

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**REACCIONES DE RETROCICLIZACIÓN DE DIBROMO(FERROCENIL)  
CICLOPROPANOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**I.Q. MARTINEZ MENDOZA JUAN MANUEL**



**Ciencias  
Químicas**

TUTOR: Dra. ELENA IVANOVNA KLIMOVA AÑO: 2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**H. JURADO:**

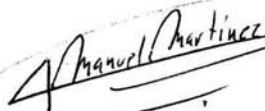
**PRESIDENTE**                    **Dr. ANATOLI IATSIMIRSKI.**  
**VOCAL**                            **Dr. RENE GUTIERREZ PEREZ.**  
**SECRETARIO**                    **Dr. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO.**  
**PRIMER SUPLENTE**            **M en C. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET**  
**SEGUNDO SUPLENTE**        **Dra. ELIZABETH GOMEZ PEREZ**

**LUGAR DONDE SE REALIZO LA TESIS:**

Laboratorio 210, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.



\_\_\_\_\_  
**TUTORA**  
**Dra. ELENA I. KLIMOVA**



\_\_\_\_\_  
**SUSTENTANTE**  
**I.Q. MARTINEZ MENDOZA JUAN MANUEL**

Dedico la presente tesis a la maravillosa familia que tengo y a mis amigos: Eduardo, Beatriz, Cyntia e Iliana que me apoyaron para terminar este trabajo y a todos mis alumnos. A Berenice por ser como eres.

Agradezco a la Dra. Elena I. Klimova por su apoyo y paciencia. Al H. Jurado por sus consejos. A las personas del Posgrado en Ciencias Químicas. A las personas de la División de Estudios de Posgrado y a mis maestros de la Maestría de los que tanto aprendí.

# INDICE

	Página
OBJETIVO.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	2
Ciclopropano.....	2
Ciclopropeno.....	6
Ferroceno.....	12
Ferrocenilciclopropanos.....	16
Ferrocenilciclopropenos.....	19
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	23
Tablas.....	34
Equipos y Reactivos.....	39
PARTE EXPERIMENTAL.....	40
CONCLUSIONES.....	70
REFERENCIAS.....	72
ESPECTROS.....	75

## **OBJETIVO**

El objetivo del presente trabajo de investigación es desarrollar nuevas rutas de síntesis de ciclopropanos y ciclopropenos con sustituyentes ferrocenilicos en las posiciones 1 y 3 del ciclo pequeño, los cuales tienen una gran capacidad energética.

## **INTRODUCCION**

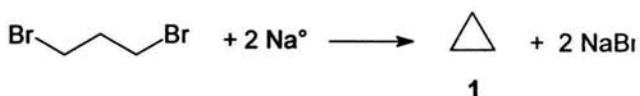
Actualmente, la química del ferroceno se encuentra en una etapa de desarrollo muy activa y, para ello basta con revisar la gran cantidad de literatura relacionada con derivados ferrocenilicos incluidas varias patentes. Este gran número y variedad de investigaciones sobre las propiedades y aplicaciones de compuestos ferrocenilicos se debe a las peculiaridades de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos, tales como: estabilidad térmica y presión de vapor elevadas, baja toxicidad, buena solubilidad en una amplia variedad de disolventes. Las primeras investigaciones fueron dedicadas al estudio de la capacidad antidetonante del ferroceno. Después fue estudiada la influencia del ferroceno en los procesos de combustión. Posteriormente fueron obtenidos los primeros polímeros con base en derivados ferrocenilicos y se ha extendido el estudio hacia las aplicaciones en los procesos de polimerización, síntesis asimétrica, química analítica, biología y farmacología.

Además del ferroceno, el ciclopropano y el ciclopropeno son objeto actualmente de un gran interés, dicha importancia esta respaldada por que los derivados de estos compuestos, presentan propiedades: antibióticas, antivirales, antifungales y para el desarrollo de insecticidas (incluyendo análogos de ciertas feromonas de insectos). Además de: control del crecimiento de las plantas, maduración de frutas, actividad hormonal, antitumoral, carcinogénica, inhibidores de enzimas y en la síntesis de compuestos neuroquímicos. Dichos sistemas poseen una gran capacidad energética y se ha encontrado que los derivados ferrocenilicos de dichos compuestos pueden ser usados en procesos de polimerización, aditivos para combustibles, actividad farmacológica y biológica<sup>1</sup>.

## ANTECEDENTES

### 1) CICLOPROPANO

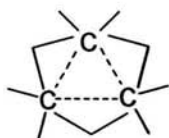
El Ciclopropano **1** fue sintetizado por primera vez por Freund<sup>2</sup>, a partir de la reacción de sodio con 1,3-dibromopropano (Esquema 1).



ESQUEMA 1

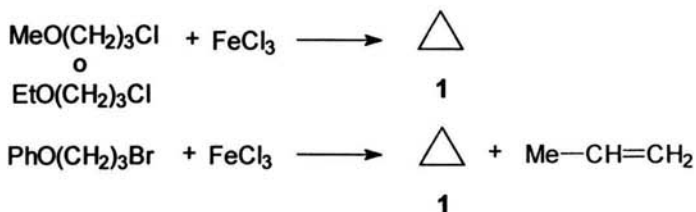
Es un gas incoloro (p.f.  $-127^\circ\text{C}$ , p.e.  $-33^\circ\text{C}$ ) utilizado como anestésico<sup>3</sup> y en elevadas concentraciones provoca arritmia cardiaca<sup>4</sup>.

Es conocido el hecho de que el ciclopropano con un ángulo interno de  $60^\circ$ , presenta una gran tensión angular, ya que para la hibridación  $sp^3$  del carbono en alcanos el ángulo de enlace es de  $109.5^\circ$ . Además, la distancia interatómica<sup>5</sup> C-C en alcanos es de  $1.540\text{ \AA}$ ; Sin embargo, se conserva el carácter  $sp^3$  con la formación de enlaces angulados, donde el traslape de orbitales es menos efectivo y la densidad electrónica se concentra fuera del eje internuclear C-C (Esquema 2).



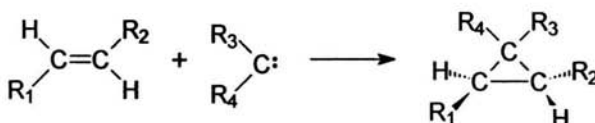
ESQUEMA 2

Otros métodos de obtención del ciclopropano<sup>6</sup> involucran 1,3-dihalopropanos y 3-halopropiléteres, en presencia de cantidades catalíticas de  $\text{FeCl}_3$  (Esquema 3).



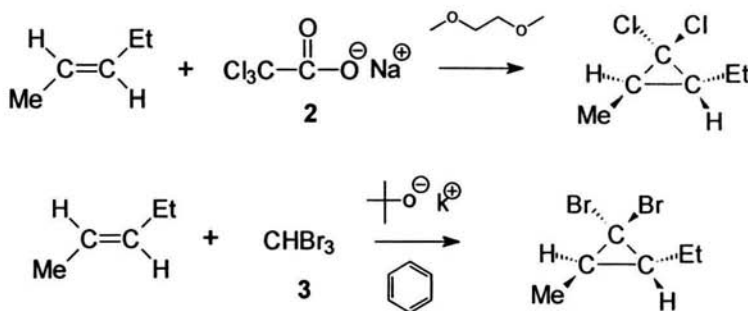
ESQUEMA 3

Otra manera importante de formar ciclopropanos es mediante la adición de carbenos ( $R_2C:$ ) o halocarbenos ( $X_2C:$ ) a un alqueno. El carbeno es una molécula muy reactiva, por lo que debe generarse *in situ* y se adiciona de manera estereoespecífica al doble enlace (Esquema 4).



ESQUEMA 4

La adición de halocarbenos genera *gem*-dihalociclopropanos mediante el uso de tricloroacetato de sodio **2** ó bromoformo **3** en medio básico, a un alqueno (Esquema 5).



ESQUEMA 5

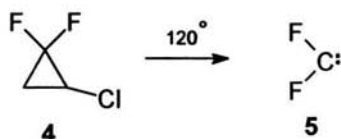
Se ha encontrado evidencia que avala las propiedades de conjugación en el anillo de ciclopropano<sup>7</sup>, tal es el caso de la hidrólisis alcalina de series de fenilos *m*- y *p*-sustituidos con electrodonadores y electroattractores en 2 tipos de compuestos:  $\beta$ -fenilpropionato de etilo y de *cis*- y *trans*-2-(fenil sustituido) ciclopropanocarboxilatos.

De los valores de la  $\rho$  de Hammett se observa que el orden de mayor efectividad de transmisión de efectos electrónicos es:  $\beta$ -fenilpropionato < *trans*-2-fenilciclopropano < *cis*-2-fenilciclopropano.



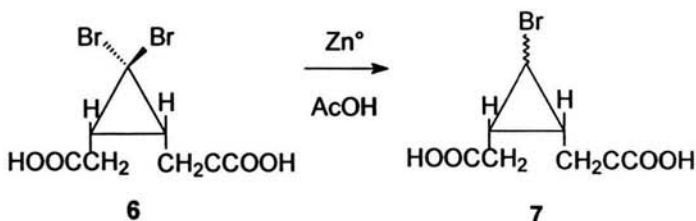
Lo anterior es causa de la proximidad del grupo arilo y carboxilo, lo cual permite interacciones electrostáticas adicionales cuando están en la posición *cis*.

El ciclopropano es útil como intermediario en reacciones de síntesis orgánica. Una de ellas es el uso de ciclopropanos como fuente de difluorocarbonos<sup>8</sup>, por ejemplo el 2-cloro-1,1-difluorociclopropano **4**, se descompone térmicamente y se genera el difluorocarbene **5** (Esquema 6).



ESQUEMA 6

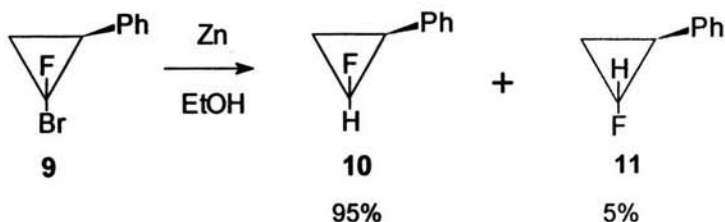
Otra reacción importante de los *gem*-dihalociclopropanos es la obtención del respectivo monohalociclopropano. El ácido 3,3-dibromociclopropano-*cis*-1,2-diacético **6** es transformado<sup>9</sup> al correspondiente monobromado **7** con Zn en ácido acético (Esquema 7).



ESQUEMA 7

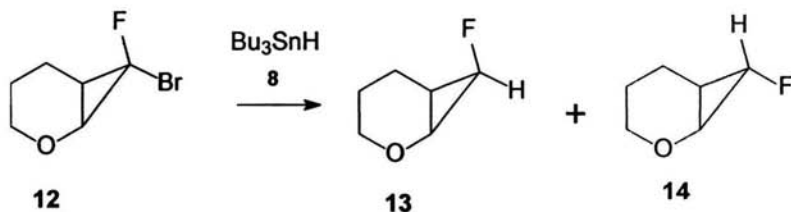
Al cambiarse a disolventes más polares como EtOH ó *i*-AmOH y en presencia de KOH, además del cambio del agente reductor<sup>10</sup> de Zn al hidruro de tri-*n*-butilestaño (Bu<sub>3</sub>SnH) **8** provoca cambios en la estereoquímica de la reacción.

Cuando el isómero **9** del 1-bromo-1-fluoro-2-fenilciclopropano se trata con Zn bajo las condiciones anteriores, se observa la reducción selectiva del Br, para dar la mezcla de los respectivos productos de retención y de inversión de la configuración (**10** y **11**) respectivamente. Sin embargo, se ha observado que el producto mayoritario (95%) es el que presenta retención de la configuración **10**. (Esquema 8).



ESQUEMA 8

Cuando el 7-*exo*-bromo-7-*endo*-fluoro-2-oxabicyclo[4.1.0]heptano **12** se reduce con Zn presenta a 20 °C el 100% de retención en el producto final **13**, y a mayor temperatura baja a 91%. Cuando se realiza la reducción con Bu<sub>3</sub>SnH, el producto de inversión **14** aumenta entre el 40 a 60% de rendimiento (Esquema 9).



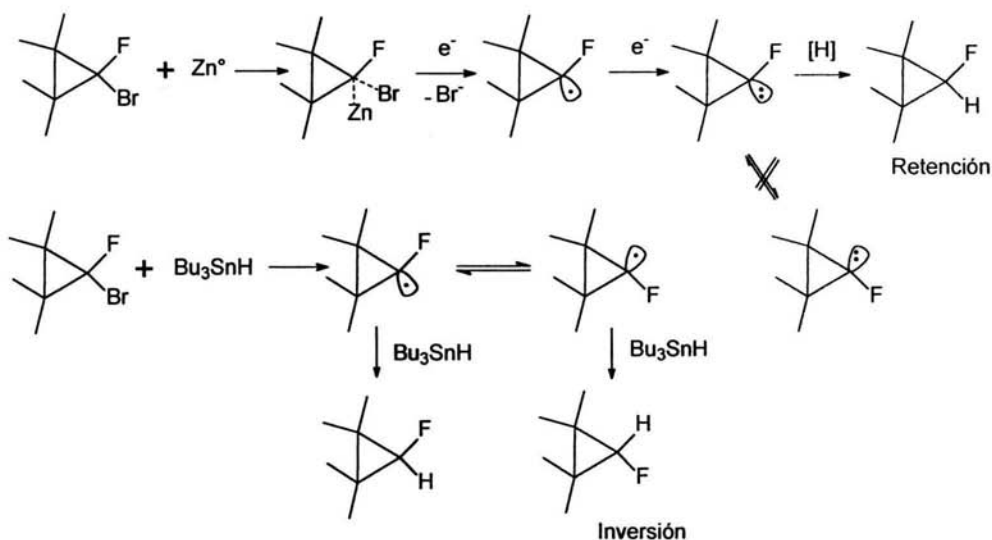
REDUCTOR

Zn	100%	0%
Bu <sub>3</sub> SnH	~ 60%	~40%

ESQUEMA 9

El mecanismo propuesto involucra radicales libres para la inversión y reducción progresiva para la retención (Esquema 10).

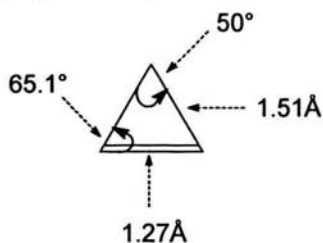
ANTECEDENTES "Ciclopropeno"



ESQUEMA 10

2) CICLOPROPENO

Se ha demostrado<sup>11</sup> que el ciclopropeno **15** es un anillo de 3 miembros, con una energía de tensión angular de 54.5 kcal/mol, menor distancia por el doble enlace<sup>12</sup> (1.27 Å) y un ángulo muy agudo (50°) en el C *sp*<sup>3</sup>, hacen que el ciclopropeno sea una molécula altamente reactiva (Esquema 11).

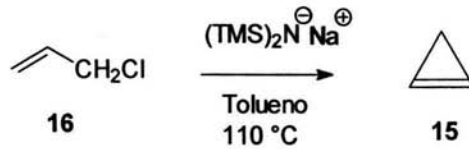


**15**

ESQUEMA 11

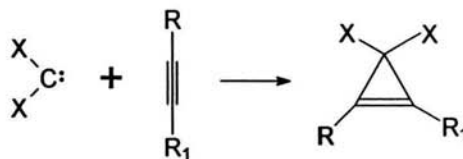
La síntesis del ciclopropeno (gas potencialmente explosivo p.e.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fue primeramente reportada por Demjanov y Doyarenko<sup>13</sup> y a temperaturas mayores de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  comienza a oligomerizar rápidamente via reacciones *eno*.

El método moderno más eficiente<sup>14</sup> consiste en la adición de cloruro de alilo **16** a una solución de bis(trimetilsilil)amida de sodio en tolueno en ebullición se obtiene aprox. 40% de ciclopropeno **15**. (Esquema 12).



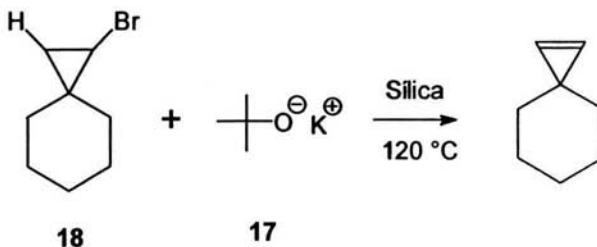
ESQUEMA 12

Otros métodos comunes de síntesis de ciclopropenos involucran la adición de halocarbonos a alquinos<sup>15,16</sup> (Esquema 13)



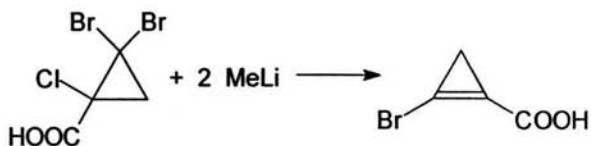
ESQUEMA 13

También se pueden obtener<sup>17</sup> mediante la reacción de halocicloalcanos con terbutóxido de potasio **17** sobre sílice a  $90\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por ejemplo, la deshidrohalogenación del bromoespirooctano **18** tiene un rendimiento del 85% (Esquema 14).



ESQUEMA 14

También se ha encontrado que el uso de metilitio<sup>18</sup> en compuestos clorobromados da como resultado la formación de ciclopropenos (Esquema 15).



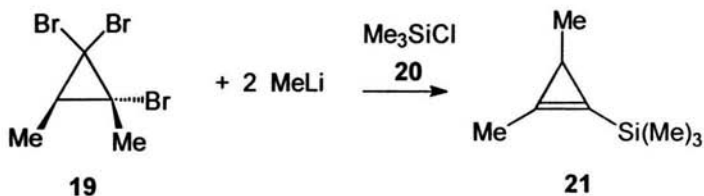
ESQUEMA 15

Los derivados tribromados como **19** también generan ciclopropeno, pero reportan bajos rendimientos (Esquema 16).



ESQUEMA 16

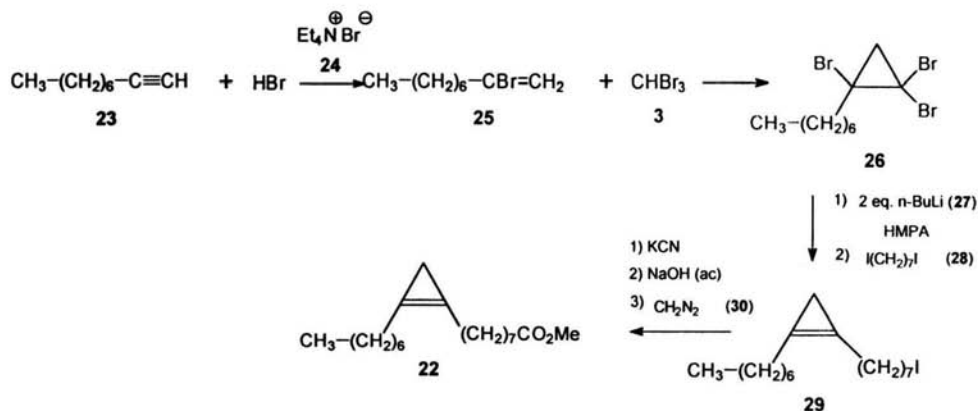
Los mismos derivados tribromados, al adicionarle cloruro de trimetilsilil **20** y metilitio forman el silano correspondiente **21**. (Esquema 17).



ESQUEMA 17

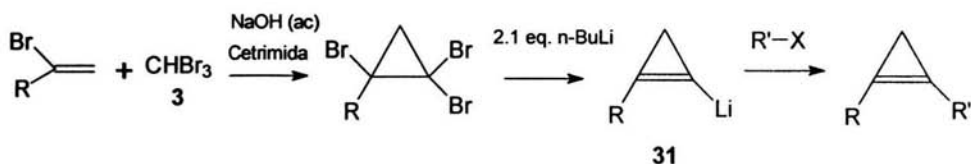
Dentro de las amplias aplicaciones de los ciclopropenos, una de ellas es la síntesis de compuestos específicos con actividad biológica<sup>19</sup>, como lo es el metil éster del ácido estercúlico **22**, esta síntesis parte del 1-nonino **23**, el cual con HBr en presencia de bromuro de tetraetilamonio **24** forma el producto de adición Markovnikov 2-bromo-1-propeno **25**.

A su vez se le adiciona a este propeno un halocarbeno generado por la acción del NaOH con el bromoformo **3** para dar el ciclopropano tribromado correspondiente **26**, con la deshidrohalogenación de **26** con 2 equivalentes de n- butilitio **27** en HMPA y posterior adición de 1,7-diyodoheptano **28** forma el ciclopropeno monohalogenado **29**. Finalmente, mediante una sustitución nucleofílica bimolecular con KCN y la posterior hidrólisis del nitrilo intermediario, se adiciona diazometano **30** para formar el éster deseado **22**. (Esquema 18).



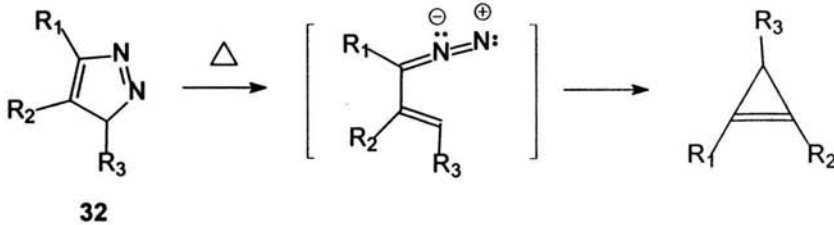
ESQUEMA 18

Los 1-litio ciclopropenos<sup>20</sup> **31** también son muy importantes en síntesis de compuestos de importancia biológica (Esquema 19).



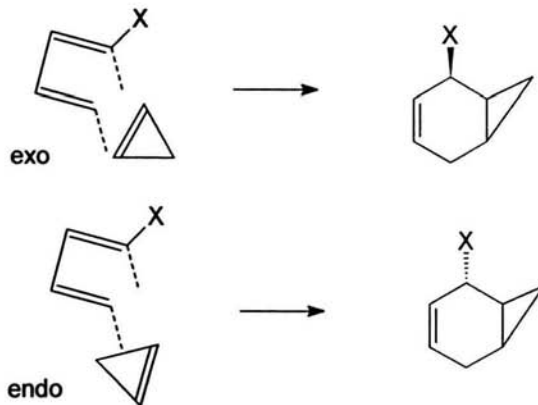
ESQUEMA 19

Otro método importante de obtención de ciclopropenos<sup>21</sup> es mediante la descomposición térmica de derivados del 5-H-pirazol **32**. (Esquema 20).



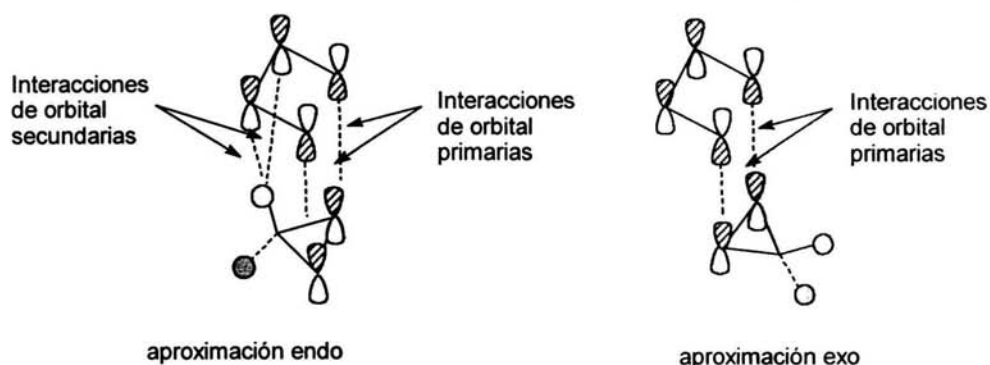
ESQUEMA 20

El ciclopropeno presenta un carácter dienófilo en las reacciones de tipo Diels-Alder, siendo posibles los aductos *endo* y *exo* (Esquema 21).



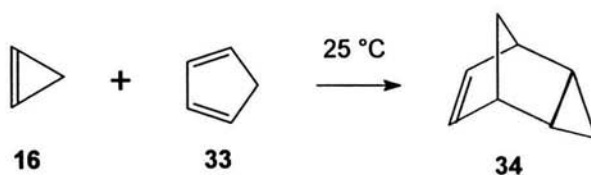
ESQUEMA 21

Alder racionaliza la selectividad predominantemente *endo* en este tipo de aductos, y en el caso del ciclopropeno, hay evidencia<sup>22</sup> de la presencia del rol dominante *endo* de la reacción debido a la interacción de orbitales secundarios en el estado de transición concertado (Esquema 22).



ESQUEMA 22

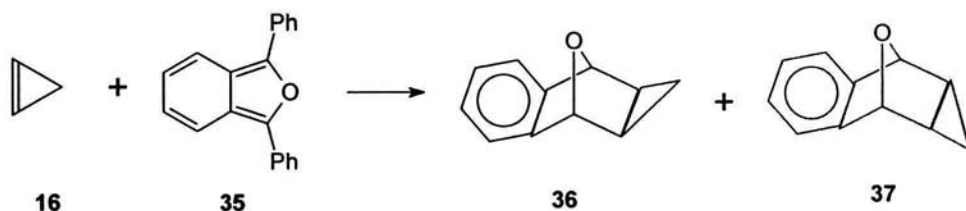
Esto concuerda con los experimentos realizados por Wiberg<sup>23</sup>, donde la reacción del ciclopropeno **16** con el ciclopentadieno **33** da exclusivamente el producto *endo*-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-eno **34**. (Esquema 23).



ESQUEMA 23

En lo que respecta a la adición de **16** al 1,3-difenilisobenzofurano **35** también ha sido estudiada<sup>24,25</sup> y se observa la formación de 2 aductos el de adición *exo* **36** y el de adición *endo* **37**, esto depende si se lava con ácido el compuesto **16** durante el proceso de preparación; la temperatura de reacción se obtiene una mezcla o sólo uno de los aductos (Esquema 24).



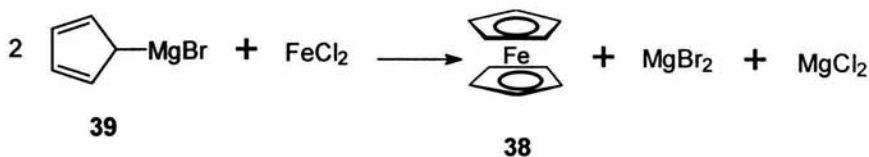


ESQUEMA 24

### 3) FERROCENO

Se cree que en realidad los primeros en obtenerlo<sup>26</sup> fueron los trabajadores de la Union Carbide en la década de 1930 ya que realizaban el cracking de ciclopentadieno a través de tubos de hierro calentados.

El bis(ciclopentadienil)- Hierro (II) o *Ferroceno* **38**, fue sintetizado por primera vez por Kealy & Paulson<sup>27</sup> mediante la reacción del bromuro de ciclopentadienil magnesio **39** y cloruro ferroso siendo uno de los primeros compuestos organoférricos, se atribuye la estabilidad del ferroceno al carácter aromático del anillo ciclopentadienilico (Esquema 25).



ESQUEMA 25

No es hasta que Wilkinson, Rosenblum, Whiting y Woodward<sup>28</sup> demuestran claramente en base a técnicas espectroscópicas y reacciones de sustitución electrofílica el carácter aromático del ferroceno y le dan el nombre con el que lo conocemos.

El ferroceno es el primero de una nueva clase de compuestos organometálicos de tipo "sándwich" llamados *metallocenos*. Es un sólido de color naranja, con un p.f. de 177 °C y es, un compuesto muy estable ya que puede sublimar a 100 °C y no se descompone aun cuando se calienta a 400 °C.

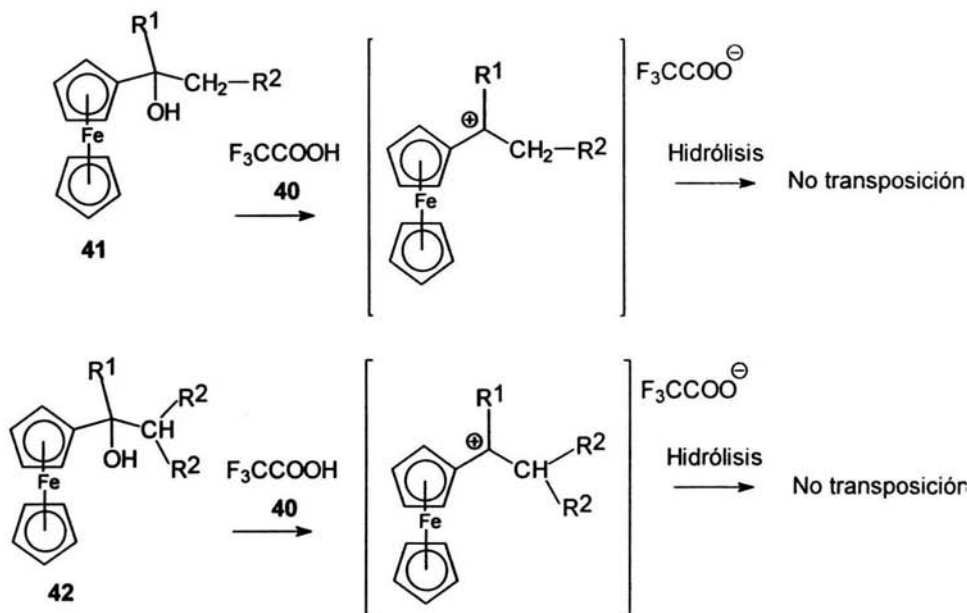
Los estudios de rayos-X, muestran que el átomo de hierro se encuentra, como ya se había mencionado, entre los 2 anillos ciclopentadienílicos. La distancia C-C es la misma para todos y es de 1.40 Å y la distancia C-Fe es igual para todos (2.04 Å).

Basta con revisar la literatura para descubrir la gran cantidad de estudios que sobre el mismo se realizan actualmente. Los usos del ferroceno y sus compuestos son muy diversos: antidetonantes en combustibles, derivados con actividad farmacológica<sup>29</sup>: antiinflamatorios, anticancerígenos, etc. También se utiliza para síntesis asimétrica<sup>30</sup>, utilizando sus propiedades estéricas y electrónicas.

Una de las propiedades que hace que el ferroceno sea un compuesto interesante y útil en síntesis orgánica, es su capacidad electrodonadora característica que es común entre los compuestos de tipo aromático, pero en el caso del ferroceno se dispone de 2 anillos de tipo aromático.

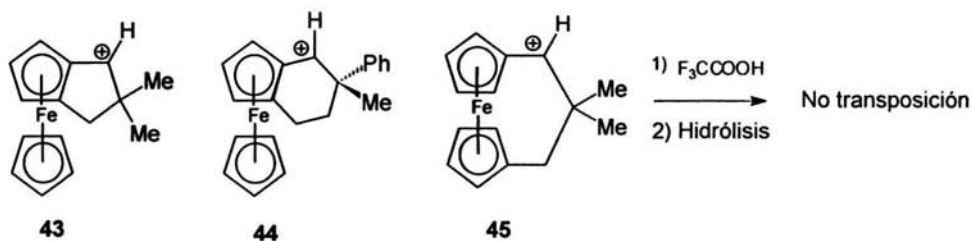
Esto quedó de manifiesto con la siguiente serie de experimentos<sup>31</sup>: Se genera una serie de carbocationes ferrocenílicos, los cuales son estabilizados en un "súper ácido" como lo es el ácido trifluoroacético F<sub>3</sub>CCOOH **40** y se observa si hay reacciones de transposición entre el carbocatión adyacente al anillo ferrocenilico y los grupos substituyentes en el otro carbono adyacente al carbocatión.

Se ha encontrado que para compuestos del tipo FcC<sup>+</sup>R<sup>1</sup>CCH<sub>2</sub>R<sup>2</sup> **41**, donde R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = <sup>t</sup>Bu o Ph y los del tipo FcC<sup>+</sup>R<sup>1</sup>CHR<sub>2</sub> **42** donde R<sup>1</sup> = H; R<sub>2</sub> = Ph<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> o MePh, y para todos Fc = ferrocenil no se lleva a cabo la reacción de transposición (Esquema 26).



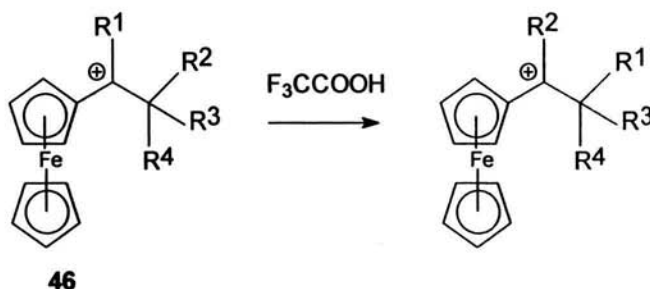
ESQUEMA 26

También para carbocationes formados en anillos homo anulares **43**, **44** y hetero anulares **45**, se observa que tampoco hay reacciones de transposición, a pesar de que se cambiaría de un carbocatión secundario a un terciario (Esquema 27).



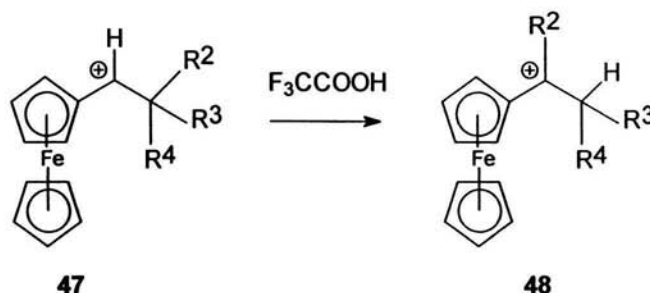
ESQUEMA 27

Sin embargo, para carbocationes terciarios del tipo  $\text{FcC}^+\text{R}^1\text{CR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  **46** se genera una transposición en equilibrio con el intercambio de  $\text{R}^1$  con  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  o  $\text{R}^4$ , obteniéndose una mezcla del producto transpuesto y el precursor (Esquema 28).



ESQUEMA 28

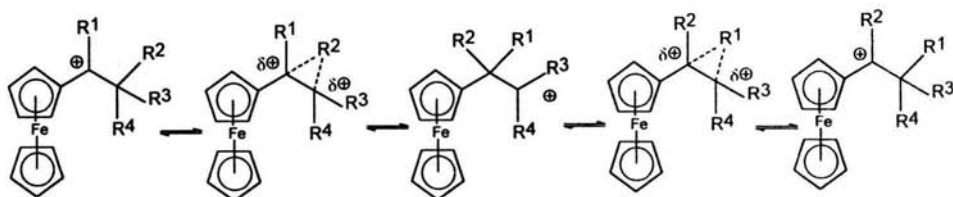
Para los carbocationes secundarios como en el compuesto **47**, se favorece casi completamente la formación del producto de transposición **48**, y también es válido para cuando se cambia H por D (Esquema 29).



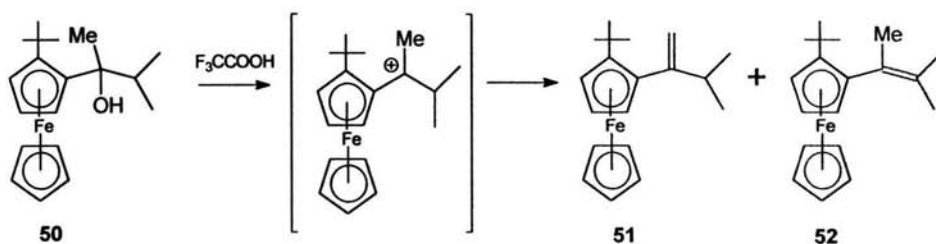
ESQUEMA 29

Cuando se introduce en la posición 2 un grupo terbutilo **49**, y existe un ion del tipo  $\text{FcC}^+\text{Me}^i\text{Pr}$  **50** da una mezcla de alquenos **51** y **52** (Esquema 31).

El mecanismo propuesto involucra intercambios [1,2] y es el siguiente (Esquema 30).



