 36.81 (CH₂), 38.24 (C-Br), 68.98 (C₅H₄); 69.57 (C₅H₅), 70.90 (C₅H₄); 90.13 (Fc_{ipso}), EM *m/z* (I_{rel.} %): 428 (M+4, 50.00), 412 (M+2, 100.00), [M]⁺.

5.3.4 Síntesis de 1,1-dibromo-2-bencil-2-ferrocenilciclopropano (166)

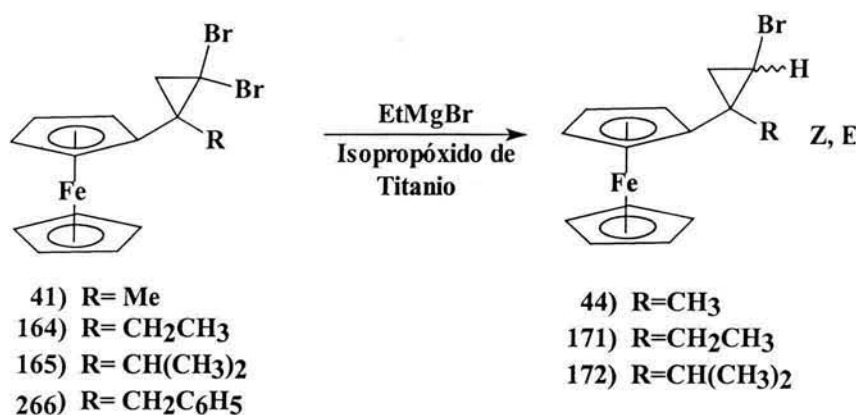
Método A



A 0.93 g (1 mmol) del alqueno **162** se le adicionaron 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo, el catalizador de transferencia de fase y 3 mL de NaOH al 40 %. Se obtuvieron 0.90 g del compuesto **166** (63 % de rendimiento), cristales color amarillo con p.f = 128-130 °C, IR (KBr) cm⁻¹: 3098 (=C-H), 820 (C-Br), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.81 (d, 1H, *J*= 7.8 Hz, ciclo-CH₂) 2.02 (d, 1H, *J*= 7.8 Hz, ciclo-CH₂), 3.40 (s, 2H, CH₂), 3.89 (m, 2H, C₅H₄), 4.09 (m, 2H, C₅H₄), 4.13 (s, 5H, C₅H₅), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 33.33 (C-Fc), 34.92 (ciclo-CH₂), 38.91 (C-Br), 44.71 (CH₂), 66.63

(C₅H₄); 68.31 (C₅H₄), 68.84 (C₅H₅), 69.70 (C₅H₄), 69.96 (C₅H₄), 89.93 (Fc_{ipso}), 126.12 (C₆H₅), 128.21 (C₆H₅), 128.84 (C₆H₅), 138.32 (C₆H₅), EM *m/z* (I_{rel.} %): 476 (M+4, 50.00), 474 (M+2, 100.00), [M]⁺.

5.4 ELIMINACIÓN REDUCTIVA DE UN ATOMO DE BROMO.



Esquema 107

Procedimiento general

Método A

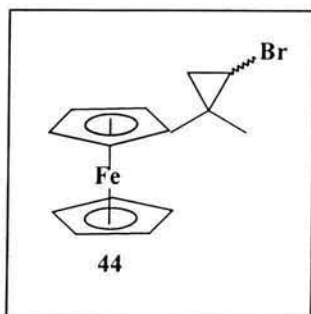
Se disolvieron (1.26 mmol) del ciclopropano en 15 mL de etanol y se adicionaron a 0.25 g (3.82 mmol) de zinc en polvo y 0.5 g (8.91 mmol) de KOH. Esta mezcla se calentó por 10 horas a 60 °C. Después se extrajo la fase orgánica utilizando CH₂Cl₂-H₂O. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y *n*-hexano como eluyente.

Método B

Se colocaron (2.5 mmol) del ciclopropano dibromado (**41**, **164-166**) en THF anhidro bajo atmósfera de N₂ se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, después se adicionaron 3.0 mmol de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue neutralizada con 1 mL de agua y posteriormente se extrajo la fase orgánica utilizando una solución al 5% de ácido clorhídrico y diclorometano. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando sílica como fase estacionaria y *n*-hexano como eluyente.

5.4.1 Síntesis de 2-ferrocenil-2-metilbromociclopropano (44)

Método A



Se disolvieron 0.5 g (1.26mmol) de ciclopropano **41** en 15 mL de etanol y se adicionaron a 0.25 g (3.82 mmol) de zinc en polvo y 0.5 g (8.91 mmol) de KOH. Esta mezcla se calentó por 10 horas a 60 °C. Después de este tiempo se hicieron extracciones líquido-líquido utilizando CH₂Cl₂-H₂O.

Se purificó por cromatografía de columna usando como

soporte alúmina neutra y *n*-hexano como eluyente. Se obtuvo primero de la columna 0.059

g del compuesto **3-ferrocenil-3-en butino (167)** (20 % de rendimiento) aceite amarillo.

(película) cm⁻¹: 3292 (≡C-H), 1593 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 3.05 (s, 1H, ≡C-H), 4.16 (s, 5H, C₅H₅), 4.24 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz, C₅H₄), 4.51 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz, C₅H₄), 5.48 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz, =CH₂), 5.60 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz, =CH₂), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ:

66.75 (C₅H₄), 69.10 (C₅H₄), 69.69 (C₅H₅), 82.99 (Fc_{ipso}), 83.30 (Fc-C≡), 118.16 (=CH₂),

128.54 (Fc-C=), EM *m/z* (I_{rel.} %): 236 (100), [M]⁺. Anal. Cal. Para C₁₄H₁₂Fe: C, 71.18, H,

5.08 y como segunda fracción 0.099 g del compuesto **2-bromo-3-ferrocenil 1,3-butadieno**

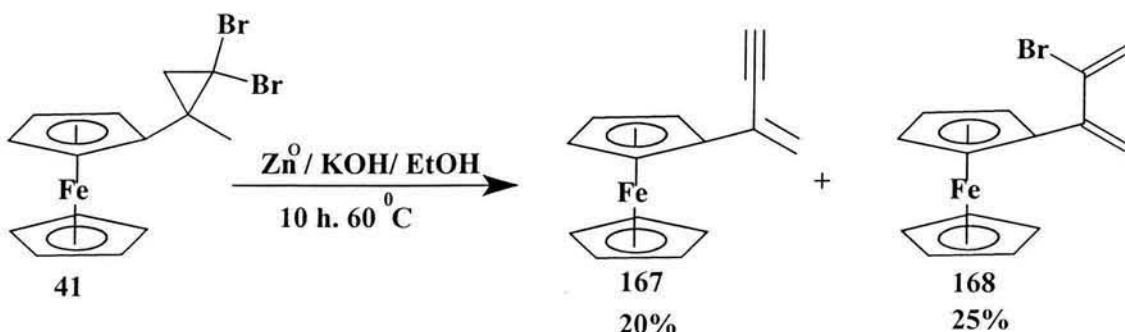
(168) (25 % de rendimiento) aceite amarillo. (película) cm⁻¹: 3093 (=CH₂), 1581 (C=C),

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.25 (s, 2H, C₅H₄), 4.42 (s, 2H, C₅H₄),

5.51 (s, 1H, =CH₂), 5.56 (s, 1H, =CH₂), 5.71 (s, 1H, =CH₂), 6.01 (s, 1H, =CH₂), RMN ¹³C

(CDCl₃, 75 MHz) δ: 68.07 (C₅H₄), 68.50 (C₅H₄), 69.76 (C₅H₅), 82.89 (Fc_{ipso}), 118.16

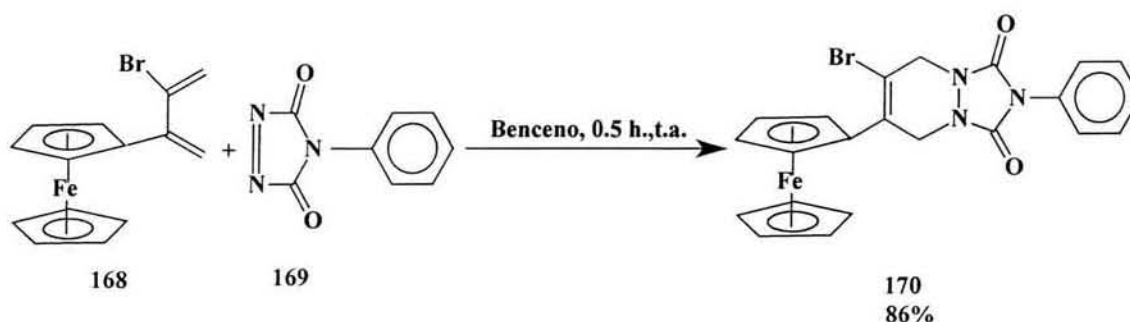
(=CH₂), 120.00 (=CH₂), 130.17 (Fc-C=), EM *m/z* (I_{rel.} %): 316 (100), [M]⁺.



Esquema 108

5.4.2 Síntesis del aducto 6-bromo-7-ferrocenil-2-fenil-5,8-dihidro[1,2,4]triazol[1,2a]piridazina-1,3-diona (170)

El compuesto **168** (50 mg, 0.15 mmol) se disolvió en 3 mL de benceno anhidro, se adicionaron 0.05 g (0.28 mmol) de la 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (**169**), esta mezcla se agitó por dos horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se purificó por microcolumna de sílica y como eluyente *n*-hexano obteniéndose 0.06 g (86 % de rendimiento) de cristales morados compuesto **170** con un punto de descomposición de 138 °C. Éste compuesto se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

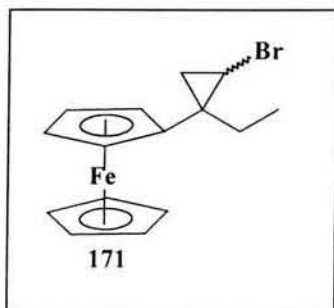


Método B

Se colocaron 0.97 g (2.5 mmol) del dibromado **41**, se adicionó 1.0 mL de bromuro de etilmagnesio 3M (3 mmol) en éter. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 2 horas. Se obtuvieron 0.3 g del compuesto **44** (41 % de rendimiento) como una mezcla isomérica *Z/E* en una relación 3:1 de un aceite amarillo

5.4.3 Síntesis de 2-ferrocenil-2-etilbromociclopropano (171)

Método B

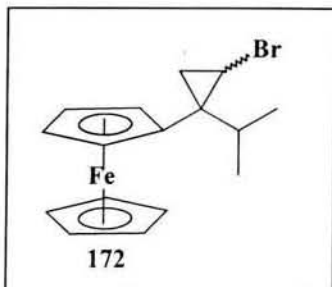


Se colocaron 1.02 g (2.5 mmol) del dibromado **164**, se adicionó 1 mL de bromuro de etilmagnesio 3M (3 mmol) en éter. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 5 horas. Se obtuvieron 0.3 g del compuesto **171** (36.9 % de rendimiento) como una mezcla isomérica *Z/E* en una relación 3.5:1 de un aceite amarillo. RMN ¹H (CDCl₃, 300

MHz δ : 0.74 (t, 3H, $J=7.1$ Hz, CH₃), 1.02 (d, 1H, $J=7.1$ Hz, CH₂), 1.75 (dd, 1H, $J=7.5$ Hz, ciclo-CH₂), 1.90 (dd, 1H, $J=7.5$ Hz, CH-Br), 3.41 (dd, 1H, $J=7.5$ Hz, ciclo-CH₂), 4.01 (s, 1H, C₅H₄), 4.11 (s, 5H, C₅H₄), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 11.76 (CH₃), 27.88 (CH₂),

29.79 (CH₂), 25.55 (C-Fc), 31.83 (C-Br), 66.88 (C₅H₄); 67.08 (C₅H₄), 68.13 (C₅H₅); 98.71 (Fc_{ipso}), EM *m/z* (I_{rel.} %): 334 (M+2, 7.5), 332 (M, 7.5), 252 (100) [M]⁺.

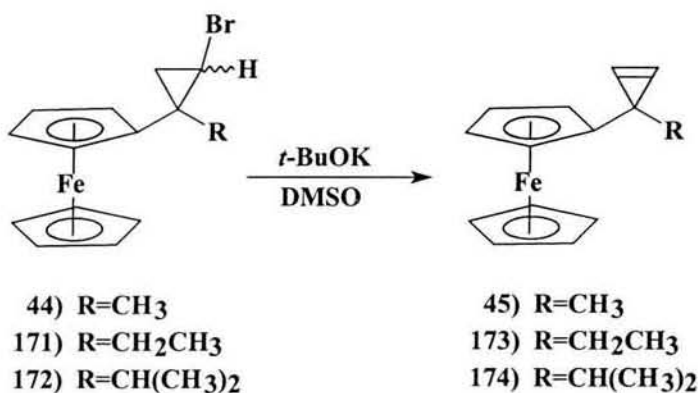
5.4.4 Síntesis de 2-ferrocenil-2-ispropilbromociclopropano (172)



Se colocaron 1.07 g (1 mmol) del dibromado **166**, se adicionó 1 mL de bromuro de etilmagnesio 3M (3 mmol) en éter. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 4 horas. Se obtuvieron 0.25 g del compuesto **172** (28.8 % de rendimiento) como una mezcla isomérica *Z/E* en una relación 3:1 de un aceite amarillo RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.99

(d, 3H, *J*= 7.5 Hz, CH₃), 1.02 (d, 3H, *J*= 7.5 Hz, CH₃), 1.46 (dd, 1H, *J*= 6.5 Hz, CH₂), 1.82 (dd, 1H, *J*= 6.5 Hz, CH₂), 1.95 (m, 1H, CH), , 3.39 (dd, 1H, CH), 4.09 (m, 2H, C₅H₄), 4.11 (m, 2H, C₅H₄), 4.17 (s, C₅H₄), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 19.09 (CH₃), 19.86 (CH₃), 23.88 (C-H), 28.9 (C-Fc), 31.10 (CH₂), 34.19 (C-Br), 66.86 (C₅H₄); 66.93 (C₅H₄), 68.01 (C₅H₄); 68.34 (C₅H₅), 68.70 (C₅H₄); 90.90 (Fc_{ipso}).

5.5 REACCION DE DESHIDROHALOGENACION



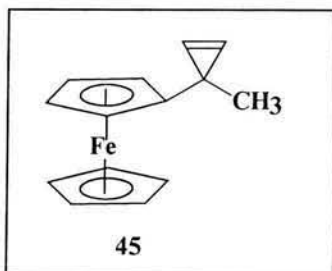
Esquema 110

Procedimiento general

Se colocaron 10 mL de DMSO y 2.0 mmol de *t*-BuOK se calentó esta solución a 60 °C por 1 hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó 1 mmol del compuesto monohalogenado (**44**, **171-172**) disuelto en la mínima cantidad de DMSO, todo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente, posteriormente se extrajo la fase orgánica con un sistema H₂O-CH₂Cl₂. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua para eliminar el remanente de DMSO. La mezcla de reacción se

purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente.

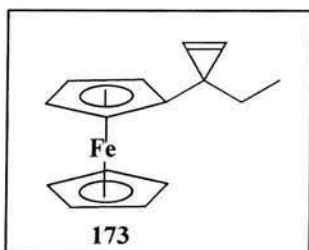
5.5.1 Síntesis de 3-ferrocenil-3-metilciclopropeno (45)



Se colocaron 10 mL de DMSO y 2.0 mmol de *t*-BuOK, posteriormente se adicionaron 0.22 g (1 mmol) del compuesto mono-halogenado **44**. Después de 20 horas de agitación a temperatura ambiente se obtuvieron 0.19 g (84 % de rendimiento) del compuesto **45**, aceite amarillo. IR cm^{-1} :

3092 (=C-H), 1632 (C=C, ciclo), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.49 (s, 3H, CH_3), 4.01 (s, 1H, C_5H_4), 4.14 (s, 1H, C_5H_5), 4.15 (s, 5H, C_5H_4), 7.14 (s, 2H, =CH), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 25.36 (CH_3), 66.88 (C_5H_4); 67.17 (C_5H_4), 60.03 (C_5H_5); 98.78 (Fc_{ipso}), 116.59 (=CH), EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 238 (100) $[\text{M}]^+$.

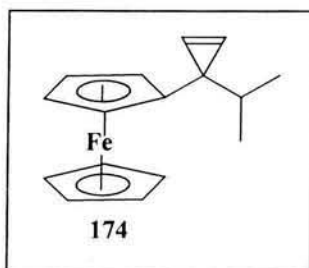
5.5.2 Síntesis de 3-ferrocenil-3-etilciclopropeno (173)



Se colocaron 10 mL de DMSO y 2.0 mmol de *t*-BuOK, posteriormente se adicionaron 0.32 g (1 mmol) del compuesto mono-halogenado **171**. Después de 24 horas de agitación a temperatura ambiente se obtuvieron 0.22 g (88 % de rendimiento) del compuesto **173**, aceite amarillo. IR cm^{-1} :

3092 (=C-H), 1631 (C=C, ciclo), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.74 (t, 3H, $J=7.5$ Hz, CH_3), 1.90 (c, 2H, $J=7.5$ Hz, CH_2), 4.02 (s, 2H, C_5H_4), 4.12 (s, 2H, C_5H_5), 7.06 (s, 2H, =CH), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.67 (CH_3), 27.77 (CH_2), 65.48 (C_5H_4); 65.68 (C_5H_4), 68.04 (C_5H_5); 98.72 (Fc_{ipso}), 113.72 (=CH), EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 252 (100) $[\text{M}]^+$.