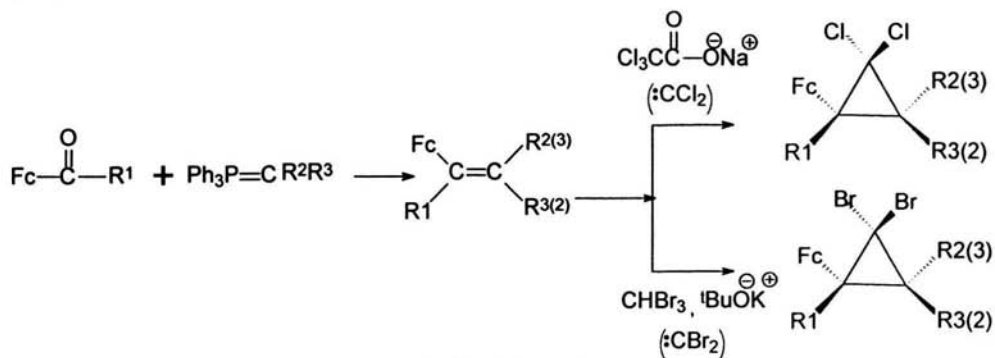
ESQUEMA 30



ESQUEMA 31

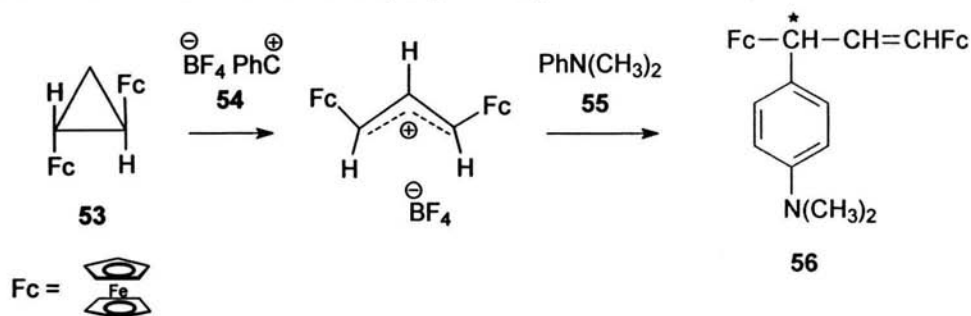
#### 4) FERROCENILCICLOPROPANOS

Uno de los métodos más importantes<sup>32</sup> para la síntesis de ferrocenilciclopropanos, es a partir de acilferrocenos y utilizando la reacción de Wittig formar ferrocenilolefinas. Posteriormente con la adición de halocarbonos se forma el ciclo de tres miembros (Esquema 32)



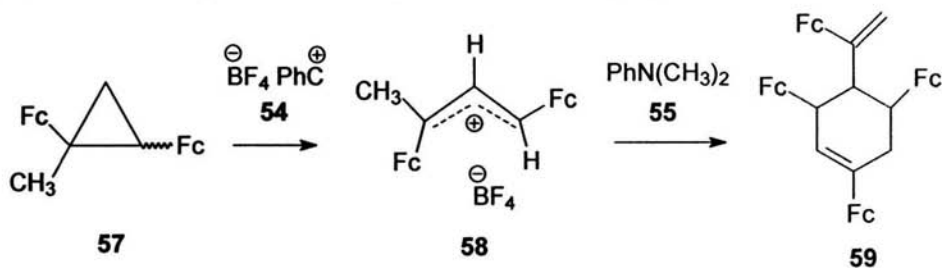
ESQUEMA 32

Nesmeyanov<sup>33</sup> describe la apertura del ciclo pequeño en el *trans*-1,2-diferrocenilciclopropano **53** por la acción del tetrafluoroborato de trifenilmetilo **54** y con el tratamiento subsiguiente con *N,N*-dimetilaniлина **55**, se observa en el producto final **56**, la alquilación del anillo aromático de la *N,N*-dimetilaniлина en la posición para. El exceso enantiomérico fue del 65% (Esquema 33).



ESQUEMA 33

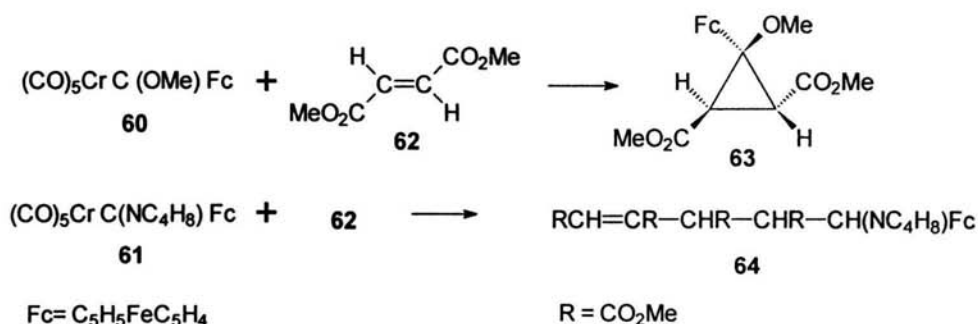
También se observa la apertura del ciclo de tres miembros<sup>34</sup> en el 1-metil-1,2-diferrocenilciclopropano **57**; bajo la acción de **54** se genera el tetrafluoroborato de 1-metil-1,3-diferrocenilalilo **58**. Sin embargo, cuando se hace reaccionar con la dimetilaniлина no ocurre la alquilación, si no que ocurre una ciclización y se obtiene el 1,3,5-triferrocenil-4-(1-ferroceniletetil)-1-ciclohexeno **59** (Esquema 34).



ESQUEMA 34

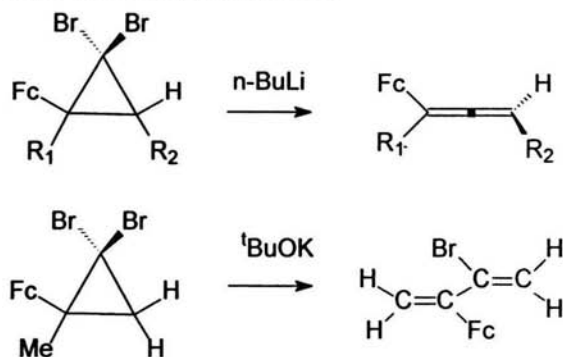
El compuesto **59**, por su estructura análoga a la de los diterpenos naturales (menteno) presentó actividad biológica<sup>35</sup>.

Otro método de síntesis<sup>36</sup>, involucra complejos de carbenos ferrocenílicos como  $[(CO)_5CrC(OMe)Fc]$  **60** y el derivado de pirrolidinil  $[(CO)_5CrC(NC_4H_8)Fc]$  **61** con el fumarato de dimetilo **62**. Se observa la influencia del heteroátomo en el sustituyente, ya que el derivado de metoxilo si forma un ferrocenilciclopropano **63**, en cambio el derivado de pirrodinilo forma un derivado de pentano **64**. (Esquema 35).



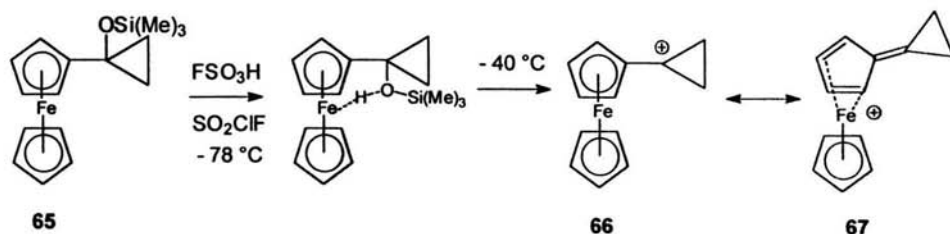
ESQUEMA 35

De las reacciones más comunes<sup>37</sup> de los dihalogenoferrocenilciclopropanos, destaca la formación de alenos y butadienos (Esquema 36)



ESQUEMA 36

El primer catión persistente de ciclopropilo<sup>38</sup>, se generó a partir de un ferrocenilciclopropano. Al disolver el 1-ferrocenil-1-ciclopropiltrimetilsilileter **65**, en una mezcla de FSO<sub>3</sub>H/SO<sub>2</sub>ClF a -78 °C y posteriormente al elevarse la temperatura a -40 °C, se observa los cambios en los espectros de RMN de <sup>13</sup>C y se demuestra que se forma un carbocatión terciario de ciclopropilo **66** y coexiste con la estructura **67** en la cual, la carga positiva se encuentra deslocalizada en el grupo ferrocenilo adyacente (Esquema 37).

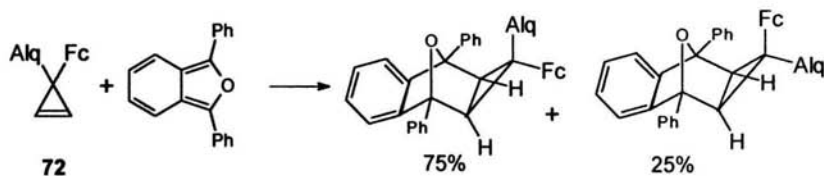
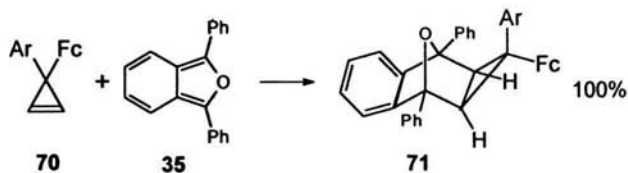
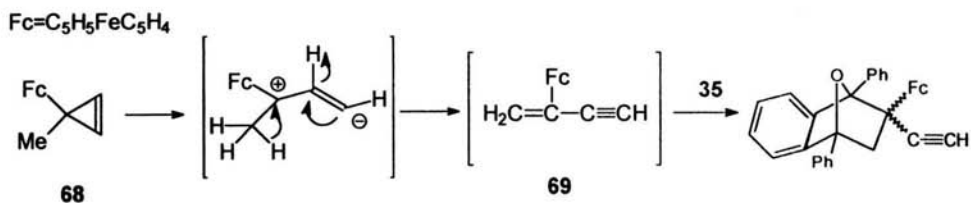


ESQUEMA 37

## 5) FERROCENILCICLOPROPENOS

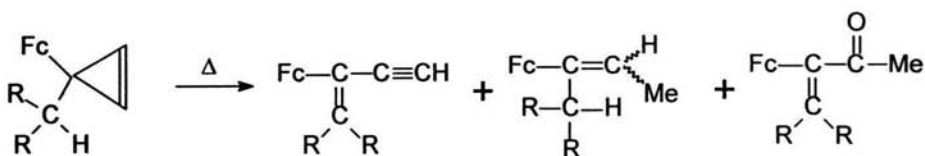
En los últimos años, se realizaron una serie de trabajos sobre síntesis de 3-aril y 3-alkil-3-ferrocenilciclopropenos<sup>39</sup>. Por primera vez se obtuvieron compuestos cristalinos ciclopropenilicos y se determinaron los parámetros geométricos del ciclo de tres miembros (análisis por difracción de rayos-X en monocristal), así mismo se obtuvieron  $\alpha$ -ferrocenilvinilacetilenos. Por ejemplo, el 3-ferrocenil-3-metilciclopropeno **68** con 1,3-difenilisobenzofurano **35** se forma el aducto de adición [4+2] del 3-ferrocenilbut-3-eno-1-ino **69** el cual no se ha podido aislar. En cambio, las reacciones de cicloadición [4+2] de 3-aril-3-ferrocenilciclopropenos **70** con **35**, ocurren estereoespecíficamente con formación de un sólo isómero **71** de estructura *exo* del aducto dienilico, en el cual el sustituyente arílico tiene la orientación *syn* con el átomo de oxígeno. Los 3-alkil-3-ferrocenilciclopropenos **72** participan en síntesis de tipo Diels-Alder con la formación de la mezcla de dos aductos isoméricos en relación 3:1 (Esquema 38).





ESQUEMA 38

Los  $\alpha$ -ferrocenilvinilacetenos estables se obtienen a partir de sustituyentes alquílicos secundarios (isopropil y ciclobutil) **73**. (Esquema 39).



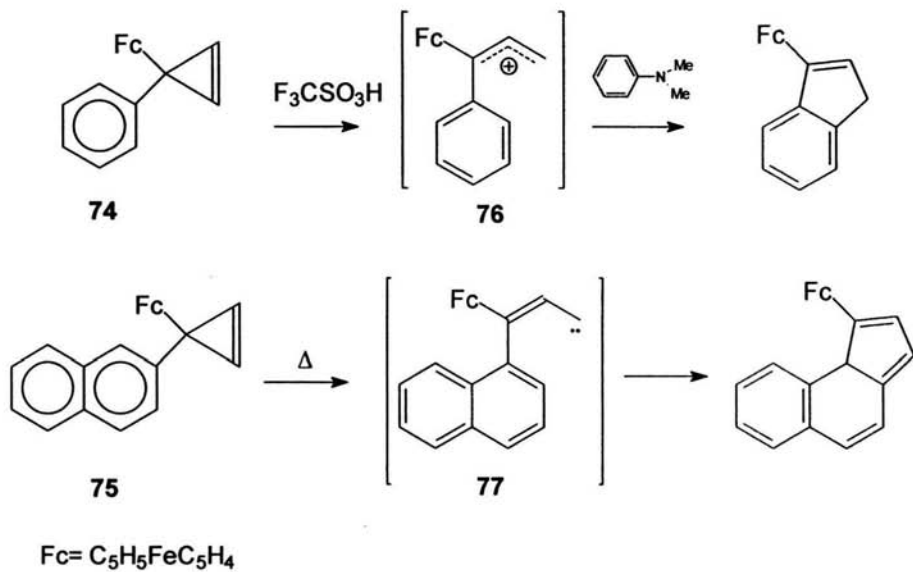
73 a,b

a) R= Me

b) R + R =  $-(\text{CH}_2)_3-$

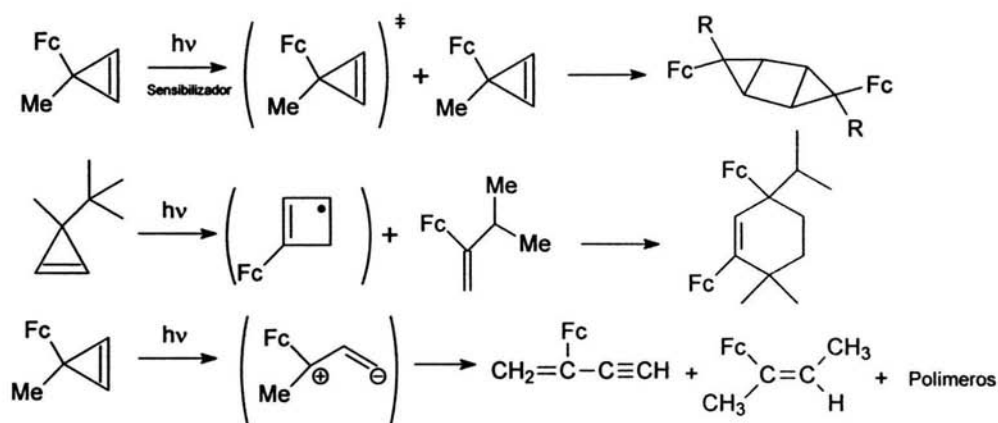
ESQUEMA 39

Se ha observado la apertura del ciclo pequeño en el caso de 3-ferrocenil-3-arilciclopropenos mediante termólisis ó tratamiento con ácidos<sup>39,40</sup>. Tal es el caso del 3-fenil-3-ferrocenilciclopropeno **74** y del 3-ferrocenil-3-(1-naftil)ciclopropeno **75**. Se lleva a cabo la reciclización mediante cationes ferrocenilalílicos **76** o de tipo carbenoide **77** en el fragmento arílico y no en el anillo ciclopentadienílico del ferroceno (Esquema 40).



ESQUEMA 40

También los alquilferrocenilciclopropenos tienen reacciones de fotólisis<sup>41</sup>, donde los productos obtenidos dependen de la posible variedad de estados excitados. Además del uso de sensibilizadores (Esquema 41)



ESQUEMA 41

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

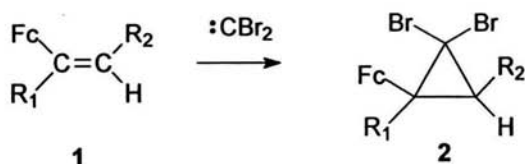
El  $t\text{BuOK}$  en DMSO es un buen reactivo para obtener cicloproenos y 1-bromocicloproenos con sustituyentes alifáticos o aromáticos en sus moléculas a partir de mono- y dibromociclopropanos.

Los ciclopropanos ferrocénicos dibromados, reaccionan con  $t\text{BuOK}$  en DMSO de una manera diferente a la observada. Este hecho fue observado en el año de 1995 cuando investigadores<sup>41</sup> quisieron obtener 1-dibromo-3-ferrocenil-3-metilciclopropeno a partir del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-metilciclopropano **2a**. Sin embargo, además de los ciclopropanos y cicloproenos, se obtuvieron dímeros de la olefina que fue precursora para sintetizar dicho ciclopropano.

Por lo anterior el presente trabajo tiene por objeto investigar las reacciones de ciertos dibromuros de ferrocenilciclopropanos con  $t\text{BuOK}$  en DMSO. En la hipótesis de que influyen el tamaño y la posición de los sustituyentes en el anillo de tres miembros para la obtención de determinados productos.

[1-metil-1-ferrocenil, 1-isopropil-1-ferrocenil, 1-ciclobutil-1-ferrocenil, 1-fenil-1-ferrocenil, 1-*tert*-butil-1-ferrocenil, 1-ferrocenil-3-metil, 1,1-diferrocenil-] 2,2-dibromociclopropanos **2 a-g**.

Para esto, fueron utilizados los siguientes dibromuros que se prepararon a partir de la adición de carbenos a los alquenos correspondientes **1 a-g** (Esquema 42).



- a)  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ; b)  $\text{R}_1 = i\text{Pr}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ; c)  $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_7$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$   
 d)  $\text{R}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ; e)  $\text{R}_1 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ; f)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$   
 g)  $\text{R}_1 = \text{Fc}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$

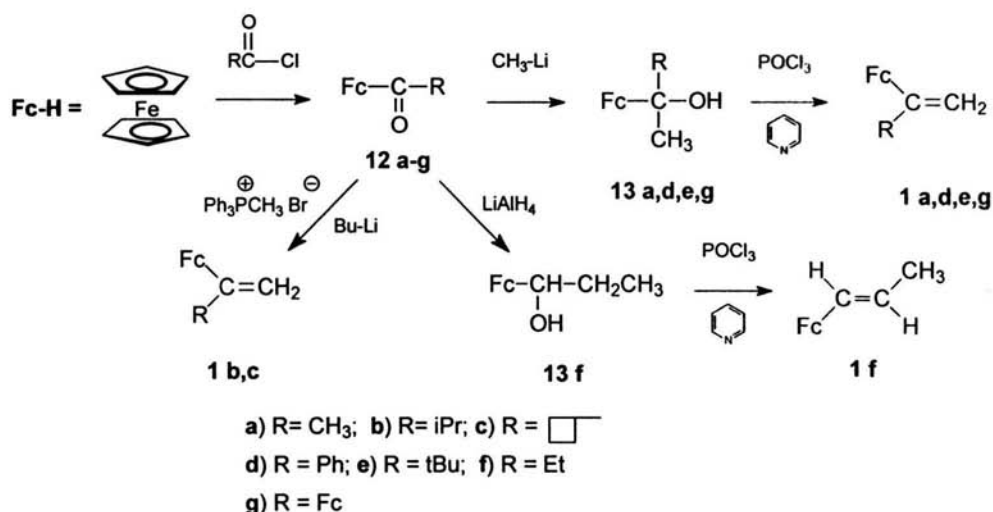


ESQUEMA 42

Se encontró que ocurren 3 procesos competitivos bajo la acción del terbutóxido de potasio en los dibromociclopropanos **2 a-g** y son: obtención de las olefinas iniciales o sus dímeros (reacción de retrociclización), la reducción al derivado monobromado y la obtención de ferrocenilciclopropenos. Las estructuras de los productos de retrociclización dependen de la naturaleza del sustituyente en el dibromociclopropano.

### REACCIONES DE OBTENCIÓN DE ALQUENOS FERROCENILICOS

Los alquenos con sustituyentes ferrocenilicos **1 a-f** fueron preparados de acuerdo con el siguiente procedimiento, a partir del ferroceno (Esquema 43).

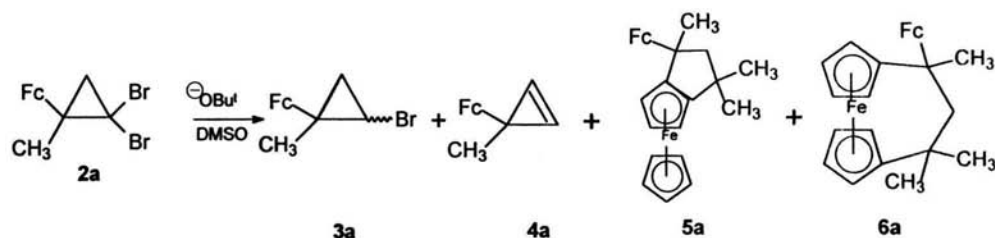


ESQUEMA 43

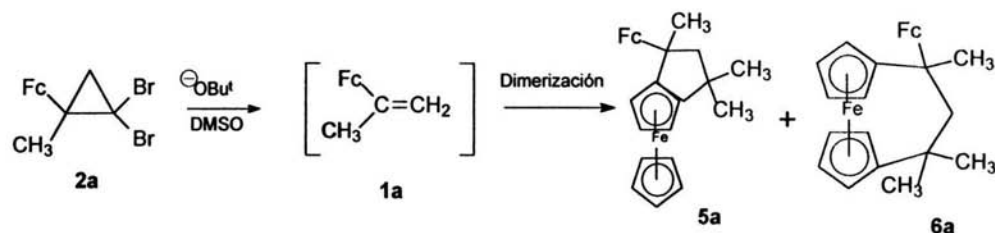
Todos los compuestos fueron caracterizados en base a los datos obtenidos de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y por sus propiedades físicas. Para la cetona **12c** no hay referencia previa en la literatura, las demás se compararon con las referencias en la literatura.

### REACCIÓN DE RETROCICLIZACIÓN DEL 2,2-DIBROMO-1-FERROCENIL-1-METILCICLOPROPANO **2a**

Se encontró que el 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-metilciclopropano **2a** el cual reacciona con terbutóxido de potasio en dimetilsulfóxido absoluto y se obtienen los siguientes compuestos: **3a**, **4a**, **5a** y **6a**. Estos dos últimos en una relación 2:1. (Esquema 44).



Los compuestos **5a** y **6a** son dímeros del 2-ferrocenilpropeno **1a**, el cual fue formado como producto intermediario de la retrociclización del dibromado **2a**. El rendimiento global para la mezcla de los dos dímeros fue del 31%. (Esquema 45).



Dichos compuestos fueron separados por cromatografía en capa fina en gel de sílice. Seguidos de un análisis de espectroscopía de resonancia magnética de  $^1\text{H}$  y coincidencias con propiedades físicas reportadas en la literatura de algunos de los compuestos utilizados como materias primas.

La estructura espacial del compuesto **5a** fue establecida por análisis de difracción de rayos-X de un cristal formado en cloroformo.

El principal fragmento en la estructura de **5a** que presenta en la Figura 1, es el anillo de 5 miembros fusionado al anillo ciclopentadienilo del ferroceno y en una conformación plana. El ferrocenil monosustituído está *exo* orientado con respecto al ferroceno 1,2-disustituído. Los parámetros del experimento de difracción de rayos-X se muestran en la **Tabla 1**.

En el fragmento del anillo de 5 miembros los enlaces del C(21)-C(22) y C(22)-C(23) (distancia  $d = 1.562$  y  $1.577$  Å) son más largos que los enlaces entre C(1)-C(21) y C(2)-C(23) ( $d = 1.513$  y  $1.516$  Å). Los otros valores referentes a enlaces y parámetros geométricos C-C y C-Fe de los anillos ferrocenilicos están dentro de lo normal y se indican en la **Tabla 2**. Una vista del compuesto **5a** se muestra en la **FIGURA 1**.

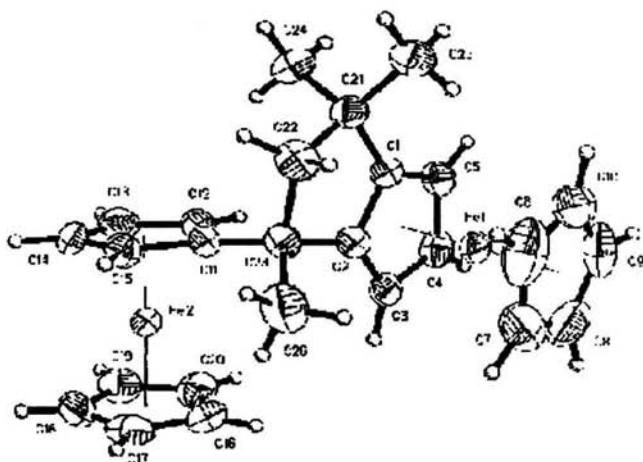
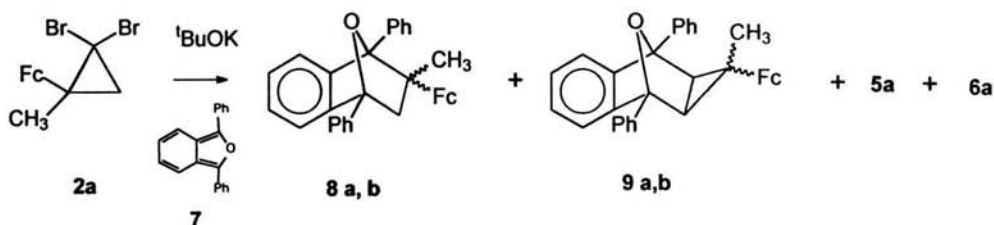


FIGURA 1

REACCION DE RETROCICLIZACIÓN DEL CICLOPROPANO **2a** EN PRESENCIA DE  
1,3-DIFENILISOBENZOFURANO

Repetiendo el experimento anterior en presencia de 1,3-difenilisobenzofurano **7** fueron obtenidos los aductos de Diels-Alder del 2-ferrocenilpropeno **1a** y del 3-ferrocenil-3-metilciclopropeno **4a** resultando los compuestos **8 a, b** y **9 a, b** respectivamente además de **5a** y **6a** (Esquema 46).



ESQUEMA 46

La obtención del aducto **8** es una prueba de la formación del 2-ferrocenilpropileno **1a** mediante la retrociclización del dibromociclopropano **2a**. Las estructuras de los compuestos **8 a,b** y **9 a,b** fueron establecidas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y análisis elemental.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el aducto **8** se encuentra en una relación aproximada de 1.5:1 del producto *endo* (**8a**) respecto al producto *exo* (**8b**) los cuales fueron separados por cromatografía en capa fina en sílica gel.

Las estructuras de los compuestos **8a** y **8b** (isómeros *endo* y *exo*) fueron determinadas de acuerdo con los criterios establecidos para los aductos Diels-Alder de compuestos ferrocenilicos<sup>43,44</sup>

Como la presencia de las señales de protones pertenecientes al anillo ciclopentadienilo del ferroceno a campo más alto ( $\delta = 2.47, 3.65, 3.72, \text{ y } 3.88$  ppm) en tanto que el singulete del anillo ciclopentadienilo sin sustituir esta en la posición de campo bajo ( $\delta = 4.04$  ppm) corresponde a una posición *endo* para el aducto **8a**. Para el aducto *exo* **8b** las señales de los 3 protones del anillo sustituido del ferroceno está localizado a campo más bajo que el singulete correspondiente al anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

El compuesto **9** representa el aducto de Diels-Alder del 3-ferrocenil-3-metilciclopropeno **4a** con el 1,3-difenilisobenzofurano (**7**), el cual se obtiene en una relación aproximada de 2:1 para el isómero **9a** respecto del **9b**.



Ambos isómeros fueron separados mediante cromatografía en capa fina en gel de sílice, y sus estructuras establecidas por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y por el análisis elemental.

La estructura espacial de **9a** fue confirmada por el análisis de difracción de rayos-X de un cristal obtenido en diclorometano (no se logró obtener un buen cristal de **9b** para el análisis por difracción de rayos X), por lo que solo se presenta una vista general del compuesto **9a** Figura 2.

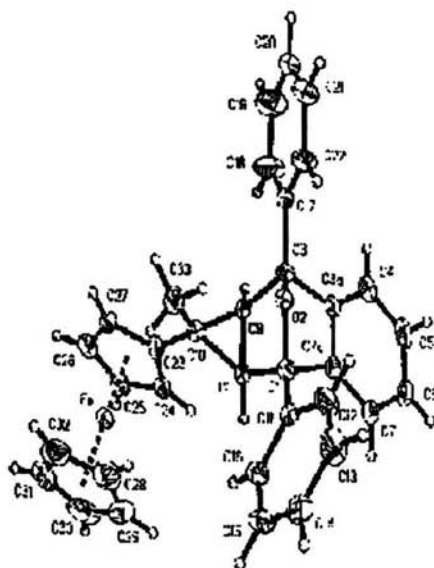


FIGURA 2

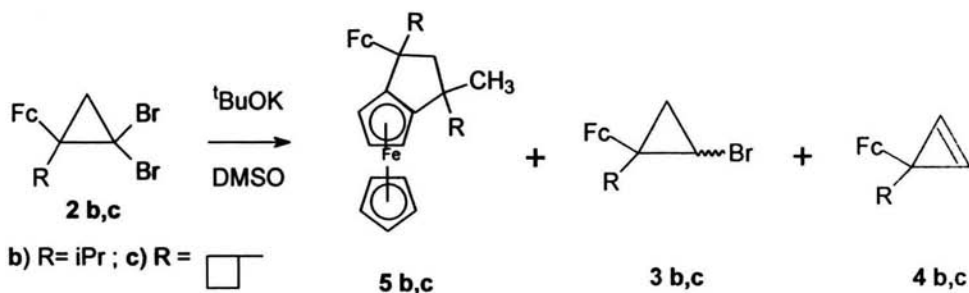
Los resultados de los rayos-X, indican que el anillo de 3 miembros está fusionado al anillo de 6 miembros en una conformación de bote rígido. El aducto **9a** tiene una estructura *exo* y el grupo metilo esta en una posición *syn* relativa al puente de oxígeno y en una posición "no bisectante" relativa al anillo pequeño.

El ferrocenilo ocupa una posición *anti* relativa al átomo de oxígeno y bisectante relativa al anillo pequeño.

Los rendimientos y características físicas de los demás compuestos se muestran en las Tablas 3, 4, 5.

REACCIONES DE RETROCICLIZACIÓN DEL 2,2-DIBROMO-1-ISOPROPIL Y EL 2,2-DIBROMO-1-CICLOBUTIL-1-FERROCENILCICLOPROPANO **2b** Y **2c**

Las reacciones de los compuestos dibromados **2b** y **2c** con <sup>t</sup>BuOK en DMSO resultan exclusivamente en la formación del compuestos **5b** y **5c** que son los ciclodímeros del 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno **1b** y del 1-ciclobutil-1-ferrocenileteno **1c** respectivamente (Esquema 47)

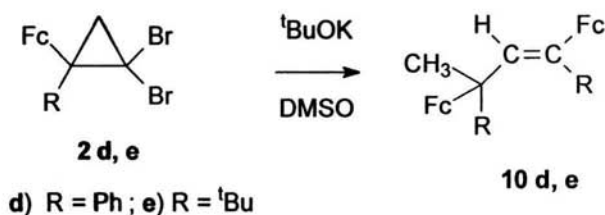


ESQUEMA 47

Las estructuras de todos los productos fueron determinadas con los datos de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C.

REACCIONES DE RETROCICLIZACIÓN DE 2,2-DIBROMO-1-FENIL Y DEL 2,2-DIBROMO-1-TERTBUTIL-1-FERROCENILCICLOPROPANO **2d** Y **2e**.

Las reacciones de retrocyclización de los compuestos dibromados **2d** y **2e**, al contrario que los compuestos **2 a-c** y bajo las mismas condiciones, resultan en los dímeros lineares del 1-ferrocenil-1-fenileteno **1d** y el 2-ferrocenil-3,3-dimetilbut-1-eno **1e** dando por resultado los compuestos **10 d,e** respectivamente (Esquema 48)

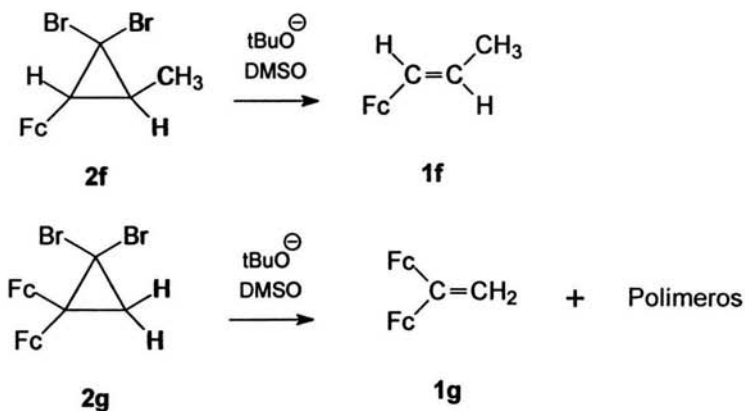


ESQUEMA 48

Acorde con resultados de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, las reacciones de **2d** y de **2e** son estereoespecíficas, y los isómeros **10d** y **10e** están formados únicamente por el isómero geométrico *E*.

#### REACCIONES DE RETROCICLIZACIÓN DE LOS 2,2-DIBROMO-1-FERROCENIL,-2-METIL- Y 1-DIFERROCENIL- CICLOPROPANOS **2f** y **2g**

Se encontró que los dibromo(ferrocenil)ciclopropanos **2f** y **2g** bajo idénticas condiciones dan reacciones de retrociclización con formación de las olefinas iniciales *trans*-1-ferrocenilpropeno **1f** y el 1,1-diferrocenileteno **1g** respectivamente (Esquema 49)

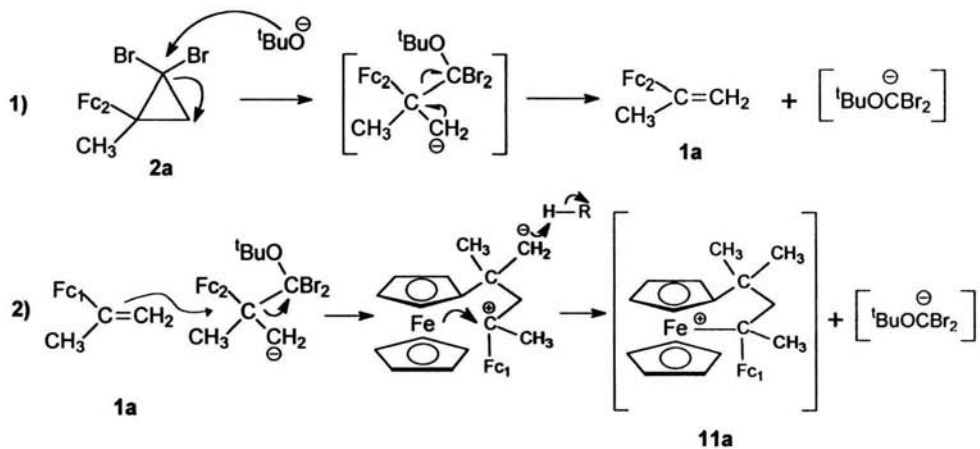


ESQUEMA 49

Estos resultados, confirman de manera adicional la formación de los ferrocenilalquenos **1 a-g** como primer paso en la retrociclización de dibromo(ferrocenil)ciclopropanos **2 a-g**.

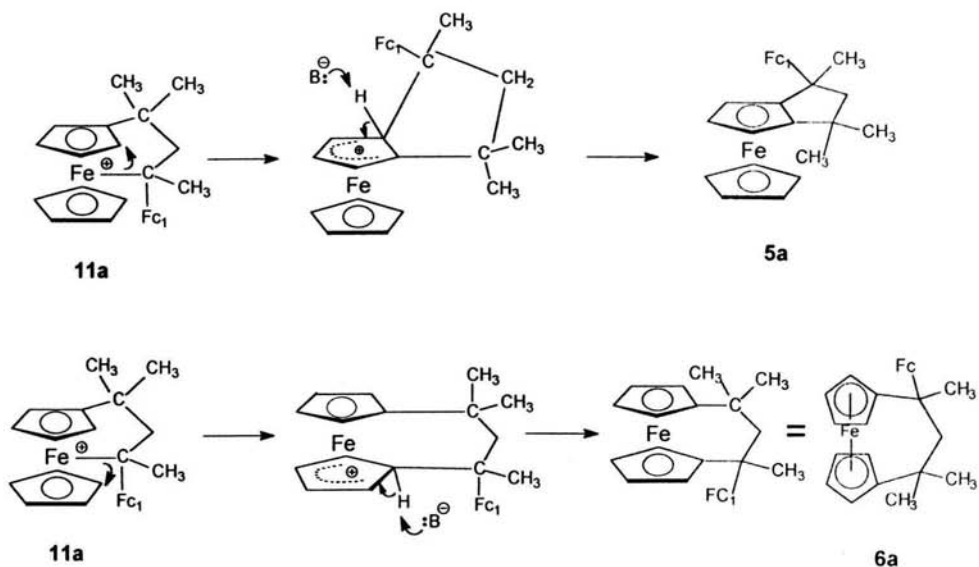
### SOBRE LOS POSIBLES MECANISMOS DE RETROCICLIZACIÓN DE GEM-DIBROMOFERROCENILCICLOPROPANOS

A pesar de que la dimerización de alquenos ferrocenil sustituidos en presencia de bases no ha sido ampliamente documentada, se ha encontrado que los ferrocenilalquenos **1 a-g** por sí mismos no producen dimerización bajo la acción del <sup>t</sup>BuOK en DMSO. Presuntamente las condiciones específicas para la dimerización de los alquenos **1 a-e** ocurren durante la apertura nucleofílica del anillo de 3 miembros de los dibromo(ferrocenil)ciclopropanos. Una posible explicación postula como ejemplo la formación del intermediario **11a** (Esquema 50).



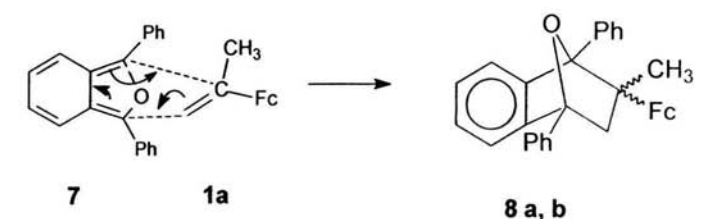
ESQUEMA 50

Y el intermediario **11a** puede ciclizarse a los compuestos homoanulares **5 a-c** y heteroanular **6a**, de acuerdo con los siguientes mecanismos propuestos (Esquema 51).

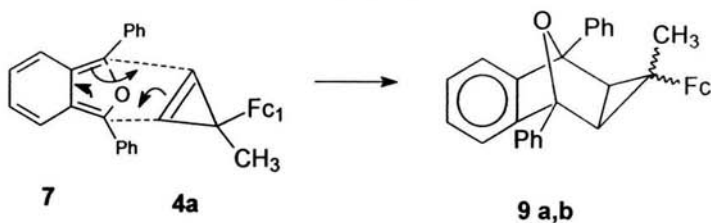


ESQUEMA 51

El mecanismo de la reacción de cicloadición [4+2] Diels-Alder del 1,3-difenilisobenzofurano **7** con el producto intermediario **1a** se presenta en el (Esquema 52) y con el ciclopropeno **4a** en el (Esquema 53).



ESQUEMA 52

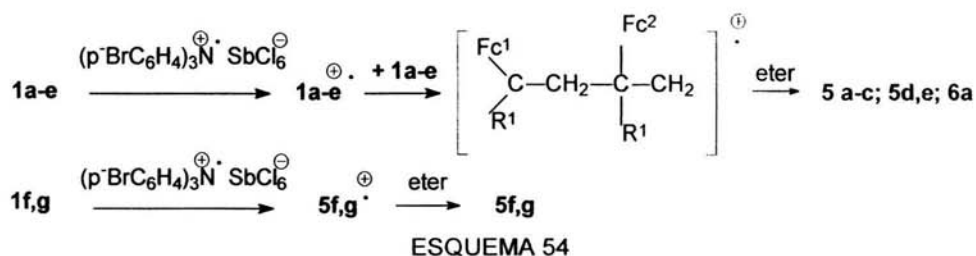


ESQUEMA 53

Como observamos, el ion **11a** se transforma en los ciclodímeros **5 a-c** y **6a** como resultado de una alquilación intramolecular del grupo ferrocenilo Fc o en los dímeros lineales **5 d,e** debido a una desprotonación. Estas reacciones no se llevan a cabo en los alquenos **1f** y **1g**.

Otra ruta es la dimerización de los alquenos **1a-e** mediante un mecanismo que involucra transferencia de sólo un electrón (conocida como SET), la cual puede darse en estas condiciones de reacción.

Se sabe que la dimerización de alquenil-arenos mediante SET ocurre en presencia de sales de aminio, por ejemplo el  $(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+ \text{SbCl}_6^-$ . Reacciones de alquenos ferrocenil sustituidos **1 a-g** con la sal de aminio muestra que los alquenos **1 a-e** producen dímeros cíclicos (**5 a-c**, **6a**) y lineales **10 d,e** iguales a los obtenidos en este trabajo. Sin embargo los alquenos **1f** y **1g** no dan dimerización y son recuperados sin cambios de la mezcla de reacción (Esquema 54).



Con lo anterior, podemos afirmar que sobre el mecanismo de retrociclización de *gem*-dibromo(ferrocenil)ciclopropanos aún falta investigación por realizar.

De esta manera, podemos decir que las estructuras de los productos de la reacción de retrociclización de dibromoferrocenilciclopropanos depende del tamaño de los sustituyentes en el anillo pequeño y de sus posiciones.

Tabla 1

Datos de cristal de compuestos 5a y 9a

Dato	5a	9a
Fórmula molecular	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> FE <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> FeO
Peso Molecular (g/mol)	452.2	508.41
Temperatura (K)	293	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclinico
Grupo espacial	Pbca	Pī
a (Å)	11.366(10)	10.035(1)
b (Å)	14.737(10)	10.636(1)
c (Å)	24.667(3)	12.813(2)
α (°)	-	98.84
β (°)	-	102.79
γ (°)	-	100.80
V (Å <sup>3</sup> )	4131.9(6)	1282.5(3)
Z	8	2
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.454	1.317
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.413	0.613
F(000)	1888	532
Radiación Mo-Kα λ (Å)	0.71073	0.71073
Monocromador	Grafito	Grafito
Rango de escaneo Θ (°)	1.50-30.00	1.50-25.00
Número total de reflexiones	6022	4782
Reflexiones independientes	6022	4498
R <sub>int</sub>	0.00	0.0566
Número de parámetros refinados	254	326
Método de refinamiento	Matriz total Mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	Matriz total Mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>
Goodness-on-fit	1.100	1.020
Densidad residual electrónica ρ <sub>min</sub> /ρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.43/0.41	-0.356/0.347
Átomos de hidrógeno	Riding	Riding
Esquema de pesado	w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> (F) +0.0008F <sup>2</sup>	w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> (F) +0.0024F <sup>2</sup>

Tabla 2

Algunas longitudes de enlace y ángulos de enlace de los compuestos 5a y 9a.

## COMPUESTO 5a

Longitud de enlace (Å)	Ángulo de enlace (°)
C(1)-C(2) = 1.411(5)	C(1)-C(21)-C(24) = 110.1(3)
C(1)-C(21) = 1.518(5)	C(1)-C(21)-C(25) = 114.3(3)
C(2)-C(23) = 1.516(5)	C(24)-C(21)-C(25) = 109.0(4)
C(22)-C(23) = 1.577(5)	C(1)-C(21)-C(22) = 100.1(3)
C(21)-C(22) = 1.562(6)	C(22)-C(21)-C(24) = 112.2(4)
C(21)-C(25) = 1.532(6)	C(21)-C(22)-C(23) = 109.8(3)
C(21)-C(24) = 1.535(3)	C(2)-C(23)-C(22) = 99.8(3)
C(23)-C(26) = 1.536(6)	C(1)-C(2)-C(23) = 112.1(3)
C(11)-C(23) = 1.521(5)	C(2)-C(1)-C(21) = 112.7(3)

## COMPUESTO 9a

Longitud de enlace (Å)	Ángulo de enlace (°)
C(8)-C(9) = 1.510(4)	C(8)-C(10)-C(9) = 59.34(17)
C(8)-C(10) = 1.517(4)	C(9)-C(8)-C(10) = 60.88(17)
C(9)-C(10) = 1.534(3)	C(8)-C(9)-C(10) = 59.78(17)
C(1)-C(7a) = 1.537(4)	C(9)-C(8)-C(1) = 101.8(2)
C(1)-C(8) = 1.552(4)	C(8)-C(9)-C(3) = 103.7(2)
C(3a)-C(7a) = 1.396(4)	O(2)-C(3)-C(9) = 101.9(2)
C(1)-O(2) = 1.453(3)	O(2)-C(1)-C(8) = 102.5(2)
C(3)-O(2) = 1.450(3)	C(3)-O(2)-C(1) = 98.1(2)
C(3)-C(9) = 1.546(4)	C(7a)-C(1)-C(8) = 104.1(2)
C(1)-C(8) = 1.552(4)	C(3a)-C(3)-C(9) = 101.9(2)



Tabla 3.  
 Datos espectroscópicos de  $^1\text{H-RMN}$  de los compuestos 1f, 1g, 2d, 2f, 2g, 3e, 3f, 3g, 4d, 4e, 4g, 5a, 5d, 5e, 6a, 8a, 8b, 9a, 9b.  
 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS,  $\delta$ , ppm;  $J$  (Hz))

Compuesto	$\text{CH}_2, \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4$	CH, CH=	Ar
1f (trans)	1.75 d, 3H, $J = 5.5$ Hz	4.08 s, 5H	4.26 m, 4H	5.56 m, 1H, $J = 5.5, 13.6$ Hz	-
1g	5.42 s, 2H	4.15 s, 10H	4.27 m, 4H, 4.62 m, 4H	-	-
2d	2.23 d, 1H, $J = 7.94$ Hz; 2.34 d, 1H, $J = 7.94$ Hz	3.85 s, 5H	4.06 m, 1H, 4.15 m, 3H	-	7.31-7.67 m, 5H
2f	1.44 d, 3H, $J = 6.3$	4.19 s, 5H	4.20 m, 4H	1.58 m, 1H, $J = 6.3, 2.10$ d, 1H, $J = 6.1$	-
2g	1.59 s, 2H	4.16 s, 10H	3.97 m, 1H, 4.10 m, 2H, 4.25 m, 2H	-	-
3e	0.70 s, 9H, $^t\text{Bu}$ , 1.40 m, 1H, 1.71 m, 1H, $J_{\text{Ag}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{Ax}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{Bx}} = 5.7$ Hz	4.20 s, 5H	4.10 m, 2H, 4.15 m, 1H, 4.19 m, 1H	3.35 m, 1H, $J_{\text{Ax}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{Bx}} = 5.7$ Hz	-
3f	1.35 d, 3H, $J = 6.3$ Hz	4.19 s, 5H	3.92 - 4.18 m, 4H	1.11 m, 1H, $\text{CH}$ , $J = 6.3, 7.5$ Hz; 1.58 m, 1H, $\text{CH}$ , $J = 3.9, 6.3$ Hz; 3.97 m, 1H, $J = 6.3, 7.5$ Hz	-
3g	1.38 m, 1H, 1.92 m, 1H, $J_{\text{Ag}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{Ax}} = 6.3$ Hz, $J_{\text{Bx}} = 5.4$ Hz	4.03 s, 5H, 4.17 s, 5H	3.80 m, 2H, 4.01-4.02 m, 4H, 4.20 m, 2H	3.95 m, 1H, $J_{\text{Ax}} = 5.4$ Hz, $J_{\text{Bx}} = 6.3$ Hz	-

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Compuesto	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	CH, CH=	Ar
4d	-	4.16 s, 5H	3.96 m, 2H 4.05 m, 2H	7.32 s, 2H, CH=CH	7.20 - 7.40 m, 5H
4e	0.81 s, 9H, <sup>t</sup> Bu,	4.03 s, 5H 4.23 s, 10H	4.00 m, 2H 4.05 m, 2H	7.37 s, 2H 7.08 s, 2H, CH=	- -
5a	0.86 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 1.34 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 1.89 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 1.93 d, 1H, CH <sub>2</sub> J = 12.6 Hz; 2.48 d, CH <sub>2</sub> , J = 12.6 Hz	4.13 s, 5H 4.25 s, 5H	3.40 m, 1H, 3.96 m, 1H, 3.8812 m, 2H, 4.0538 m, 3H, 4.1698 m, 1H.	-	-
5d	1.5042 s, 3H	4.16 s, 5H; 4.25 s, 5H	4.04 m, 4H, 4.11 m, 2H, 4.22 m, 2H	6.87 m, 1H	7.07-7.27 m, 10H
5e isómero E	1.42 s, 9H, <sup>t</sup> Bu, 1.60 s, 9H, <sup>t</sup> Bu, 1.20 s, CH <sub>3</sub>	4.15 s, 10H	4.02-4.37 m, 8H	6.98 m, 1H, CH=	-
6a	1.27 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 1.47 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 1.81 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 2.09 d, 1H, CH <sub>2</sub> ; 2.89 d, 1H, CH <sub>2</sub> , J = 13.0 Hz	4.18 s, 5H	3.42 m, 1H, 3.88 m, 1H, 3.91 m, 3H, 4.03 m, 1H, 4.07 m, 2H, 4.16 m, 1H.	-	-
8a	1.32 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 2.27 d, 1H, CH <sub>2</sub> ; 3.12 d, 1H, CH <sub>2</sub> , J = 11.6	4.04 s, 5H	2.47 m, 1H, 3.65 m, 1H, 3.72 m, 1H, 3.88 m, 1H	-	6.84-7.72 m, 14H
8b	1.35 s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 2.61 d, 1H, CH <sub>2</sub> ; 2.65 d, 1H, CH <sub>2</sub> , J = 11.1 Hz	4.06 s, 5H	3.86 m, 1H, 4.07 m, 1H, 4.11 m, 2H	-	7.02 - 7.56 m, 14H
9a	1.71 s, 3H	4.14 s, 5H	4.04 m, 2H, 4.06 m, 2H.	1.94 s, 2H	7.00-7.56 m, 14H
9b	1.50 s, 3H	4.05 s, 5H	4.05 m, 4H.	1.93 s, 2H	7.12 - 7.65 m, 14H

Tabla 4.  
 Datos espectroscópicos de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los compuestos 1a, 1e, 1g, 2g, 3g, 13a, 13d.  
 ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, TMS,  $\delta$ , ppm)

Grupo	1a	1e	1g	2g	3g	13a	13d
$\text{C}_6\text{H}_5$	89.23	88.32	89.54 (10C)	89.38 (5C) 89.41 (5C)	89.4, 89.5	88.22	88.85
$\text{C}_6\text{H}_4$	85.81 88.62	88.84 (2C) 87.36 (1C) 89.39 (1C)	87.98 88.08	86.08 (2C) 86.74 (2C) 89.63 (1C) 89.96 (1C) 70.60 (1C)	86.3 88.9 (2C) 87.4 88.2 (2C) 88.5 89.6	85.50	86.13 87.41 87.85 88.40
$\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$	86.55	97.82	85.74	94.20	90.25 94.85	100.24	100.48
$\text{CH}_3$	21.57	25.81	-	-	-	30.80	31.71
$\text{CH}_2$	108.28	108.01	109.44	9.45	24.2	-	-
CH	-	-	-	-	42.5	-	-
C	141.42	138.2	143.06	36.19 (CF <sub>2</sub> ) 37.53 (CBF <sub>2</sub> )	25.1	69.90	72.46
$\text{C}_{\text{ipso}}\text{Ar}$	-	-	-	-	-	-	147.62
Ar	-	-	-	-	-	-	124.97 (2C) 126.47 (1C) 127.79 (2C)

**ESPECTROSCOPIA**➤  $^1\text{H}$ 

- ❖ Espectrómetro VARIAN modelo UNITY NOVA.  
Frecuencia: 300 MHz. Disolvente:  $\text{CDCl}_3$   
Referencia Interna: TMS

➤  $^{13}\text{C}$ 

- ❖ Espectrómetro VARIAN modelo UNITY NOVA.  
Frecuencia: 75 MHz. Disolvente:  $\text{CDCl}_3$   
Referencia Interna: TMS

**PUNTO DE FUSION**

- Aparato de Fisher.

**DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

- Difractómetro SIEMENS P4/PC

**REACTIVOS**

- |                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| ➤ Alúmina (Brockmann grado III)       | Aldrich |
| ➤ Acetil Ferroceno                    | Aldrich |
| ➤ Ácido ciclobutilcarboxílico         | Aldrich |
| ➤ Ácido fenoxicarboxílico (97%)       | Aldrich |
| ➤ Ácido trimetilacético (95%)         | Aldrich |
| ➤ $\text{AlCl}_3$ (sublimado)         | Aldrich |
| ➤ Bromoformo                          | Aldrich |
| ➤ Bromuro de trimetilfosfonio         | Aldrich |
| ➤ Butillitio (1.6 M en hexano)        | Aldrich |
| ➤ Cloruro de benzilo (98%)            | Aldrich |
| ➤ Cloruro de isopropionilo            | Aldrich |
| ➤ Cloruro de trietilbencilaminio      | Aldrich |
| ➤ DMSO (anhidro)                      | Aldrich |
| ➤ Ferroceno (98%)                     | Aldrich |
| ➤ Hidróxido de sodio                  | Aldrich |
| ➤ Metillitio (solución 1.4 M en éter) | Aldrich |
| ➤ $\text{PCl}_5$                      | Aldrich |
| ➤ $\text{SOCl}_2$                     | Aldrich |
| ➤ Tertbutóxido de potasio (95%)       | Aldrich |

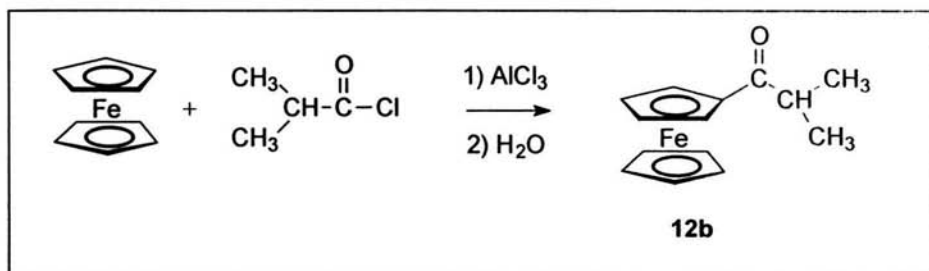
## PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para la identificación de los compuestos, fueron obtenidos en espectrómetros VARIAN modelos UNITY NOVA a una frecuencia de 200 y 300 para  $^1\text{H}$  y 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Se empleó cloroformo deuterado como disolvente y  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  como referencia interna. Para la determinación del punto de fusión, se utilizó un aparato de Fisher. La cristalografía por difracción de rayos-X se realizó en un difractómetro SIEMENS P4/PC. Las condiciones experimentales y las correlaciones se muestran en la tabla 2.

Para la separación, se utilizó cromatografía en columna en alúmina (Brockmann grado III) y cromatografía en capa fina en gel de sílice. Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón ó nitrógeno y en disolventes absolutos.

### REACCION 1

#### Obtención de la isopropil ferrocenil cetona (12b)



Se adicionan 15 g (0.12 mol) de  $\text{AlCl}_3$  lentamente a una mezcla formada por 12 ml de cloruro de isopropionilo, 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 18.7 g de ferroceno (0.1 mol). Se observa un cambio de color a azul oscuro y desprendimiento de calor acompañado de un burbujeo. Se continua la adición hasta que termine el burbujeo, siempre agitando continuamente. La mezcla de reacción se vierte lentamente en 100 ml de agua fría y se coloca todo el contenido en un embudo de separación de 1 litro y si lo requiere se adiciona más  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se separan las fases.

La fase orgánica se evapora hasta tener aprox. 50 ml en volumen y se adiciona alúmina grado III. Se separa por cromatografía en columna y se eluye con hexano, siendo el primer compuesto en salir el ferroceno de un color amarillo y se cambia la mezcla de elusión a hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1). Se obtienen 16.5 g (60%) de un aceite rojizo<sup>45</sup>

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

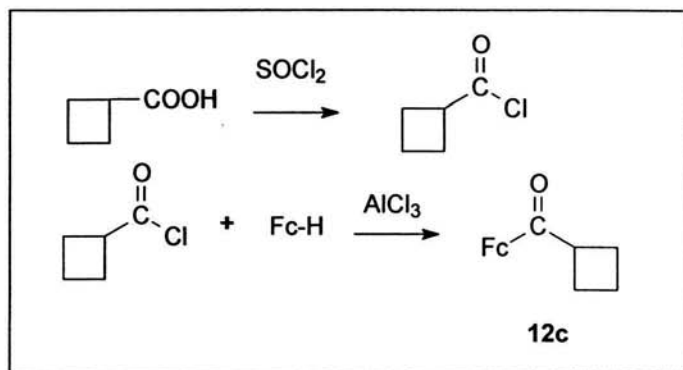
1.17 d,  $J_{AB} = 6.88$  Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>; 3.07 m,  $J_{AB} = 6.88$  Hz, 1H, CH; 4.15 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.45 m, 2H, 4.75 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

**RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:**

20.00 (2CH<sub>3</sub>); 37.91 (CH); 68.13, 71.25, 72.12, 73.93 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 70.55 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 72.81 (C<sub>ipso</sub> Fc); 208.17 (C=O).

**REACCION 2**

**Obtención de la ciclobutil-ferrocenil cetona (12c)**



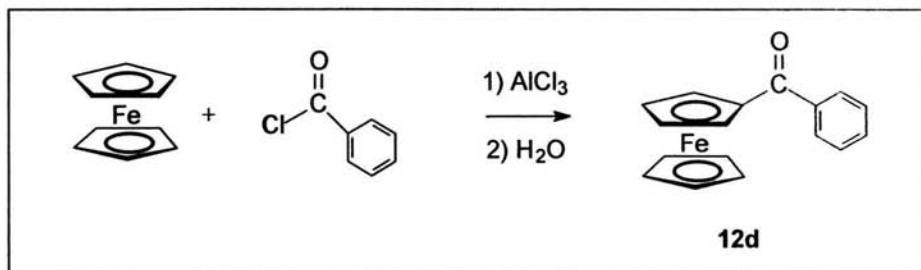
Se hacen reaccionar 10 g (0.1 mol) de ácido ciclobutilcarboxílico con 20 ml de cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>) durante 12 h a reflujo. Terminado el tiempo de reacción, se destila el resto del SOCl<sub>2</sub> (aprox 60 °C) y se adiciona al residuo, una mezcla formada por 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 18 g (0.1 mol) de ferroceno. Posteriormente se agregan 20 g (0.15 mol) de AlCl<sub>3</sub> lentamente. Se obtienen 18.6 g (70 %) de la cetona 12c como cristales anaranjados p.f. = 62-63 °C.

RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:

1.80- 2.50 m, 6H,  $\text{CH}_2$ ; 3.64 m, 1H, CH; 4.15 s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.47 m, 2H, 4.71 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ .

### REACCION 3

#### Obtención del benzoil-ferroceno (12d)



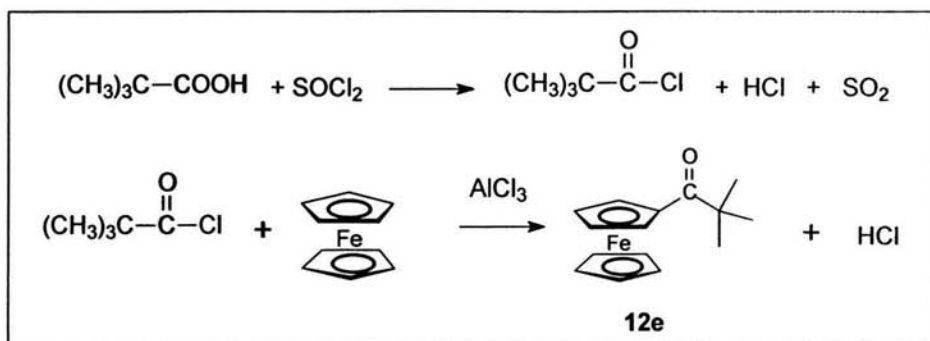
Se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, 15 ml de cloruro de benzoilo (18.13 g) (0.13 mol), 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 20 g (0.107 mol) de ferroceno. Y lentamente se adicionan 17.4 g de  $\text{AlCl}_3$  (0.13 mol). Se separan de la manera anterior y se obtienen 17.6 g del benzoil-ferroceno **12d**, rendimiento 56.4%. Cristales de color rojo, p.f = 186  $^\circ\text{C}$  [lit <sup>46</sup> p.f = 186-187  $^\circ\text{C}$ ]

RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:

4.21 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.49-4.90 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 7.49 m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

### REACCION 4

#### Obtención de la tertbutil-ferrocenil cetona (12e)



Se colocan a **reflujo** 15 g (0.147 mol) de **ácido trimetilacético** y 25 ml de **cloruro de tionilo** por 16 horas. Para formar el **cloruro de trimetil acetilo**. Terminado el tiempo de reacción, se **destila** el resto del  $\text{SOCl}_2$  (aprox 60 °C) y se **adiciona** al residuo, una **mezcla formada** por 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 20 g (0.107 mol) de **ferroceno**.

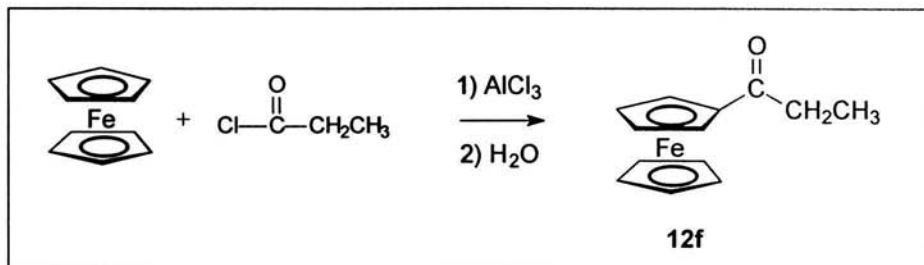
Posteriormente se **agregan** 20 g (0.15 mol) de  $\text{AlCl}_3$  lentamente. Se obtienen 19 g de la **tert-butil-ferrocenil cetona 12e** con un **rendimiento** del 63%. Sólido anaranjado, p.f. = 198 °C [lit <sup>47</sup> p.f = 197-198 °C]

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.33 s, 9H,  $\text{CH}_3$ ; 4.18 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.42 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.82 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ .

## REACCIÓN 5

### Obtención del propionilferroceno (12f)



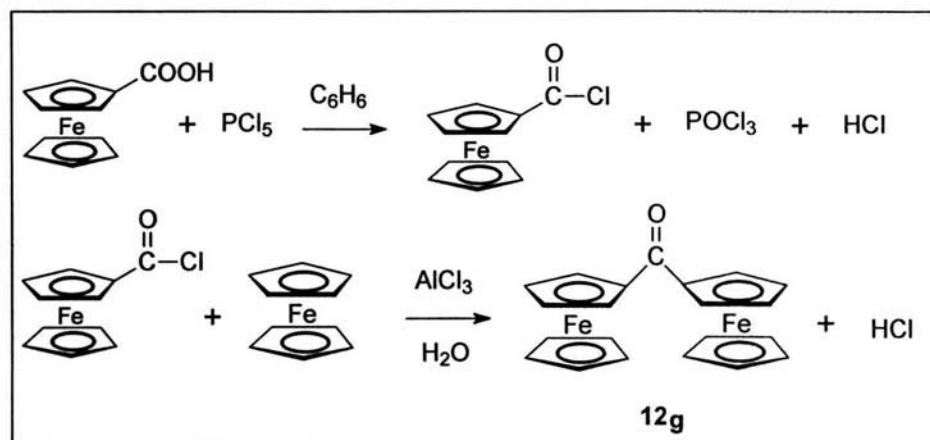
A una **mezcla formada** por 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 g (0.107 mol) de **ferroceno** y 10.17 g (0.11 mol) del **cloruro de ácido**, se le **adicionan** 20 g (0.15 mol) de  $\text{AlCl}_3$  lentamente y se **observa** un **cambio de color** a azul oscuro y **desprendimiento** de calor acompañado de un **burbujeo**. Se **continúa** la **adición** hasta que **termine** el **burbujeo**, siempre **agitando** continuamente.

La **mezcla de reacción** se **vierte** lentamente en 100 ml de **agua fría** y se **separa** de la **manera anterior**. Se obtienen 15.44 g de un **sólido anaranjado** correspondiente al **propionilferroceno 12f**, **rendimiento** 58% **aceite rojizo** [lit <sup>48</sup> **aceite rojo**]



**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.19 t,  $J_{AB} = 6.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 2.73 q,  $J_{AB} = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ; 4.18 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.48 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.78 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ .

**REACCIÓN 6****Obtención de la diferrocenil-cetona (**12g**)**

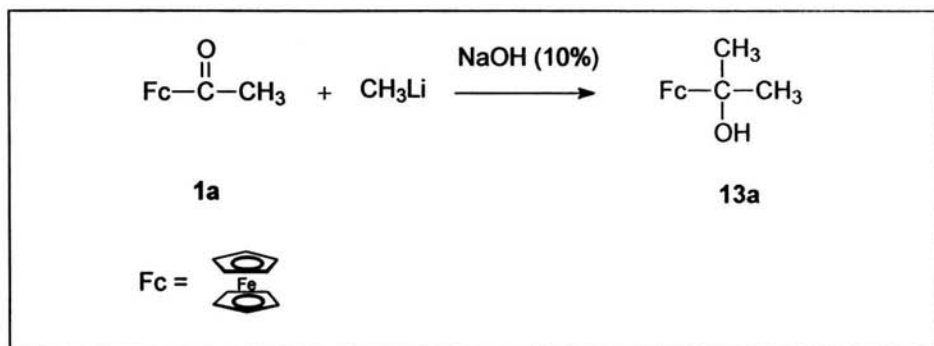
A una disolución formada por 6.9 g (0.03 mol) del ácido ferrocencarboxílico en 80 ml de benceno, se adicionan lentamente 6.6 g (0.033 mol) de pentacloruro de fósforo y se agita por 20 min. a temperatura ambiente. Al final el disolvente se separa a vacío y el residuo que es un aceite naranja, se disuelve en 100 ml de diclorometano el cual contiene 6.6 g (0.035 mol) de ferroceno. Y lentamente se adiciona (aprox. 1 h) en una suspensión formada por 4 g de  $\text{AlCl}_3$  (0.03 mol) en 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  terminada la adición se agita por otra hora y se vierte en 500 ml de agua-hielo se separa la capa orgánica y se evapora a vacío. Se recristaliza de alcohol isopropílico y se obtienen 5.2 g de cristales amarillos que corresponden a la diferrocenil cetona **12g** rendimiento 50.4%.  
p. f = 203-204 °C [lit <sup>49</sup> p.f = 204 °C]

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

4.20 s, 10H, 2  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.53 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.99 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$

## REACCIÓN 7

### Obtención del 2-ferrocenil-2-propanol (13a)



Se colocan 4.42 g (0.016 mol) de ferrocenil-metilcetona y se adicionan 23.4 ml (0.0328 mol) de metil litio. Se agita durante 30 minutos y se adicionan 100 ml de benceno y 100 ml de sosa al 10%, se separan y se destila a presión reducida y el sólido obtenido, se recrystaliza con la mínima cantidad de etanol.

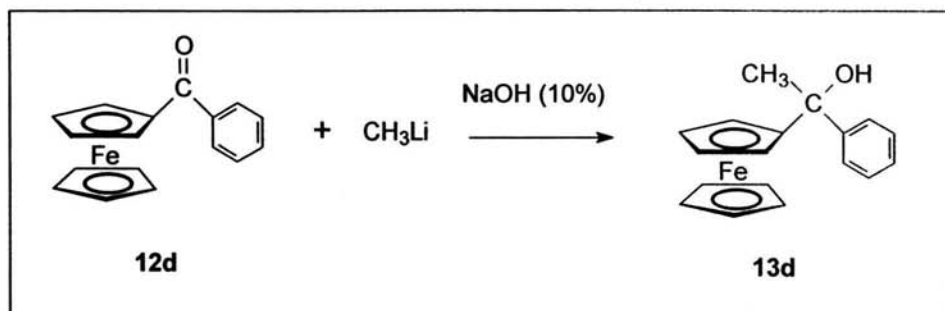
El resultado es 4.68 g de un sólido amarillo correspondiendo al 2-ferrocenil-2-propanol **13a**, rendimiento 54 %.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.49 s, 6H,  $\text{CH}_3$ ; 2.09 bs, 1H, OH; 4.30 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.50 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.77 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ .

**RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:**

30.80 ( $\text{CH}_3$ ); 69.90 (COH); 65.55, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ); 68.22 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 100.24 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  Fc).

**REACCIÓN 8****Obtención del 1-ferrocenil-1-fenil-etanol (13d)**

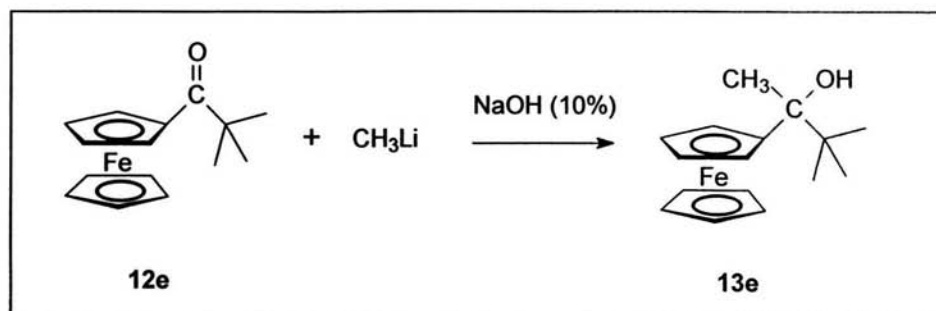
Se hacen reaccionar 2.34 g (0.01 mol) de compuesto **12d** y se adicionan 23.4 ml (0.0328 mol) de metil litio. Se agita durante 30 minutos y se adicionan 100 ml de benceno y 100 ml de sosa al 10% se separa de la manera antes descrita. Se obtienen 1.7 g de un sólido anaranjado correspondiendo al 1 ferrocenil-1-fenil-etanol **13d**, rendimiento 68 %.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.83 s 3H,  $\text{CH}_3$ ; 2.73 s, 1H, OH; 4.25 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.05 m, 1H, 4.13 m, 1H, 4.26 m, 1H, 4.35 m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 7.18-7.41 m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

**RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:**

31.71 ( $\text{CH}_3$ ); 72.46 (C); 68.85 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 63.13, 67.41, 67.85, 68.40 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ); 100.48 ( $\text{C}_{\text{ipso Fc}}$ ); 124.97 (2C), 126.47 (1C), 127.79 (2C) ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 147.62 ( $\text{C}_{\text{ipso C}_6\text{H}_5}$ ).

**REACCIÓN 9****Obtención del 2-ferrocenil-3,3-dimetil-2-butanol (13e)**

En un matraz de fondo redondo de 1 boca de 250 ml de capacidad, se colocan 4.42 g (0.016 mol) de compuesto **12e** y se adicionan 23.4 ml (0.0328 mol) de metilitio. Se agita durante 30 minutos y se adicionan 100 ml de benceno y 100 ml de sosa al 10% se separan en un embudo. Se destila a presión reducida y el sólido obtenido, se recrystaliza con la mínima cantidad de etanol.