5.5.3 Síntesis de 3-ferrocenil-3-isopropilciclopropeno (174)



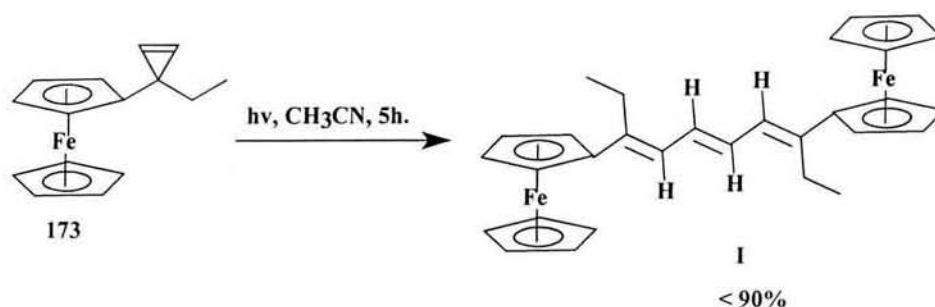
Se colocaron 10 mL de DMSO y 2.0 mmol de *t*-BuOK, posteriormente, se adicionaron 0.34 g (1 mmol) del compuesto monohalogenado **172**. Después de 24 horas de agitación a temperatura ambiente se obtuvieron 0.16 g (66 % de rendimiento) del compuesto **174**, cristales amarillos con p.f. = 62-63 $^{\circ}\text{C}$. IR cm^{-1} :

3081 (=C-H), 1625 (C=C, ciclo), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.77 (d, 6H, $J=6.34$ Hz, 2 CH_3), 2.38 (septuplete, 1H, $J=6.34$ Hz, CH), 4.01 (s, 2H, C_5H_4), 4.11 (s, 2H, C_5H_5), 6.94 (s, 2H, =CH), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75

MHz) δ : 20.69 (CH₃), 29.90 (CH), 66.94 (C₅H₄); 67.00 (C₅H₄), 68.00 (C₅H₅); 98.88 (Fc_{ipso}), 110.58 (=CH), EM m/z (I_{rel.} %): 266 (100) [M]⁺.

5.6 REACTIVIDAD DE LOS CICLOPROPENOS

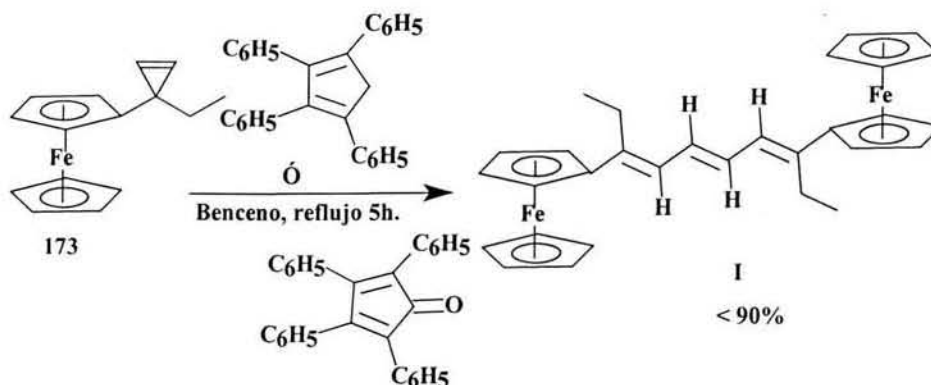
5.6.1 Síntesis del 3,8-diferrocenil-3,5,7-decanotrieno (I)



Esquema 111

Se colocaron 0.22 g (0.87 mmol) del ciclopropeno **173** en 85 mL de CH₃CN anhidro y 5 mg de benzofenona como sensibilizador dentro de un reactor de irradiación de luz UV de onda corta de cuarzo equipado con una lampara de 10 Watts de mercurio de presión media. Durante la irradiación el reactor es enfriado con agua y se inyecta un flujo de nitrógeno anhidro. La mezcla fue irradiada por 5 horas, la fase orgánica se extrajo con 100 mL de benceno y 100 mL de agua. La fase orgánica fue lavada tres veces con 50 mL de agua. La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-diclorometano, obteniéndose 0.20 g del compuesto **I** (92 % de rendimiento), cristales de color rojo y punto de fusión de 157-159 °C. IR (KBr) cm⁻¹: 3081 (=C-H), 1607 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.16 (t, 6H, *J*= 7.2 Hz, CH₃), 2.56 (c, 4H, *J*= 6.34 Hz, CH₂), 4.15 (s, 10H, C₅H₅), 4.29 (s, 4H, C₅H₄), 4.46 (4H, C₅H₄), 6.31 (s, 2H, =CH), 6.43 (s, 2H, =CH), ¹³C RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 15.91 (CH₃), 23.26 (CH), 65.35 (C₅H₄); 69.22 (C₅H₄), 69.56 (C₅H₅); 88.73 (Fc_{ipso}), 123.65 (=CH), 128.09 (=CH), EM m/z (I_{rel.} %): 504 (100) [M]⁺.

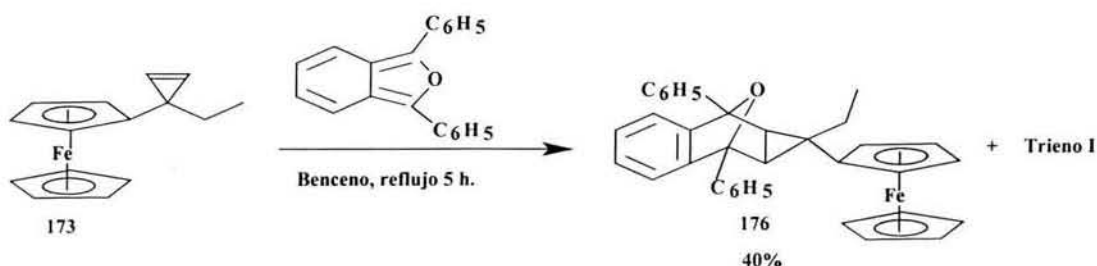
Bajo condiciones de reacción Diels-Alder



Esquema 112

Se colocaron 0.22 g (0.87 mmol) del ciclopropeno 173 en 40 mL de benceno anhidro, posteriormente se adicionaron 0.33 g (0.87 mmol) del 1,2,3,4-tetrafenil ciclopentadinilo, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Los disolventes fueron evaporados usando un rotavapor y la mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano como eluyente. Se obtuvieron 0.19 g (91% de rendimiento) del compuesto I. Cuando se adicionó el 1,2,3,4-tetrafenil-1-oxa ciclopentadinilo el resultado fue similar.

5.6.2 Síntesis del 1,5-difenil-3-ferrocenil-3-etil-6,7-benzo-8-oxatriciclo[3.2.1.0]octa-6-ene aducto (176)



Esquema 113

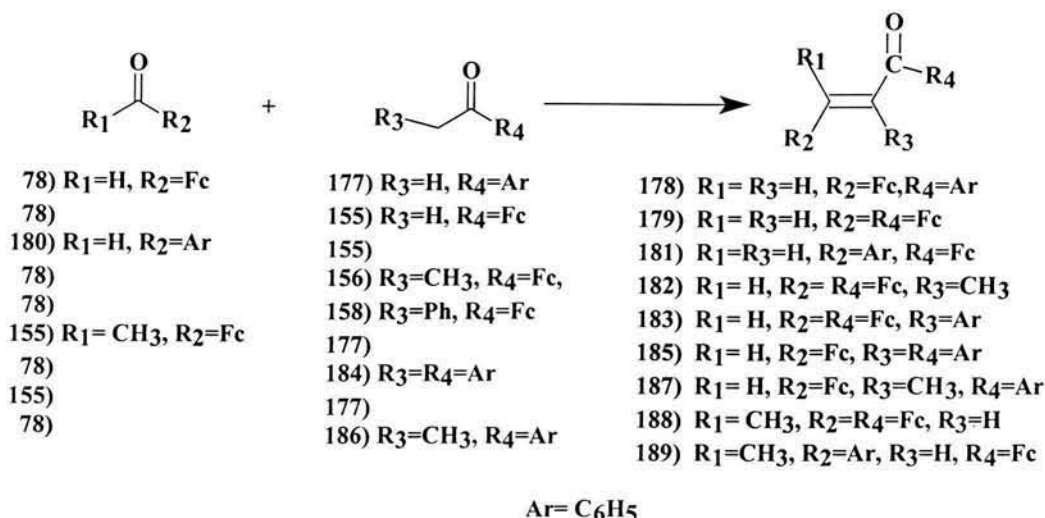
Se colocaron 0.22 g (0.87 mmol) del ciclopropeno 173 en 40 mL de benceno anhidro, posteriormente se adicionaron 0.23 g (0.87 mmol) del difenilisobenzofurano y la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se evaporó esta mezcla usando un rotavapor y se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano como eluyente. Se obtuvieron 0.18 g (40 % de rendimiento) del compuesto 176, aceite amarillo, además del

CAPITULO 5. PARTE EXPERIMENTAL.

trieno I. IR (película) cm^{-1} : 3079 (=C-H), 1658 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.07 (t, 3H, $J=7.6$ Hz, CH_3), 1.15 (m, 1H, CH), 1.26(m, 1H,CH), 2.46(c, 2H, $J=7.6$ Hz, CH_2), 4.08 (s, 5H, C_5H_5), 4.24 (s, 2H, C_5H_4), 4.30 (2H, C_5H_4), 6.23 (d, 1H, $J=11.3$ Hz, C_6H_4), 6.70 (d, 1H, $J=11.3$ Hz, C_6H_4), 7.08 (m, 12H, C_6H_5), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 15.34 (CH_3), 23.74 (CH_2), 27.67 (CH), 41.35 (C-Ar), 65.96 (C_5H_4); 69.07 (C_5H_5); 87.37 (Fc_{ipso}), 120.70 (C_6H_5), 125.10 (C_6H_5), 126.96 (C_6H_5), 127.26 (C_6H_5), 127.36 (C_6H_5), 127.59 (C_6H_5), 128.01 (C_6H_5), 129.51 (C_6H_5), 129.82 (C_6H_5), 130.35 (C_6H_5), 132.29 (C_6H_5), 132.41 (C_6H_5), 137.39 (C_6H_5), 138.63 (C_6H_5), 139.50 (C_6H_5), 140.05 (C_6H_5), 142.20 (C_6H_5), 144.29 (C_6H_5), EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 522 (100) $[\text{M}]^+$.

SECCIÓN II. SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS VINÍlicos FERROCENÍlicos

5.7 CONDENSACIÓN ALDÓLICA



Esquema 114

Procedimiento general**Método A** (condiciones homogéneas).

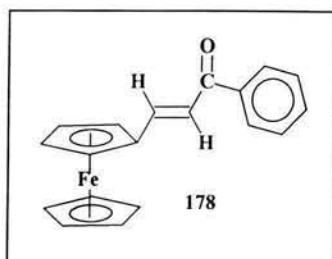
El ferrocencarboxihaldehído (78, 10 mmol) y las cetonas (10 mmol) fueron disueltas en etanol o benceno, una solución de hidróxido de sodio o potasio fue adicionada, y la reacción fue desarrollada bajo condiciones especificadas en cada caso. Después de esto, la fase orgánica fue extraída con CH₂Cl₂ y agua. La fase orgánica fue lavada tres veces con 50 mL de agua, el disolvente fue evaporado y la mezcla de reacción fue purificada por cromatografía columna usando como fase estacionaria alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-acetato de etilo.

Método B (libre de disolvente).

Una mezcla del aldehído (10 mmol) y la cetona (10 mmol), se les adicionó 5 mmol de NaOH en polvo bajo agitación mecánica, el tiempo y la temperatura se especifica en cada reacción. En todos los casos se adicionó Aliquat 336 (cloruro de tricaprilmetilamonio) en cantidades catalíticas. Después de esto se desarrollaron extracciones líquido-líquido utilizando CH₂Cl₂ y agua. Posteriormente la fase orgánica fue lavada tres veces con 50 mL de agua, el disolvente orgánico fue evaporado, la mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como fase estacionaria alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-acetato de etilo.

5.7.1 Síntesis de 3-Ferrocenil-1-fenilprop-2-enona (178)

Método A

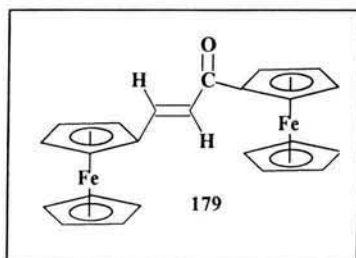


A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 1.16 mL (10 mmol) de **177** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40 %. Esta mezcla se agitó por 4 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **178** fue de 96 % con un punto de fusión de 142-144 °C, cristales rojos, (lit: 55%, p.f. 139-140 °C) [1,3], IR (KBr) cm^{-1} : 1658 (C=O), 1595 (C=C), RMN ^1H

(CDCl_3 , 300 MHz), δ : 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 4.49 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, C_5H_4), 4.60 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, C_5H_4), 7.09 (d, 1H, $J = 15$ Hz, =CH), 7.72 (d, 1H, $J = 15$ Hz, =CH), 7.49-7.57 (m, 3H, C_6H_5), 7.95-8.00 (m, 2H, C_6H_5); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 69.93 (C_5H_5); 69.11, 71.51 (C_5H_4); 79.32 (Fc_{ipso}); 119.16 (HC=CH); 146.84 (HC=CH); 128.45, 128.51, 132.35 (C_6H_5); 136.98 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 190.11 (C=O). EM, m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 316 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.2 Síntesis de 1,3-Diferrocenilprop-2-enona (179)

Método A



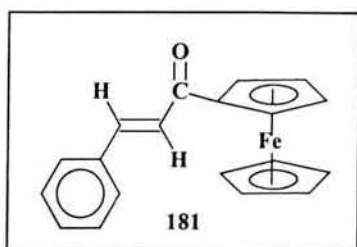
A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 2.28 g (10 mmol) de **155** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40%. Esta mezcla se agitó por 2 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **179** fue de 98 %. Sólido rojo, p.f. 200-202 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1643 (C=O), 1578(C=C). RMN ^1H

(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 4.17 (s, 5H, C_5H_5), 4.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.46 (s, 2H, C_5H_4), 4.55 (s, 2H, C_5H_4), 4.59 (s, 2H, C_5H_4), 4.87 (s, 2H, C_5H_4), 6.71 (d, 1H, $J = 15.3$ Hz, =CH), 7.67 (d, 1H, $J = 15.3$ Hz, =CH), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 69.71, 70.03 (2 C_5H_5); 70.15, 70.94, 71.25, 71.66 (2 C_5H_4); 79.50, 80.75 (2 Fc_{ipso}); 120.28 (=CH); 142.03 (=C-Fc); 192.00 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 424 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.3 Síntesis de 1-ferrocenil-3-fenil prop-2-enona (181).

Método A,

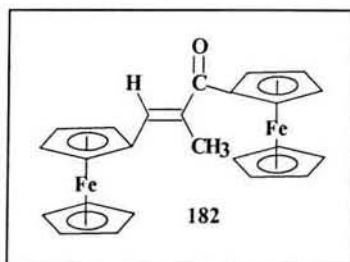
A 21.06 g (10 mmol) de **180**, 2.228 g (10 mmol) de **155** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40 %. Esta mezcla se agitó por 2 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **181** fue de 96 % con un punto de fusión de 142-144 °C, cristales rojos. IR (KBr) cm^{-1} : 1658 (C=O), 1594(C=C). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 4.22 (s, 5H, C_5H_5), 4.60 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.92 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 7.09 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz,



=CH), 7.84 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, =CH), 7.41-7.66 (m, 5H, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 69.93 (C₅H₅), 70.20 (C₅H₄), 72.85 (C₅H₄), 123.10 (=C-H), 14.90 (=C-H), 128.30 (C₆H₅), 129.00 (C₆H₅), 130.20 (C₆H₅), 193.11 (C=O). MS m/z (I_{rel.} %): 316 (100) [M]⁺.

5.7.4 Síntesis de 1,3-Diferrocenil-2-metilprop-2-enona (182)

Método A



A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 2.42 g (10 mmol) de **156** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40 %. Esta mezcla se agitó por 72 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **182** fue de 19.5 %.

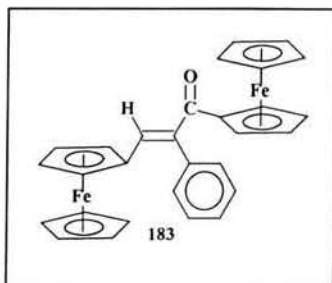
Método A

A 2.14 g (10 mmol) de **78** y 2.42 g (10 mmol) de **156** se disolvieron en 20 mL de benceno anhidro, posteriormente se adicionaron 5.61 g (50 mmol, 5 equiv.) de *t*-BuOK, todo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 24 horas. El rendimiento de **182** fue de 50 %.

Método B

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 2.42 g (10 mmol) de **156** se les adicionó 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) de NaOH en polvo. La mezcla de reacción se mantuvo a 75-80 °C por 45 minutos. El rendimiento de **182** fue de 66 %. Sólido rojo, p.f. 114-116 °C. IR (KBr) cm⁻¹: 1616 (C=O). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.12 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz, CH₃), 4.17 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (s, 5H, C₅H₅), 4.40 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C₅H₄), 4.53 (m, 4H, C₅H₄), 4.85 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C₅H₄), 7.34 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, =CH), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 14.89 (CH₃); 69.34 70.02 (2 C₅H₅); 70.17, 70.46, 71.29, 71.60 (2C₅H₄); 79.19, 79.81 (2Fc_{ipso}); 136.00 (=CH); 134.24 (=C-CH₃); 170.00 (C=O). EM m/z (I_{rel.} %): 438 (100) [M]⁺.

5.7.5 Síntesis de 1,3-Diferrocenil-2-fenilprop-2-enona (183)

**Método A**

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 3.04 g (10 mmol) de **158** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40%. Esta mezcla se agito por 24 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **183** fue de 12.8 %.

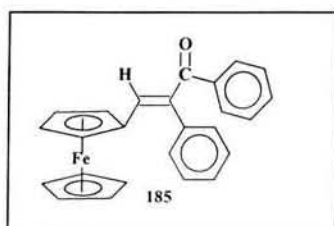
Método A

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 3.04 g (10 mmol) de **158** se disolvieron en 20 mL de benceno anhidro, posteriormente se adicionaron 5.61 g (50 mmol, 5 equiv.) de *t*-BuOK, todo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 24 horas. El rendimiento de **183** fue de 42 %.

Método B

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 3.04 g (10 mmol) de **158** se les adicionó 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) de NaOH en polvo. La mezcla de reacción se mantuvo a 75-80 °C por 45 minutos. El rendimiento de **183** fue de 61 %. Sólido rojo, p.f. 114-116 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1633 (C=O), 1596 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.90 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.131 (s, 5H, C_5H_5), 4.138 (s, 5H, C_5H_5), 4.23 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.42 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4), 4.56 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4), 7.33 (s, 1H, =CH), 7.35-7.49 (m, 5H, C_6H_5). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 69.55, 70.00 (2 C_5H_5); 70.49, 70.84, 71.39, 71.93 (2 C_5H_4); 78.54, 79.44 (2 Fc_{ipso}); 127.71, 128.55, 129.91 (C_6H_5); 137.68 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 137.14 (=CH); 138.14 (=C-ph); 196.27(C=O). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 500 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.6 Síntesis de 3-Ferrocenil-1,2-difenilprop-2-enona (185)

Método A

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 1.96 g (10 mmol) de **184** se disolvieron en 10 mL de etanol y 10 mL de THF para mejorar la solubilidad de la cetona **184**, posteriormente se adicionaron 5 mL de NaOH al 40 %. Esta mezcla se agito por 24 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **185** fue de 32 %.

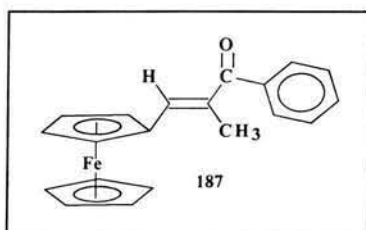
Método B

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 1.96 g (10 mmol) de **184** se les adicionó 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) de NaOH en polvo. La mezcla de reacción se mantuvo a 70-75 °C por 30

minuto. El rendimiento de **185** fue de 60 %. Sólido rojo, p.f. 125-127 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1637(C=O), 1593(C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.88 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.12 (s, 5H, C_5H_5), 4.25 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4) 7.20 (s, 1H, =CH), 7.45-7.79 (m, 10H, C_6H_5), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 69.62 (C_5H_5); 70.94, 71.06 (C_5H_4); 78.05 (Fc *ipso*); 127.6, 128.12, 128.52 (C_6H_5); 129.36, 129.79, 131.33 (C_6H_5); 137.12, 137.47 ($2\text{C}_{ipso}\text{C}_6\text{H}_5$); 139.31 (=C-Ph); 143.72 (=CH); 196.5 (C=O). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 392 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.7 Síntesis de 3-Ferrocenil-2-metil-1-fenilprop-2-enona (**187**)

Método A



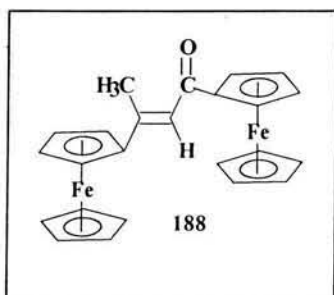
A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 1.32 mL (10 mmol) de **184** se disolvieron en 10 mL de etanol y 5 mL de NaOH al 40 %. Esta mezcla se agito por 24 horas a temperatura ambiente. El rendimiento de **187** fue de 45.6 %.

Método B

A 2.14 g (10 mmol) de **78**, 1.32 mL (10 mmol) de **184**, se les adicionó 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) de NaOH en polvo. La mezcla de reacción se mantuvo a 85-90 °C por 1 hora. El rendimiento de **187** fue de 63 %. Sólido rojo, p.f. 84-86 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1606 (C=O), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.15 (s, 3H, CH_3), 4.15 (s, 5H, C_5H_5), 4.42 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.51 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 7.00 (s, 1H, =CH), 7.45-7.64 (m, 5H, C_6H_5), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 18.01 (CH_3); 69.43 (C_5H_5); 70.75, 70.86 (C_5H_4); 79.08 (Fc_{*ipso*}), 128.07, 128.07, 131.04 (C_6H_5); 132.89 (=C- CH_3); 139.37 ($\text{C}_{ipso}\text{C}_6\text{H}_5$); 144.22 (=CH); 198.2 (C=O). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 330 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.8 Síntesis de 1,3-Diferrocenil-3-metilprop-2-enona (**188**)

Método B

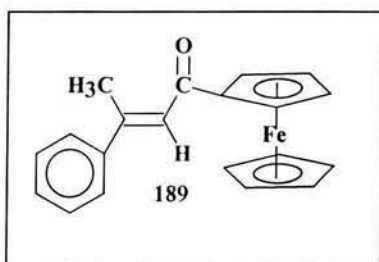


A 2.28 g (10 mmol) de **155**, 1.16 mL (10 mmol) de **177** se les adicionó 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) de NaOH en polvo. La mezcla de reacción se mantuvo a 75-80 °C por 1 hora. El rendimiento de **188** fue de 16 %. Sólido rojo, p.f. 119-121 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1638 (C=O), 1581 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.57 (s, 3H, CH_3), 4.16 (s, 5H, C_5H_5), 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.43 (t, 2H, $J = 1.8, 2.1$ Hz, C_5H_4), 4.49 (t, 2H, $J = 1.8, 2.1$ Hz, C_5H_4), 4.61 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 4.82 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4), 6.74 (d, 1H, $J = 1.2$ Hz, =CH), RMN

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 18.01 (CH_3); 66.97, 69.36, 69.81, 69.72 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 70.44, 71.96 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 82.51, 86.18 (2Fc_{ipso}); 117.72 ($=\text{CH}$); 153.35 ($=\text{C}-\text{CH}_3$); 193.74 ($\text{C}=\text{O}$). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 438 (23), 228 (100) $[\text{M}]^+$.

5.7.9 Síntesis de 3-Fenil-3-metil-1-ferrocenilprop-2-enona (189)

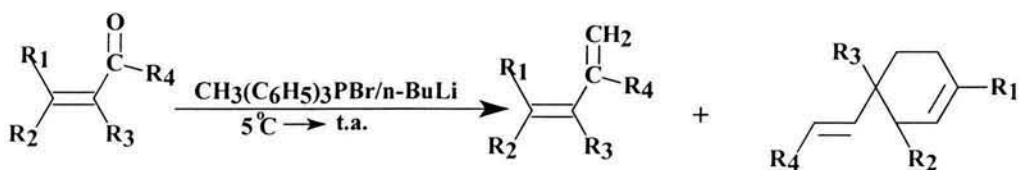
Método A



A 2.28 g (10 mmol) de **78**, 1.16 mL (10 mmol) de **186** se disolvieron en 20 mL de benceno anhidro, posteriormente se adicionaron 5.61 g (50 mmol, 5 equiv.) de *t*-BuOK, todo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 24 horas. El rendimiento de **188** fue de 22 % y del compuesto **189** fue de 18 % siendo éste último un sólido rojo, p.f. 84-86 °C.

IR (KBr) cm^{-1} : 1646 ($\text{C}=\text{O}$), 1570 ($\text{C}=\text{C}$), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.57 (d, 3H, J = 1.5 Hz, CH_3), 4.17 (s, 5H, C_5H_5), 4.44 (t, 2H, J = 2.1 Hz, C_5H_4), 4.63 (t, 2H, J = 2.1 Hz, C_5H_4), 7.11 (d, 1H, J = 0.9 Hz, $=\text{C}-\text{H}$), 7.43-7.96 (m, 5H, C_6H_5), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 18.43 (CH_3); 67.24 (C_5H_4); 69.83 (C_5H_5); 70.79 (C_5H_4); 85.79 (Fc_{ipso}); 116.66 ($=\text{CH}$); 127.28, 128.42, 132.00 (C_6H_5); 140.15 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 157.38 ($=\text{C}-\text{CH}_3$); 190.59 ($\text{C}=\text{O}$). EM m/z ($I_{\text{rel.}}$ %): 330 (90), 265 (100) $[\text{M}]^+$.

5.8 SINTESIS DE DIENOS FERROCENÍLICOS



178) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_4 = \text{Ar}$

179) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$

181) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Ar}$, $\text{R}_4 = \text{Fc}$

182) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

183) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{Ar}$

185) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{Ar}$

187) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{Ar}$

188) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{H}$

189) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_4 = \text{Ar}$

194) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

195) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{Ar}$

196) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{Ar}$

197) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{Ar}$

198) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{H}$

199) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{Fc}$, $\text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_4 = \text{Ar}$

190) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Ar}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$

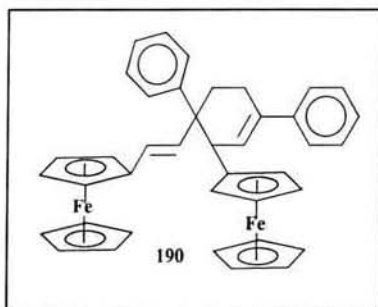
191) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Fc}$

192) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Fc}$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{Ar}$

$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$

Procedimiento general para obtener los dienos (190-192)

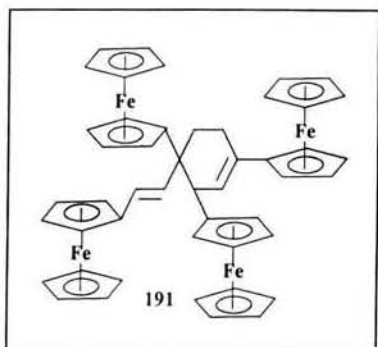
Se colocaron 3.07 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina en 90 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno y baño de hielo, posteriormente se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Esta mezcla se dejó reaccionar por 45 minutos, la suspensión se tornó color amarillo, se adicionó 6 mmol de la respectiva cetona disuelta en la mínima cantidad de THF anhidro, se llevó la reacción a temperatura ambiente luego se adicionó 1 mL de H₂O y se extrajo la fase orgánica con CH₂Cl₂-H₂O. La fase orgánica se lavó tres veces con 50 mL de agua cada vez. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente.

5.8.1 Síntesis de 1,4-difenil-3-ferrocenil-4-(2'-ferrocenil, 1'-eten)ciclohexeno. (190)

Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.89 g (6 mmol) de la cetona **178** disuelta en THF anhidro se llevó la reacción a t.a. por 2 horas, obteniéndose un sólido amarillo con p.f.

de 187-188 °C y un rendimiento de 10 %, IR (pastilla) cm⁻¹ 1598 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.07 (m, 1H, CH₂), 2.35 (m, 1H, CH₂), 3.57 (d, 1H, *J* = 4.11 Hz, CH), 4.07 (s, 2H, C₅H₄), 4.10 (s, 2H, C₅H₄), 4.13 (s, 5H C₅H₅), 4.16 (2s, H, C₅H₄), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 4.39 (s, 2H, C₅H₄), 6.01 (d, 1H, *J* = 4.9 Hz, =CH), 6.12 (d, 1H, *J* = 16.2 Hz, HC=CH), 6.60 (d, 1H, *J* = 16.2 Hz, HC=CH), 7.20 (m, 10H, 2Ph). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 24.72 (CH₂), 30.17 (CH₂), 41.44 (C-Fc), 51.88 (CH), 68.04 (C₅H₄), 68.47 (C₅H₄), 68.57 (C₅H₅), 68.9 (C₅H₄), 69.09 (C₅H₅), 69.33 (C₅H₄), 87.56 (Cp, *ipso*), 98.20 (Cp, *ipso*), 122.84 (=CH), 133.95 (=CH), 125.82 (C₆H₅), 126.45 (C₆H₅), 126.92 (C₆H₅), 127.63 (C₆H₅), 128.43 (C₆H₅), 130.02 (C₆H₅), 131.60 (C₆H₅, *ipso*), 136.28 (C₆H₅ *ipso*), 137.86 (C₆H₅ *ipso*), 138.26 (=CH), 142.32 (=C(Fc)). MS *m/z* (%): 628 (100).

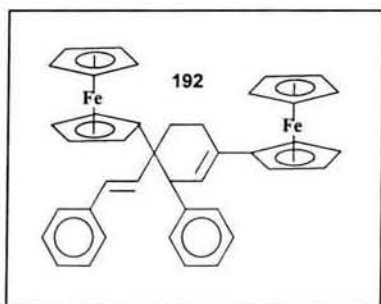
5.8.2 Síntesis de 1,3,4-triferrocenil-4-(2'-ferrocenil-1'-eten)ciclohexeno. (191)



Se colocaron 3.21 g (3 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 2.54 g (6 mmol) de la cetona **179** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 3 horas obteniéndose un sólido amarillo con p.f. de 150-151 °C y un rendimiento de 13 %, IR (pastilla) cm^{-1} 1646 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300

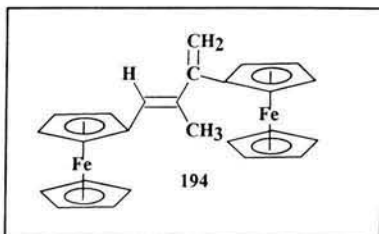
MHz): 2.10 (m, 2H, CH_2), 2.44(m, 2H, CH_2), 3.48 (d, 1H, $J= 3.1$ Hz, CH), 4.15 (m, 36H, 4Fc), 6.04 (d, 1H, $J= 3.1$ Hz, =CH), 6.16 (d, 1H, $J= 12$ Hz, HC=CH), 6.25 (d, 1H, $J= 12$ Hz, HC=CH). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 42.96 (CH_2), 44.08 (CH_2), 46.44 (CH), 46.74 (C-Fc), 68.86 (4Fc), 70.49 (Cp, *ipso*), 71.08 (Cp, *ipso*), 71.16 (Cp, *ipso*), 71.34 (Cp, *ipso*), 122.21 (=CH), 124.22 (=CH), 132.88 (=CH(Fc)), 136.23 (=C(Fc)). MS(Fab $^+$) m/z 844.

5.8.3 Síntesis de 1,4-diferrocenil-3-fenil-4-(2'-fenil, 1'-eten)ciclohexeno. (192)



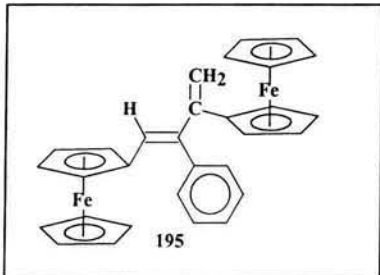
Se colocaron 3.21 g (3 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.89 g (6 mmol) de la cetona **181** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 5 horas obteniéndose un sólido amarillo con p.f.

de 181-182 °C y un rendimiento del 67 %, IR (pastilla) cm^{-1} 1639 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.11 (m, 2H, CH_2), 2.44(m, 2H, CH_2), 3.73 (d, 1H, $J= 3.5$ Hz, CH), 4.07 (m, 18H, 2Fc), 5.7 (d, 1H, $J= 14$ Hz, HC=CH), 5.88 (d, 1H, $J= 14$ Hz, HC=CH), 6.64 (d, 1H, $J= 3.5$ Hz, =CH), 7.24 (m, 10H, 2 C_6H_5). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 25.40 (CH_2), 30.77 (CH_2), 45.26 (CH), 46.94 (C- C_6H_5), 67.55 (C_5H_4), 67.64 (C_5H_4), 68.89 (2 C_5H_5), 69.57 (C_5H_4), 69.72 (C_5H_4), 70.39 (C_5H_4), 70.93 (C_5H_4), 89.82 (2Cp, *ipso*), 125.03 (C_6H_5), 125.85 (C_6H_5), 126.89 (C_6H_5), 127.60 (C_6H_5), 127.91 (C_6H_5), 128.35 (C_6H_5), 134.57 (=CH), 135.87 (C_6H_5 *ipso*), 136.38 (=CH), 141.86 (C_6H_5 *ipso*) 146.39 (=CH(C_6H_5)), 146.5 (=C(C_6H_5)). MS m/z (%): 628 (77), 524 (15), 442 (12), 390 (12), 314 (100).