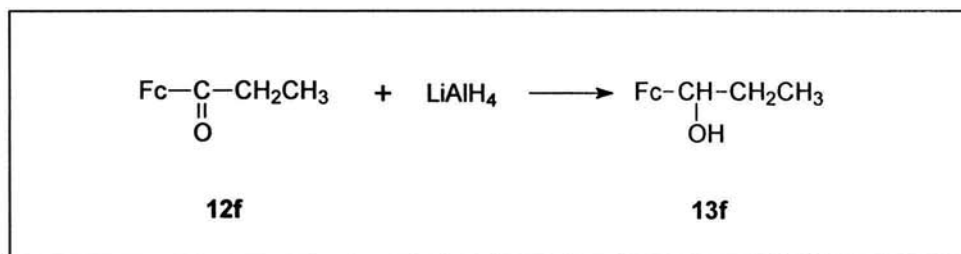
El resultado es 4.68 g de un sólido anaranjado correspondiendo al 2-ferrocenil-3,3-dimetil-2-butanol **13e**, rendimiento 76 %.

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

0.85 s, 9H, CH<sub>3</sub>; 1.58 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 2.02 s, 1H, OH; 4.01 m, 1H, 4.10 m, 1H, 4.15 m, 1H, 4.34 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.21 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

## REACCIÓN 10

### Obtención del 1-ferrocenil-1-propanol (**13f**)



Se colocan en un matraz de 250 ml 2.42 g del compuesto **12f** en 100 ml de éter absoluto y se adicionan lentamente 0.2 g (0.0055 mol) de LiAlH<sub>4</sub>. Esta mezcla se lleva a reflujo para enfriar a temperatura ambiente y continuar agitando por 30 min más. Se destruye el hidruro de litio y aluminio sin reaccionar adicionando 10 ml de acetato de etilo. La mezcla se vierte sobre 100 ml de una solución de NaOH (10%) se separan las fases, la fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente a vacío.

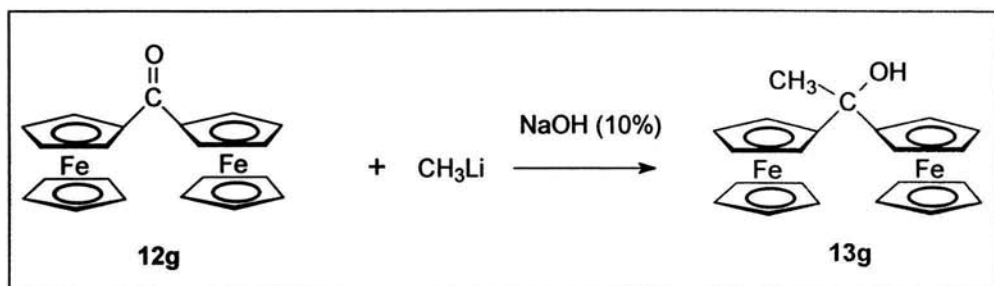
El residuo se separa por cromatografía en columna de alúmina (Brockmann grado III) y hexano como eluyente. Se obtienen 1.68 g (rendimiento 69%) de un aceite rojo que corresponde al alcohol **13f**.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

0.94 t,  $J_{AB} = 6.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 1.67 m,  $J_{AB} = 6.3$  Hz  $J_{AB'} = 6.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ; 2.03 bs, 1H, OH (desaparece con intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ ); 4.19 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.15-4.20 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.24 m,  $J_{AB'} = 6.2$  Hz, 1 H, CH.

**REACCIÓN 11**

**Obtención del 1,1-diferrocenil-etanol (13g)**



A una solución de 2.86 g (0.01 mol) de diferoconilcetona **12g** en 100 ml de benceno, se adicionan 21.4 ml (0.03 mol) de metililitio con agitación mecánica durante 1 h. A la mezcla de reacción se agregan 50 ml de una disolución de NaOH al 10%. La capa orgánica se separa y se realizan lavados con agua y se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

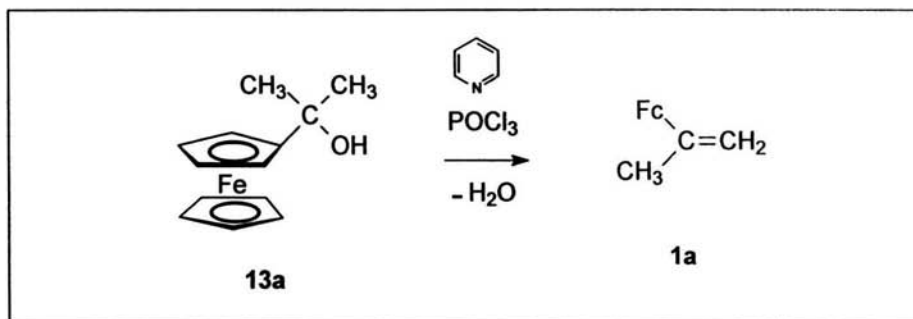
El disolvente se evapora a vacío y se recrystaliza con n-propanol. Se obtienen 2.12 g del 1,1-diferrocenil-etanol **13g** rendimiento 70% como cristales amarillos p. f = 221-223 °C

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.88 s, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 2.58 s, 1H, OH; 4.10 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.11 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.18 s, 10H, 2  $\text{C}_5\text{H}_5$ .

## REACCIÓN 12

## Obtención del 2-ferrocenilpropeno (1a)



En un matraz bola de fondo redondo de 250 ml, se colocan 2.44 g (0.01 mol) del 2-ferrocenil-2-propanol **13a** y 100 ml de piridina; Se adicionan lentamente 1.25 ml (1.75 g) (0.012 mol) de oxicloruro de fósforo, se monitorea por cromatografía en capa fina (duración de la reacción 5 h).

Se vierte la mezcla de reacción en 300 ml de agua-benceno-éter (1:1:1). Se separa la capa orgánica y se remueve el disolvente a vacío; El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina grado III y hexano como eluyente. Se obtienen 1.72 g del alqueno **1a** rendimiento 61% sólido amarillo p. f = 64-65 °C [lit p.f.<sup>50</sup> = 64-66 °C]

**RMN-<sup>1</sup>H (δ) ppm:**

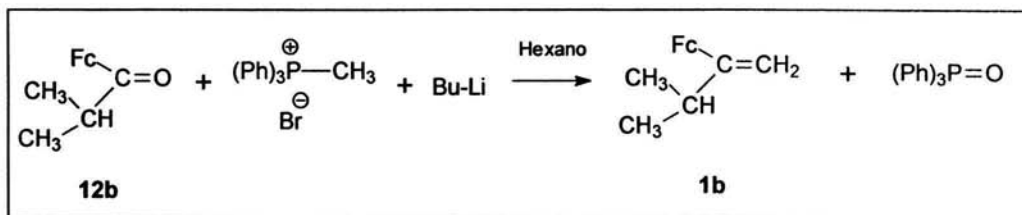
2.05 dd,  $J_{AX} = 0.8$  Hz,  $J_{BX} = 0.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.1 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.21 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.39 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.82 dd,  $J_{AB} = 1.64$  Hz,  $J_{AX} = 0.8$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>; 5.11 dd,  $J_{AB} = 1.64$  Hz,  $J_{BX} = 0.8$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>.

**RMN-<sup>13</sup>C (δ) ppm:**

21.58 (CH<sub>3</sub>); 65.82, 68.62, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 69.23 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 86.56 (C<sub>ipso</sub> Fc); 108.28 (=CH<sub>2</sub>); 141.42 (C=)

**REACCION 13**

**Obtención del 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno (1b)**



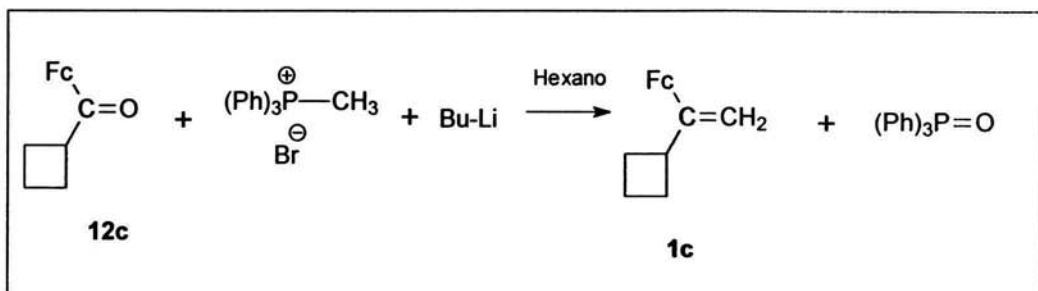
A una solución de 10.7 g (0.03 mol) de bromuro de trimetilfosfonio en 200 ml de éter absoluto, se le adicionan lentamente 30 ml (0.048 mol) de Butillitio (1.6 M en hexano). La mezcla de reacción se agita durante 3 h (se monitorea por cromatografía en capa fina) y transcurrido este tiempo se adicionan 5.5 g (0.02 mol) de la cetona **12b**. Se evapora el disolvente y el residuo se separa por cromatografía en columna de alúmina (Brockmann grado III) y hexano como eluyente. Se obtienen 4.0 g (73%) del compuesto **1b** cristales de color amarillo,  $R_f = 0.64$ , p.f. = 84-85 °C.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.18 d,  $J_{AB} = 6.96$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ; 2.64 m,  $J_{AB} = 6.96$  Hz, 1H, CH; 4.06 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.19 m, 2H, 4.38 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.90 d,  $J_{AB} = 1.9$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ; 5.21 d,  $J_{AB} = 1.9$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ .

**REACCION 14**

**Obtención del 1-ciclobutil-1-ferrocenileteno (1c)**



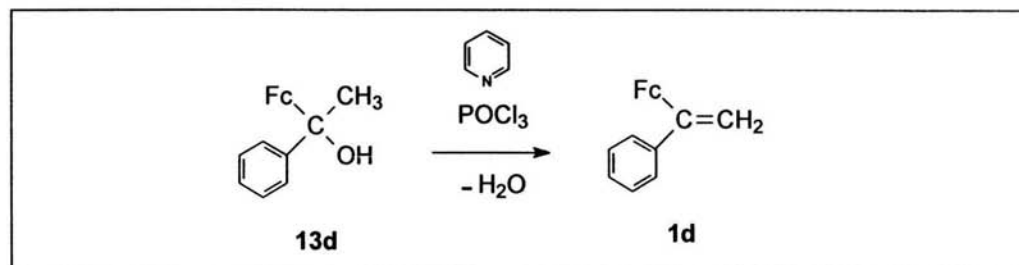
A una solución de 10.7 g (0.03 mol) de bromuro de trimetilfosfonio en 200 ml de éter absoluto, se le adicionan lentamente 30 ml (0.048 mol) de Butillitio (1.6 M en hexano). La mezcla de reacción se agita durante 3 h (se monitorea por cromatografía en capa fina) y transcurrido este tiempo se adicionan 5.4 g (0.02 mol) de la cetona **12c**. Se evapora el disolvente y el residuo se separa por cromatografía en columna de alúmina (Brockmann grado III) y hexano como eluyente. Se obtienen 3.1 g (60%) del compuesto **1c** sólido amarillo,  $R_f = 0.72$ , p.f. = 106-107 °C.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

1.75- 2.30 m, 6H, ciclobutil; 4.06 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.18 m, 2H, 4.35 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 3.30 m, 1H, CH ciclobutil; 4.89 d,  $J_{AB} = 2.2$  Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ ; 5.24 d,  $J_{AB} = 2.2$  Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ .

**REACCIÓN 15**

**Obtención del 1-ferrocenil-1-fenileteno (**1d**)**



En un matraz bola de fondo redondo de 250 ml, se colocan 3.06 g (0.01 mol) del compuesto **13d** en 100 ml de piridina anhidra y se adicionan 1.25 ml (1.75 g) (0.012 mol) de  $\text{POCl}_3$  se monitorea por cromatografía en capa fina (duración de la reacción 5 h). Se vierte la mezcla de reacción en 300 ml de agua-benceno-éter (1:1:1) se separa y después por cromatografía se obtienen 2.09 g del alqueno **1d** rendimiento 74% como un aceite rojizo [lit  $^{51}$  p.e. = 140 °C / 0.1 mm Hg]

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

4.17 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.29 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.68 d,  $J_{AB} = 1.9$  Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ ; ; 4.91 d,  $J_{AB} = 1.9$  Hz, 1H, = $\text{CH}_2$ ; 6.87- 7.62 m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

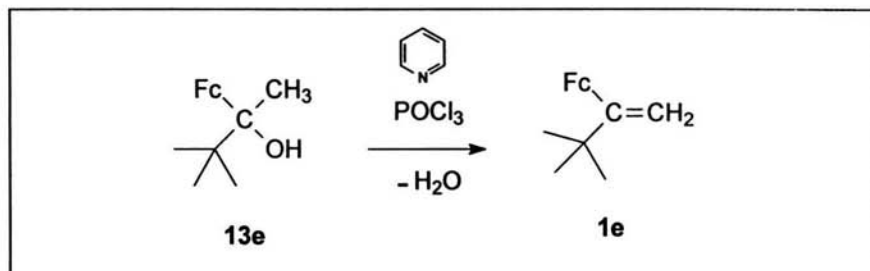
**RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:**



65.73, 66.45, 66.82, 67.49 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.71 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 90.50 (C<sub>ipso</sub> Fc); 102.36 (=CH<sub>2</sub>);  
125.44, 126.29, 127.47, 127.62, 139.80 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 134.89 (C<sub>ipso</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

## REACCIÓN 16

### Obtención del 1-ferrocenil-3,3-dimetilbut-1-eno (1e)



Se colocan 3 g del alcohol **13e** en un matraz de fondo redondo de 250 ml, y se agregan 100 ml de piridina anhidra y se adicionan 1.25 ml (1.75 g) (0.012 mol) de POCl<sub>3</sub>, la temperatura se debe mantener entre 60 – 70 °C. Se sigue la reacción por cromatografía en capa fina, hasta que desaparezca la materia prima (la reacción dura 5 h).

Logrado esto, se vierte la mezcla de reacción en aproximadamente 150 ml de agua y se realizan extracciones con éter. La fase orgánica, se evapora y se coloca en una columna cromatográfica con alúmina grado III y hexano como eluyente. Se obtienen 2.33 g del 1-ferrocenil-3,3-dimetilbut-1-eno **1e**, rendimiento 73 % de un aceite rojizo [lit <sup>52</sup>p.e = 116-118 °C / 0.2 mm Hg]

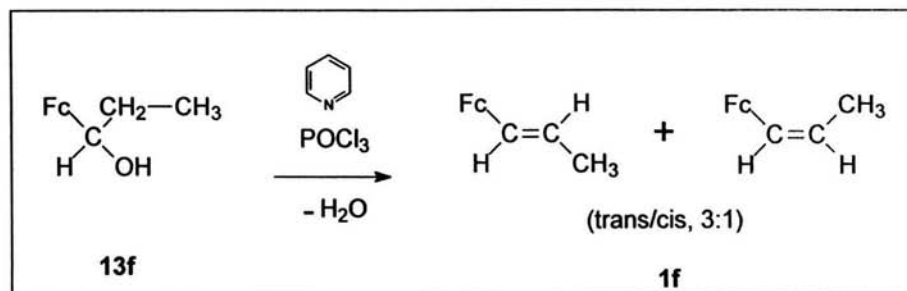
#### RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:

1.11 s, 9H, (3 CH<sub>3</sub>); 4.01 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.14 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.27 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.14 d, J<sub>AB</sub> = 1.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>; 5.50 d, J<sub>AB</sub> = 1.8 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>.

#### RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:

25.81 (3CH<sub>3</sub>); 37.34 (C); 68.32 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 66.84 (2C), 67.36, 69.39 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 97.82 (C<sub>ipso</sub> Fc); 108.0 (=CH<sub>2</sub>); 138.2 (C=).

## REACCIÓN 17

Obtención del *trans:cis*-1-ferrocenil-propeno (**1f**)

Se colocan 2.44 g (0.01 mol) del compuesto **13f** y se hace reaccionar de la manera antes descrita, la temperatura se debe mantener entre 60 – 70 °C. Se sigue la reacción por cromatografía en capa fina, hasta que desaparezca la materia prima (la reacción dura 4.5 h). Se separa de la manera anterior y se obtienen 1.63 g rendimiento 72%, del compuesto **1f**. Como un sólido anaranjado p.f = 40 °C [lit <sup>53</sup> p.f = 39-40 °C] relación 3:1 (*trans/cis*)

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

Compuesto (**1f** /*trans*): 1.73 d, *J* = 5.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.08 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.26 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.56 m, *J* = 5.5 Hz, 13.6 Hz, 1H, CH; 6.10 d, *J* = 13.6 Hz, 1H, CH.

Compuesto (**1f** /*cis*): 1.84 d, *J* = 5.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.09 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.35 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.78 m, *J* = 5.3 Hz, 6.4 Hz, 1H, CH; 5.82 d, *J* = 6.4 Hz, 1H, CH.

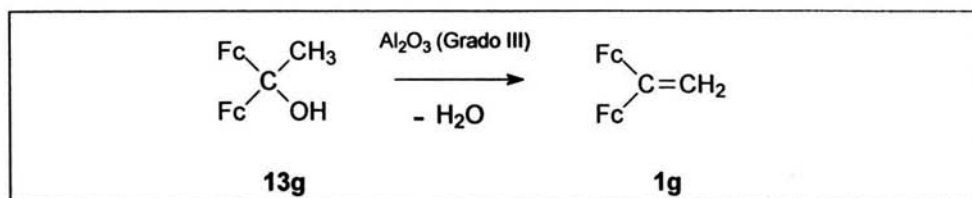
**RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:**

Compuesto (**1f** /*trans*): 19.9 (CH<sub>3</sub>); 65.8 (2C), 67.8 (2C), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 69.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 85.4 (C<sub>ipso</sub> Fc); 122.2 (CH=); 128.1 (CH=).

Compuesto (**1f** /*cis*): 16.2 (CH<sub>3</sub>); 65.8 (2C), 67.8 (2C), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 69.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 82.5 (C<sub>ipso</sub> Fc); 123.0 (CH=); 126.6 (CH=).

**Reacción 18**

**Obtención del 1,1-diferrocenileteno (1g).**



A una disolución formada por 50 ml de cloroformo y 4.41 g (0.01 mol) del alcohol **13g** se adicionan 50 g de alúmina (Brockmann grado II) y se deja reposar 1 día.

Evaporado el disolvente, se somete el sólido de color rojo a una cromatografía en columna ( $\phi = 3$  cm, altura aprox 30 cm) de alúmina (Brockmann grado III) y se eluye con hexano. Se obtienen 2.8 g (70% de rendimiento) de cristales rojos del alqueno **1g**.

p. f = 163-164 °C.

**RMN- <sup>1</sup>H** ( $\delta$ ) ppm:

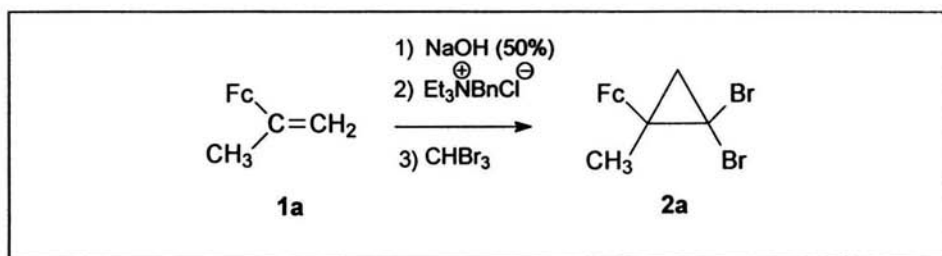
4.15 s, 10H, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.27 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.62 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.42 s, 2H, =CH<sub>2</sub>.

**RMN- <sup>13</sup>C** ( $\delta$ ) ppm:

69.54 (2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 67.98, 68.08 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 85.74 (C<sub>ipso</sub>); 109.43 (=CH<sub>2</sub>); 143.06 (=C)

**REACCIÓN 19**

**Obtención del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-metilciclopropano (2a)**



A una mezcla de 30 ml de NaOH (10%) y 0.5 g de cloruro de tribencilamonio y 2.26 g (0.01 mol) de 2-ferrocenil-propeno **1a** se agregan 20 ml (58 g) (0.14 mol) de bromoformo y se agita por 4 h a temperatura ambiente. Después se vierten en 300 ml de agua-hielo. Se extrae con 3 porciones de 100 ml de cloroformo y la capa orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evapora a vacío.

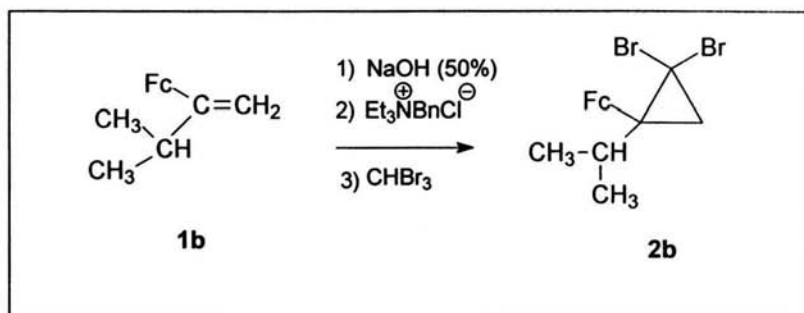
El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina y se eluye con hexano. Se obtienen 1.87 g (32%) del compuesto **2a** como cristales anaranjados.

**RMN-<sup>1</sup>H (δ) ppm:**

1.83 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.70 d, 1H, CH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz; 1.89 d, 1H, CH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz; 3.95 m, 1H, 4.17 m, 1H, 4.22 m, 1H, 4.31 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.19 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

## REACCION 20

**Obtención del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-isopropilciclopropano (2b)**



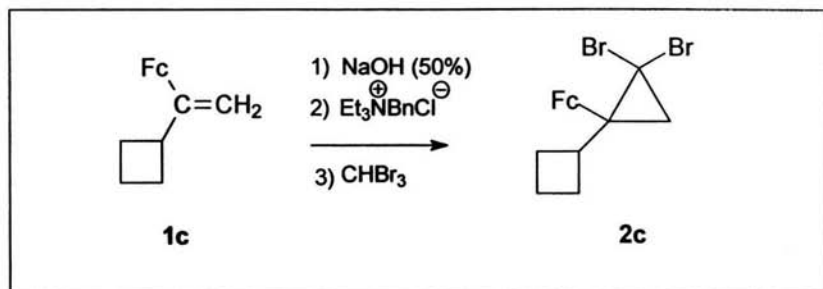
A una mezcla de 30 ml de NaOH (50%) y 0.5 g de cloruro de tribencilamonio y 3.12 g (0.012 mol) del 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno **1b** se agregan 20 ml (58 g) (0.14 mol) de bromoformo y se agita por 4 h a temperatura ambiente. Se separa de la manera antes descrita y se obtienen 4.45 g (74%) del compuesto **2b**, cristales amarillos, p.f. = 123-124 °C.

**RMN-<sup>1</sup>H (δ) ppm:**

0.98 d, 3H, CH<sub>3</sub> J = 6.8 Hz; 1.15 d, 3H, J = 6.8 Hz; 1.75 d, 1H, CH<sub>2</sub> J = 7.2 Hz; 2.11 d, 1H, CH<sub>2</sub> J = 7.2 Hz; 2.17 m, 1H, CH, J = 6.8 Hz; 4.12 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.21 m, 2H, 4.25 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

## REACCIÓN 21

## Obtención del 2,2-dibromo-1-ciclobutil-1-ferrocenilciclopropano (2c)



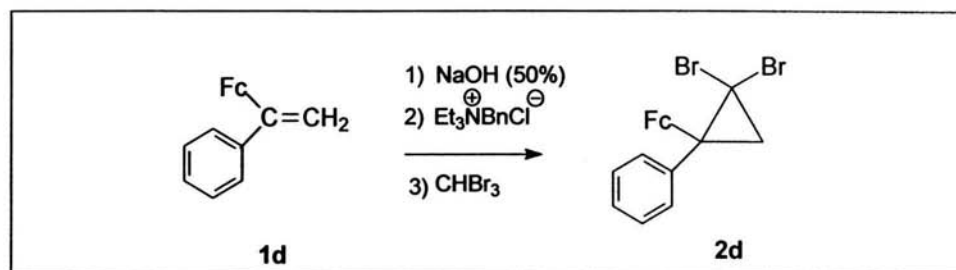
A una mezcla de 30 ml de NaOH (50%) y 0.5 g de cloruro de tribencilamonio con 2.7 g (0.01 mol) del 1-ciclobutil-1-ferroceniletano **1c** se agregan 20 ml (58 g) (0.14 mol) de bromoformo y se agita por 4 h a temperatura ambiente, se monitorea por cromatografía en columna. Se separa siguiendo el procedimiento general y se obtienen 3.21 g (70%) del compuesto **2c**, sólido amarillo,  $R_f = 0.63$ , p.f. = 127-128 °C.

RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:

2.78 d,  $J_{AB} = 4.9$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.80 d,  $J_{AB} = 4.9$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.90- 2.40 m, 6H, ciclobutil; 3.46 m, 1H, CH ciclobutil; 4.15 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.13 m, 2H, 4.21 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

## REACCIÓN 22

## Obtención del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-fenilciclopropano (2d)



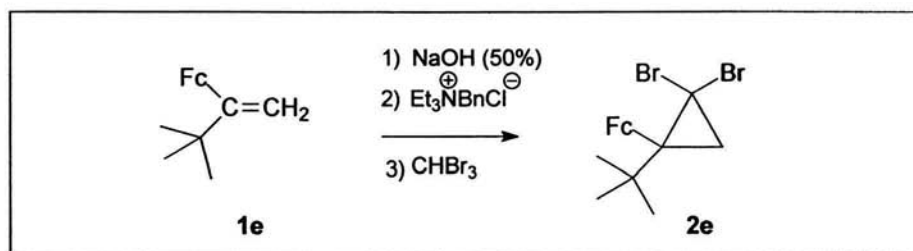
A una mezcla de 30 ml de NaOH (50%) y 0.5 g de cloruro de tribencilamonio y 2.26 g (0.01 mol) de 1-ferrocenil-1-fenileteno **1d** se agregan 20 ml (58 g) (0.14 mol) de bromoformo y se agita por 4 h a temperatura ambiente. Se separa de la manera antes descrita y se obtienen 2.03 g (rendimiento 46%) del compuesto **2d** como cristales anaranjados.

**RMN-<sup>1</sup>H (δ) ppm:**

2.23 d,  $J_{AB} = 7.94$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.34 d,  $J_{AB} = 7.94$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.85 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>;  
4.06 m, 1H, 4.15 m, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 7.31- 7.57 m, 5H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### REACCIÓN 23

**Obtención del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-t-butilciclopropano (2e)**

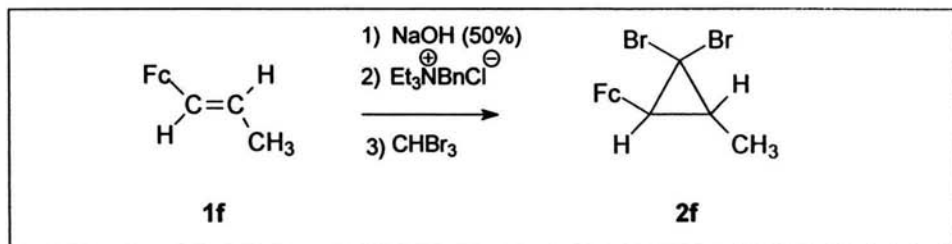


Siguiendo el procedimiento general, se colocan en un matraz de fondo redondo, 1.5 g (0.01 mol) del 2-ferrocenil-3,3-dimetil-1-buteno **1e**, se separa de la manera descrita y se obtienen 3.63 g (rendimiento 64%) del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-tertbutilciclopropano **2e**.

**RMN-<sup>1</sup>H (δ) ppm:**

1.86 s, 9H, <sup>t</sup>Bu; 1.68 d,  $J_{AB} = 5.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.89 d,  $J_{AB} = 5.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>;  
4.17 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.98 m, 1H, 4.12 m, 1H, 4.22 m, 1H, 4.30 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

## REACCIÓN 24

Obtención del *trans*-2,2-dibromo-1 ferrocenil-3-metilciclopropano (**2f**)

Seguindo el procedimiento general, se colocan en un matraz de fondo redondo, 1.9 g (0.01 mol) del *trans*-1-ferrocenil-propeno **1f**, se separa de la manera descrita y se obtienen 3.63 g del 2,2-dibromo-1 ferrocenil-3-metilciclopropano **2f** rendimiento 51%.

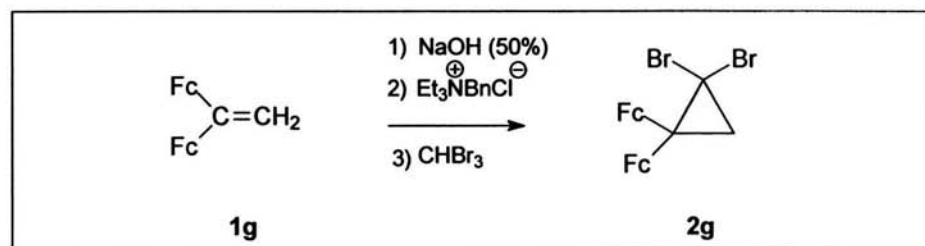
RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:

1.44 d,  $J_{\text{AB}} = 6.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.58 m,  $J_{\text{AB}} = 6.3$  Hz, 1H, CH; 2.10 d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, CH; 4.02 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.19 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:

17.43 (CH<sub>3</sub>); 31.70 (CH-Metilo); 38.95 (CH-Fc), 40.71 (CBr<sub>2</sub>); 67.57, 67.99, 68.64, 69.57 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.79 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 83.87 (C<sub>ipso</sub> Fc).

## REACCIÓN 25

Obtención del 2,2-dibromo-1,1-diferrocenil-ciclopropano (**2g**)

A una mezcla de 30 ml de NaOH (50%) y 0.5 g de cloruro de tribencilamonio y 4 g (0.01 mol) de 1,1-diferroceniletano **1g** se agregan 15 ml de bromoformo y se agita por 4 h a temperatura ambiente, después se vierten en 300 ml de agua-hielo.

Se extrae con 3 porciones de 100 ml de cloroformo y la capa orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evapora a vacío. El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina y se eluye con hexano. Se obtienen 1.87 g (32%) del compuesto **2g** como cristales amarillos que se oscurecen rápidamente en contacto con el aire descomponen a 185 °C.

RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:

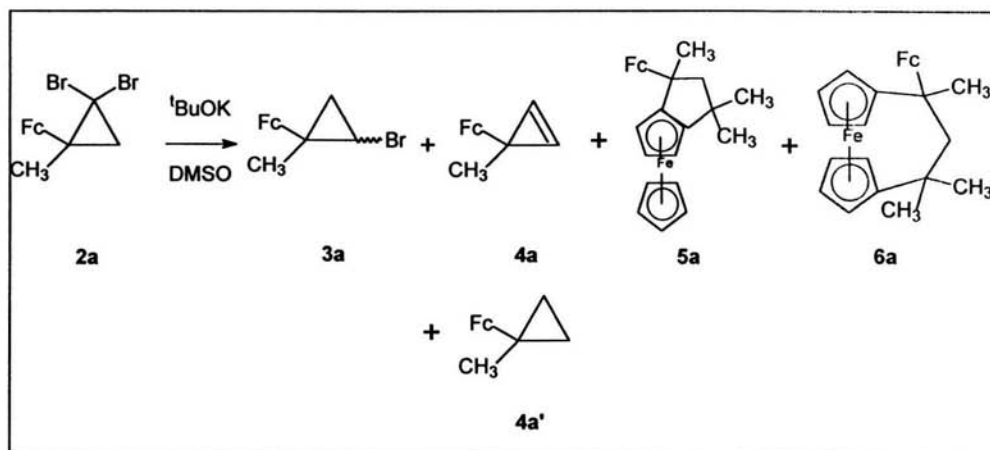
1.59 s, 2H, CH<sub>2</sub>; 3.97 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.10 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.16 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:

9.45 (CH<sub>2</sub>); 36.19 (CFc<sub>2</sub>); 37.53 (CB<sub>r</sub><sub>2</sub>); 66.08 (2C), 66.74 (2C), 69.63, 69.96, 70.60, 71.45 (2 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 69.38, 69.41 (2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 94.20 (C<sub>ipso</sub> Fc).

## REACCIÓN 26

Reacción de retrociclización del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-metilciclopropano (**2a**)





Se tienen 0.23 g (0.002 mol) de tertbutóxido de potasio disueltos en 30 ml de dimetilsulfóxido anhidro a una temperatura de aproximadamente 60 °C, se deja que se enfríe y se adicionan 0.8 g (0.002 mol) del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-metilciclopropano **2a**. Se agita a temperatura ambiente durante 6 horas, posteriormente se adicionan una mezcla de 50 ml de benceno y 50 ml de agua, se separa la capa orgánica y se evapora el disolvente.

El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina y hexano como eluyente se obtienen: Compuesto **3a** (41%). Compuesto **4a** (26%). Compuesto **5a** (19%) p.f = 187-188 °C. **6a** (9%) p.f. = 106- 107 °C.

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

Compuesto **3a**: (Z): 1.53 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.36 m,  $J_{AB} = 5.6$  Hz,  $J_{AX} = 8.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>;

1.74 m,  $J_{AB} = 5.6$  Hz,  $J_{BX} = 5.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.12 m,  $J_{AX} = 8.1$  Hz,  $J_{BX} = 5.6$  Hz, 1H, CH-Br, 4.06 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.98- 4.17 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

(E): 1.50 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.45 m,  $J_{AB} = 5.2$  Hz,  $J_{AX} = 7.5$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.62 m,  $J_{AB} = 5.2$  Hz,  $J_{BX} = 6.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.04 m,  $J_{AX} = 7.5$  Hz  $J_{BX} = 6.4$  Hz, 1H, CH-Br; 4.03 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.80- 4.20 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

Compuesto **4a**: 1.35 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 3.95 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.00 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.15 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.18 s, 2H, CH=CH.

Compuesto **4a'**: 0.64 m, 2H, CH<sub>2</sub>; 1.50 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 3.94 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.01 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.14 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Compuesto **5a**: 0.86 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.34 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.89 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.93 d,  $J = 12.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.45 d,  $J = 12.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 4.13 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.25 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.62 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 3.78 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 3.88 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.05 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.16 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

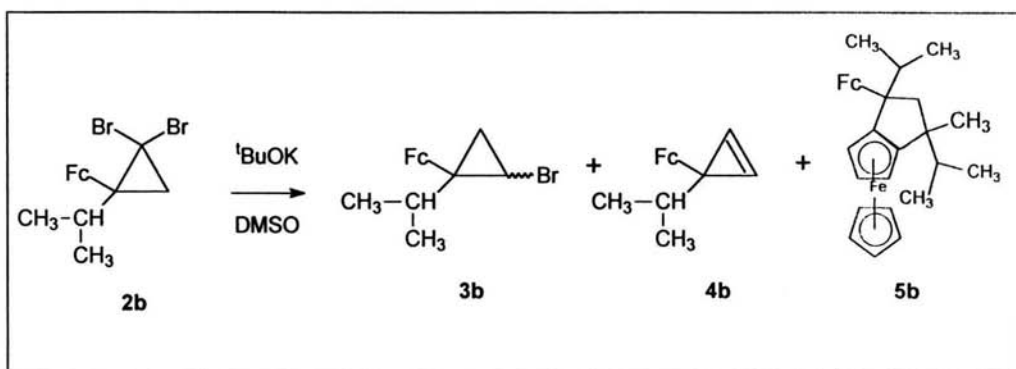
Compuesto **6a**: 1.27 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.47 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.61 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 2.09 d,  $J = 13.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.89 d,  $J = 13.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.42 m, 1H, 3.88 m, 2H, 3.91 m, 4H, 4.03m, 1H, 4.07m, 2H, 4.16 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.18 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:

Compuesto **5a**: 29.80, 31.84, 31.97, (3CH<sub>3</sub>); 37.34 (CH<sub>2</sub>); 40.77, 58.21 (2C); 68.44, 68.99 (2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 59.50, 63.66, 65.48 (2C), 67.41 (2C), 68.43 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>); 101.30, 102.90, 106.22 (C<sub>ipso</sub> Fc).