5.8.4 Síntesis de 1,3-diferrocenil-2-metil-1,3-butadieno. (194)

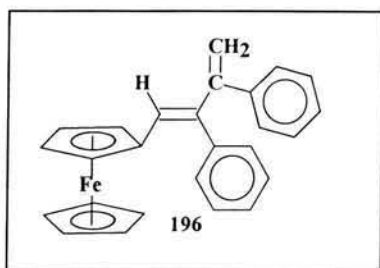
Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 2.62 g (6 mmol) de la cetona **182** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 1 hora y se

obtuvo un aceite amarillo con un rendimiento del 32 %. IR (película) cm^{-1} 1598 (C=C), 878 (C=CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.17 (s,3H, CH₃), 4.26 (s,5H, C₅H₅), 4.27 (s, 5H, C₅H₅), 4.37 (t, 4H, *J*=1.8, C₅H₄), 4.49 (t,2H, *J*= 1.5 Hz, C₅H₄), 4.52 (t,2H, *J*= 1.5 Hz, C₅H₄), 5.26 (d,1H, *J*= 1.5 Hz, =CH₂), 5.52 (d,1H, *J*= 1.5 Hz, =CH₂), 6.56 (s,1H, =CH). RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz): 18.28 (CH₃), 68.05 (C₅H₄), 68.38 (C₅H₄), 68.51 (C₅H₄), 68.72 (C₅H₄), 69.37 (C₅H₄), 68.97 (C₅H₅), 69.64 (C₅H₅), 82.87 (C₅H₄ *ipso*), 85.75 (C₅H₄ *ipso*), 110.15 (=CH₂), 125.90 (=C(Fc)H), 135.10 (=C-CH₃), 150.44 (Fc-C=CH₂). MS *m/z* (%): 436 (100).

5.8.5 Síntesis de 1,3-diferrocenil-2-fenil-1,3-butadieno. (195)

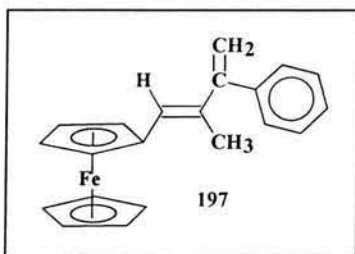
Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 3 g (6 mmol) de la cetona **183** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 6 horas, obteniéndose un aceite amarillo con un

rendimiento de 9 % RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 3.76 (t, 2H, *J*= 1.9 Hz, C₅H₄), 4.06 (t, 2H, *J*= 1.9 Hz, C₅H₄), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (t, 2H, *J*= 1.9 Hz, C₅H₄), 4.34 (t, 2H, *J*= 1.9 Hz, C₅H₄), 4.11 (s, 5H, C₅H₅), 4.94 (d, 1H, *J*= 1.9 Hz, =CH₂), 5.49 (d, 1H, *J*= 1.9 Hz, =CH₂), 6.75 (s, 1H, =CH). 7.24-7.29 (m, 5H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz). 67.96 (C₅H₄), 68.52 (C₅H₄), 68.77 (C₅H₄), 69.08 (C₅H₅), 69.26 (C₅H₄), 69.50 (C₅H₄), 69.54 (C₅H₅), 81.64 (C₅H₄ *ipso*), 86.18 (C₅H₄ *ipso*), 114.43 (=CH₂), 126.98 (=C(Fc)H), 127.50 (C₆H₅), 129.73 (C₆H₅), 132.02 (C₆H₅), (139.44 *ipso* C₆H₅), 140.95 (=C- C₆H₅), 148.77 (Fc-C=CH₂). MS *m/z* (%): 498 (37), 227 (100).

5.8.6 Síntesis de 1-ferrocenil-2,3-difenil-1,3-butadieno. (196)

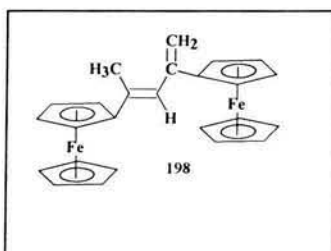
Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 2.35 g (6 mmol) de la cetona **196** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a.por 0.5 horas, obteniéndose un aceite amarillo y un

rendimiento de 80 %, IR (película) cm^{-1} 1680 (C=C), 878 (C=CH₂), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 3.62 (t, 2H, $J_1=1.8$ Hz, $J_2= 2.04$ Hz, C₅H₄), 4.02 (t, 2H, $J_1=1.8$ Hz, $J_2= 2.04$ Hz, C₅H₄), 4.01 (s, 5H), 4.82 (d, 1H, $J=1.5$ Hz, =CH₂), 5.12 (d, 1H, $J=1.5$ Hz, =CH₂), 6.18 (s, 1H, =CH), 7.26-7.46 (m, 5H, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 68.65 (C₅H₄), 69.07 (C₅H₅), 69.55 (C₅H₄), 82.35 (C₅H₄, *ipso*), 116.26 (=CH₂), 127.03 (=C(Fc)H), 127.25, 128.05, 129.96, 140.69 *ipso* C₆H₅,152.56 (=C-Ar), MS *m/z* (%): 390 (100).

5.8.7 Síntesis de 1-ferrocenil,2-metil-3-fenil-1,3-butadieno. (197)

Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.98 g (6 mmol) de la cetona **187** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 5 horas

obteniéndose un aceite amarillo y un rendimiento de 53 %, IR (película) cm^{-1} 1615 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 2.04 (s, 3H, CH₃), 4.08 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (t, 2H, $J= 1.8$ Hz, C₅H₄), 4.33 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, C₅H₄), 5.11 (s, 1H, =CH₂), 5.28 (s,1H, =CH₂), 6.11 (s,1H, =CH), 7.31-7.35 (m, 5H, C₆H₅). RMN ¹³C(CDCl₃, 75 MHz): 16.76 (CH₃), 68.65 (C₅H₄), 69.53 (C₅H₄) 69.03 (C₅H₅), 82.61 *ipso*,(C₅H₄), 112.19 (=CH₂), 127.17 (=CH), 127.97, 128.51, 134.43 *ipso* C₆H₅, 141.94 (=C-CH₃), 153.34 (=C- C₆H₅). MS *m/z* (%): 328 (100).

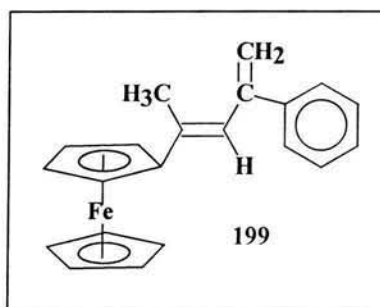
5.8.8 Síntesis de 1,3-diferrocenil-1-metil-1,3-butadieno. (198)

Se colocaron 3.21 g (9 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 2.62 g (6 mmol) de la cetona **188** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 8 horas,

obteniéndose un sólido anaranjado, con p.f.=97-98 °C y un rendimiento del 30 %, IR (KBr)

cm⁻¹ 1594 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.18 (d, 3H, *J*=1.4 Hz, CH₃), 4.15(s, 5H, C₅H₅), 4.17 (s, 5H, C₅H₅), 4.23 (t, 2H, *J*=2.0 Hz, C₅H₄), 4.28 (t, 2H, *J*=2.0 Hz, C₅H₄), 4.38 (t, 2H, *J*=1.9 Hz, C₅H₅), 4.98 (t, 2H, *J*=1.9 Hz, C₅H₅), 4.96 (t, 1H, *J*= 1.6 Hz, =CH₂), 5.46 (d, 1H, *J*=1.9 Hz, =CH₂), 6.49 (t, 1H, *J*= 1.4 Hz, =CH). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 20.52 (CH₃), 68.05-69.57 (2, C₅H₄) 68.37 (C₅H₅), 68.88 (C₅H₅), 86.70 *ipso*, 88.51 *ipso* (2, C₅H₄), 116.42 (=CH₂), 122.62 (=CH), 135.13 (=C-CH₃), 143.83 (Fc-C=CH₂). MS *m/z* (%): 436 (94), 370 (100).

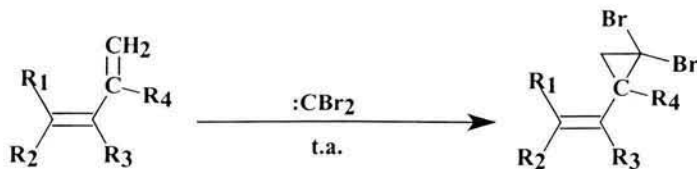
5.8.9 Síntesis de 1-ferrocenil-1-metil-3-fenil-1,3-butadieno. (199)



Se colocaron 3.21 g (6 mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina, se adicionaron 3.6 mL (9 mmol) de una solución de *n*-BuLi 2.5 M en *n*-hexano. Posteriormente se adicionaron 1.9 g (6 mmol) de la cetona **189** disuelta en THF anhidro, se llevó la reacción a t.a. por 5 horas, obteniéndose un aceite amarillo con un rendimiento de 44 %, IR (película) cm⁻¹ 1622 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300

MHz): 2.03 (s,3H, CH₃), 4.10 (s,5H, C₅H₅), 4.25 (s, 5H, C₅H₄), 4.46 (s, 2H,C₅H₄), 5.17 (s, 1H, =CH₂), 5.59 (s, 1H, =CH₂), 6.43 (s, 1H, =CH). 7.28 (dd, 4H, *J*_{o,m}= 2.5 and 7.6 Hz, C₆H₅), 7.42 (d, 1H, *J*= 7.5 Hz, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 17.23 (CH₃), 65.74 (C₅H₄), 68.78 (C₅H₄) 69.09 (C₅H₅), 89.39 *ipso*,(C₅H₄), 114.77 (=CH₂), 122.88 (=CH), 126.67, 127.48, 128.24, 136.69 *ipso* C₆H₅, 141.37 (=C-CH₃), 145.35 (=C-Ar). MS *m/z* (%): 328 (100).

5.9 REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN.



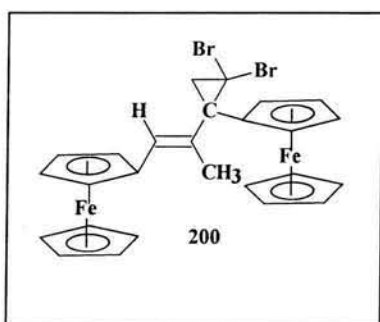
Ar=C₆H₅

- 200) R₁= H, R₂= R₄=Fc, R₃=CH₃
- 201) R₁= H, R₂=R₄=Fc, R₃=Ar
- 202) R₁= H, R₂=Fc, R₃=R₄=Ar
- 203) R₁= H, R₂=Fc, R₃=CH₃, R₄=Ar
- 204) R₁= CH₃, R₂=R₄=Fc, R₃=H
- 205) R₁=CH₃, R₂=Fc, R₃=H, R₄=Ar

Método general.

A 2 mmol de los dienos (**194-199**) se les adicionaron 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltrietilamonio como catalizador de transferencia de fase; Posteriormente, se les adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, Esta mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente. La fase orgánica se extrajo con un sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$, y se lavó 3 veces con 30 mL de agua. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano- CH_2Cl_2 .

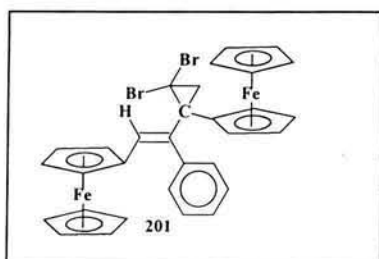
5.9. Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metiletenil)-1-ferrocenilciclopropano.(200)



Se mezclaron 0.87 g (2 mmol) del dieno **194** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltrietilamonio como catalizador de transferencia de fase, posteriormente se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 6 horas, obteniéndose un sólido amarillo con p.f de 145 -146 °C

y un rendimiento del 85 %, IR (KBr) cm^{-1} 1444 (C=C- CH_3), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.11(s, 2H, CH_2), 2.33(s, 3H, CH_3), 4.09-4.53(m, 18H, 2Fc), 6.19 (s, 1H, =CH). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 19.64 (CH_3), 36.14 (CH_2), 36.54 (C-Fc), 43.41 (C-Br), 65.96-69.59 (Fc), 126.28 (=C(Fc)H), 135.36 (=C- CH_3). MS m/z (%): 608 (37.5), 606 (21.25), 526 (8.75), 448 (25), 382 (3.75), 326 (100%).

5.9.2 Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-feniletenil)-1-ferrocenilciclopropano (201)

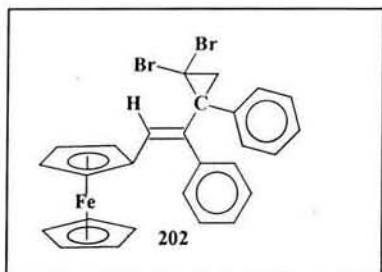


Se mezclaron 0.99 g (2 mmol) del dieno **195** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltrietilamonio como catalizador de transferencia de fase, posteriormente se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 6 horas, obteniéndose un sólido

amarillo con p.f de 144-146 °C y un rendimiento del 45 %, IR (KBr) cm^{-1} 1622 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.26(m, 2H, CH_2), 3.56 (s, 2H, C_5H_4), 3.62 (s, 2H, C_5H_4),

4.12 (s, 2H, C₅H₄), 4.24 (s, 10H, 2C₅H₅), 6.46 (s, 1H, =CH). 7.22 (m, 5H, C₆H₅), RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 30.52 (CH₂), , 41.2 (CBr₂), 57.10 (C-Fc), 65.90 (C₅H₄), 66.18 (C₅H₄), - 66.14 (C₅H₄), 67.57 (C₅H₅), 67.95 (C₅H₅), 84.10 (C₅H₄, *ipso*), 87.10 (C₅H₄, *ipso*), 126.88 (=C(Fc)H), 127.37 (C₆H₅), 127.84 (C₆H₅), 131.27 (C₆H₅), 136.68 (C₆H₅ *ipso*), 136.71 (=C-C₆H₅).

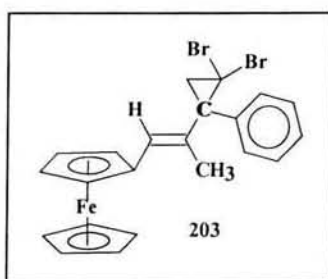
5.9.3 Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-feniletetil)-1-fenilciclopropano. (202)



Se mezclaron 0.78 g (2 mmol) del dieno **196** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltriethylamonio como catalizador de transferencia de fase, posteriormente se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue

agitada a temperatura ambiente por 12 horas, obteniéndose un sólido anaranjado con p.f de 147-148 °C y un rendimiento del 67 %, IR (KBr) cm⁻¹ 1631 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.10 (d, 2H, *J*=7Hz, CH₂), 4.19 (s, 1H, Fc), 6.58 (s, 1H, =CH), 6.96-7.36 (m, 10H, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 34.15 (CH₂), 40.01 (C-Fc), 43.75 (CBr₂), 66.90-70.88 (Fc), 127.29 (=CH), 127.95-130.09 (C₆H₅), 139.8 *ipso* C₆H₅), 141.07 (=C-Ar). MS *m/z* (%): 562 (100).

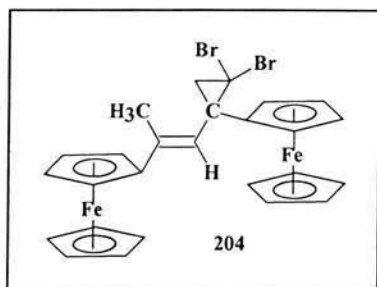
5.9.4 Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metiletetil)-1-fenilciclopropano (203)



Se mezclaron 0.656 g (2 mmol) del dieno **197** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltriethylamonio como catalizador de transferencia de fase; posteriormente, se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 12 horas, obteniéndose un sólido amarillo con p.f de 97-98

°C y un rendimiento del 73 %, IR (KBr) cm⁻¹ 1620 (C=C), RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.2 (s, 1H, CH₂), 2.37 (s, 1H, CH₂), 4.13 (s, 5H, C₅H₅), 4.26 (s, 2H, C₅H₄), 4.38 (s, 2H, C₅H₄), 6.26 (s, 1H, =CH). 7.25-7.43 (m, 5H, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 17.43 (CH₃), 34.42 (CBr₂), 35.43 (CH₂), 48.64 (C- C₆H₅), 69.16 (C₅H₄), 69.49 (C₅H₅), 69.93 (C₅H₄), 82.85 (*ipso*, C₅H₄), 126.00 (=CH), 126.76, 127.23, 128.05, 134.91 *ipso* C₆H₅, 140.93 (=C-CH₃). MS *m/z* (%): 500 (100).

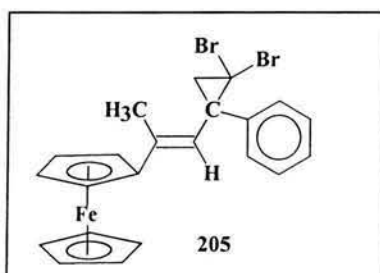
5.9.5 Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenilenil)-1-ferrocenilciclopropano (204)



Se mezclaron 0.872 g (2 mmol) del dieno **198** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltriethylamonio como catalizador de transferencia de fase; posteriormente, se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 12 horas,

obteniéndose un sólido amarillo con p.f de 147-149 °C y un rendimiento del 1 %, IR (KBr) cm^{-1} 1636 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.49 (m, 2H, CH_2), 2.16 (s, 3H, CH_3), 4.13 (m, 2H, C_5H_4), 4.16 (s, 5H, C_5H_5), 4.19 (s, 5H, C_5H_4), 4.29 (m, 2H, C_5H_4), 4.47 (m, 2H, C_5H_4), 5.96 (s, 1H, =CH). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 18.75 (CH_3), 34.69 (CBr_2), 35.10 (CH_2), 46.8 (C-Fc), 65.12 (C_5H_4), 65.50 (C_5H_4), 68.43 (C_5H_5), 68.74 (C_5H_5), 87.41 (C_5H_5 *ipso*), 122.68 (=CH), 140.92 (=C- CH_3). MS m/z (%): 608 (29), 528 (22), 446 (19), 326 (100).

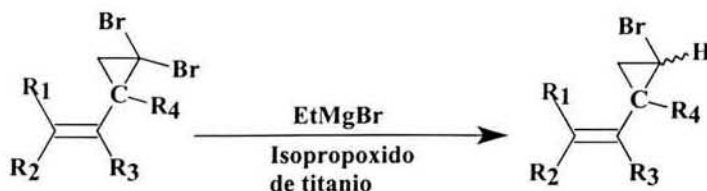
5.9.6 Síntesis de 2,2-dibromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenilenil)-1-fenilciclopropano (205)



Se mezclaron 0.65 g (2 mmol) del dieno **199** con 0.43 mL (5 mmol) de bromoformo y el cloruro de benciltriethylamonio como catalizador de transferencia de fase; posteriormente, se adicionaron 3 mL de una solución de hidróxido de sodio al 40 %, esta mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 6 horas, obteniéndose un sólido amarillo con p.f de 90-

91 °C y un rendimiento del 35 %, IR (KBr) cm^{-1} 1618 (C=C), RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.67 (s, 3H, CH_3), 1.9 (d, 1H, $J=6$ Hz, CH_2), 2.55 (d, 1H, $J=9$ Hz, CH_2), 4.34 (s, 5H, C_5H_5), 4.62 (s, 2H, C_5H_4), 4.84 (s, 2H, C_5H_4), 6.04 (s, 1H, =CH). 7.23-7.32 (m, 5H, C_6H_5). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 16.55 (CH_3), 34.41 (CBr_2), 34.77 (CH_2), 34.83 (C- C_6H_5), 67.16 (C_5H_4), 70.10 (C_5H_4), 71.96 (C_5H_5), 125.30 (=CH), 127.01, 128.22, 128.60, 137.06 *ipso* Ar, 141.40 (=C- CH_3). MS m/z (%): 500 (100).

5.10 REACCIÓN DE ELIMINACIÓN REDUCTIVA DE UN ÁTOMO DE BROMO.

200) R₁= H, R₂= R₄=Fc, R₃=CH₃202) R₁= H, R₂=Fc, R₃=R₄=Ar203) R₁= H, R₂=Fc, R₃=CH₃, R₄=Ar205) R₁=CH₃, R₂=Fc, R₃=H, R₄=Ar206) R₁= H, R₂= R₄=Fc, R₃=CH₃208) R₁= H, R₂=Fc, R₃=R₄=Ar209) R₁= H, R₂=Fc, R₃=CH₃, R₄=Ar210) R₁=CH₃, R₂=Fc, R₃=H, R₄=ArAr=C₆H₅

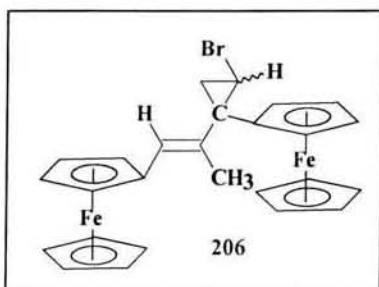
Esquema 117

Método general

Se colocaron 2 mmol del dibromado **200**, **202**, **203**, y **205** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, posteriormente se adicionaron 2.4 mmol de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. Se agitó a temperatura ambiente. Se neutralizó la reacción con 1 mL de agua y luego se hizo una extracción líquido-líquido usando una solución al 5 % de ácido clorhídrico y diclorometano, la fase orgánica fue lavada 3 veces con 30 mL de agua cada vez. La mezcla de reacción ya concentrada se purificó por cromatografía de columna usando sílica como fase estacionaria y un gradiente de *n*-hexano y diclorometano.

5.10. Síntesis de 2-bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metiletenil)-1-ferrocenilciclopropano.

(206)

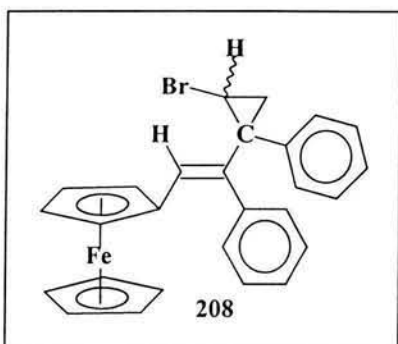


Se colocaron 1.2 g (2 mmol) del dibromado **200** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, posteriormente se adicionaron 0.8 mL (2.4 mmol) de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. Se agitó a temperatura ambiente por 1 hora, obteniéndose un aceite

amarillo con un rendimiento de 75 %. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) 1.62 (t, 1H, *J*= 4.8 Hz, CH₂), 1.76 (t, 1H, *J*= 4.8 Hz, CH₂), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.26 (dd, 1H, *J*= 3.0 and *J*= 4.5 Hz, CH₂), 4.07 (m, 2H, C₅H₄), 4.14 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (s, 5H, C₅H₅), 4.19 (m, 2H, C₅H₄), 4.24 (m, 2H, C₅H₄), 4.36 (s, 5H, C₅H₄), 6.21 (s, 1H, =CH): RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 18.86 (CH₃), 28.83 (CH₂), 32.49 (CHBr), 34.68 (C-Fc), 66.32 (C₅H₄), 66.97 (C₅H₄), 67.12

(C₅H₄), 67.35 (C₅H₄), 68.28 (C₅H₄), 68.52 (C₅H₅), 68.82 (C₅H₅), 68.98 (C₅H₄), 69.36 (C₅H₄), 82.07 (C₅H₄ *ipso*), 90.06 (C₅H₄ *ipso*), 126.10 (=C(Fc)H), 135.59 (=C-CH₃).

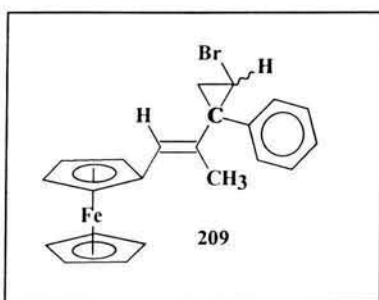
5.10.2 Síntesis de 2-bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-feniletetil)-1-fenilciclopropano (208)



Se colocaron 1.12 g (2 mmol) del dibromado **202** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, posteriormente se adicionaron 0.8 mL (2.4 mmol) de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. Se agitó a temperatura ambiente por 2 horas, obteniéndose un aceite amarillo con un rendimiento de 20 %. RMN ¹H

(CDCl₃, 300 MHz): 1.48 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz, CH₂), 2.21 (d, 1H, *J* = 5.5 Hz, CH₂), 3.54 (dd, 1H, *J*₁ = 3.19, *J*₂ = 7.33 Hz, CHBr), 4.04 (s, 5H, C₅H₅), 4.31 (m, 4H, C₅H₄), 6.02 (s, 1H, =CH), 7.09-7.5 (m, 10H, 2 C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 23.32 (CH₂), 29.43 (CHBr), 40.01 (C-Fc), 68.63 (C₅H₄), 68.99 (C₅H₄), 70.06 (C₅H₅), 70.39 (C₅H₄), 71.12 (C₅H₄), 82.28 (C₅H₄ *ipso*), 124.19 (C₆H₅), 124.50 (C₆H₅), 126.06 (C₆H₅), 126.63 (=CH), 126.80 (C₆H₅), 127.95 (C₆H₅), 128.03 (C₆H₅), 128.24 (C₆H₅), 128.32 (C₆H₅), 128.69 (C₆H₅), 129.95 (C₆H₅), 138.87 (C₆H₅ *ipso*), 140.39 (C₆H₅ *ipso*), 143.53 (=C-C₆H₅). MS *m/z* (%): 484 (40), 432(40), 403 (68), 337(100).

5.10.3 Síntesis de 2-bromo-1-(2'-ferrocenil-1'-metiletetil)-1-fenilciclopropano (209)

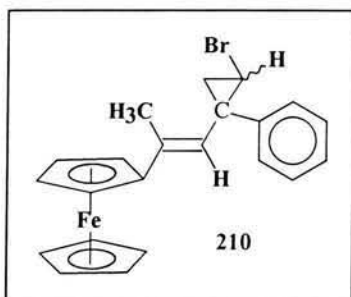


Se colocaron 1.0 g (2 mmol) del dibromado **203** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, posteriormente se adicionaron 0.8 mL (2.4 mmol) de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. Se agitó a temperatura ambiente por 1 hora, obteniéndose un sólido

amarillo con p.f. de 95-96 °C y un rendimiento de 13 %. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 1.57 (dd, 1H, *J*₁ = 1.4, *J*₂ = 6.3 Hz, CH₂), 1.73 (dd, 1H, *J*₁ = 1.4, *J*₂ = 6.3 Hz, CH₂), 1.98 (s, 3H, CH₃), 3.59 (dd, 1H, *J*₁ = 1.4, *J*₂ = 6.3 Hz, CHBr), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.30 (s, 2H, C₅H₄), 4.46 (m, 2H, C₅H₄), 6.37 (s, 1H, =CH). 7.27-7.39 (m, 5H, Ar). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 17.86 (CH₃), 24.16 (CH₂), 26.76 (CHBr), 40.47 (C- C₆H₅), 68.91 (C₅H₄), 69.29 (C₅H₅), 69.16 (C₅H₄), 69.81 (C₅H₄), 82.91 (C₅H₄ *ipso*), 126.16 (=CH), 126.65 (C₆H₅),

127.93 (C₆H₅), 128.08 (C₆H₅), 134.30 (C₆H₅ *ipso*), 142.50 (=C-CH₃). MS *m/z* (%): 422 (40), 341 (100).

5.10.4 Síntesis de 2-bromo-1-(2'-metil-2'-ferrocenileténil)-1-fenilciclopropano (210)

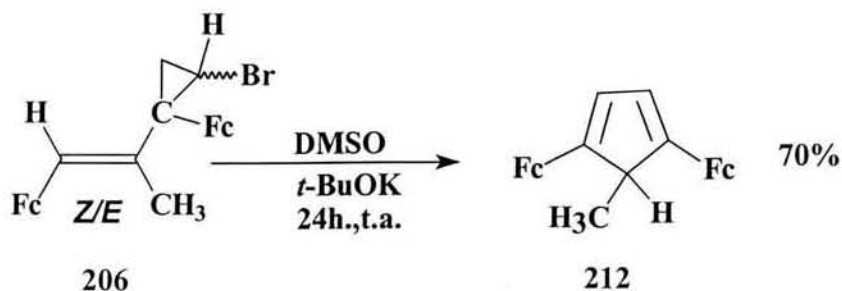


Se colocaron 1.0 g (2 mmol) del dibromado **205** en 40 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 10 gotas de isopropóxido de titanio, posteriormente se adicionaron 0.8 mL (2.4 mmol) de bromuro de etilmagnesio 3M en éter. Se agitó a temperatura ambiente por 1 hora, obteniéndose un aceite amarillo con un rendimiento de 40

%. NMR ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ: 1.52 (t, 1H, *J*= 6.9 Hz, CH₂), 1.68 (t, 1H, *J*= 6.9 Hz, CH₂), 3.53 (dd, 1H, *J*= 4.2 y *J*= 6.9 Hz, CHBr), 4.15 (s, 5H, C₅H₅), 4.18 (2, 2H, C₅H₄), 4.38 (m, 2H, C₅H₄), 6.32 (s, 1H, =CH), 7.19 (m, 5H, Ph). ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ: 17.85 (CH₃), 24.14 (CH₂), 26.72 (CHBr), 40.46 (C- C₆H₅), 68.60 (C₅H₄), 68.84 (C₅H₄), 69.11 (C₅H₅), 69.19 (C₅H₄), 69.74 (C₅H₄), 82.71 (C₅H₄ *ipso*), 126.60 (=CH), 126.63 (C₆H₅), 127.97 (C₆H₅), 128.06 (C₆H₅), 128.35 (C₆H₅), 134.25 (C₆H₅ *ipso*), 142.48 (=C-CH₃). MS *m/z* (%): 422 (35), 341 (100).

5.11 REACCIÓN DE DESHIDROHALOGENACIÓN

Se colocaron 10 mL de DMSO y 2.0 mmol de *t*-BuOK se calentó esta solución a 60 °C por 1 hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionaron 1 mmol del compuesto monohalogenado (**206**, **208-210**) disuelto en la mínima cantidad de DMSO todo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó por 24 horas a temperatura ambiente para posteriormente extraer la fase orgánica con un sistema H₂O-CH₂Cl₂. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua para eliminar el remanente de DMSO. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente.

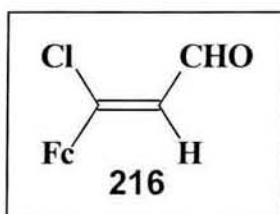


Esquema 118

El monobromado **206** (1.77 g, 3.34 mmol) y (10.05 mmol) de *t*-BuOK disueltos en 10 mL de DMSO anhidro fue agitado por 24 h a temperatura ambiente. La fase orgánica fue extraída usando una mezcla de 50 mL benceno y 50 mL de agua. La fase orgánica fue separada y lavada 3 veces con 50 mL de agua cada vez. La fase orgánica fue evaporada y purificada por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente *n*-hexano. Se obtuvieron 1.12 g de cristales rojos con p.f. de 142-143 °C del compuesto **212** (70 %). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.56 (d, 3H, CH₃), 3.27 (m, 1H, CH), 4.08 (m, 10H, C₅H₄), 4.15-4.49 (m, 8H, C₅H₄), 6.41 (2=CH). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 19.45 (CH₃), 30.01 (C-CH₃), 64.82, 66.45, 67.16, 67.50, 68.17, 68.42, 68.61 (C₅H₄), 69.13 (C₅H₅), 69.10 (C₅H₅), 81.38 (*ipso* -C₅H₄), 124.55 (C=C), 149.47 (=C-Fc). MS *m/z* (I_{rel}, %): 448 [M⁺].

5.12 OBTENCIÓN DE ALQUINOS

5.12.1 Síntesis de Formil-1-Clorovinilferroceno (216)

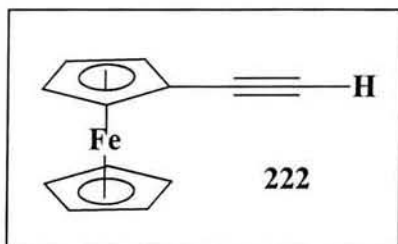


Se colocaron 5 g (21.92 mmol) del acetilferroceno en 30 mL (387.39 mmol) de N,N-dimetilformamida, con agitación constante. En otro matraz a 0 °C se adicionaron 6.7 mL (71.88 mmol) de oxiclorigo de fósforo y se mezclaron con 20 mL (258.26 mmol) de N,N-dimetilformamida, a éste matraz se le adicionó la mezcla anterior y se agitó a 0 °C por 15 minutos. Posteriormente la mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente por 2 horas con agitación constante. Se adicionaron 120 mL de acetato de sodio al 20 %. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación por otros 90 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se le hizo una extracción líquido-líquido, usando un sistema de CH₂Cl₂-H₂O. A la fase orgánica se le realizaron 3 lavados con 50 mL de agua cada vez, esto se realizó hasta obtener un pH

neutro. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente. Obteniéndose un sólido de color vino 5.18 g (86 % de rendimiento). con un punto de fusión de 72-73 °C. IR (KBr) cm^{-1} , 3081 (C=C), 1659 (C=O). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 4.24 (s, 5H, C_5H_5), 4.56 (s, 2H, C_5H_4), 4.75 (s, 2H, C_5H_4), 6.39 (d, 1H, $J=6$ Hz, =CH), 10.10 (d, 1H, $J=6$ Hz, CH=O). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 68.77 (C_5H_4), 70.71 (C_5H_5), 72.19 (C_5H_4), 79.96 (C_5H_4 , *ipso*), 120.29 (=CCl), 155.16 (=CH), 190.68(CH=O). MS m/z (%): 274 (100).

5.13 SINTESIS DE ALQUINOS FERROCENÍLICOS

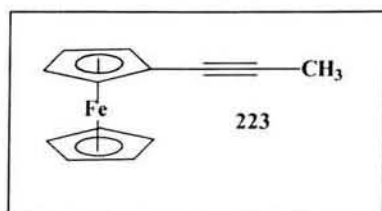
5.13.1 Síntesis del ferrocenilacetileno (222)



Se colocaron 5 g (18.24 mmol) del 2-formil-1-clorovinilferroceno en 100 mL de dioxano con agitación constante, la reacción se calentó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 5 minutos. Posteriormente se adicionaron lentamente 100 mL de hidróxido de sodio

0.5 N. La mezcla de reacción se vertió en 300 mL de agua fría, posteriormente se aciduló la mezcla de reacción con ácido clorhídrico concentrado hasta obtener un pH ácido. Se purificó la mezcla de reacción por extracción líquido-líquido con éter-agua, la fase orgánica se lavó tres veces con 50 mL agua cada vez hasta obtener un pH neutro. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente. Obteniéndose un sólido de color anaranjado 2.68 g (70 % de rendimiento) con punto de fusión de 31-32 °C. IR (KBr) cm^{-1} , 3293 ($\equiv\text{C-H}$), 2108 ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.71 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$), 4.19 (s, 2H, C_5H_4), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.45 (s, 2H, C_5H_4). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 68.73($\equiv\text{C-H}$), 68.78 (C_5H_4), 70.01 (C_5H_5), 71.71 (C_5H_4), 73.51 (C_5H_4 , *ipso*), 83.56 (Fc-C \equiv). MS m/z (%): 210 (100).