## REACCIÓN 27

Reacción de retrociclización del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-isopropilciclopropano (**2b**)



De manera similar, se lleva a una temperatura de aproximadamente 60 °C una mezcla formada por 0.23 g (0.002 mol) de tertbutoxido de potasio disueltos en 30 ml de dimetilsulfóxido anhidro, se deja que se enfríe y se adicionan 4.5 g (0.01mol) del compuesto **2b**. Se agita a temperatura ambiente durante 6 horas, posteriormente se adicionan una mezcla de 50 ml de benceno y 50 ml de agua, se separa la capa orgánica y se separa de la manera antes descrita.

Se obtuvieron: 0.62 g (17%) del Compuesto **3b** (Z:E, 3:1), R<sub>f</sub> = 0.5 aceite rojizo. 0.24 g (9%) del compuesto **4b** R<sub>f</sub> = 0.56, sólido rojo, p.f. = 62-63 °C. 0.51 g (21%) del dímero **5b**, sólido anaranjado R<sub>f</sub> = 0.43, p.f. = 173-174 °C.

**RMN-  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) ppm:**

Compuesto **3b**: 0.75 d,  $J = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 0.84 d,  $J = 6.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 1.74 m, 1H, CH; 1.70 m,  $J_{AB} = 5.9$  Hz  $J_{AX} = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ; 1.90 m,  $J_{AB} = 7.9$  Hz,  $J_{BX} = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ; 3.66 m,  $J = 6.3$  Hz, 6.6 Hz, 1H, CH; 3.95 m, 1H, 4.05 m, 1H, 4.20 m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 4.10 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ .

Compuesto **4b**: 0.79 d,  $J = 6.76$  Hz, 6H,  $2\text{CH}_3$ ; 2.41 m,  $J = 6.76$  Hz, 1H, CH; 4.12 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.02 m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ; 6.95 s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ .

Compuesto **5b**: 1.19 d,  $J = 6.0$  Hz, 6H,  $2\text{CH}_3$ ; 1.60 s, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 1.82 d,  $J = 5.8$  Hz, 6H,  $2\text{CH}_3$ ; 2.57 s, 2H,  $\text{CH}_2$ ; 2.95 m,  $J = 5.8$  Hz, 1H, CH; 3.78 m,  $J = 6.0$  Hz, 1H, CH; 4.08 s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 4.12, s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 3.30 m, 1H, 3.75 m, 1H, 4.13 m, 1H, 4.22 m, 3H, 4.29 m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ .

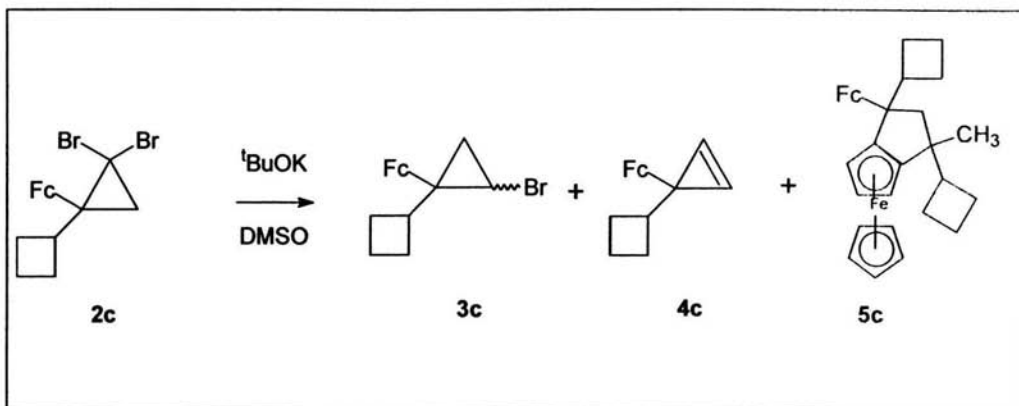
**RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) ppm:**

Compuesto **3b**: 18.5, 18.8 (2  $\text{CH}_3$ ); 23.6 ( $\text{CH}_2$ ); 30.5 (CH); 34.5 (CH-Br); 28.8 (C); 68.33 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 66.2, 66.3, 68.5, 68.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ); 90.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  Fc).

Compuesto **4b**: 20.7 ( $\text{CH}_3$ ); 29.9 (CH); 34.9 (C); 68.01 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 66.90, 98.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  Fc); 110.6 (CH=).

**REACCIÓN 28**

Reacción de retrociclización del 1,1-dibromo-2-ciclobutil -2- ferrocenil ciclopropano (**2c**)



Siguiendo el procedimiento general, se adicionan 4.4 g (0.01mol) del compuesto **2c** a la mezcla que previamente se calentó y se agita a temperatura ambiente durante 6 horas.

Posteriormente se adicionan una mezcla de 50 ml de benceno y 50 ml de agua, se separa la capa orgánica y se separa de la manera antes descrita. Se obtuvieron: 0.54 g (15%) del compuesto **3c**  $R_f = 0.61$ , p.f. = 87-89 °C, relación (Z:E, 4:1). 0.3 g del compuesto **4c**,  $R_f = 0.52$ , p.f. = 66 °C, 0.45 g del compuesto **5c**,  $R_f = 0.43$ , p.f. = 218-219 °C.

#### RMN- $^1\text{H}$ ( $\delta$ ) ppm:

Compuesto **3c**: (Z): 1.81-2.53 m, 6H, ciclobutil; 1.52 m,  $J_{AB} = 6.4$  Hz,  $J_{AX} = 5.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.86 m,  $J_{AB} = 6.4$  Hz,  $J_{BX} = 7.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.24 m, 1H, CH; 3.70 m,  $J_{AX} = 5.1$  Hz,  $J_{BX} = 7.6$  Hz, 1H, CH-Br; 4.14 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.00 - 4.20 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

(E): 1.78- 2.30 m, 6H, ciclobutil; 1.74 m,  $J_{AB} = 6.26$  Hz,  $J_{AX} = 5.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.95 m,  $J_{AB} = 6.26$  Hz  $J_{BX} = 7.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.20 m, 1H, CH; 3.52 m,  $J_{AX} = 5.0$  Hz,  $J_{BX} = 7.2$  Hz, 1H, CH; 4.17 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.10 m, 2H, 4.25 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

Compuesto **4c**: 1.60-2.25 m, 6H, ciclobutil; 2.85 m, 1H, CH; 4.11 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.97 m, 2H, 4.02 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 7.05 s, 2H, CH=CH.

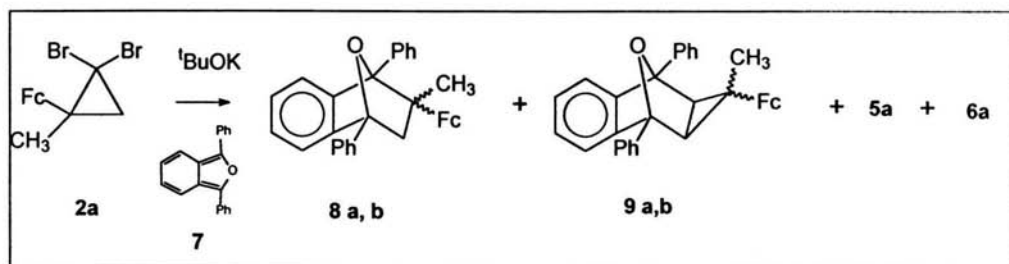
Compuesto **5c**: 1.58 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.68-2.70 m, 12 H, 2 ciclobutilos; 2.05 d,  $J = 9.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.44 d,  $J = 9.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.76 m, 1H, CH; 2.89 m; 1H, CH; 4.08 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.10 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.03 m, 1H, 4.14 m, 2H, 4.20 m, 1H, 4.25 m, 2H, 4.37 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

#### RMN- $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ ) ppm:

Compuesto **4c**: 14.7 (2CH<sub>2</sub>); 17.0 (CH<sub>2</sub>); 30.0 (CH); 34.0 (C); 68.0 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 66.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 98.7 (C<sub>ipso</sub> Fc); 109.9 (CH=).

## REACCIÓN 29

Reacción de retrociclización del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-metilciclopropano (2a) en presencia de 1,3-difenilisobenzofurano (7)



Se hace reaccionar 0.4 g (0.001 mol) del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-metilciclopropano (2a) con 0.23 g (0.002 mol) de tertbutóxido de potasio anhidro y 0.3 g (0.0011 mol) de 1,3-difenilisobenzofurano en 30 ml de dimetilsulfóxido. Se agita a temperatura ambiente durante 6 horas.

Se adicionan una mezcla de 50 ml de benceno y 50 ml de agua, se separa la capa orgánica y se evapora el disolvente. El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina y hexano como eluyente. Los isómeros 8a y 8b, 9a y 9b fueron separados por cromatografía en capa fina en SiO<sub>2</sub> (hexano-éter, 5:1) y se obtienen:

Compuesto 5a 0.02 g (19%) p.f. = 187-188 °C. Compuesto 6a 0.02 g (9 %) p.f. = 106-107 °C. Compuesto 8a: 0.06 g (10%) R<sub>f</sub> = 0.62, p.f. = 232-233 °C (12%); Compuesto 8b: 0.024 g (6%) R<sub>f</sub> = 0.54, p.f. = 218-219 °C; Compuesto 9a: 0.11 g (23%) R<sub>f</sub> = 0.58, p.f. = 241-242 °C; Compuesto 9b: 0.04 g (9%), R<sub>f</sub> = 0.47, p.f. = 216-217 °C.

RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:

Compuesto 8a: 1.32 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 2.27 d, J = 11.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.12 d, J = 11.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 2.47 m, 1H, 3.65 m, 1H, 3.72 m, 1H, 3.88 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.04 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.00-7.56 m, 14H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Compuesto 8b: 1.35 s, 3H, CH<sub>3</sub>, 2.61 d, 1H, CH<sub>2</sub>, 2.65 d, 1H, CH<sub>2</sub> J = 11.1; 3.86 m, 1H, 4.07 m, 1H, 4.11 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.06 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.02- 7.56 m, 14H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Compuesto 9a:** 1.71 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.94 s, 2H, CH; 4.04 m, 2H, 4.06 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.14 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.0-7.18 m, 4H, 7.36-7.56 m, 6H, 7.68-7.76 m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

**Compuesto 9b:** 1.50 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.93 s, 2H, CH; 4.05 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.13 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.12-7.65 m, 14H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**RMN-<sup>13</sup>C (δ) ppm:**

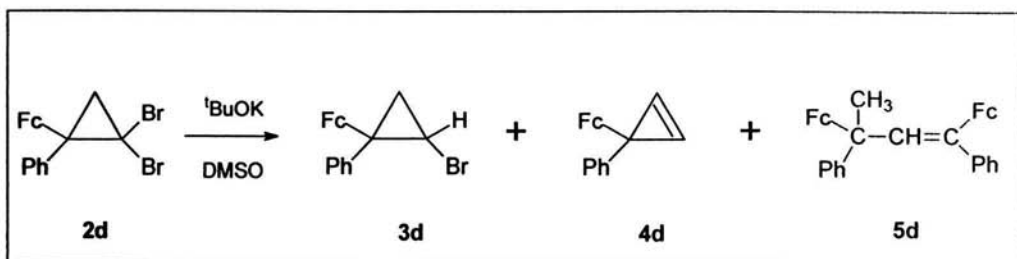
**Compuesto 8a:** 24.89 (CH<sub>3</sub>); 52.19 (CH<sub>2</sub>); 48.87, 92.98, 95.92 (C); 68.30 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 66.85, 67.61, 67.70, 68.43 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 96.0 (C<sub>ipso</sub> Fc); 118.54, 121.99, 125.28, 125.56, 126.12, 126.21, 126.36, 126.54, 126.71, 127.35, 127.72, 127.76, 128.43, 128.48 (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 137.43, 139.37, 146.05, 148.94, (C<sub>ipso</sub> Ar).

**Compuesto 8b:** 25.99 (CH<sub>3</sub>); 52.93 (CH<sub>2</sub>); 49.26, 93.19, 93.36 (C); 68.08 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 66.47, 67.11, 67.71, 68.79 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 94.14 (C<sub>ipso</sub> Fc); 118.13, 120.72, 125.27, 125.56, 125.80, 126.21, 126.36, 126.78, 126.91, 127.35, 127.78, 127.83, 128.43, 128.48 (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 137.66, 139.48, 145.86, 149.28 (C<sub>ipso</sub> Ar).

**Compuesto 9a:** 15.12 (CH<sub>3</sub>); 38.48, 90.12 (2C); 41.05 (2CH); 68.50 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 65.43, 67.14 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 96.43 (C<sub>ipso</sub> Fc); 119.01 (2C), 125.87 (2C), 128.05 (4C), 128.37 (6C), 136.71 (2C), 151.48 (2C), (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**REACCIÓN 30**

**Reacción de retrociclización del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-fenilciclopropano (2d)**



Se hace reaccionar 0.92 g (0.002 mol) del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-fenilciclopropano **2d** con 0.23 g (0.002 mol) de tertbutóxido de potasio en 30 ml de dimetilsulfóxido anhidro, se agita a temperatura ambiente durante 6 horas.

Se adicionan una mezcla de 50 ml de benceno y 50 ml de agua, se separa la capa orgánica y se evapora el disolvente.

El residuo se coloca en una columna cromatográfica con alúmina y hexano como eluyente se obtienen: Compuesto **3d** 0.062 g (9%) Rf = 0.59, p.f. = 106- 107 °C. Compuesto **4d** sólido amarillo 0.096 g (14%) Rf = 0.4. Compuesto **5d** 0.36 g (31%) Rf = 0.7, p.f. = 147-148 °C.

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

Compuesto **3d**: (Z): 1.42d,  $J_{AB} = 5.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.92 d,  $J_{BX} = 5.8$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.94 m,  $J_{AB} = 5.6$  Hz,  $J_{BX} = 5.8$  Hz, 1H, CH; 4.0 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.05 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.1 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 7.28- 7.89 m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

(E): 1.63 d,  $J_{AB} = 6.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.82 d,  $J_{BX} = 5.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.37 m, 1H, CH  $J_{AX} = 6.0$  Hz,  $J_{BX} = 5.2$  Hz, 4.13 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 3.9 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.05 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 7.50-8.00 m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Compuesto **4d**: 3.96 m, 2H, 4.05 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.15 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.32 s, 2H, CH=; 7.20- 7.39 m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

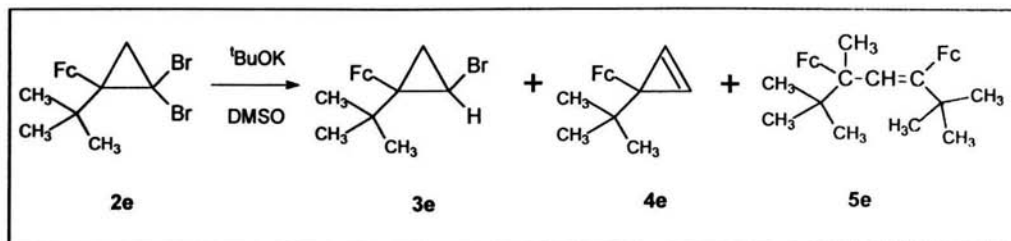
Compuesto **5d**: 1.5042 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.04 m, 4H, 4.11 m, 2H, 4.22 m, 2H, 2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.16 s, 5H, 4.25 s, 5H, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 6.87 s, 1H, CH; 7.07- 7.27 m, 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:**

Compuesto **5d**: 27.91 (CH<sub>3</sub>); 43.59, 137.25 (2C); 68.69, 69.05 (2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 65.67, 66.13, 66.74, 67.05, 67.31, 67.32, 68.36, 68.49 (2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 89.97, 102.50 (C<sub>ipso</sub> Fc); 125.42 (CH=); 126.07, 127.08, (2C), 127.23, (2C), 127.34 (2C), 129.60 (2C), 134.77 (1C), (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 139.31, 149.17 (2C<sub>ipso</sub> Ar).

**REACCIÓN 31**

**Reacción de retrociclización del 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-t-butilciclopropano (2e)**



Se hace reaccionar 0.81 g (0.002 mol) del 1,1-dibromo-2-ferrocenil-2-butilciclopropano **2e** de la manera antes descrita. Se separa de acuerdo al procedimiento general y se obtienen: 0.18 g (25%) de **3e**, p.f. = 54-55 °C. 0.2 g (28%) de un aceite rojizo correspondiente al alqueno **5e**. 0.17 g (30%) de **4e** p.f. = 40 °C.

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

Compuesto **3e**: (Z): 0.71 s, 9H, <sup>t</sup>Bu; 1.40 m,  $J_{AB} = 8.5$  Hz,  $J_{AX} = 5.64$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.71 m,  $J_{AB} = 8.5$  Hz,  $J_{BX} = 5.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>; 3.35 m,  $J_{AX} = 5.6$  Hz,  $J_{BX} = 5.7$  Hz, 1H, CH-Br; 4.10 m, 2H, 4.15 m, 1H, 4.19 m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.2 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Compuesto **4e**: 0.81 s, 9H, 3CH<sub>3</sub>; 4.00 m, 2H, 4.05 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.03 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.37 s, 2H, CH=.

Compuesto **5e**: 1.42 s, 9H, <sup>t</sup>Bu; 1.60 s, 9H, <sup>t</sup>Bu; 2.00 s, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.15 s, 10H, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.02-4.37 m, 8H, 2 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 6.98 c, 1H, CH=.

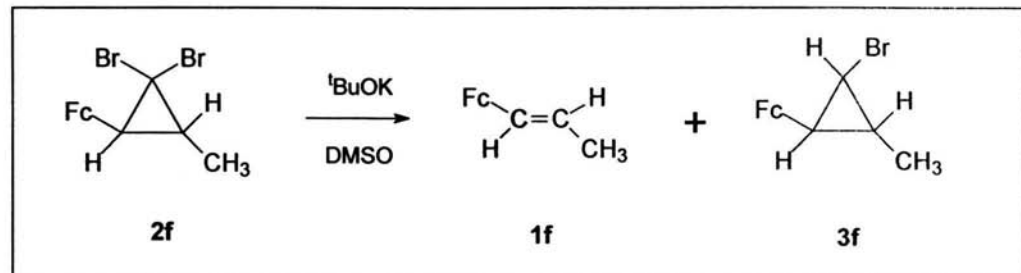
**RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:**

Compuesto **3e**: 20.36 (CH<sub>3</sub>); 26.15 (CH<sub>2</sub>); 27.88 (CH); 31.31, 33.68 (2C), 65.30, 66.14 (2C), 71.19 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.57 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 93.22 (C<sub>ipso</sub> Fc).

Compuesto **4e**: 20.73 (3CH<sub>3</sub>); 31.92, 34.53 (2C), 68.60, 66.05 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.12 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 99.53 (C<sub>ipso</sub> Fc); 116.19 (CH=CH).

**REACCIÓN 32**

**Reacción de retrociclización del 2,2-dibromo-1 ferrocenil-3-metilciclopropano (2f)**





Se hace reaccionar 1.08 g (0.002 mol) del 2,2-dibromo-1 ferrocenil-3-metilciclopropano **2f** de la manera antes descrita. Se separa mediante cromatografía en gel de sílice y como eluyente (hexano-éter, 10:1) y se obtienen 0.11 g (24%) de un sólido rojo correspondiente al alqueno **1f** p.f. = 139-140 °C y 0.13 g (20%) de **3f** p.f. = 71-72 °C.

#### RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:

Compuesto (**1f** /trans): 1.73 d, *J* = 5.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.08 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.26 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.56 m, *J* = 5.5 Hz, 13.6 Hz, 1H, CH; 6.10 d, *J* = 13.6 Hz, 1H, CH.

Compuesto (**1f**/ cis): 1.84 d, *J* = 5.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.09 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.35 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 5.78 m, *J* = 5.3 Hz, 6.4 Hz, 1H, CH; 5.82 d, *J* = 6.4 Hz, 1H, CH.

Compuesto **3f**: 1.31 d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>; 1.11 m, *J* = 6.3 Hz, 7.5 Hz, 1H, CH; 1.58 m, *J* = 3.9 Hz, 6.3 Hz, 1H, CH; 3.97 m, *J* = 6.3 Hz, 7.5 Hz, 1H, CH; 4.01 m, 1H, 4.05 m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.19 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

#### RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:

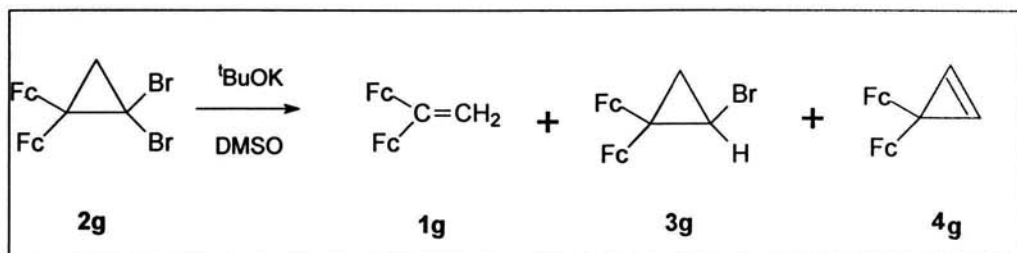
Compuesto (**1f** /trans): 19.9 (CH<sub>3</sub>); 65.8 (2C), 67.8 (2C), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 69.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 85.4 (C<sub>ipso</sub> Fc); 122.2 (CH=); 128.1 (CH=).

Compuesto (**1f**/ cis): 16.2 (CH<sub>3</sub>); 65.8 (2C), 67.8 (2C), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 69.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 82.5 (C<sub>ipso</sub> Fc); 123.0 (CH=); 126.6 (CH=).

Compuesto **3f**: 15.81 (CH<sub>3</sub>); 22.95, 29.29, 31.76, (3CH); 65.98, 66.73, 67.18, 67.32 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.45 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 86.49 (C<sub>ipso</sub> Fc).

### REACCIÓN 33

#### Reacción de retrociclización del 2,2-dibromo-1,1-diferrocenil ciclopropano (**2g**)



Se hace reaccionar 1.34 g (0.002 mol) del 2,2-dibromo-1,1-diferrocenil-ciclopropano **2g** de la manera antes descrita. Se separa mediante cromatografía en gel de sílice y como eluyente (hexano-éter, 10:1) y se obtienen: 0.12 g (10%) de **3g** Rf = 0.56, p.f. = 163 °C (Desc). 0.11 g (14%) de **4g** Rf = 0.64, polvo amarillo, p.f. = 137-138 °C. 0.14 g (18%) de un sólido rojo correspondiente al alqueno **1g** p.f = 163-164 °C.

**RMN- <sup>1</sup>H (δ) ppm:**

Compuesto **3g**: 1.38 m,  $J_{AB} = 5.9$  Hz,  $J_{AX} = 4.8$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 1.90 m,  $J_{AB} = 5.9$  Hz,  $J_{BX} = 7.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>; 3.90 m,  $J_{AX} = 4.8$  Hz,  $J_{BX} = 7.6$  Hz, 1H, CH; 3.82 m, 1H, 4.00 m, 1H, 4.02 m, 1H, 4.06 m, 1H, 4.19 m, 1H, 4.21 m, 1H; 2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.03 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 4.17 s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Compuesto **4g**: 3.8 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.02 m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; 4.23 s, 10H, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 7.08 s, 2H, CH=CH.

**RMN- <sup>13</sup>C (δ) ppm:**

Compuesto **3g**: 24.2 (CH<sub>2</sub>); 25.1 (C-Fc<sub>2</sub>); 42.5 (CH); 69.4, 69.5 (2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 66.3, 66.9, 67.4, 67.23, 67.9, 68.2, 68.5, 69.6 (2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 90.25, 94.96 (C<sub>ipso</sub> Fc).

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## CONCLUSIONES

1) Se obtuvieron las siguientes cetonas ferrocenilicas : isopropil ferrocenil cetona, ciclobutil-ferrocenil cetona, el benzoil ferroceno, tertbutil- ferrocenil cetona, propionilferroceno, diferrocenil-cetona.

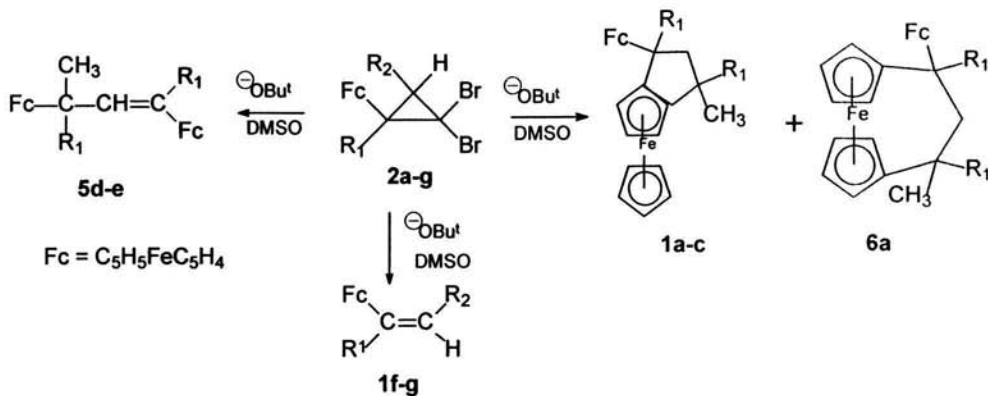
2) Se sintetizaron los siguientes carbinoles ferrocenilicos: 2-ferrocenil-2-propanol, 1-ferrocenil-1-fenil-etanol, 2-ferrocenil-3,3-dimetil-2-butanol, 1-ferrocenilpropanol, 1,1-diferrocenil-etanol.

3) Se logró la síntesis de los siguientes alquenos ferrocenilicos por deshidratación de alcoholes: 2-ferrocenilpropeno, 1-ferrocenil-1-feniletano, 1-ferrocenil-3,3-dimetilbut-1-eno, *trans:cis*-1 -ferrocenil-propeno, 1,1-diferroceniletano. Y los siguientes alquenos ferrocenilicos usando la reacción de Wittig: 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno, 1-ciclobutil-1-ferroceniletano.

4) Se obtuvieron los siguientes dibromo ferrocenil ciclopropanos: 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-metilciclopropano, 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-isopropilciclopropano, 2,2-dibromo-1-ciclobutil-1-ferrocenilciclopropano, 2,2-dibromo-1-ferrocenil -1-fenilciclopropano, 2,2-dibromo-1-ferrocenil-1-t-butilciclopropano, *trans*-2,2-dibromo-1 ferrocenil-3-metilciclopropano, 2,2-dibromo-1,1-diferrocenil-ciclopropano. Mediante la reacción de dibromopropanación de adición de carbenos a olefinas.

5) Fue encontrada una nueva reacción de retrociclización de dibromo (ferrocenil) ciclopropanos mediante la acción de tertbutóxido de potasio en dimetilsulfóxido. Se determinó que en estas condiciones, se obtienen alquenos como los productos intermediarios(2-ferrocenilpropeno, 2-ferrocenil-3-metil-1-buteno, 1-ciclobutil-1-ferroceniletano) los cuales forman los dímeros cíclicos (homo y hetero anulares) o lineales (1-ferrocenil-1-feniletano, 1-ferrocenil-3,3-dimetilbut-1-eno) o como productos finales (*trans* -1 -ferrocenil-propeno, 1,1-diferroceniletano).

Las estructuras de estas reacciones dependen de los volúmenes y de las posiciones de los sustituyentes que están en el anillo de 3 miembros. (Esquema A)



Fc = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>

R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H (a); R<sub>1</sub> = *i*Pr, R<sub>2</sub> = H (b); R<sub>1</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub> = H (c);  
 R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = H (d); R<sub>1</sub> = *t*Bu, R<sub>2</sub> = H (e); R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> (f);  
 R<sub>1</sub> = Fc, R<sub>2</sub> = H (g).

ESQUEMA A

6) Se observó que también proceden este tipo de reacciones cuando dichos derivados se hacen reaccionar con sales de iminio.

7) Se proponen dos posibles mecanismos de explicación de la formación de los dímeros de alquenos intermedarios.

## REFERENCIAS

1. Salaun, J; Baird, M. S. *Curr. Med. Chem.* **1995**, 2(1), 511.
2. Freund, J. J. *Prakt Chem.* **1882**, 26, 367.
3. Ashdown, H.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 850.
4. Henderson y Lucas, *Anesthesia & Analgesia.* **1930**, 9, 1
5. Wiberg Kenneth; Hadad. Christopher; Sieber. Stefan. Schleyer. Paul von Rague. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5820.
6. Kharasch. M.S; Weiner. M; Nedenberg. W. *Univ. Microfilms Order N° 3232-4, Dissertation Abstr.* **1966**, 22, 1409.
7. Fuchs Richards; Bloombiel Jordan. J. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 910.
8. Birchall. J. M; Haszeldine. R. N; Roberts. D. W. *Chem. Comm*, **1967**, 6, 287.
9. Hofmann. K; Orochena. S.F.; Sax. S.M. Jeffrey. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 992.
10. Yamanaka Hiroki; Oshima Ryukichi; Teramura Kazuhiro. *J. Org. Chem.* **1972**, 37(11), 1734.
11. von R.-Schleyer.; Williams. J. E.; Blanchard. K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2377.
12. Klimova. Elena. I; Klimova. Tatiana. B; Martínez García, M; Moreno-Esparza, R; Alvarez, T. C; Toscano, R. A. *Russian Chemical Bulletin (Eng. Ed.)*, **1998**, 47(3), 482.
13. Demjanov. N.Y.; Doyarenko. M.N. *Bull. Acad. Sci. USSR.* **1922**, 16, 297.
14. Binger Paul; Wedemann Petra; Goddard Richard; Brinker Udu. H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6462.
15. Breslow. R; Peterson. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4426.
16. Dehnlow. E.U; *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2317.
17. Denis. J. M; Niamayoura. R; Vata. M; Lablacher Combier. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21(6), 515.
18. Baird Mark. S; Hussain, Helni. H; Nethercott. William. *J. Chem. Soc. Perkin. Transl. I*, **1986**, 1845.
19. Baird Mark. S; Dale, Cynthia. M; Lytollis, William; Simpson, Michael. *J. Tetrahedron. Letters.* **1992**, 33(11), 1521.

20. Juma'a. R; Al Dulayyhi; Mark. S. Baird; Michael Simpson; Susan Nyman; Gordon. R. *Port. Tetrahedron*, **1996**, 52(38), 12509.
21. Zimmerman. H. E.; Hovey. M. C. *J. Org. Chem.* **1975**, **44**, 2331.
22. Apeloig Yitzhak; Matzner. Eyhatte. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 5375.
23. Wiberg. K. B; Bartley. W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, **82**, 6375.
24. Geibel. K; Heindy. J. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2133.
25. Cava. M.P; Narashimhan. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, **36**, 1419.
26. Hunt. C. B. *Educ. Chem.* **1977**, **14**, 110.
27. Kealy, T. J and Pauson, P. L. *Nature*, **1951**, **168**, 1039
28. Woodward, R. B.; Rosenblum, M; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc.* **1952**, **74**, 3458.
29. Klimova . E. I.; Postnov. V.V.; Meleshenkova. N. A; Zaks. A. S. Yushkov V. V. *Khim-Farm. Zh.* **1992**, 26(5), 69.
30. Togni. Antonio; Bieler, Nicolaus; Burckhardt, Urs; Kollner, Christopher; Pioda, Giorgio; Sheider, Raoul; Schnyder, Anita. *Pure. Appl. Chem*, **1999**, 71(8), 1531.
31. Abram, Trevor; Turbitt, T. Derrick; Watts, William. E; *J. Chem. Soc. Perkin Transl, I*, **1977**, (13), 1536.
32. Hoorspool, W. M; Sutherland, R. G; Thomson, B. J. *J. Chem. Soc.* **1971**, 1550.
33. Nesmeyanov, A. N; Sazonova, V. A. *Dokl. Akad. Nauk.* **1978**, **241**, 1099
34. Klimova, E. I.; Pushin, A. N; Sazonova, V. A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, **270**, 319.
35. Klimova, E. I; Postnov, V. N; Sazonova, V. A. *Zh. Obsch. Khim.* **1987**, **57**, 2336.
36. Connor, J. A. & Lloyd, J. P. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I.* **1973**, 17.
37. Hoorspool, W. M; Sutherland, R. G; Thomson, B. J. *J. Chem. Soc.* **1971**, 1554
38. Surya Prakash; Buchholtz, Herwing; Prakash, Reddy; Armin de Meijere & Olah, George. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 1097.
39. Klimova. E. I; Martínez García, M; Klimova. T. B; Ruiz Ramírez Lena, Mendez Stivalet José Manuel. *Mendeleev Común.* **1999**, 234.
40. Klimova. Elena. I; Martínez García, M; Klimova. Tatiana. B; Álvarez, Toledano. C.; Toscano, Rubén. A; Ruiz Ramírez. L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, **605**, 89.
41. Klimova. Elena. I; Martínez García, M; Klimova. Tatiana. B; Álvarez, Toledano. C.; Toscano, Rubén. A; Ruiz Ramírez. L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, **598**, 254

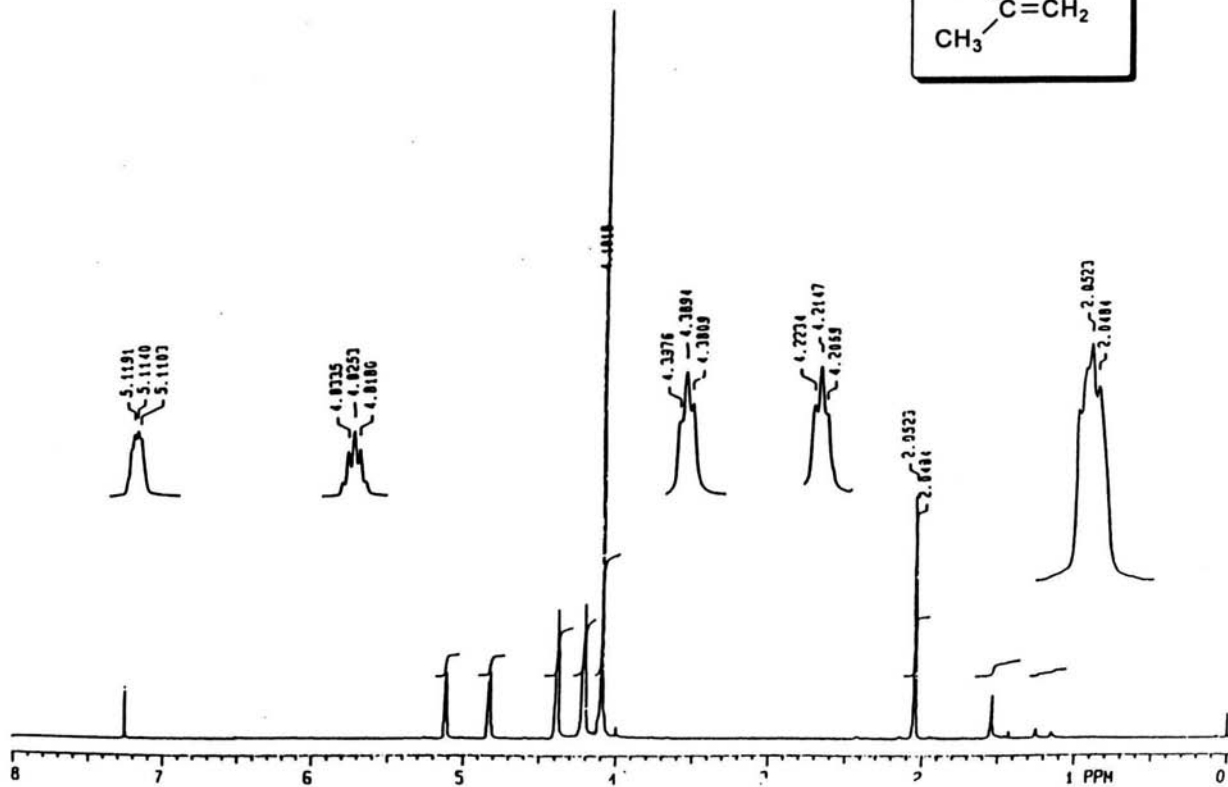
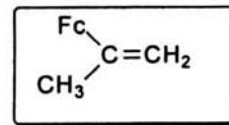
## REFERENCIAS

42. Klimova, E. I.; Meleshonkova N. N.; Postnov V. N.; Álvarez T C.; Gómez J.; Martínez García. M. Dokl. Akad. Nauk. **1995**, *344*, 498.
43. Pushin. A. N.; Klimova. E. I.; Sazonova V. A. Zh. Obsch. Khim. **1987**, *57*, 1102 [Russ. J. Gen. Chem. **1987**, *57* (Engl. Transl)]
44. Klimova. E. I.; Ruiz Ramírez L; Moreno E. R; Klimova T; Martínez García. M; Meleshonkova. N. N. J. Organom. Chem. **1998**, *559*, 1.
45. Alper. H; Kemper. S. M. J. Org. Chem. **1974**, *39*, 2303.
46. Schaaf. R.L, Leuk. C. T. J. Organomet. Chem. **1963**, *28*, 3238.
47. Rausch M.D, Pryge. C.A. J. Organomet. Chem. **1971**, *26*, 141.
48. Rausch M.D. Coleman. L.E. J. Org. Chem. **1958**, *23*, 107.
49. Rausch M.D. Fisher. E.O. Gruber. H. J. Am. Chem. Soc. **1960**, *82*, 76
50. Gokl G.W., Shepard J.P., Weber W.P, J. Org. Chem. **1973**, *38*, 1913.
51. Hoorspool, W. M; Sutherland, R. G; Thomson, B. J. J. Chem. Soc. **1971**, 1550
52. Berger K.R., Biehl E.R, Reeves P.C., J. Org. Chem. **1974**, *39*, 477.
53. Wittig G., Schollkopf. U., Org Synth, **1960** *40*, 66.