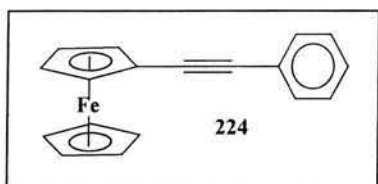
5.13.2 Síntesis del metilferrocenilacetileno (223)



Se colocaron 2.6 g (12.38 mmol) del alquino **222** en 50 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción se mantuvo a -78 °C bajo atmósfera inerte y agitación constante, posteriormente se adicionaron 10.8 mL (117.10 mmol) de *n*-Butilitio se dejó alcanzar la temperatura ambiente

(30 min.). Finalmente se adicionaron 3.5 mL (26.65 mmol) de yoduro de metilo y se dejó reaccionando por 3.5 horas. Se hidrolizó la mezcla de reacción a 0 °C, la mezcla de reacción se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con diclorometano-agua y se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente. Obteniendo un sólido de color anaranjado 2.55 g (92 % de rendimiento) con punto de fusión de 67-69 °C. IR (KBr) cm^{-1} , 2912 (CH_3), 2226 ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.93 (s, 3H, CH_3), 4.14 (s, 2H, C_5H_4), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.36 (s, 2H, C_5H_4). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 4.41 (CH_3), 66.57 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 68.08 (C_5H_4), 69.37 (C_5H_5), 71.01 (C_5H_4), 72.26 (C_5H_4 , *ipso*), 81.69 (Fc- $\text{C}\equiv$). MS m/z (%): 224 (100).

5.13.3 Síntesis del fenilferrocenilacetileno (224)

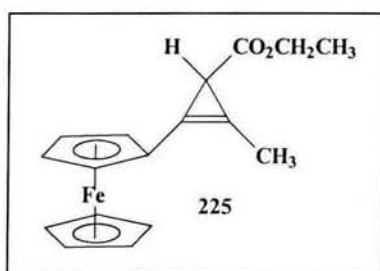


Se colocaron 0.072 g (0.1 mmol) de Diclorobis(trifenilfosfina) de paladio y 0.021 g (0.1 mmol) de yoduro de cobre en 50 mL de trietilamina con agitación constante, posteriormente se adicionaron 3.8 mL

(10 mmol) de yoduro de fenilo, todo bajo atmósfera de nitrógeno. Además se adicionó lentamente 2.11 g (10 mmol) del ferrocenilacetileno disuelto en 10 mL de trietilamina, la mezcla de reacción se agitó constantemente por 1 hora, observándose la formación de un precipitado. La reacción se extrajo con un sistema diclorometano-agua, la fase orgánica se lavó tres veces con 20 mL de agua cada vez y se purificó por cromatografía de columna usando alúmina neutra como soporte y *n*-hexano como eluyente. Obteniéndose un sólido de color anaranjado 2.43 g (85 % de rendimiento). Con punto de fusión de 123-124 °C. IR (KBr) cm^{-1} , 3094 (C_6H_5), 1954 ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 4.27 (s, 5H, CH_3), 4.28 (s, 5H, CH_3), 4.53 (s, 2H, C_5H_4), 7.50 (s, 5H, C_6H_5). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 65.42 ($\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_6$), 68.90 (C_5H_4), 70.07 (C_5H_5), 71.47 (C_5H_4), 85.72 (C_5H_4 , *ipso*), 88.29 (Fc- $\text{C}\equiv$), 123.93 (C_6H_5 , *ipso*), 127.64 (C_6H_5), 128.25 (C_6H_5), 131.39 (C_6H_5). MS m/z (%): 286 (100).

5.14 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS FERROCENÍLICOS

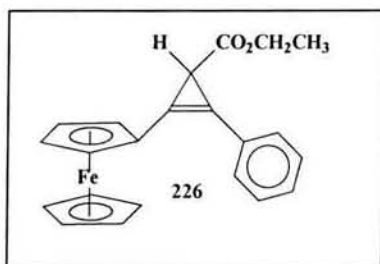
5.14.1 Síntesis del 1-ferrocenil-2-metil-3-etoxicarbonilciclopropeno (225)



En un baño de arena a 150 °C, se colocó un vial de microescala, con 0.2 g (0.89 mmol) del metilferrocenilactileno y 0.0189 g (0.3 mmol) de cobre-bronce, en atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Bajo estas condiciones y a 130 °C se adicionaron 0.13 mL (1.78 mmol) de diazoacetato de etilo gota a gota. La

reacción se concluyó después de 30 minutos. Posteriormente, se adicionó a temperatura ambiente diclorometano y se evaporó para ser purificada esta mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Obteniéndose un aceite de color rojo 0.2207 g (80 % de rendimiento). IR (KBr) cm^{-1} , 1719 (C=O), 1179 (O-C). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.29 (t, 3H, $J= 7.1$ Hz, CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 1H, CH), 4.161 (s, 5H, C_5H_5), 4.163 (m, 2H, CH_2), 4.27 (s, 2H, C_5H_4), 4.42 (s, 2H, C_5H_4). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 10.39 (Ciclo- CH_3), 14.45 (CH_3), 22.98 (CH), 59.99 (CH_2), 68.97 (C_5H_4), 69.19 (C_5H_5), 69.40 (C_5H_4), 71.32 (C_5H_4 , *ipso*), 100.53 (C- CH_3), 103.60 (C-Fe), 176.18 (C=O). MS m/z (%): 310 (76), 281 (100).

5.14.2 Síntesis del 1-ferrocenil-2-fenil-3-etoxicarbonilciclopropeno (226)



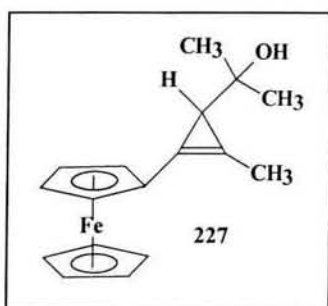
En un baño de arena a 150 °C, se colocó un vial de microescala, con 0.5 g (1.74 mmol) del fenilferrocenilactileno y 0.0368 g (0.58 mmol) de cobre-bronce en atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Bajo estas condiciones y a 130 °C, se adicionaron 0.3 mL (3.83 mmol) de diazoacetato de etilo gota a gota. La

reacción se concluyó después de 30 minutos. Posteriormente, se adicionó a temperatura ambiente diclorometano y se evaporó para ser purificada esta mezcla de reacción por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y como eluyente un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Obteniéndose un aceite de color rojo 0.1618 g (25 % de rendimiento). IR (KBr) cm^{-1} , 1724 (C=O), 1182 (O-C). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 1.28 (t, 3H, $J= 7.1$ Hz, CH_3), 2.67 (s, 1H, CH), 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.21 (m, 2H, CH_2), 4.41 (m, 2H, C_5H_4), 4.62 (m, 2H, C_5H_4), 7.40 (m, C_6H_5), 7.45 (m, C_6H_5), 7.54 (m, C_6H_5). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 14.47 (CH_3), 22.41 (CH), 60.30 (CH_2), 69.51 (C_5H_5), 69.92 (C_5H_4),

70.18 (C₅H₄), 102.09 (C-fenilo), 107.45 (C-Fc), 127.80 (C₆H₅, *ipso*), 128.81 (C₆H₅), 128.98 (C₆H₅), 175.20 (C=O). MS *m/z* (%): 372 (100).

5.14.3 REACCIÓN DE METILACIÓN DEL ÉSTER

Síntesis del 1-ferrocenil-2-metil-3-isopropanol (227)



Se disolvieron 0.08 g del éster en 20 mL de éter anhidro, esta mezcla se enfrió a -40°C bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionó 0.5 mL de una solución de MeLi 1.4 M en éter, esta mezcla se dejó reaccionar por 1 hora, a esta temperatura se adicionó 5 mL de *n*-hexano y 5 mL de agua para concluir la reacción, se dejó elevar la temperatura. Posteriormente se

desarrolló la extracción con agua-diclorometano; se evaporó el disolvente y la mezcla de reacción se purificó por cromatografía de columna usando como soporte alúmina neutra y un gradiente de *n*-hexano-diclorometano. Se obtuvieron 16 mg (22 % de rendimiento) de un aceite amarillo. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.76 (s, 1H, CH), 2.14 (s, 3H, ciclo-CH₃), 4.09 (s, H, OH), 4.15 (s, 5H, C₅H₅), 4.27 (m, 1H, C₅H₄), 4.29 (m, 1H, C₅H₄), 4.38 (m, 1H, C₅H₄), 4.45 (m, 1H, C₅H₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 11.61 (Ciclo-CH₃), 28.85 (CH₃), 29.42 (CH₃), 33.28 (CH), 68.72 (C₅H₄), 68.90 (C₅H₅), 69.20 (C₅H₄), 71.88 (C₅H₄, *ipso*), 73.83 (C-OH), 109.24 (C-CH₃), 110.76 (C-Fc). MS *m/z* (%): 296 (100).

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- 1.-McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2818.
- 2.-Woodward R.; Roseblum, M.; Whiting, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458.
- 3.-Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- 4.-Mayor-López, M. J.; Weber, J., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 226.
- 5.-Kealy, T.J.; Pauson, P.L., *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- 6.-Churchill, R., Wormald, J., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1970.
- 7.-Miller, S.A.; Tebboth, J.A.; Tremaine, J.F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
- 8.-Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M.; Woodward, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
- 9.-Fischer, E.O.; Pfab, W.Z., *Naturforsch, B* **1952**, 7, 377.
- 10.-Laskoski, M.; Steffen, W.; Smith, D. M.; Bunz, H. F. U., *Chem. Commun.*, **2001**, 691.
- 11.-Churchill, M.R.; Wormald, J., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 716
- 12.-Palenik, G.J., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2744.
- 13.-Cook, B. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, 43, 197.
- 14.-Séller, P.; Dunitz, J.D., *Acta Crystall. Sect. B*, **1982**, 38, 1741.
- 15.-Yamaguchi, Y.; Kutal, C., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4861.
- 16.-Bochmann, M.; Lu, J.; Cannon, R. D., *J. Org. Chem.*, **1996**, 518, 97-103.
- 17.-Cook, D. B., *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **1992**, 43, 197.
- 18.-Kobayashi, K.; Kubota, Y.; Furukawa, N., *Chemistry Lett.*, **2000**, 400.
- 19.-Naka, K.; Uemura, T.; Chujo, Y., *Macromolecules*, **2000**, 33, 6965.
- 20.-Alonso, F.; Davies, S. G., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 353.
- 21.-Facrizi de Biani, F.; Gmeinwieser, T.; Herdtweck, E.; JäKle, F.; Laschi, F.; Wagner, M. & Zanello, P., *Organometallics*, **1997**, 16, 4776.
- 22.-Chibale, K.; Moss, J. R.; Blackie, M.; Van Schalkwyk, D.; Smith, P. J., *Tetraheron Lett.*, **2000**, 41, 6231.
- 23.-Biot, Ch.; Glorian, G.; Maciejewski, L. A.; Brocard, J. S.; Domarte, O.; Blampain, G.; Millet, P., Georges. A. J.; Abessolo, H.; Dive, D.; Lebibi, J., *J. Med. Chem.*, **1997**,40, 3715.
- 24.-Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Vilches, M.T., *Organometallics*, **1999**, 18, 5553.
- 25.-Mendiratta, A.; Barlow, S.; Day, M. D.; Marder, S. R., *Organometallics*, **1999**, 18, 454.
- 26.-Brockwell, T.; Metcalfe, E., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 8015.

- 27.-Iragoras, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Ugalde, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5040.
- 29.-Yizeng, N.; Rulkens, R.; Manners, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4102.
- 28.-Bochman, M.; Lu, J.; Cannon, D.R., *J. Organometal. Chem.*, **1996**, 518, 97.
- 30.-Stepin, S.G.; Stepina, O.S.; Dikusar, E.A.; Shirokii, V.L., *Russian Journal Of Applied Chemistry*, **2000**, 73, 1596.
- 31.-Burdeniuc, J.; Crabtree, H.R., *Organometallics*, **1998**, 17, 1582.
- 32.-Klabunovsky E.I., *Stereospecific catalysis*, M., Nauka, **1968**.
- 33.-Klabunovsky E.I., *Asymmetric synthesis*, M., Goskhimzdat, **1960**, 4.
- 34.-Morrison D.; Wosher G., *Asymmetric organic reactions*, M., Mir, **1973**.
- 35.-Scott J.W.; Valentine D., *Science*, **1974**, 184, 943.
- 36.-Sokolov V.I., *Introduction to theoretical stereochemistry*, M., Nauka, **1979**.
- 37.-Mislov K.; *Introduction to stereochemistry*, W. A. Benjamín (Ed.), New.York., **1965**.
- 38.-Prelog V., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1956**, 987.
- 39.-Cram D.J.; Abd. Elhafez F.A., *J. Am Chem Soc .*, **1952**, 74, 5828.
- 40.-Karabatsos G. J., *J. Am. Chem Soc.*, **1967**, 89, 1367.
- 41.-Potapov V.B., *Stereokhimia*, m., Khimia, **1976**.
- 42.-Meurling L.; Bergson G., *Chemica Scripta*, **1974**, 6, 104.
- 42.-Bolm, C.; Muñiz, F. K.; Seger, A., Raabe, G.; Gunther K., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7860.
- 43.-Sokolov V.I.; Petrovskii P.V.; Reutov O.A., *J. Organometal, Chem.*, **1973**, 59, c27.
- 44.-Turbitt T.D.; Watts W.E., *Chem. Commun.*, **1973**, 182.
- 45.-Turbitt T.D.; Watts W.E., *Chem. Soc., Perkin II*, **1974**, 177.
- 46.-Gautheron B.; Broussier R., *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 3636.
- 47.-Des Abbayes H.; Dabard R., *Tetrahedron*, **1975**, 31, 2111.
- 48.-Lecomte C.; Dusausoy Y.; Protas J., *Acta crystallogr. B.*, **1973**, 29, 1504.
- 49.- WHO. *Weekly Epidemiol. Rep.* **1996**, 3, 17.
- 50.-Chibale, K.; Moss, J.R.; Blackie, M.; Schalkwyk, D.V.; Smith, J.P., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 6231.
- 51.-Biot, C.; Glorian, G.; Maciejewski, L. A.; Brocard, J.; Domarle, O.; Blampain, G.; Millet, P.; Georges, J. A.; Abessolo, H.; Dive, D.; Lebibi, J., *J. Med. Chem.*, **1997**, 40, 3715.

- 52.-Thamattoor, D. S.; Snoonian, J. R.; Sulzbach, H. M.; Hadad, C.M., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5886.
- 53.-Meijere, A., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 931.
- 54.-Fu-Chang, S.; Qi-Lin, Z., *Synthetic Commun.* **1999**, 29, 567.
- 55.-Racouchot, S.; Sylvestre, I.; Ollivier, J.; Kozyrkov, Y.; Pukin, A.; Kulinkovich, O. G.; Salaün, J., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2160.
- 56.-Méndez, F.; Garcia-Garibay, M. A., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7061.
- 57.-Skell, P.S. *Tetrahedron*, **1985**, 41, 1452.
- 58.-Skell, P.S.; Garner, A. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 3409.
- 59.-Skell, P.S.; Garner, A. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5430.
- 60.-Suda, M., *Synthesis*, **1981**, 714.
- 61.-Doering, V.E.; Hoffmann, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162.
- 62.-Pellicciari, R.; Natalini, B.; Potolokova, V. T.; Marinozzi, M.; Nefedova, N. M.; Peregudov, S. A.; Sokolov, I. V., *Synthetic Commun*, **2003**, 33, 903.
- 63.-Zurawasky, B.; Kutzelnigg, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2654
- 64.-Baird, M. S.; Mahli, B. S.; Sheppard, L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1990**, 1881.
- 65.-Moore, W. R.; Ward, H. R., *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 4179.
- 66.-Banwell, M. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1453.
- 67.-Billups, W. E.; Baker, B. A.; Chow, W. Y.; Leavell, K. H., Lewis, E. S. *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 1702.
- 68.-Ransom, C. J., Reese, C. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 970.
- 69.-Weyersthal, P., Blume, G., Müller, C., *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3869.
- 70.-Sydnes, K. L., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3511.
- 71.-Mendez, I. D., Klimova, E. I., Martinez, G. M., Klimova, T., Martinez, M. M., Toledano, A. C., Toscano, R. A., Ruiz, R. L., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645, 183.
- 72.-Van der Kerk, G. J. M., Noltes, J. G., Luijten, J. G. A., *J. App. Chem.*, **1957**, 7, 356.
- 73.-Seyferth, D.; Prokai, B., *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 1702.
- 74.-Ando, T.; Namigata, F.; Yamanaka, H.; Funasaka, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5719.
- 75.-Corey, E. J.; Suggs, J.W., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2554.
- 76.- Barlet, R., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 3500.

- 77.- Yamanaka, H.; Oshima, R.; Teramura, K.; Ando, T., *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1734-1737.
- 78.-Menapace, L. M.; Kuivila, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3047
- 79.-Meijs, G. F., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 105.
- 80.-Al Dulayymi.; Baird, S. M.; Bolesov, G. I.; Tveresovsky, V.; Rubin, M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 8933.
- 81.-Baird, S. M., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1271.
- 82.-Demjanov, N. Y.; Doyarenko, M. N., *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1922**, 16, 297.
- 83.-Schleyer P.; Williams, J. E.; Blancherd, K. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2377.
- 84.-Arrowood, L. T.; Kass, R. S., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6737.
- 85.-Shakespeare, W. C.; Johnson, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8579.
- 86.-Chan, T. H.; Massuda, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 936.
- 87.-Ito, Y., Nakatsuka, M.; Saegusa, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 7069.
- 88.-Padwa, A.; Wannamaker, W. M., *Tetrahedron*, **1991**, 47, 6139.
- 89.-Davies, H. M. L.; Houser, H. J., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7529.
- 90.-Davies, H. M. L.; Hu, B.; Saikali, E.; Bruzinski, P. R., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 4535.
- 91.-Cano, M.; Camps, F.; Joglar, J., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 39, 9819.
- 92.-Wang, S. W., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3258-3261.
- 93.-Kohler G.A.; Darling S.F., *J. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 1174.
- 94.-Green, M. L. H.; Marder, S. R.; Thompson, M. E.; Bandy, J. A.; Bloor, D.; Kolinsky, P. V.; Jones, R. J., *Nature*, **1987**, 330, 360.
- 95.-Rodriguez, J-G.; Oñate, A.; Martin-Villamil, R. M.; Fonseca, I., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 71.
- 96.-Ye, T.; McKervey, M. A., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1091.
- 97.-Padwa, A.; Austin, D. J., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1797.
- 98.-Doyle, P. M., *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, 70, 1123.
- 99.-Diaz-Requejo, M. M.; Mairena, M. A.; Belderrain, R. T.; Nicasío, C. M. Trofimenko, S.; Pérez, J. P., *Chem. Commun.*, **2001**, 1804.
- 100.-Renard, D.; Rezaei, H.; Zard, Z., *Synlett*, **2002**, 8, 1257.
- 101.-Huppé, S.; Rezaei, H.; Zard., *Chem. Commun.*, **2001**, 1984.
- 102.-Billups, W. E.; Lin, L. j., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 1575.

- 103.-Al Dulayymi, R. D.; Al Dulayymi, R. J.; Baird, S. M.; Gerrard, E. M.; Koza, G.; Harkins, D. S.; Roberts, E., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 3409.
- 104.-Al Dulayymi, R. A.; Baird, S. M., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 10955.
- 105.-Hughes, P. R.; Trujillo, A. H.; Egan, W. J.; Rhengold, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2261.
- 106.-Boese, R., Bläser, D.; Billups, E. W.; Haley, M. M.; Luo, W.; Arney, E. B., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 8125.
- 107.-Marchueta, I.; Olivella, S.; Solá, L.; Moyano, A.; Pericás, A. M.; Riera, A., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3197.
- 108.- Weber, J.; Brinker, H. U.; *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1997**, 36, 1623.
- 109.-Klimova, E. I.; Alvarez, T. C.; Martínez G. M.; Gomez L. J.; Meleshonkova, N. N.; Bolesov, I. G., *Russ. Chem. Bull.*, **1996**, 45, 613.
- 110.-Klimova E.I.; Martínez G. M.; Klimova T.; C. Alvarez T.; Toscano A.R.; Moreno Esparza, R.; Ruiz R. L., *J.Organomet. Chem.*, **1998**, 556,175.
- 111.-Padwa, A., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 310.
- 112.-Chapman, O. L., *Pure Appl. Chem.*, **1974**, 6, 511.
- 113.-Fahie, B. J.; Leigh, W. J., *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 1859.
- 114.-Padwa, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 310.
- 115.-Klimova, I. E.; Martínez, G. M.; Klimova, T.; Alvarez, T. C.; Toscano, R. A.; Ruiz, R. L., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 254.
- 116.- Walsh, R.; Wolf, C.; Untiedt, S.; De Meijere, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 421.
- 117.-Srinivasan, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1041.
- 118.-Chiacchio, U.; Compagnini, A.; Grimaldi, R.; Purello, G.; Padwa, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 915.
- 119.-Russell P.; Trujillo, H. A.; Gauri, J. A., *Organometallics*, **1995**, 14, 4319.
- 120.-Müller, P.; Granicher, C., *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 129.
- 121.-Johnson, A. R.; Pearson, J. A.; Shenstone, F. S.; Fogerty, A. C., *Nature*, **1967**, 214, 1244.
- 122.-Johnson, A. R.; Fogerty, A. C.; Pearson, J. A.; Shenstone, F. S.; Bersten, A. M., *Lipids*, **1968**, 4, 265.

- 123.-Fogerty, A. C.; Johnson, A. R.; Pearson, J. A., *Lipids*, **1972**, 7, 769.
- 124.-Fattorusso, E.; Magno, S.; Mayol, L.; Santacroce, C.; Sica, C., *Tetrahedron*, **1975**, 31, 1715.
- 125.-Kurek-Tyrlik, A.; Minksztyl, K.; Wicha, J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1027.
- 126.-Nunn, J. R., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 313.
- 127.-Bohlmann, F.; Jakupovic, J.; Müller, L.; Schuster, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 292.
- 128.-Pauling, L.; Springall, H.; Palmer, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 927.

ANEXO I: ARTICULO Y CARÁTULA DE LOS ARTICULOS PUBLICADOS

ANEXO I: ARTICULO Y CARÁTULA DE LOS ARTICULOS PUBLICADOS

Solvent-free aldol condensations: synthesis of ferrocenyldienones

Daniel I. Méndez^a, Elena Klimova^{b,*}, Tatiana Klimova^a, León Fernando^b,
Simón O. Hernández^a, Marcos G. Martínez^a

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 Mexico D.F., Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 Mexico D.F., Mexico

Received 17 February 2003; received in revised form 8 May 2003; accepted 8 May 2003

Abstract

The aldol condensation of ferrocenecarbaldehyde and acetylferrocene with aldehydes and ketones proceeded more efficiently and stereoselectively in the absence of a solvent than in solution. In all the cases, *E*-configured enones were obtained, which was confirmed by X-ray crystallographic studies of one of the products.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Aldol condensation; Solvent-free conditions; Ferrocenylenones

1. Introduction

The aldol reactions are usually carried out under classical homogeneous conditions in ethanol [1–4]. In most cases, the condensation of ferrocenyl derivatives has been focused on the Claisen–Schmidt reaction of ferrocenecarbaldehyde with aromatic aldehydes or ketones in homogeneous solutions [5]. However, the methods have serious disadvantages, such as low product yields [4–7], and the use of large amounts of solvents [8,9]. In the last years, some aldol reactions were described which made use of microwave radiation, 18-crown-6 as a catalyst, or pulverized KOH or NaOH in the absence of a solvent [10,11].

In the present work, we report the results of a comparison of the condensation of ferrocenecarbaldehyde and acetylferrocene with aromatic aldehydes and ketones (Scheme 1) in EtOH or benzene as solvents and KOH, NaOH, or *t*BuOK as the base with the solvent-free condensation using powdered solid KOH as the base and Aliquat 336.

2. Discussion

The reactions of ferrocenecarbaldehyde (**1**) with ketones **2a–e** under homogeneous conditions were carried out at room temperature in ethanol. The aldehyde **1** also reacts rapidly with acetophenone (**2a**) or acetylferrocene (**2d**) in aqueous NaOH at room temperature, the condensation products being obtained in yields 95 and 98%, respectively. With other ketones, the reactions were more slow than with **2a, d** and after 24 h the reaction was still incomplete. When the substituent R₂ differed from the CH₃ group, the yield decreased in parallel with an increase in its size.

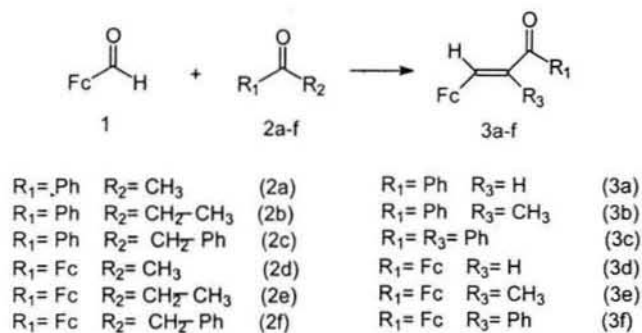
1-Ferrocenylpropan-1-one (**2e**) and ferrocenecarbaldehyde (**1**) react more slowly than other ketones and after 72 h the reaction was still incomplete (Table 1).

With potassium hydroxide as the base, better yields were obtained, the same effect was observed when potassium *tert*-butoxide in refluxing benzene was used.

Using the method reported by Villemin et al. [9] (with potassium hydroxide, under solvent-free conditions), we obtained good results (60% yields) in all cases. The reaction time was reduced to maximum 1 h, and for the ketone **2c**, the reaction time was only 30 min.

* Corresponding author. Tel./fax: +52-55-5622-3722.

E-mail address: klimova@servidor.unam.mx (E. Klimova).



Scheme 1.

All the ferrocenylenones obtained by this way have the *E*-configuration. This was confirmed by data from ¹H- and ¹³C-NMR and IR spectroscopy and, for compound **3b**, by X-ray diffraction analysis (Fig. 1).

In the condensation of acetylferrocene (**2d**) with acetophenone (**2a**) under homogeneous conditions with potassium or sodium hydroxide in a refluxing solvent benzene, no expected 3-ferrocenyl-3-methyl-1-phenyl-prop-2-en-1-one (**5**) was obtained. With potassium *tert*-butoxide in refluxing benzene (24 h), we obtained a mixture of enones **4** (22%) and **5** (18%). This same reaction being carried out under solvent-free conditions gives only **4** in 16% (Scheme 2).

In the NMR ¹H spectrum of compound **4**, we observed a singlet at δ 2.16 for the CH₃ group, two singlets at δ 4.16 and 4.20 for the the protons of the 2C₅H₅ groups of the ferrocenyl moiety, four multiplets at δ 4.43, 4.49, 4.61, and 4.82 for the protons of the 2C₅H₄ group, and a doublet at δ 6.74 (*J* = 1.2 Hz) due to the vinylic proton.

In the NMR ¹H spectrum of compound **5**, we observed a doublet at δ 2.57 (*J* = 1.5 Hz) for the CH₃ group, a singlet at δ 4.17 for the C₅H₅ protons of the ferrocenyl moiety, two multiplets at δ 4.44 and 4.63 for the protons of the C₅H₄ group, a doublet at δ 7.11 (*J* = 0.9 Hz) due to the vinylic proton, and a multiplet at δ 7.43–7.96 due to the aromatic ring.

3. Experimental

Infrared spectra were recorded on a Nicolet FT-IR Magna 700 spectrometer. ¹H- and ¹³C-NMR spectra were collected on a Varian Unity 500 instrument operating at 500 and 125 MHz, respectively. For both ¹H and ¹³C, the chemical shifts are expressed in ppm relative to tetramethylsilane (Me₄Si, δ 0.00) used as the internal standard. Elemental analyses were performed at Galbraith Laboratories, Inc., Knoxville. FAB⁺ mass spectra were taken with a JEOL JMS AX505 HA mass spectrometer. X-ray crystallographic data for compound **2b** were collected at room temperature on a Siemens P/4 diffractometer, the program used for

Table 1
Reaction conditions of aldol condensations of ferrocenecarbaldehyde with ketones

Ketone (2)	Reaction conditions	Solvent	% Yield
2b	24 h, r.t.	EtOH–NaOH 40%	30
	24 h, r.t.	EtOH–KOH 40%	32
	24 h, reflux	C ₆ H ₆ , <i>t</i> -BuOK	25
2c	1 h, 85–90 °C	Without solvent	63
	24 h, r.t.	EtOH–NaOH 40%	10
	24 h, r.t.	EtOH–KOH 40%	13
2e	24 h, reflux	C ₆ H ₆ , <i>t</i> -BuOK	42
	1/2 h, 70–75 °C	Without solvent	60
	72 h, r.t.	EtOH–NaOH 40%	15
2f	72 h, r.t.	EtOH–KOH 40%	20
	24 h, reflux	C ₆ H ₆ , <i>t</i> -BuOK	50
	3/4 h, 75–80 °C	Without solvent	66
2f	24 h, r.t.	EtOH–NaOH 40%	46
	24 h, r.t.	EtOH–KOH 40%	50
	24 h, reflux	C ₆ H ₆ , <i>t</i> -BuOK	55
	3/4 h, 75–80 °C	Without solvent	61

elucidation was SHELXTL version 6.10 Bruker. Axs (2000) and are listed in Table 2.

3.1. Synthesis of enones (general procedures)

A, (homogeneous conditions). Ferrocenecarbaldehyde (**1**, 1 mmol) and a ketone (**2**, 1 mmol) were dissolved in ethanol or benzene, an alkali was added, and the reaction was conducted under conditions specified in the particular experiments (see Table 1).

B, (solvent-free conditions). To a mixture of the aldehyde (**1**, 1 mmol) and a ketone (**2**, 1 mmol), 5 mmol of powdered NaOH is added with stirring and the mixture was stirred for a period of time at a temperature specified in the particular experiments (see Table 1). In all the cases one drop of Aliquat 336 was added and chromatographed on alumina (Brockmann activity III) using hexane as eluent.

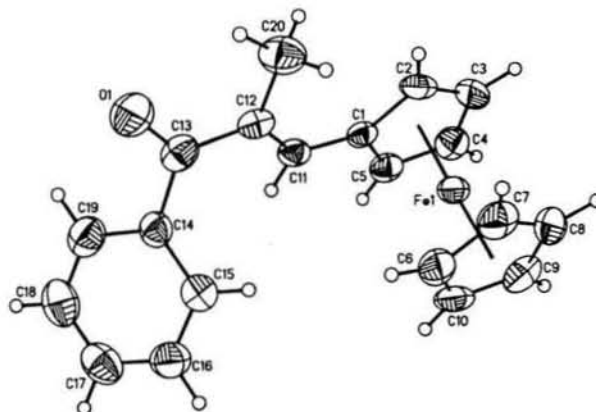
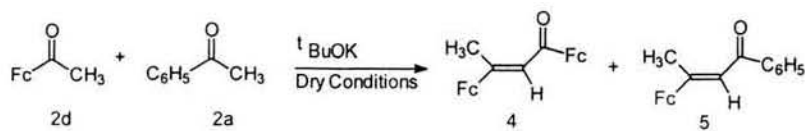


Fig. 1. Crystal structure of compound **3b**. Selected bond lengths: C(1)–C(11) = 1.452(4); C(11)–C(12) = 1.340(3); C(12)–C(13) = 1.475(4); C(13)–C(14) = 1.505(4); C(12)–C(20) = 1.499(3); O(1)–C(13) = 1.230(3).



Scheme 2.

3.2. 3-Ferrocenyl-1-phenylprop-2-enone (3a)

Procedure A, 2.14 g (10 mmol) of **1** and 1.16 ml (10 mmol) of **2a** in 10 ml of ethanol and 5 ml of 40% NaOH. Yield 96% of **3a**. M.p. 142–144 °C. Red solid, (lit: 55%, m.p. 139–140 °C) [1,3], IR (KBr) cm^{-1} : 1658 (C=O), 1595 (C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.18 (s, 5H, C_5H_5); 4.49 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, C_5H_4); 4.60 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz, C_5H_4); 7.09 (d, 1H, $J = 15$ Hz, =CH); 7.72 (d, 1H, $J = 15$ Hz, =CH); 7.49–7.57 (m, 3H, C_6H_5); 7.95–8.00 (m, 2H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 69.93 (C_5H_5); 69.11, 71.51 (C_5H_4); 79.32 (Fc_{ipso}); 119.16 (HC=CH); 146.84 (HC=CH); 128.45, 128.51, 132.35 (C_6H_5); 136.98 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 190.11 (C=O). MS, m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 316 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeO}$: C, 72.17; H, 5.10. Found: C, 72.14; H, 5.09%.

3.3. 3-Ferrocenyl-2-methyl-1-phenylprop-2-enone (3b)

Procedure B, 2.14 g (10 mmol) of **1**, 1.32 ml (10 mmol) of **2b**, and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 63% of **3b**. Red solid, m.p. 84–86 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1606 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.15 (s, 3H, CH_3); 4.15 (s, 5H, C_5H_5); 4.42 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.51 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 7.00 (s, 1H, =CH); 7.45–7.64 (m, 5H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 18.01 (CH_3); 69.43 (C_5H_5); 70.75, 70.86 (C_5H_4); 79.08 (Fc_{ipso}); 128.07, 128.07, 131.04 (C_6H_5); 132.89 (=C– CH_3); 139.37 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 144.22 (=CH); 198.2 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 330 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeO}$: C, 72.74; H, 5.49. Found: C, 72.70; H, 5.39%.

Table 2

Crystallographic data and structure refinement parameters for compound **3b**

Data	3b
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeO}$
Formula weight	330.19
Temperature (K)	291(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	14.7869(8)
<i>b</i> (Å)	10.5514(6)
<i>c</i> (Å)	20.2294(11)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3156.2(3)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.390
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.954
<i>F</i> (000)	1376
Crystal size (mm)	0.35 × 0.20 × 0.04
θ Range for data collection (°)	2.01–25.00
Index ranges	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	24 274
Independent reflections	2783 [<i>R</i> _{int} = 0.0801]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	100.0%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	2783/0/199
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ₂ = 0.0583
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0724, <i>wR</i> ₂ = 0.0630
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.901
Largest difference peak and hole (e Å ⁻³)	0.657 and –0.204

3.4. 3-Ferrocenyl-1,2-diphenylprop-2-enone (3c)

2.14 g (10 mmol) of **1**, 1.96 g (10 mmol) of **2c** and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 60% of **3c**. Red solid, m.p. 125–127 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1637(C=O), 1593(C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.88 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.12 (s, 5H, C_5H_5); 4.25 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 7.20 (s, 1H, =CH); 7.45–7.79 (m, 10H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 69.62 (C_5H_5); 70.94, 71.06 (C_5H_4); 78.05 (Fc_{ipso}); 127.6, 128.12, 128.52 (C_6H_5); 129.36, 129.79, 131.33 (C_6H_5); 137.12, 137.47 ($2\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 139.31 (=C–Ph); 143.72 (=CH); 196.5 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 392 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeO}$: C, 76.53; H, 5.10. Found: C, 76.50; H, 5.13%.