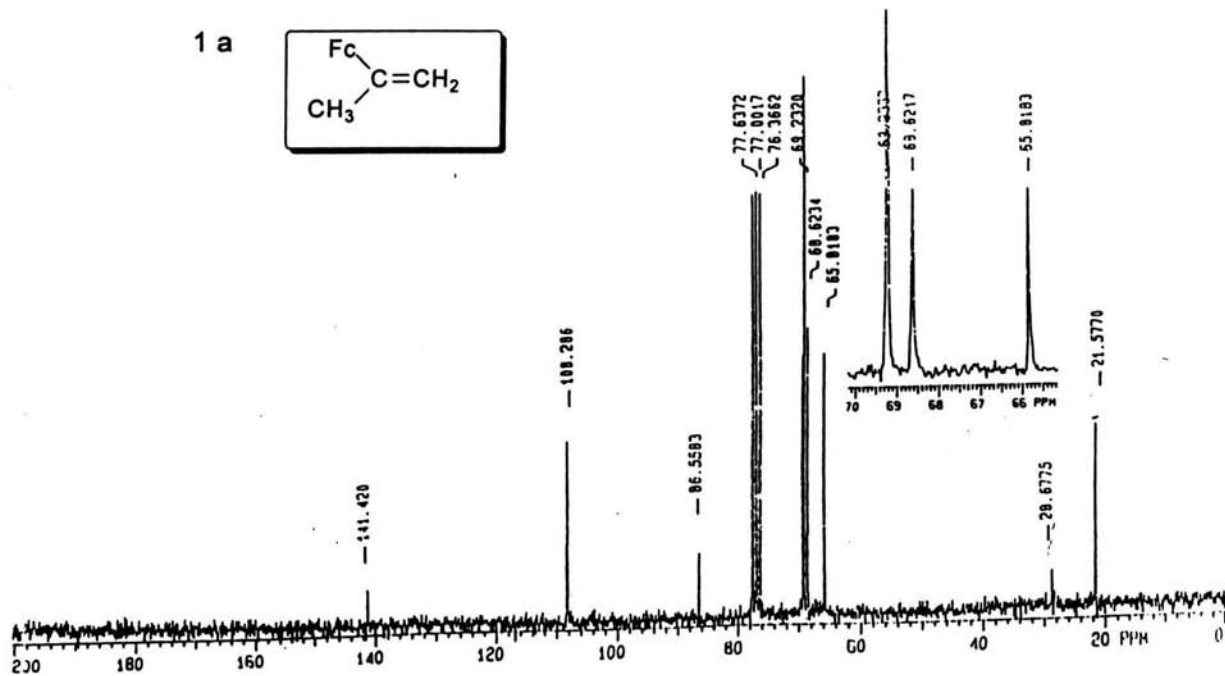
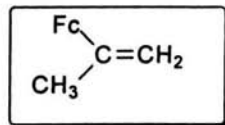
# **ESPECTROS**



1 a



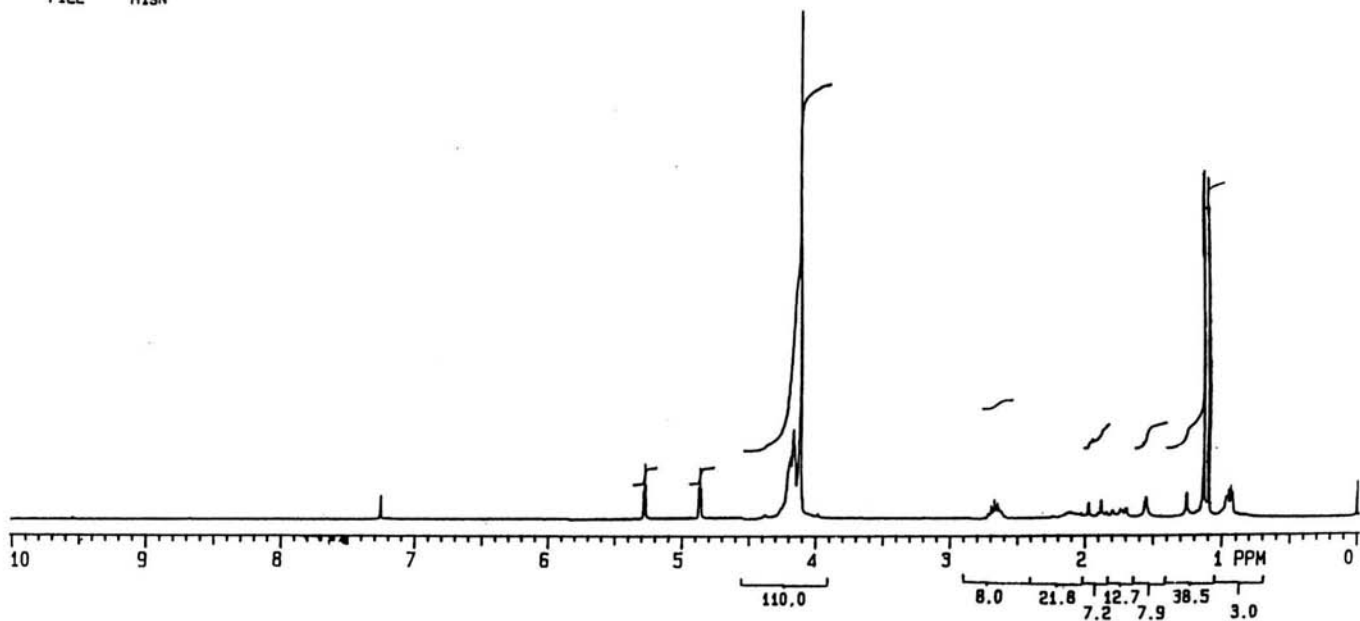
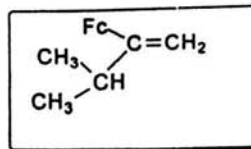
1 a



DR. MARCOS MARTINEZ  
K-4  
APC

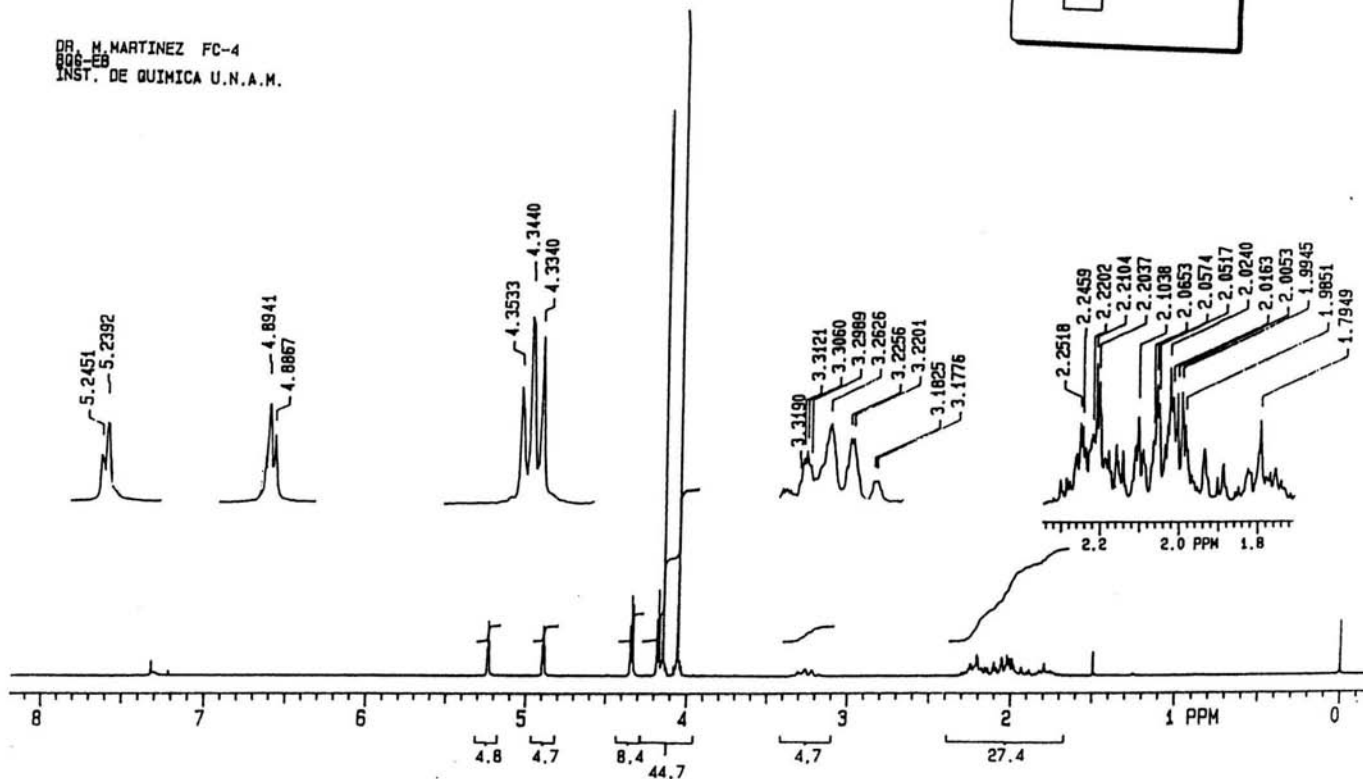
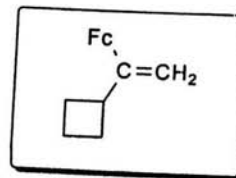
EXP2 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
DATE 01-01-98  
SOLVENT CDCL3  
FILE H1SN

1b



DR. M. MARTINEZ FC-4  
806-EB  
INST. DE QUIMICA U.N.A.M.

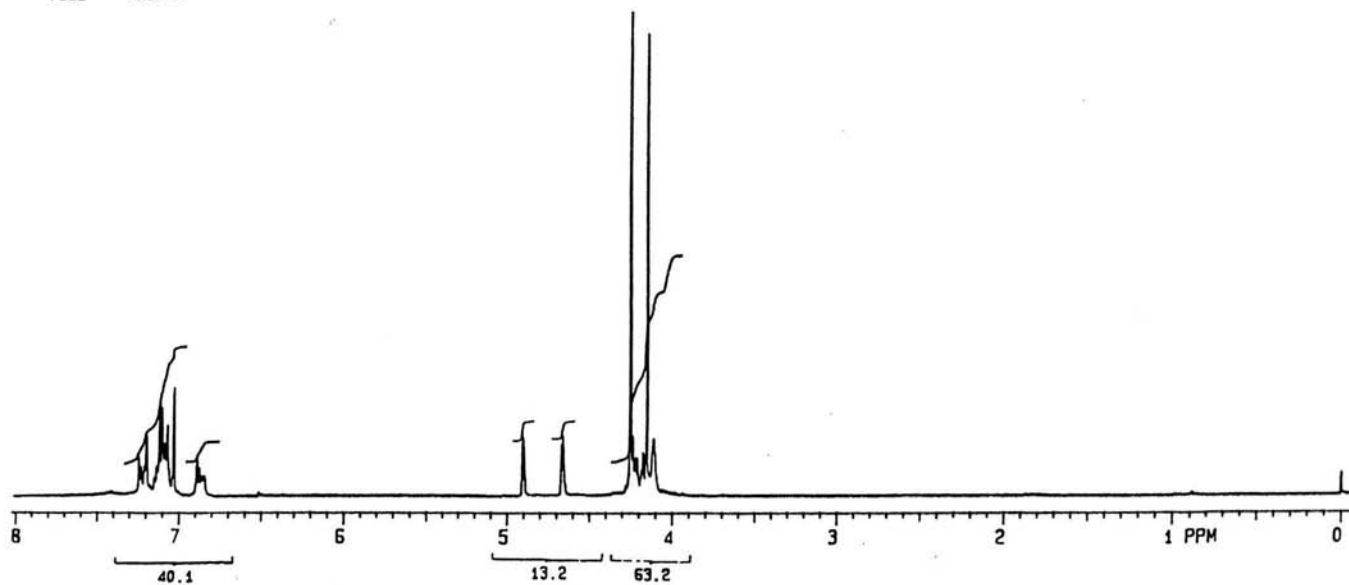
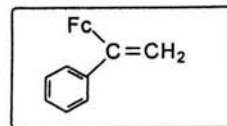
1c



DR. MARCOS MARTINEZ  
S 200MHZ  
APG

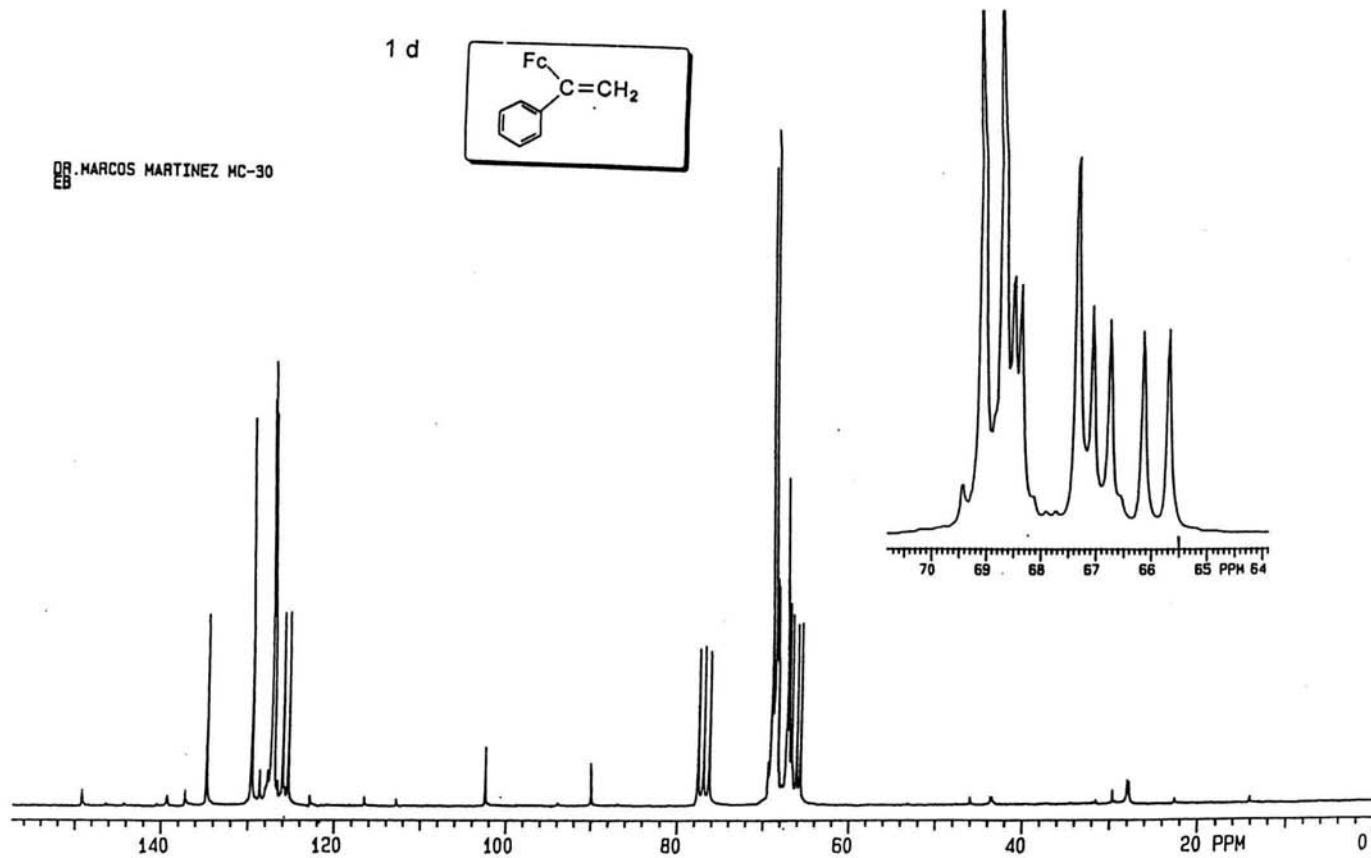
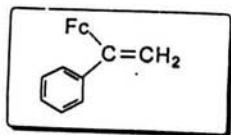
EXP3 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
DATE 09-07-00  
SOLVENT CDCL3  
FILE HC0CL3

1 d

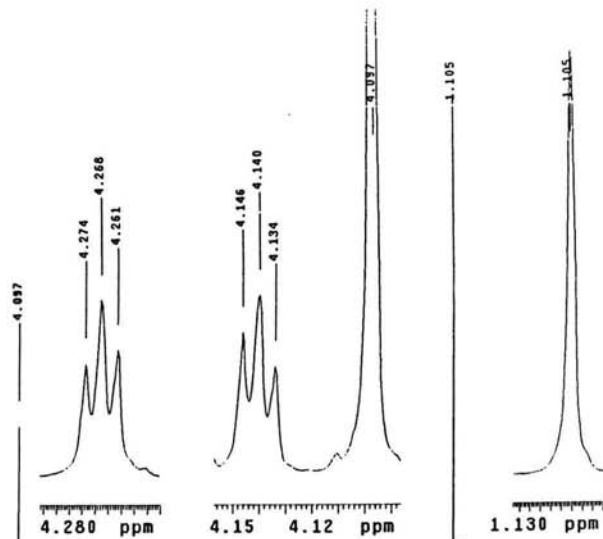
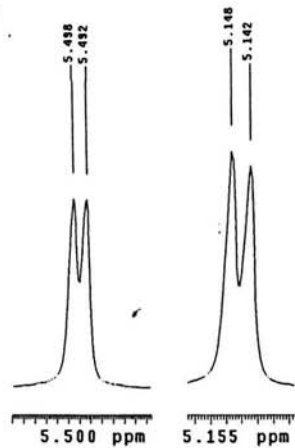


DR. MARCOS MARTINEZ MC-30  
EB

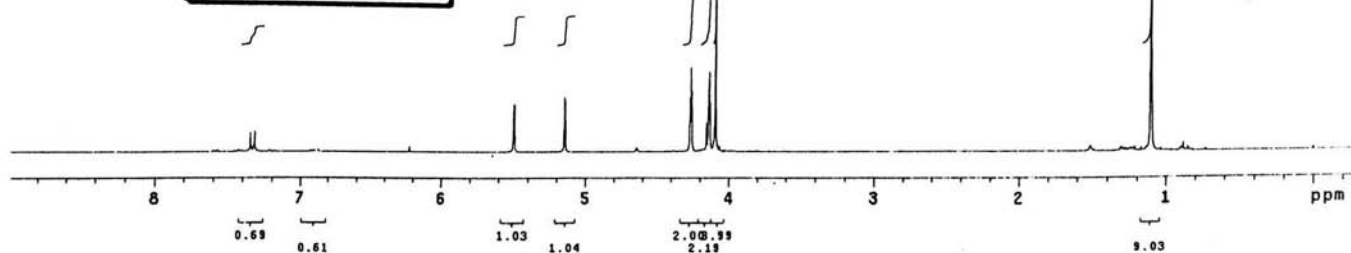
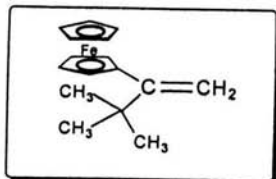
1 d



USAI  
 11/01/2001  
 Dr. Elena Klimova  
 KE-32 / CDC13  
 1H 300.2 MHz  
 Ref. TMS 0 ppm  
 300-1  
 rdm

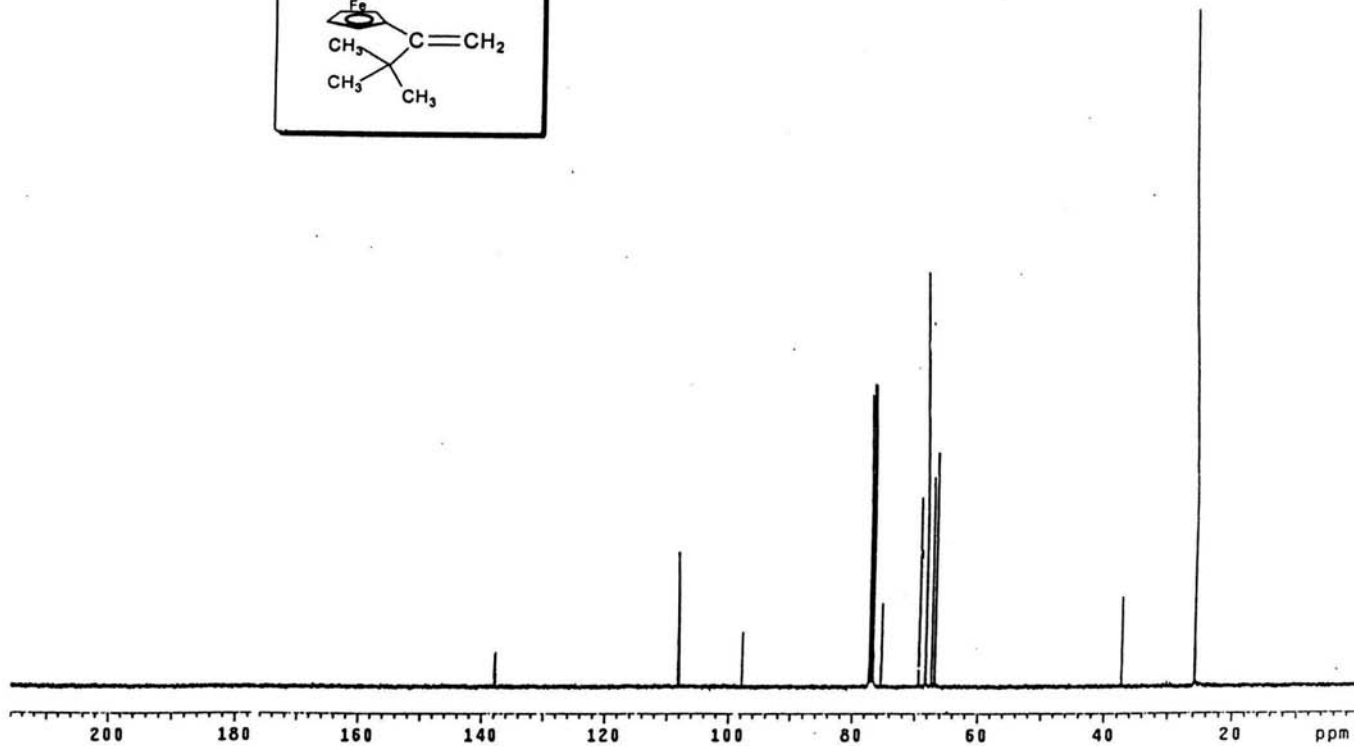
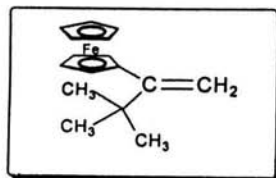


1 e



USA1  
23 novembre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-53 / CDCl3  
13C 100 MHz  
ref CDCl3 77 ppm  
400  
oye

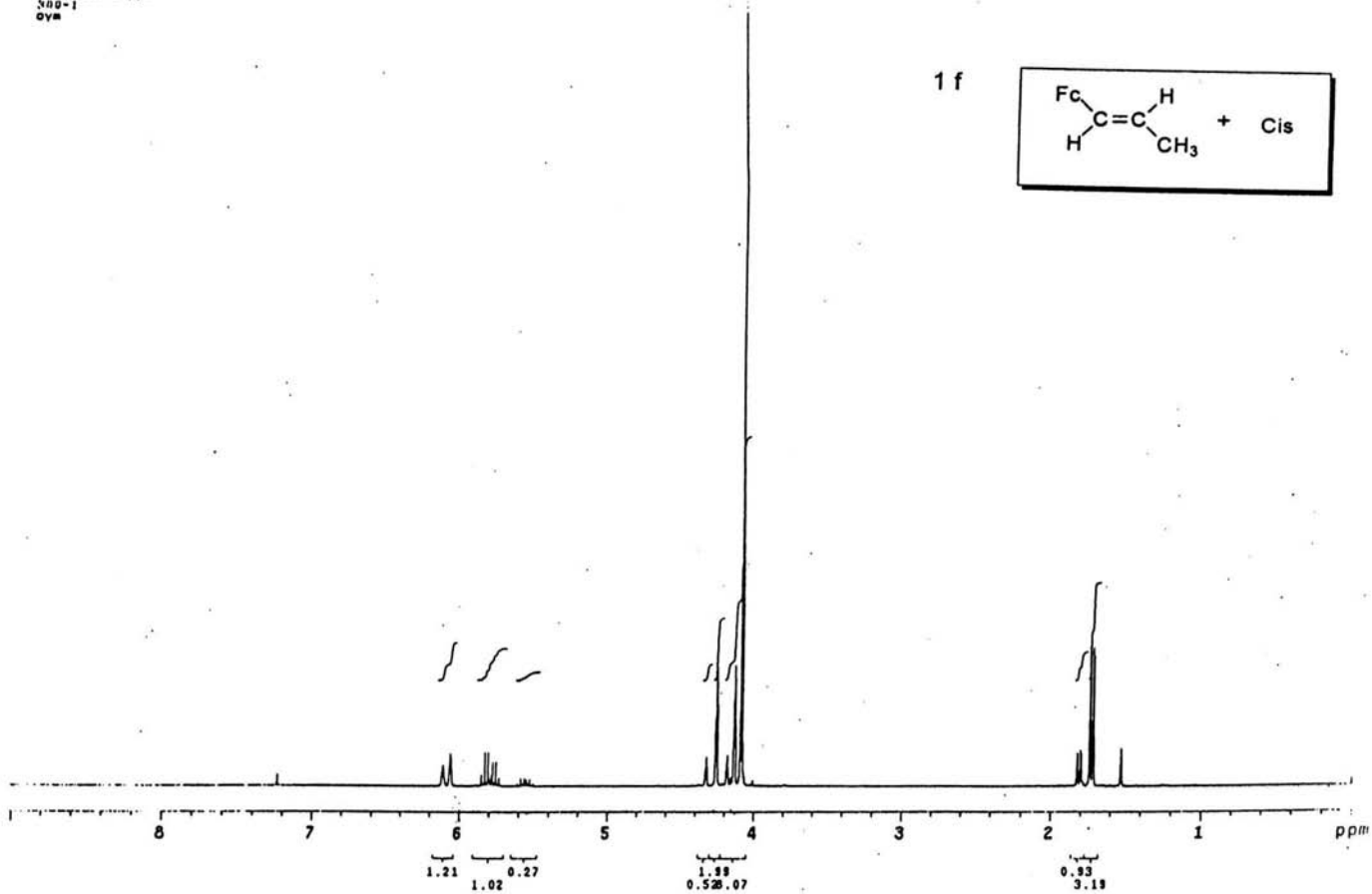
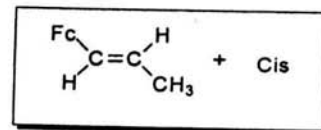
1 e





HNMR  
19 novembra 2003  
Dr. Elena Kilmova  
KJ-20 / 020114  
III 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-1  
ova

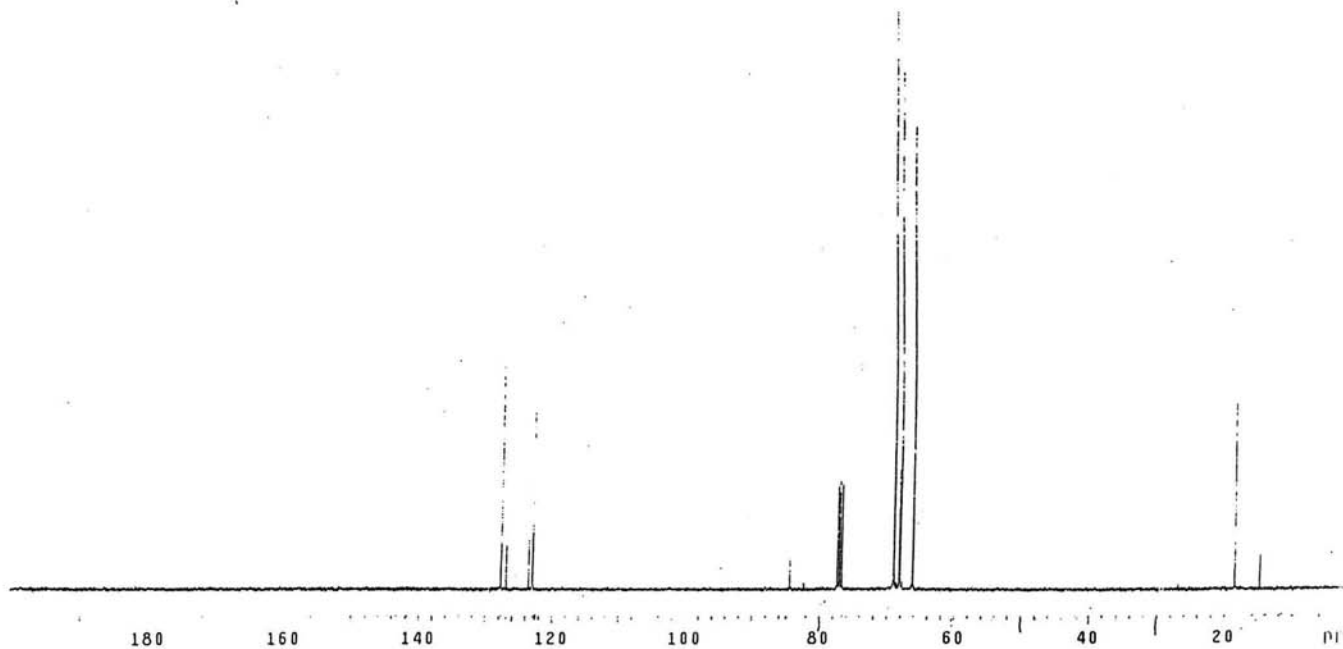
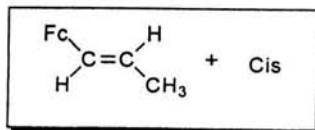
1 f



0.2M  
100 MHz  
100 MHz  
100 MHz  
100 MHz  
100 MHz  
100 MHz  
100 MHz

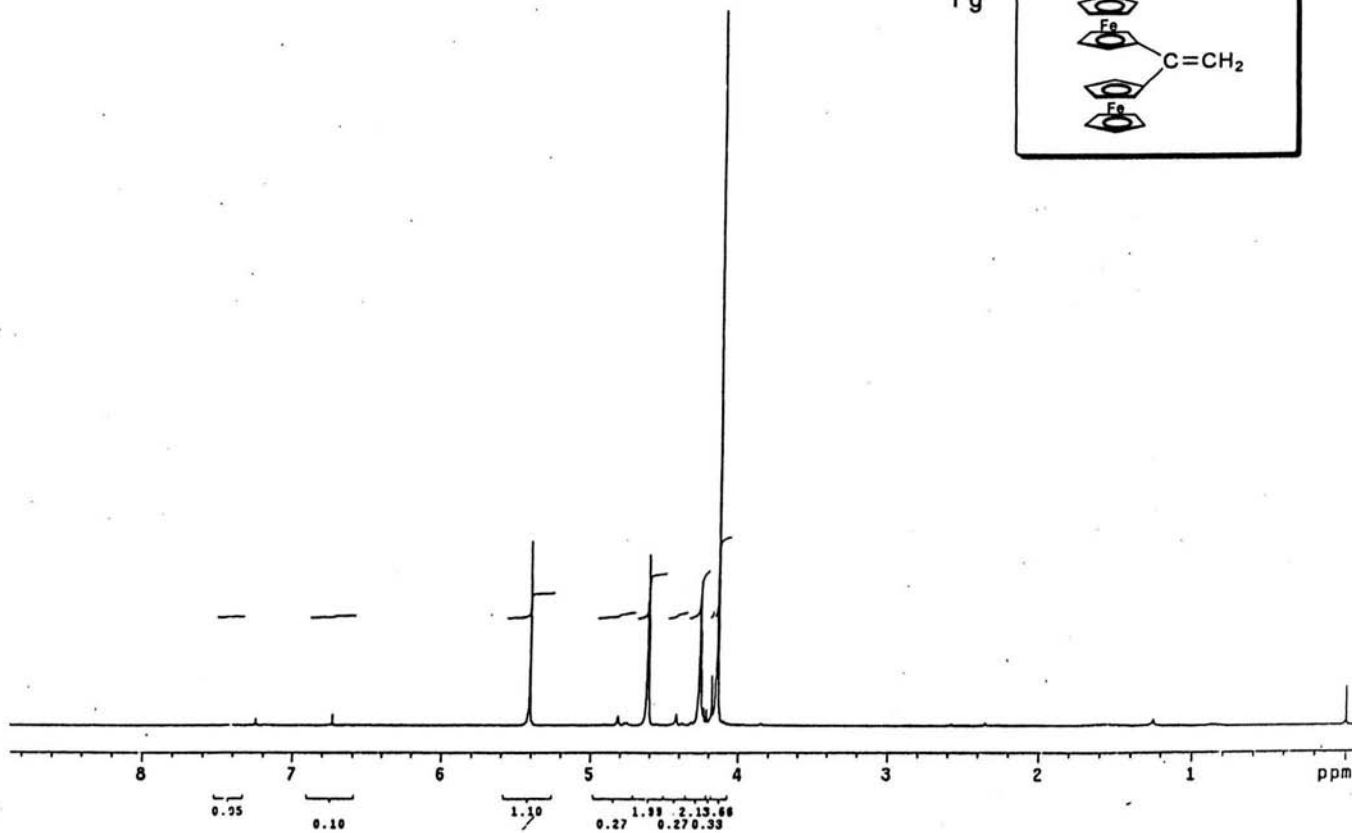
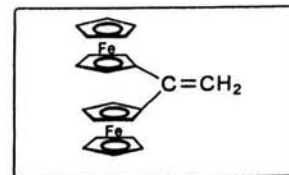
Pulse Sequence: zgpg30