3.5. 1,3-Diferrocenylprop-2-enone (3d)

2.14 g (10 mmol) of **1**, 2.28 g (10 mmol) of **2d** and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 98% of **3d**. Red solid, m.p. 200–202 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1643 (C=O), 1578(C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.17 (s, 5H, C_5H_5); 4.19 (s, 5H, C_5H_5); 4.46 (s, 2H, C_5H_4); 4.55 (s, 2H, C_5H_4); 4.59 (s, 2H, C_5H_4); 4.87 (s, 2H, C_5H_4); 6.71 (d, 1H, $J = 15.3$ Hz, =CH); 7.67 (d, 1H, $J = 15.3$ Hz, =CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 69.71, 70.03 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 70.15, 70.94, 71.25, 71.66 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 79.50, 80.75 (2Fc_{ipso}); 120.28 (=CH); 142.03 (=C–Fc); 192.00 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 424 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}$: C, 65.11; H, 4.75. Found: C, 65.10; H, 4.73%.

3.6. 1,3-Diferrocenyl-2-methylprop-2-enone (3e)

2.14 g (10 mmol) of **1**, 2.42 g (10 mmol) of **2e** and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 66% of **3e**. Red solid, m.p. 114–116 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1616 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.12 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz, CH_3); 4.17 (s, 5H, C_5H_5); 4.21 (s, 5H, C_5H_5); 4.40 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.53 (m, 4H, C_5H_4); 4.85 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4); 7.34 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, =CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 14.89 (CH_3); 69.34, 70.02 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 70.17, 70.46, 71.29, 71.60 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 79.19, 79.81 (2Fc_{ipso}); 136.00 (=CH); 134.24 (=C- CH_3); 170.00 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 438 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}$: C, 76.19; H, 5.82. Found: C, 76.14; H, 5.79%.

3.7. 1,3-Diferrocenyl-2-phenylprop-2-enone (3f)

2.14 g (10 mmol) of **1**, 3.04 g (10 mmol) of **2f** and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 61% **3f**. Red solid, m.p. 114–116 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1633 (C=O), 1596 (C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.90 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.131 (s, 5H, C_5H_5); 4.138 (s, 5H, C_5H_5); 4.23 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.42 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4); 4.56 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4); 7.33 (s, 1H, =CH); 7.35–7.49 (m, 5H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 69.55, 70.00 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 70.49, 70.84, 71.39, 71.93 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 78.54, 79.44 (2Fc_{ipso}); 127.71, 128.55, 129.91 (C_6H_5); 137.68 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 137.14 (=CH); 138.14 (=C-ph); 196.27 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 500 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}$: C, 69.94; H, 4.78. Found: C, 69.90; H, 4.80%.

3.8. 1,3-Diferrocenyl-3-methylprop-2-enone (4)

2.28 g (10 mmol) of **2d**, 1.16 ml (10 mmol) of **2a** and 2.00 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered NaOH. Yield 16% of **6**. Red solid, m.p. 119–121 °C. (Lit: 9%. M.p. 120–122 °C) [9]. IR (KBr) cm^{-1} : 1638 (C=O), 1581 (C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.57 (s, 3H, CH_3); 4.16 (s, 5H, C_5H_5); 4.20 (s, 5H, C_5H_5); 4.43 (t, 2H, $J = 1.8, 2.1$ Hz, C_5H_4); 4.49 (t, 2H, $J = 1.8, 2.1$ Hz, C_5H_4); 4.61 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 4.82 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz, C_5H_4); 6.74 (d, 1H, $J = 1.2$ Hz, =CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 18.01 (CH_3); 66.97, 69.36, 69.81, 69.72 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 70.44, 71.96 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 82.51, 86.18 (2Fc_{ipso}); 117.72 (=CH); 153.35 (=C- CH_3); 193.74 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 438 (23); 228 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}$: C, 65.75; H, 5.02. Found: C, 65.70; H, 5.00%.

3.9. 3-Ferrocenyl-3-methyl-1-phenylprop-2-enone (5)

2.28 g (10 mmol) of **2d**, 1.16 ml (10 mmol) of **2a** and 5.61 g (50 mmol, 5 equiv.) of powdered Bu^tOK in

anhydrous benzene. Yield 18%. Red solid, m.p. 84–86 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1646 (C=O), 1570 (C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.57 (d, 3H, $J = 1.5$ Hz, CH_3); 4.17 (s, 5H, C_5H_5); 4.44 (t, 2H, $J = 2.1$ Hz, C_5H_4); 4.63 (t, 2H, $J = 2.1$ Hz, C_5H_4); 7.11 (d, 1H, $J = 0.9$ Hz, =C-H); 7.43–7.96 (m, 5H, C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 18.43 (CH_3); 67.24 (C_5H_4); 69.83 (C_5H_5); 70.79 (C_5H_4); 85.79 (Fc_{ipso}); 116.66 (=CH); 127.28, 128.42, 132.00 (C_6H_5); 140.15 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{C}_6\text{H}_5$); 157.38 (=C- CH_3); 190.59 (C=O). MS m/z ($I_{\text{rel.}}\%$): 330 (90); 265 (100) $[\text{M}]^+$. Anal. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeO}$: C, 72.74; H, 5.49. Found: C, 72.77; H, 5.52%.

4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 202755 for compound **3b**. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

This work was supported by a grant from CONACyT No 34862-E. We want to thank L. Velasco, J. Perez, E.R. Patiño, H. Rios and A. Peña for their technical assistance.

References

- [1] K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* 88 (1957) 601.
- [2] P. Furdick, P. Elecko, S. Toma, *J. Suchy, Chem. Zvesti.* 15 (1960) 501.
- [3] J. Boichard, J.P. Morin, J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1963) 851.
- [4] M. Salisova, M. Puciova, V.N. Postnov, S. Toma, *Chem. Pap.* 44 (1990) 201.
- [5] M. Dröbmar-Wolf, *Gmelin handbook*, in: *Fe-Org. Comp. Part A, Ferrocene* 8, 8th ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986, p. 38.
- [6] P. Elecko, *Chem. Zvesti.* 23 (1969) 198.
- [7] F.D. Popp, E.B. Moynahan, *J. Heterocycl. Chem.* 7 (1970) 351.
- [8] J.A. Winstead, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1271.
- [9] D. Villemin, B. Martin, M. Puciova, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* 484 (1994) 27.
- [10] W. Liu, Q. Xu, B. Chen, Y. Liang, Y. Ma, W. Liu, *J. Organomet. Chem.* 484 (2001) 27.
- [11] F. Toda, K. Tanaka, K. Hamai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1990) 3207.

SYNTHESIS OF 1-ALKYL-2-BROMO-1-FERROCENYL CYCLOPROPANES

MENDEZ ITURBIDE D.¹, KLIMOVA ELENA², KLIMOVA TATIANA², MENDEZ ITURBIDE M.R.³, GONZÁLEZ FLORES J.C.¹, MARTÍNEZ GARCÍA M.^{1*}

(Received November 2000; approved January 2001)

ABSTRACT

The interaction of 1-alkyl-2,2-dibromo-1-ferrocenylcyclopropanes with ^tBuOK in DMSO, depending on the reaction conditions, leads selectively to the corresponding *z*-monobromocyclopropanes in high yield or to ferrocenyl-sustituted cyclopropanes and other products.

Key words: gem-dibromocyclopropanes, dehydrobromination, ferrocenyl cyclopropanes.

RESUMEN

La interacción de los 1-alkil-2,2-dibromo-1-ferrocenil ciclopropanos con ^tBuOK en DMSO, dependiendo de las condiciones de reacción conducen selectivamente a la formación de de los correspondientes *Z*-monobromociclopropanos con un alto rendimiento o bien a la formación de ciclopropanos ferrocenil sustituidos.

Palabras clave: gem-dibromociclopropanos, dehidrobrominación, ferrocenilciclo-propanos.

INTRODUCTION

Monohalogenocyclopropanes can be easily prepared by the reduction of the corresponding dihalogeno-cyclopropanes. However, this reaction is often accompanied by an undesirable process, namely, their total reduc-

tion to cyclopropanes (Yamanaka *et al.* 1972, Yakushkina *et al.* 1980. Lapytova *et al.* 1982 and Seekz 1981). Also have shown that the interaction of 2,2-dibromo-1-ferrocenyl-1-methylcyclopropane with Zn in ethanol results

¹Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Química. Departamento de Química Orgánica. Circuito Exterior, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Circuito Interior, Ciudad Universitaria, México D.F. C.P. 04510 Coyoacán, México.

³Centro de Estudios Tecnológicos No 37. Av. Lázaro Cárdenas. Col. Benito Juárez. CP.57000 Cd. Nezahualcoyotl Edo. de México.

Retrocyclization reactions of *gem*-dibromo(ferrocenyl)cyclopropanes

D. Mendez Iturbide ^a, E.I. Klimova ^{b,*}, M. Martinez Garcia ^a, T. Klimova ^b,
J.M. Martinez Mendoza ^b, C. Alvarez Toledano ^a, A. Ruben Toscano ^a,
L. Ruiz Ramirez ^b

^a Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, C.P. 04510, Mexico D.F., Mexico

^b Department of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, C.P. 04510, Mexico D.F., Mexico

Received 13 August 2001; received in revised form 8 October 2001

Abstract

Retrocyclization of 1-methyl-, 1-isopropyl-, 1-cyclobutyl-, 1-phenyl-, 1-*tert*-butyl-1-ferrocenyl-, 1-ferrocenyl-3-methyl- and 1,1-diferrocenyl- 2,2-dibromocyclopropanes (**2a–g**) under the action of ^tBuOK in DMSO, which occurs in parallel with reduction and dehydrobromination, is studied. Cyclic dimers of 2-ferrocenylpropene, 2-ferrocenyl-3-methylbut-1-ene, and 1-cyclobutyl-1-ferrocenylethene were obtained upon retrocyclization of compounds **2a–c**, respectively, while compounds **2d,e** gave linear dimers of 1-ferrocenyl-1-phenylethene and 2-ferrocenyl-3,3-dimethylbut-1-ene upon retrocyclization. Retrocyclization of **2f,g** afforded *trans*-1-ferrocenylpropene and 1,1-diferrocenylethylene, respectively. The action of ^tBuOK in DMSO on the dibromide **2a** in the presence of 1,3-diphenylisobenzofuran resulted in the Diels–Alder adducts derived from 2-ferrocenylpropene and 3-ferrocenyl-3-methylcyclopropane. The structures of 1,2-(1-ferrocenyl-1,3,3-trimethylpropane-1,3-diyl)ferrocene and *exo*-1,5-diphenyl-3-*anti*-ferrocenyl-3-*syn*-methyl-6,7-benzo-8-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene were confirmed by X-ray diffraction analysis. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Cyclopropane; Ferrocenylalkenes; Cyclodimers; Linear dimers; Diels–Alder adducts; Retrocyclization; Alkylation; Ferrocene

1. Introduction

Previously, we have reported [1] that 1,2-(1-ferrocenyl-1,3,3-trimethylpropane-1,3-diyl)ferrocene (**1a**) is formed, together with monobromocyclopropane (**3a**) and cyclopropene (**4a**), upon treatment of 2,2-dibromo-1-ferrocenyl-1-methylcyclopropane (**2a**) with ^tBuOK in DMSO (Scheme 1).

It was suggested that compound **1a** resulted from retrocyclization of the dibromide **2a** into transient 2-ferrocenylpropene (**5a**), which undergoes cyclodimerization to give the final product **1a** (Scheme 2).

Homocyclization of 2-ferrocenylpropene under acidic conditions has been described earlier by Horspool et al.

[2]. In a series of publications devoted to the studies of base-induced reactions of *gem*-dihalo(ferrocenyl)cyclopropanes [3–5], it was shown that the small-ring-opening products, viz. halogen-containing ferrocenyl-1,3-dienes and ferrocenylallenes, comprised all the three carbon atoms of the small ring.

No examples of the retrocyclization-type opening of the three-carbon ring for compounds of the aromatic, aliphatic, and ferrocene series have been documented in the literature.

Retrocyclization of the dibromocyclopropane **2a** represents the first example of this unusual process. The reason for this transformation lies presumably in the specific role played by the ferrocenyl substituent, which weakens one of the C–C bonds in cyclopropanes with electron-withdrawing substituents. Investigations into the characteristic features of retrocyclization reactions is of indisputable interest.

* Corresponding author. Fax: +52-5-622-5366.

E-mail address: klimova@servidor.unam.mx (E.I. Klimova).

Synthesis of ferrocenylvinylcyclopropene and its transformation into cyclopentadiene

I. Daniel Méndez^a, Elena Klimova^{b,*}, Tatiana Klimova^b, O. Simón Hernández^a,
G. Marcos Martínez^a

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Mexico, DF, Mexico

^b Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Mexico DF, Mexico

Received 28 January 2003; received in revised form 24 May 2003; accepted 24 May 2003

Abstract

Dehydrobromination of 2-bromo-1-ferrocenyl-1-(2-ferrocenyl-1-methylvinyl)cyclopropane results in 3-ferrocenyl-3-(2-ferrocenyl-1-methylvinyl)cyclopropene and its transformation product, viz., 1,4-diferrocenyl-5-methylcyclopentadiene. These compounds were characterized by ¹H-, ¹³C-NMR, IR, UV–Vis spectroscopy and mass spectrometry. The structure of diferrocenylcyclopentadiene was determined by X-ray diffraction analysis.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ferrocene; Cyclopropane; Cyclopropene; Cyclopentadiene

1. Introduction

3-Vinylcyclopropenes (**1**) are the subject of thermochemical and photochemical studies; they undergo photochemically induced ring expansion to produce cyclopentadienes (**2**) (Scheme 1) and indenes [1–6]. Some transition metal complexes also effect this ring expansion catalytically and stoichiometrically to give cyclopentadienes η-4-cyclopentadiene complexes and η-5-cyclopentadienyl complexes [7–11]. On treatment with metal–carbonyl complexes yield cyclohexadienones, η-4-cyclohexadienone complexes, and phenols [7–13].

Previously, our group have reported the synthesis of stable ferrocenyl cyclopropenes [14]; the structure of this high-energy systems were confirmed by X-ray diffraction analysis [14–17]. The aim of the present work was to synthesize cyclopropenes having two ferrocenyl substituents, one on the three-membered ring and the other in the geminal vinyl group.

2. Discussion

3-Ferrocenyl-3-(1-ferrocenyl-propenyl)-cyclopropene (**8**) was synthesized starting from 1,3-diferrocenyl-2-methylprop-2-en-1-one (**3**) [18] (Scheme 2). Its methylation (the Wittig reaction) resulted in the corresponding 1-3 diene (**4**). The addition of dibromocarbene to the latter in the presence of transference catalyst Trilon B afforded *gem*-dibromo(vinyl)cyclopropane (**5**).

The vinyl *gem*-dihalogenated cyclopropane (**5**) showed in the ¹H-NMR spectrum one singlet at δ 2.11 ppm for the CH₂ group, one singlet at δ 2.33 ppm for the methyl group and one singlet at δ 6.19 ppm assigned to the vinylic proton in addition to the characteristic signals for the ferrocenyl groups.

The reduction of dibromo(vinyl)cyclopropane (**5**) with ethyl magnesium bromide in the presence of titanium tetra(isopropoxide) in dry THF gave the cyclopropane **6** and a mixture of (*Z*)- and (*E*)-isomeric monobromides (**7a** and **7b**). The ¹H-NMR spectrum of the (*Z*)-bromide (**7a**) exhibits two doublets of doublets at δ 1.33 and 1.83 ppm corresponding to the protons of the methylene group (the AB part of an ABM spin system). The analogous signals for the (*E*)-isomer (**7b**)

* Corresponding author. Tel./fax: +52-55-5622-3722.

E-mail address: klimova@servidor.unam.mx (E. Klimova).

Synthesis of di- and monobromo(ferrocenylvinyl)cyclopropanes

Méndez I. Daniel,^a Klimova Tatiana,^b Klimova Elena,^b Hernández O. Simon,^a Pérez F. Javier,^a and Martínez G. Marcos.^{a*}

^a *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México E-mail: margar@servidor.unam.mx; Fax: (52-55)5616-2203; Tel: (52-55)5622-4451*

^b *Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.*

Abstract

The Wittig olefination of ferrocene-containing chalcones leads to 1,3-dienes and their cyclodimers. The reaction of 1,3-dienes with dibromocarbene yields *gem*-dibromo(ferrocenylvinyl)-cyclopropanes. Upon reductive dehalogenation with ethylmagnesium bromide they afford the corresponding monobromo derivatives. All the obtained compounds were characterized by ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis, and mass spectrometry. The structures of compounds **5a,b**, **6g**, **6h**, and **7i** were confirmed by X-ray diffraction analysis.

Keywords: Enones; 1,3-Dienes; Ferrocene; *Gem*-dibromo(ferrocenylvinyl)-cyclopropanes; cycloadditions; monobromo(ferrocenylvinyl)-cyclopropanes,

1. Introduction

It is known that monohalogenated cyclopropanes are compounds with a great synthetic versatility as they can be used for alkylation reactions,¹ elimination reactions to obtain cyclopropenes,² as starting material for ring expansion,³ etc. In previous studies,^{4,5} we reported the synthesis of 1-alkyl(aryl)-1-ferrocenyl-2,2-dibromocyclopropanes and their reductive monodehalogenation using standard procedure, *viz.*, by the action of zinc in the presence of Trilon B⁶ (Scheme 1).