1 f

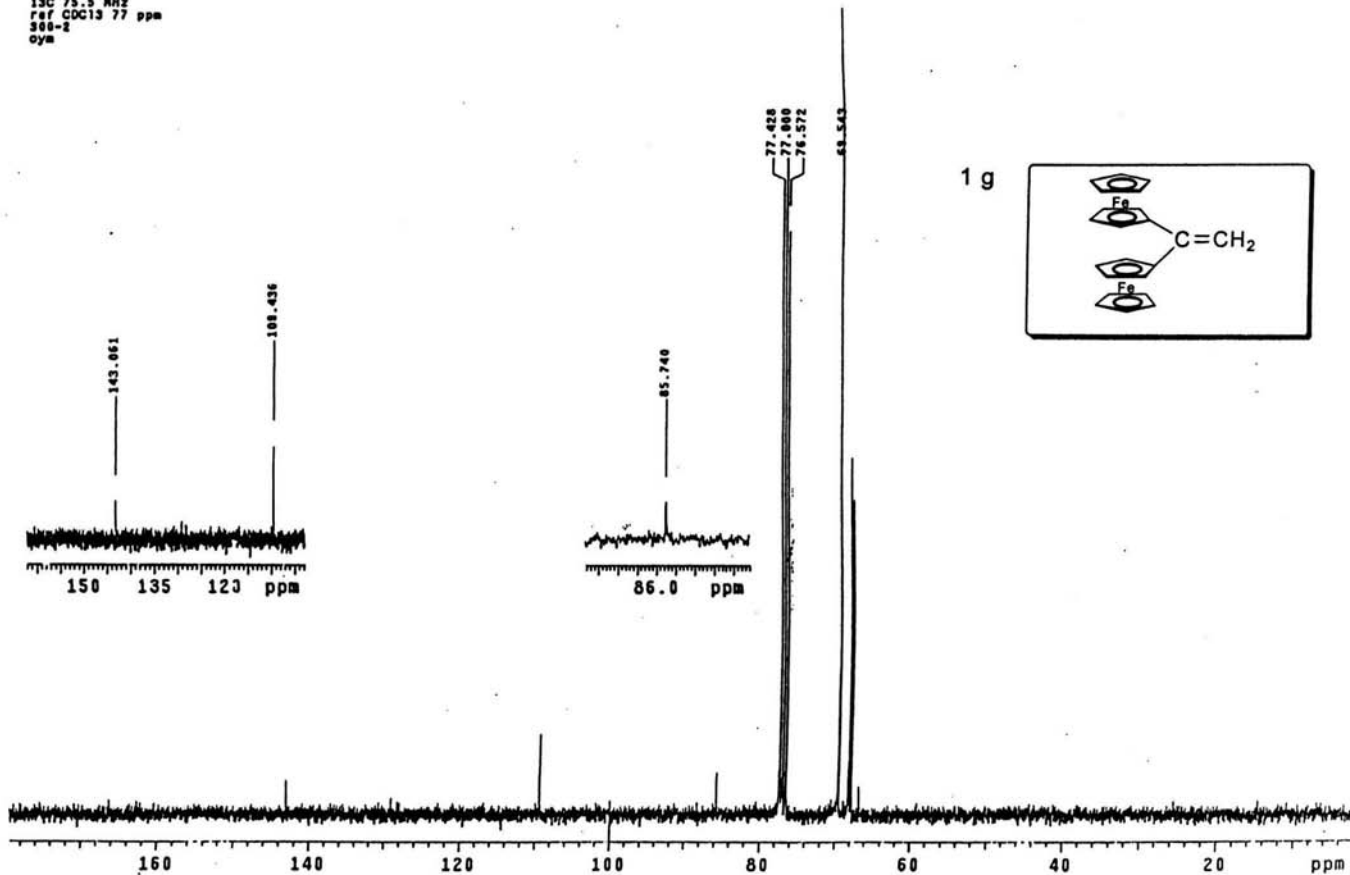


USAI  
25 octubre 2000  
Dra. Elena Klimova / J.Manuel Martinez  
ferr / CDCl3  
1H 298.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

1 g

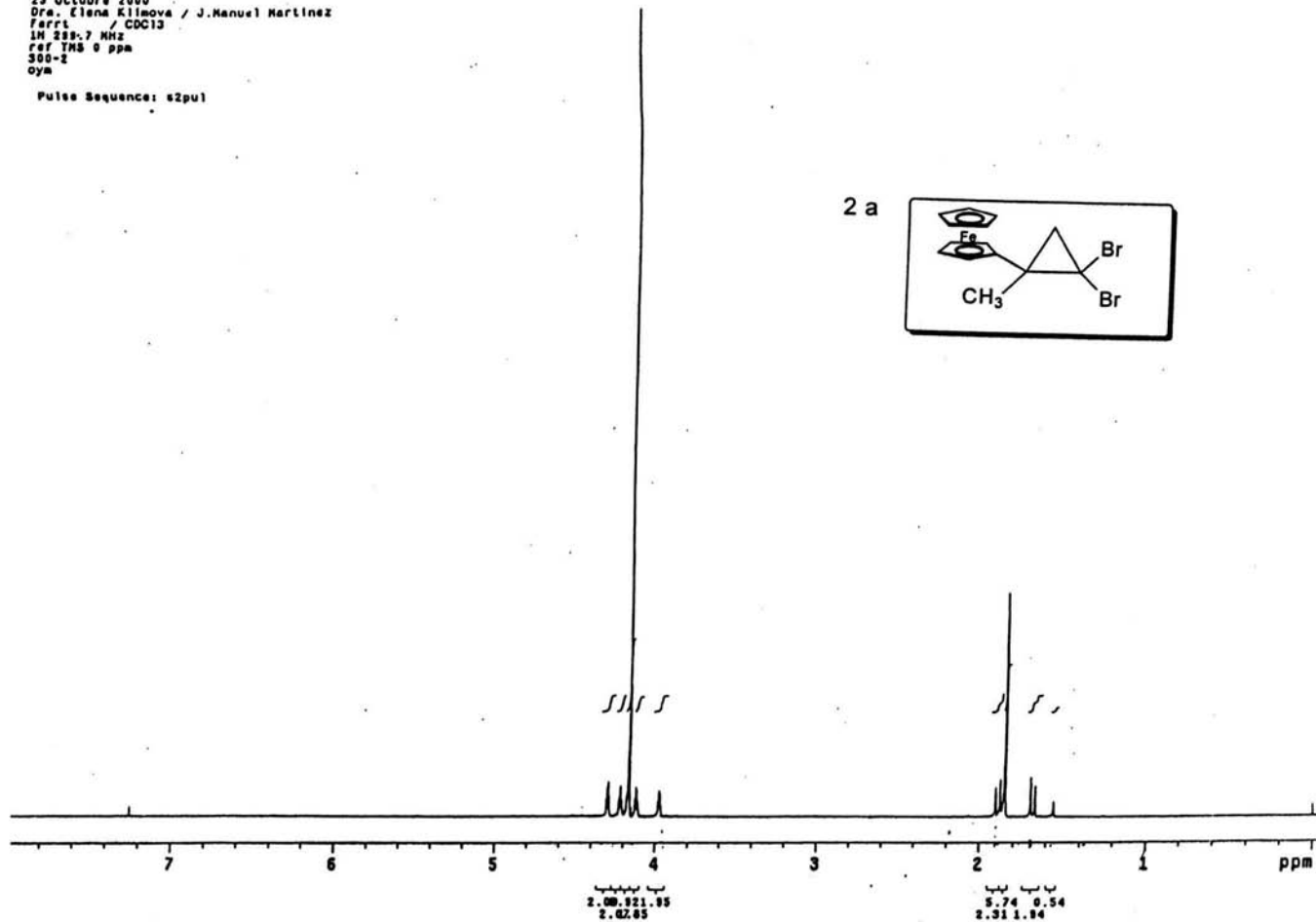


USAI  
22 marzo 2000  
Dra. Elena Klimova  
K15 / CDC13  
13C 75.5 MHz  
ref CDC13 77 ppm  
568-1  
oym

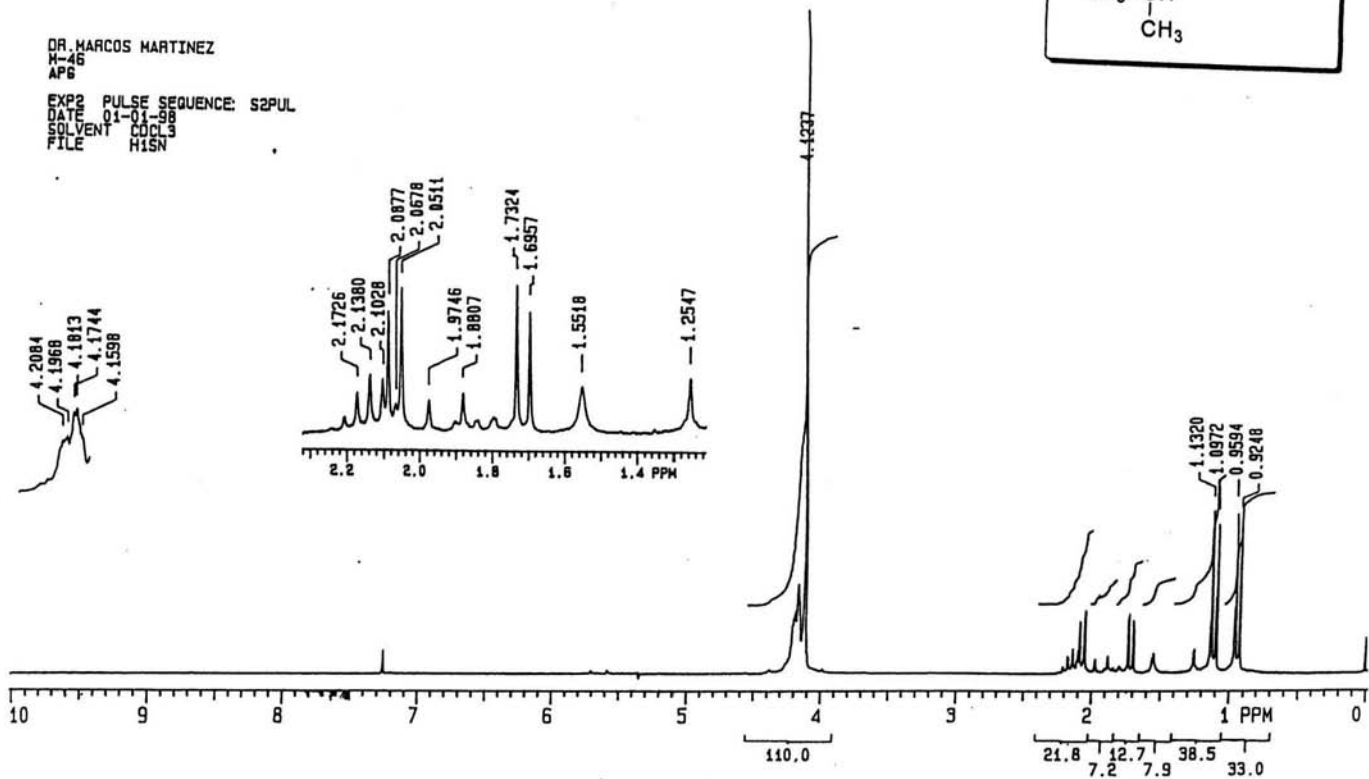


USAI  
25 Octubre 2000  
Dra. Elena Klimova / J.Manuel Martinez  
Farrt / CDC13  
1H 200.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-1  
oym

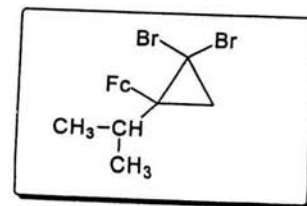
Pulse Sequence: s2pul



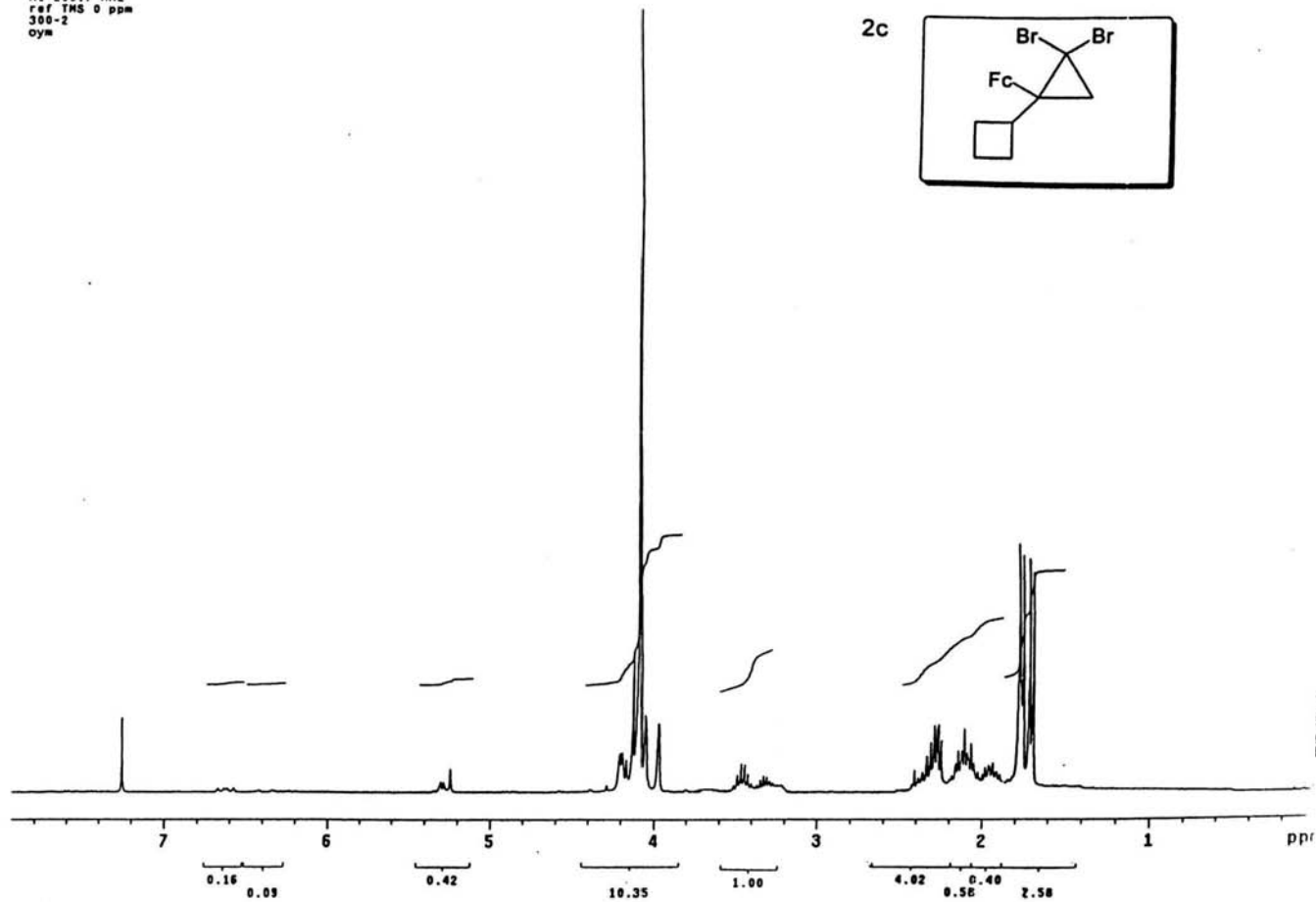
DR. MARCOS MARTINEZ  
N° 46  
AP 8  
EXP2 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
DATE 01-01-98  
SOLVENT CCl3  
FILE H15N



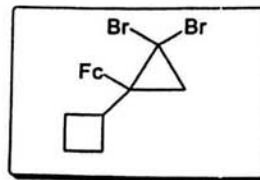
2b



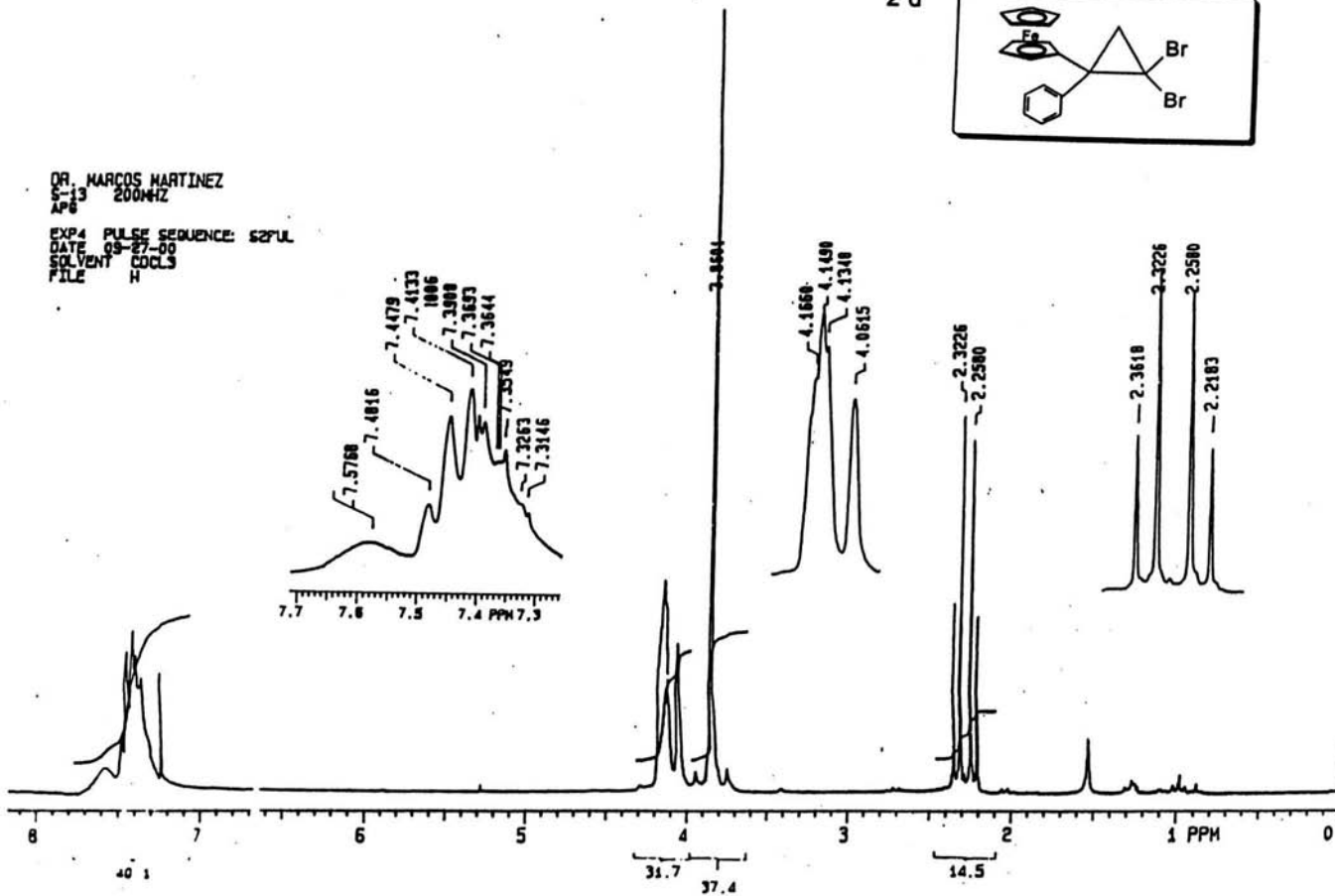
USAI  
1 febrero 1999  
Dra. Elena Klimova  
EK / CDC13  
M1 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym



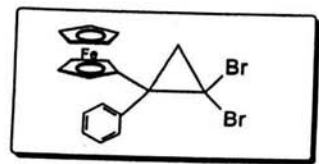
2c



DR. MARCOS MARTINEZ  
S-13 200MHZ  
AP8  
EXP4 PULSE SEQUENCE: S2FUL  
DATE 09-27-00  
SOLVENT CDCL3  
FILE H



2 d

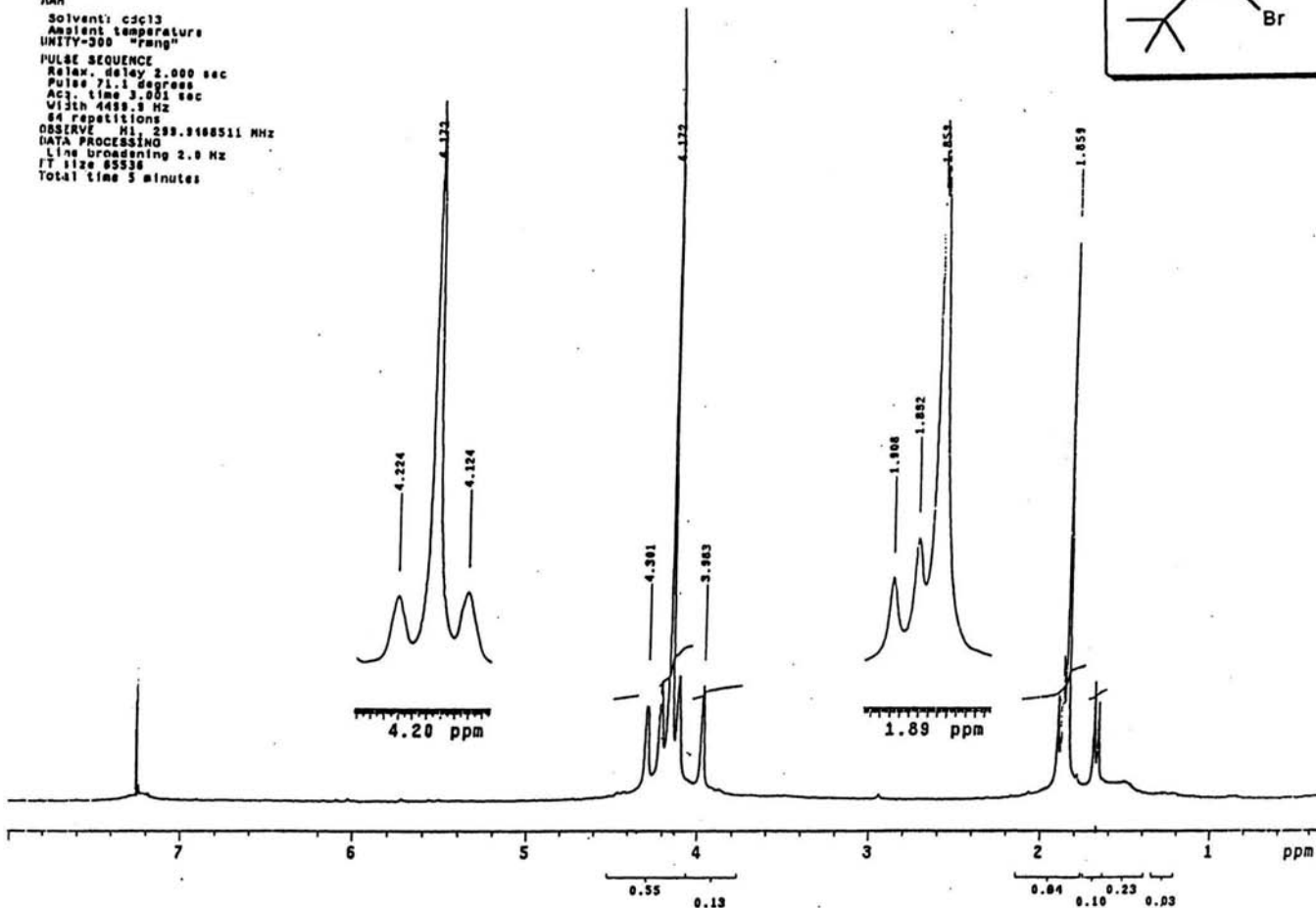
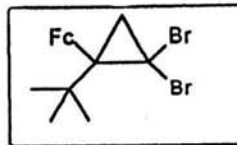




JN-7  
M. Martinez-E. K.  
31-1-00  
JAH

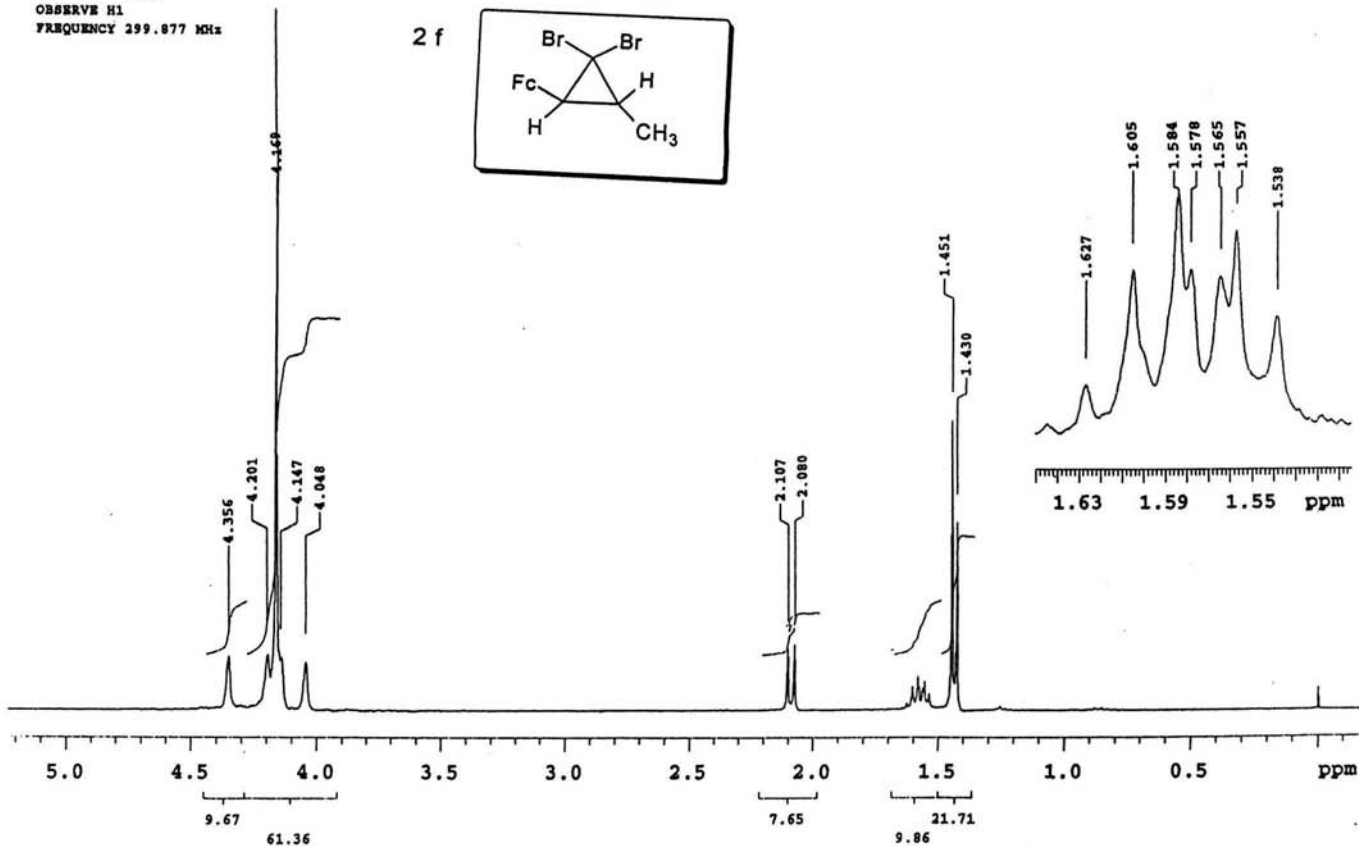
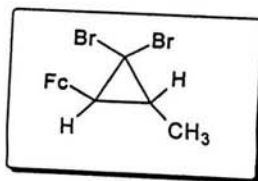
Solvent: cdcl3  
Ambient temperature  
UNITY-300 "Fmg"  
PULSE SEQUENCE  
Relax. delay 2.000 sec  
Pulse 71.1 degrees  
Acq. time 3.001 sec  
Width 4488.8 Hz  
64 repetitions  
OBSERVE M1, 299.918511 MHz  
DATA PROCESSING  
Line broadening 2.0 Hz  
FT size 65536  
Total time 5 minutes

2e



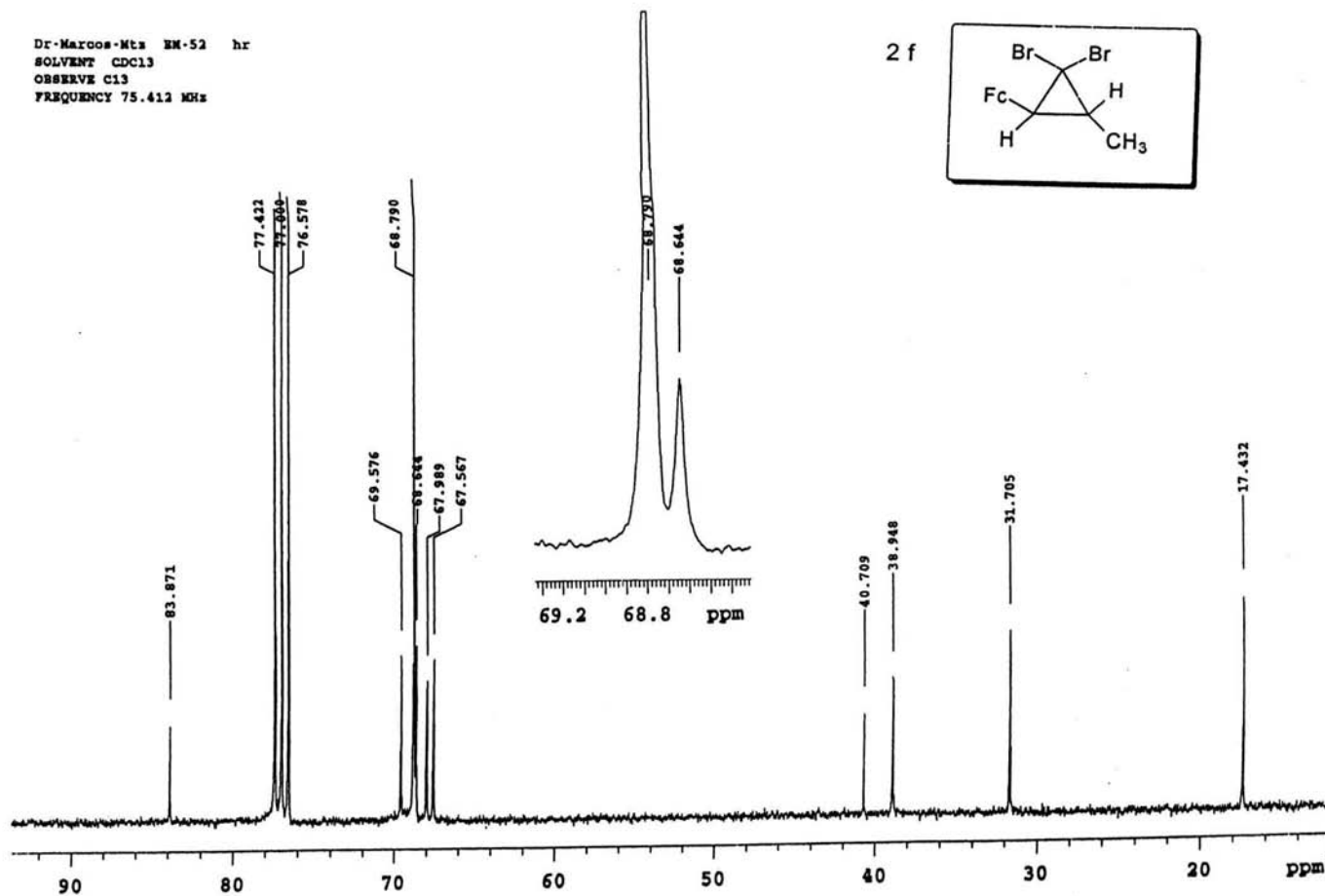
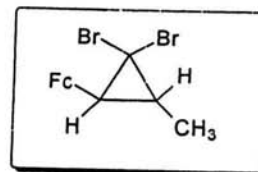
Dr-Marcos-Mtz EM-52 hr  
#SOLVENT CDCl3  
OBSERVE H1  
FREQUENCY 299.877 MHz

2 f



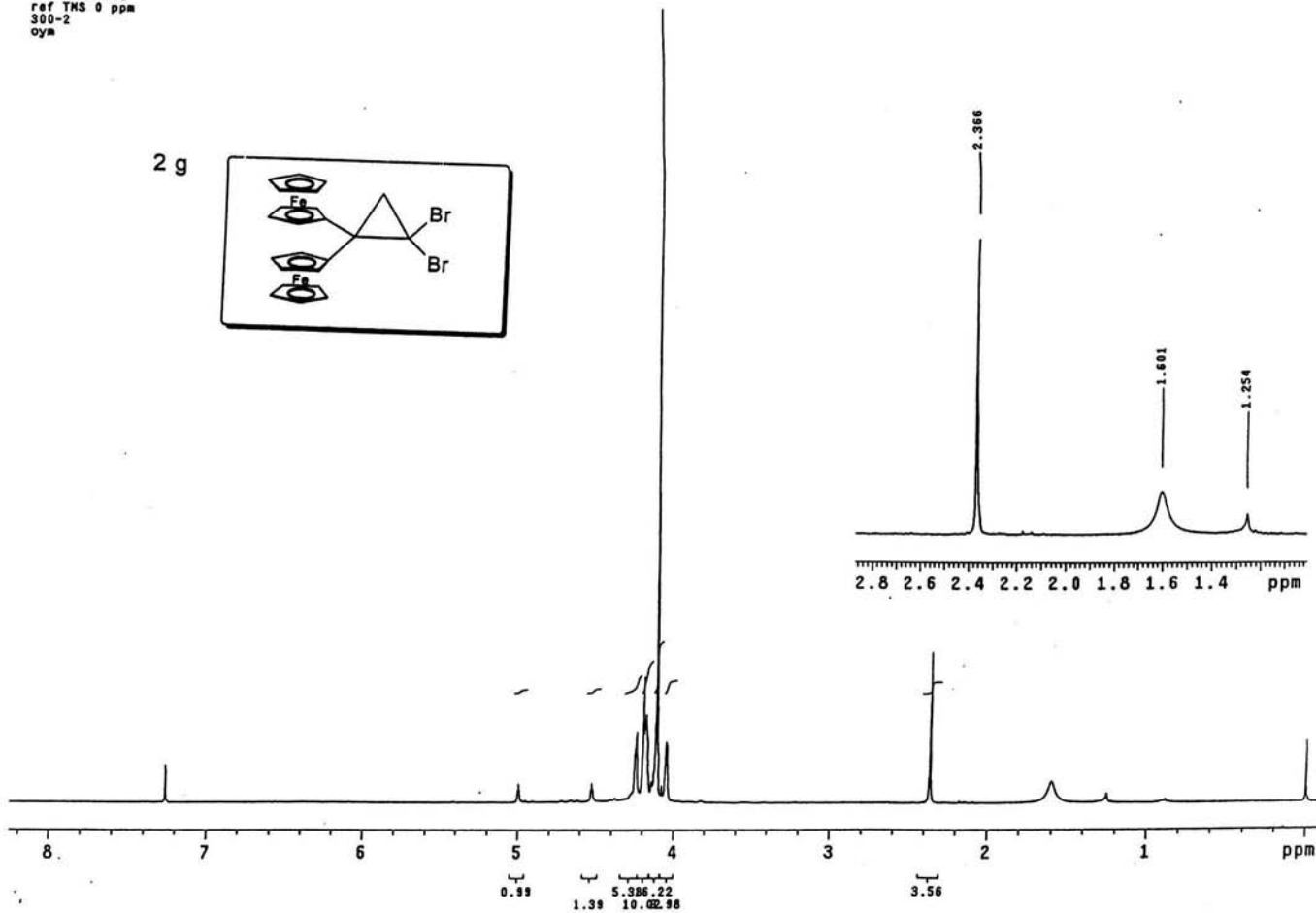
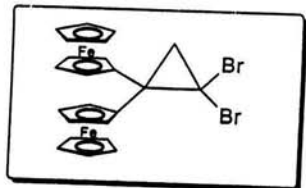
Dr-Marcos-Mts EM-52 hr  
SOLVENT CDCl3  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.412 MHz

2 f



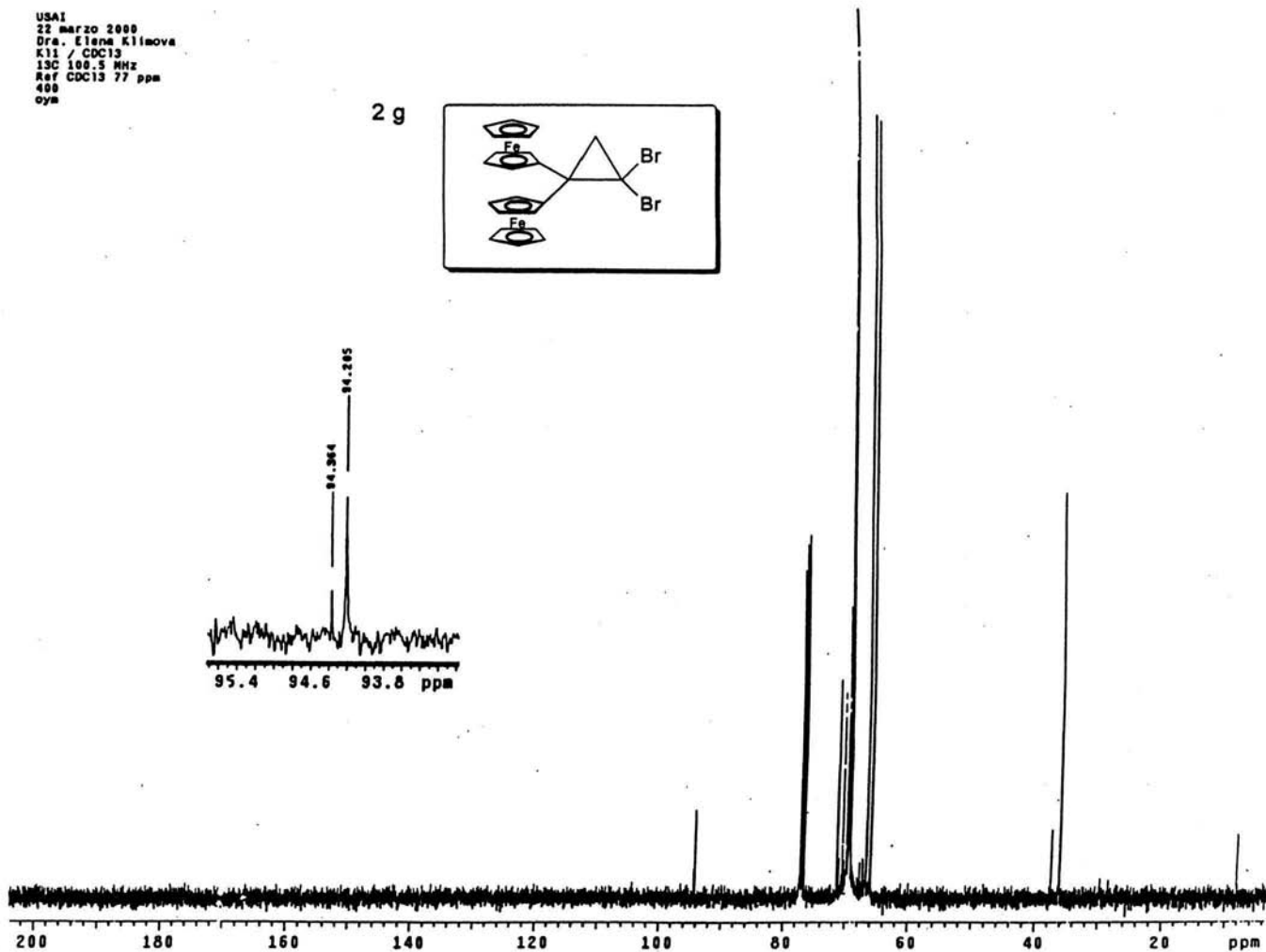
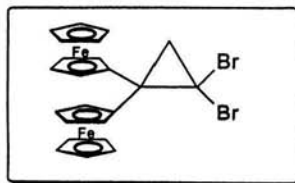
USAI  
22 marzo 2000  
Dra. Elena Klimova  
K11 / CDC19  
1H 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

2 g



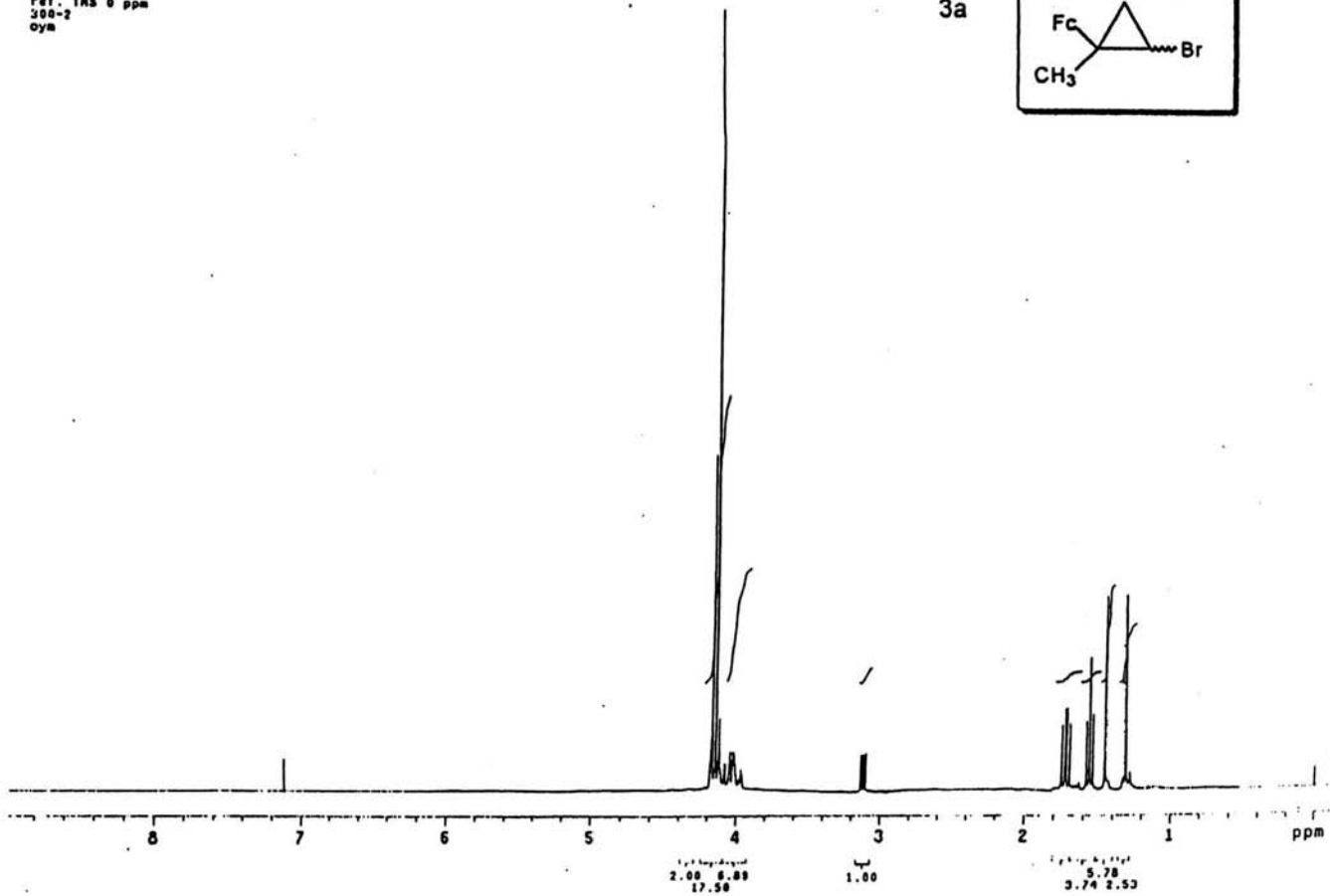
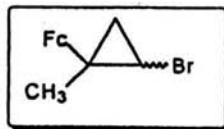
USA1  
22 marzo 2000  
Dra. Elena Klimova  
K11 / CDC13  
13C 100.5 MHz  
Ref CDC13 77 ppm  
400  
oym

2 g



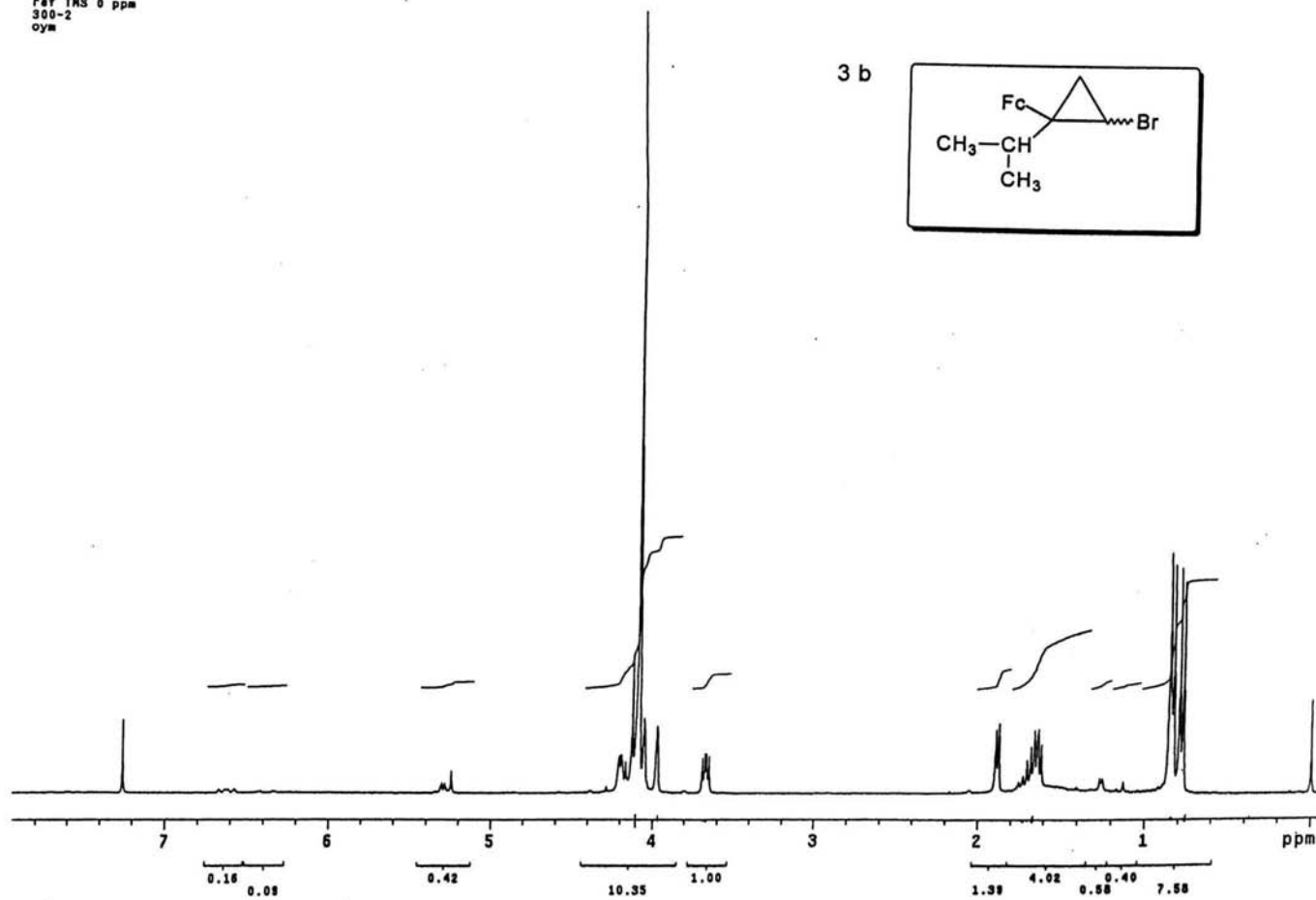
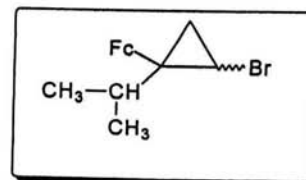
USA1  
13 mayo 2002  
Dra. Elena Klimova  
KL-8 / CDC13  
1H 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-2  
oym

3a



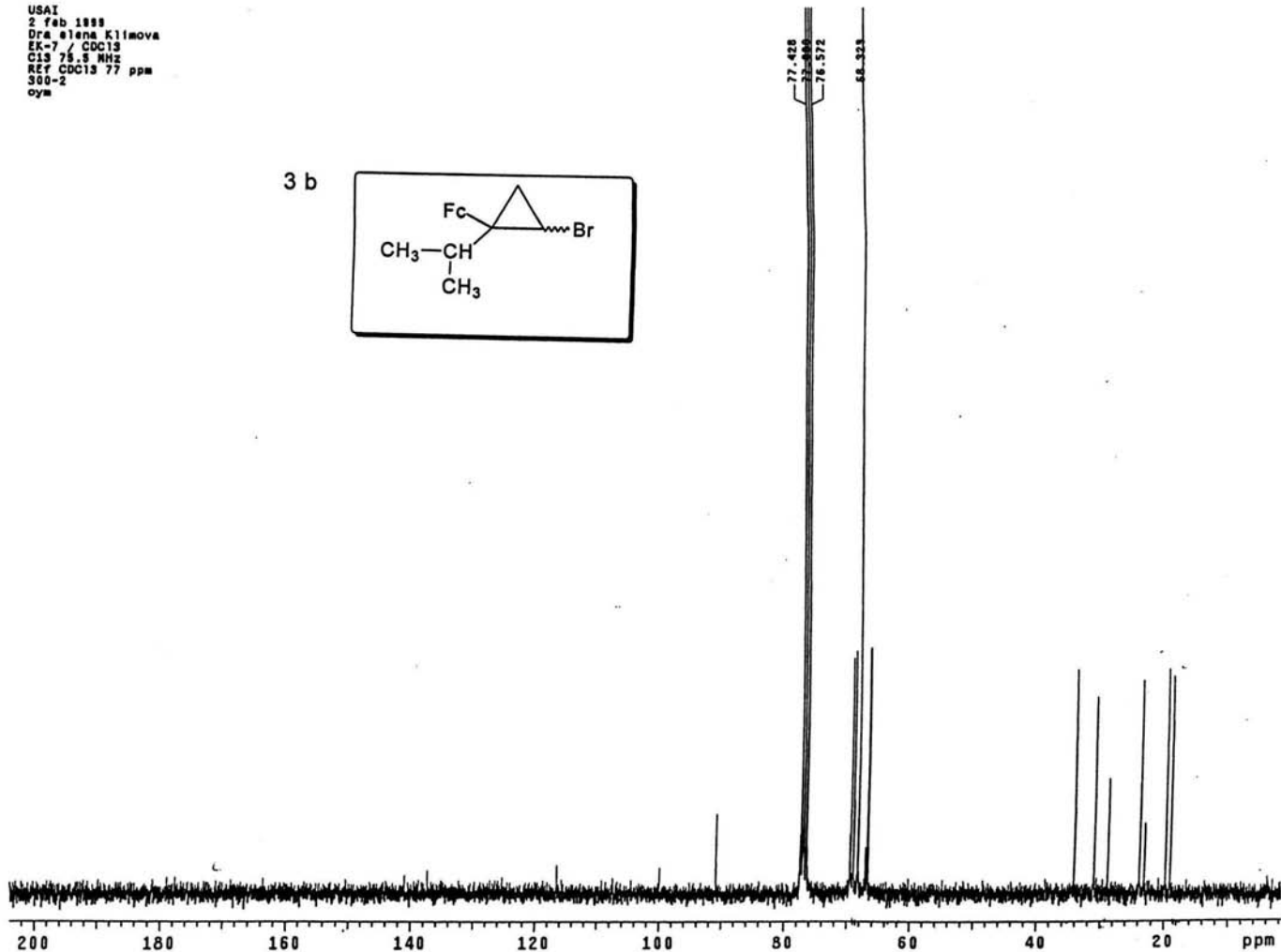
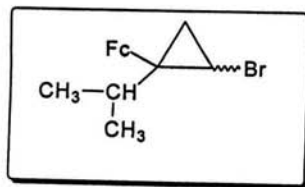
USAI  
1 febrero 1988  
Dra. Eliana Klimova  
EK-7 / CDCl3  
H1 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

3 b



USAI  
2 feb 1998  
Dra Elena Klimova  
EK-7 / CDC13  
C13 75.5 MHz  
REF CDC13 77 ppm  
300-2  
oym

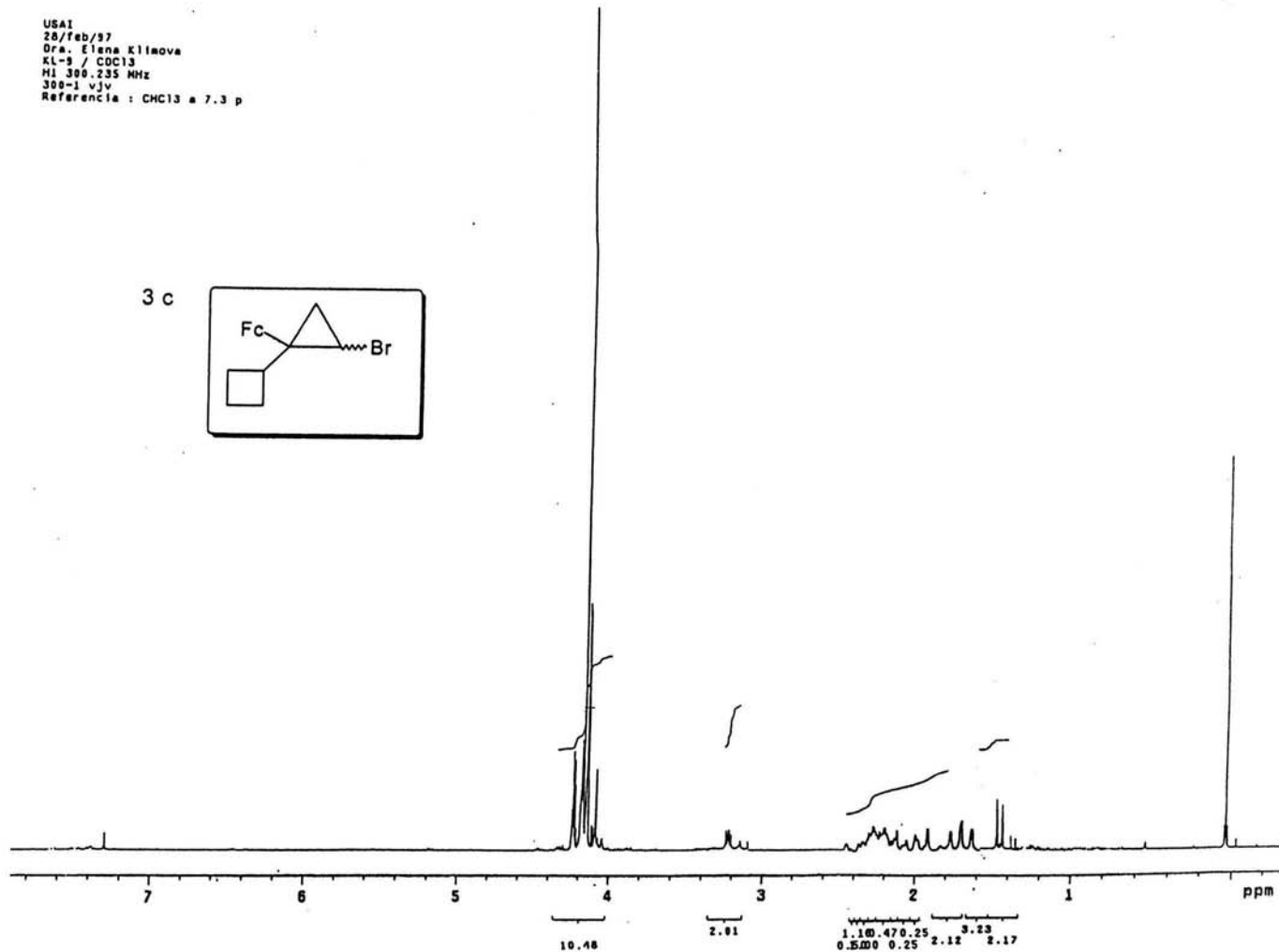
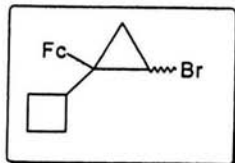
3 b





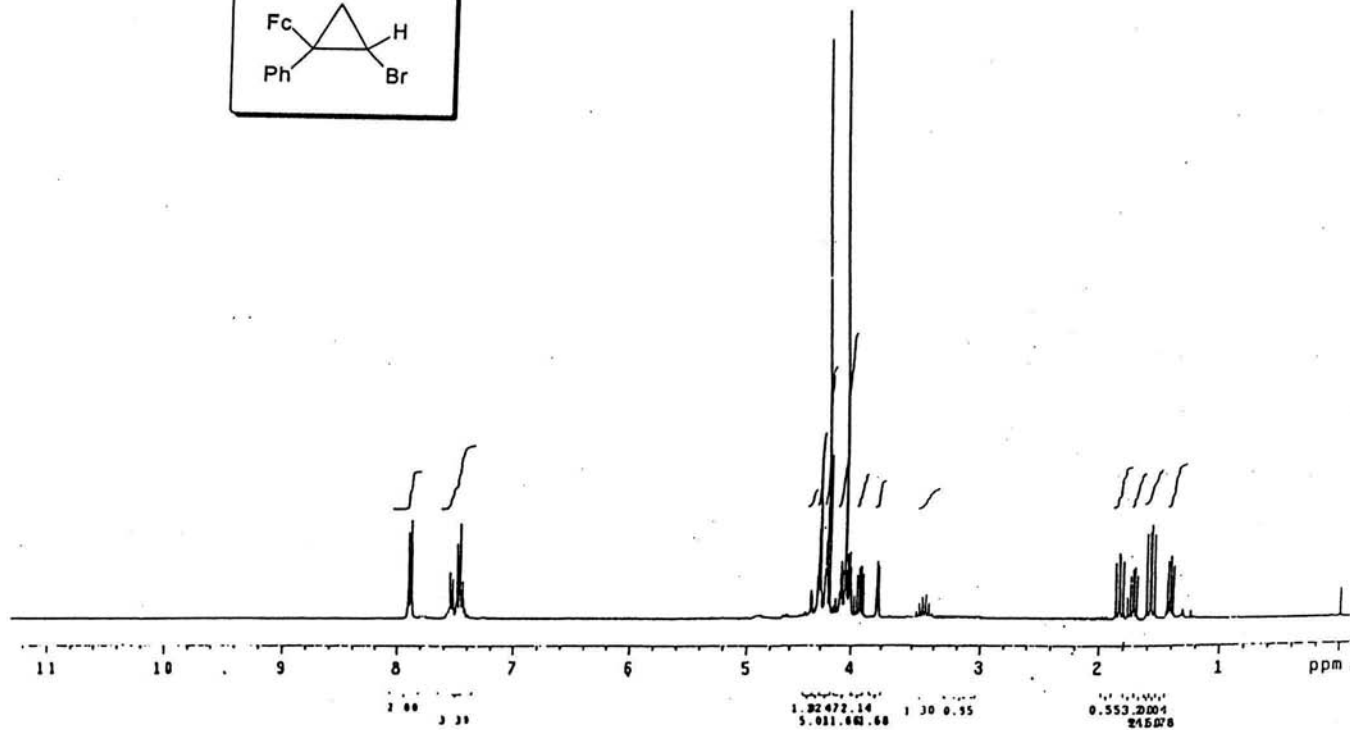
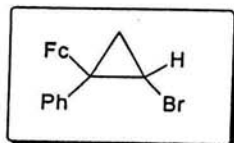
USA1  
28/feb/97  
Dra. Elena Klimova  
KL-9 / CDC13  
M1 300.235 MHz  
300-1 vjv  
Referencia : CHCl3 a 7.3 p

3 c



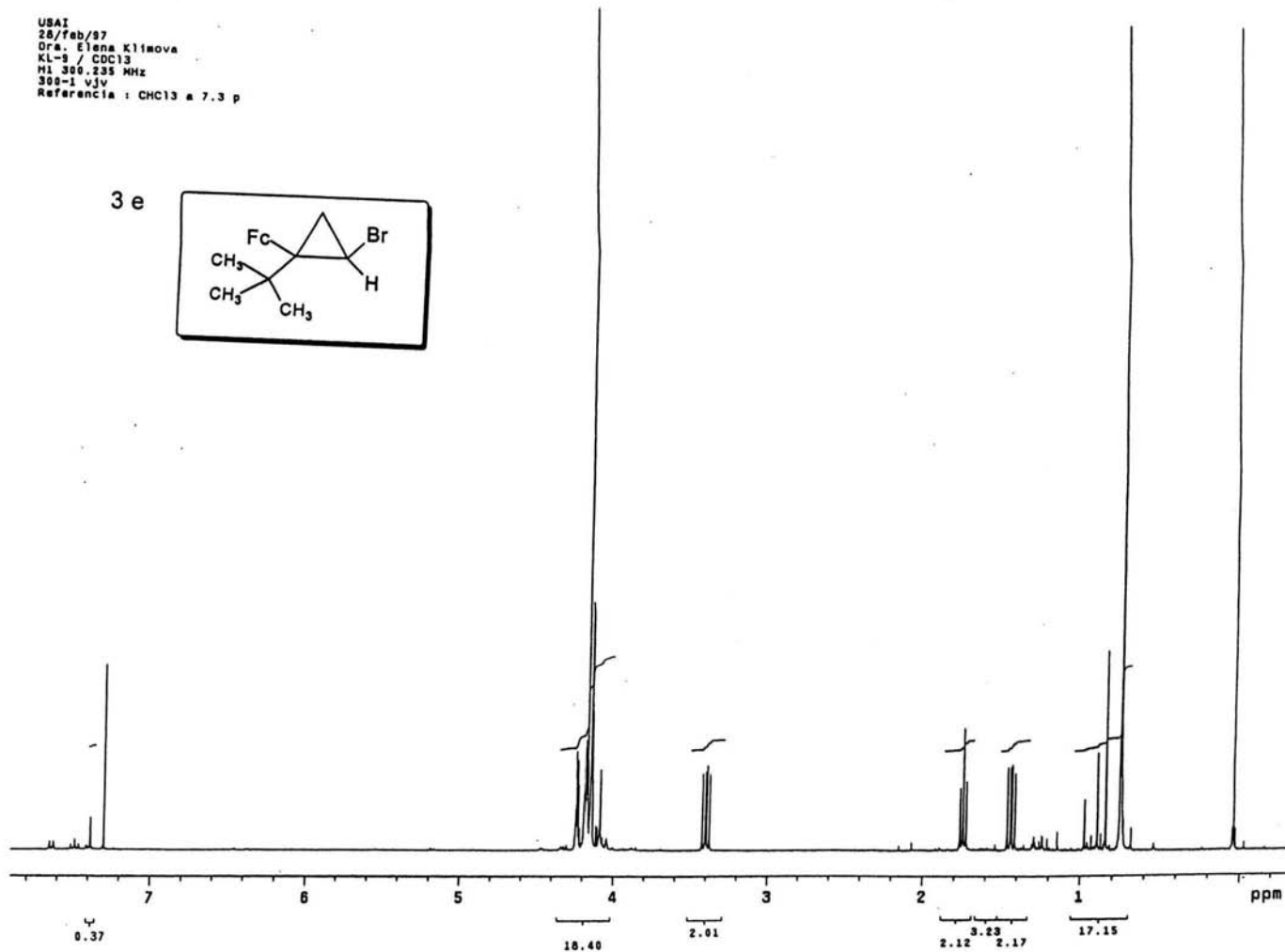
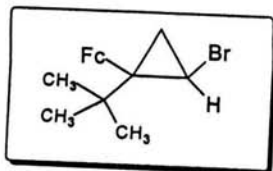
USA1  
24 marzo 2001  
Dra. Elena Kilmova / J. Manuel Martinez  
[K-01] / CDC13  
IN 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-2  
oyw

3 d



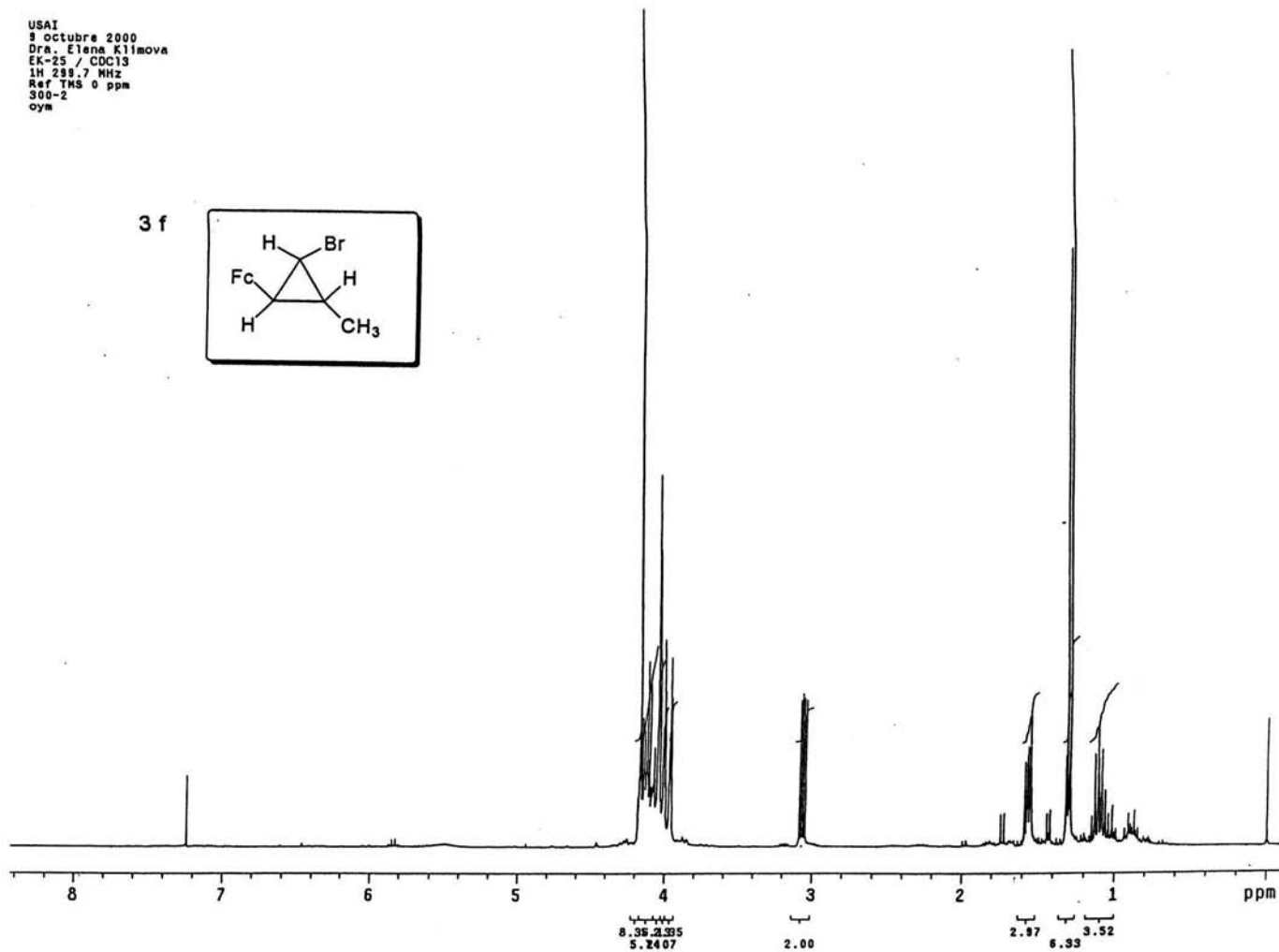
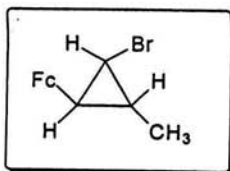
USAI  
28/feb/97  
Dr. Elena Klimova  
KL-9 / CDCl3  
M1 300.235 MHz  
300-1 vjv  
Referencia : CHCl3 a 7.3 p

3 e



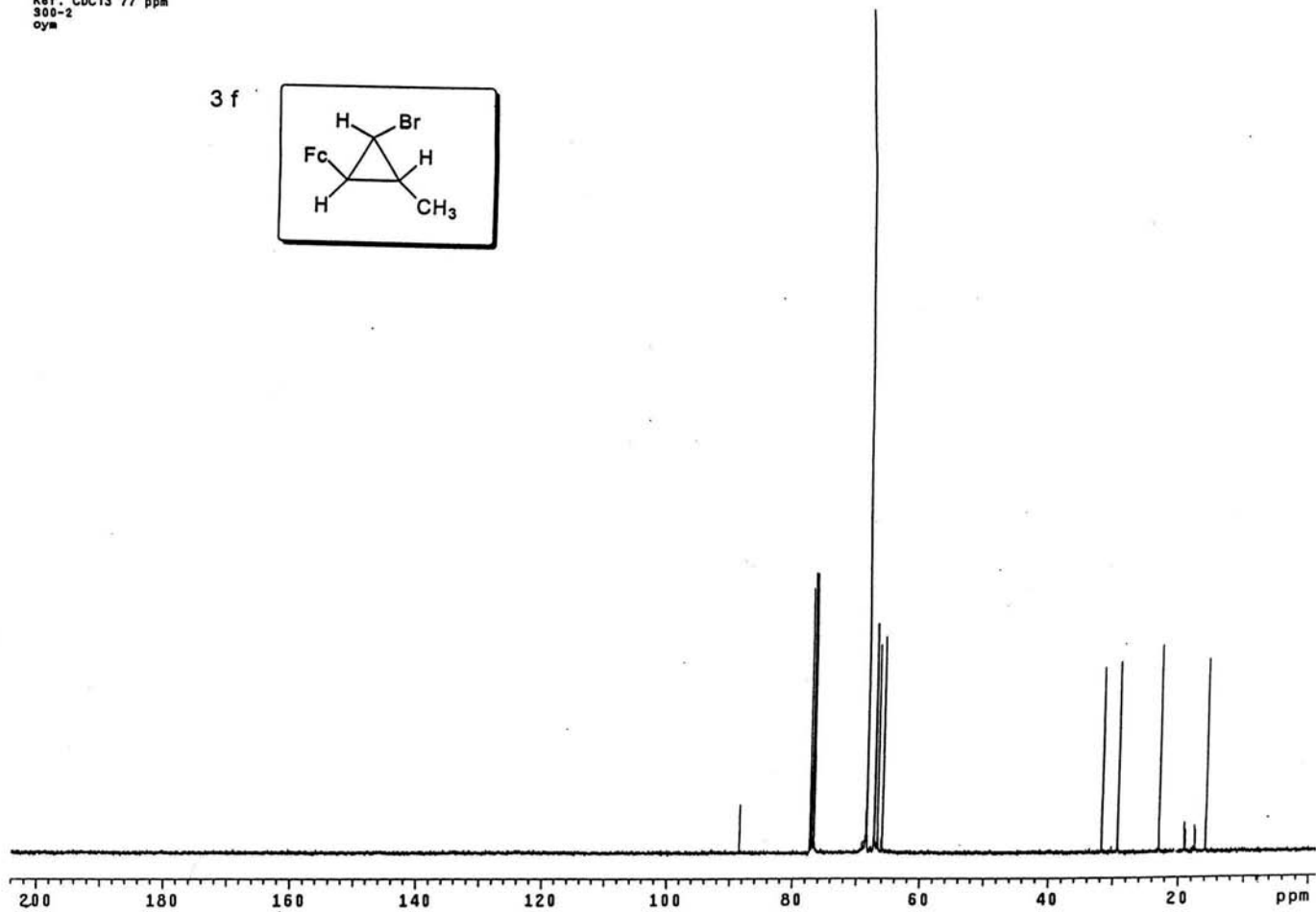
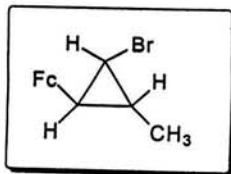
USAI  
9 octobre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-25 / CDCl3  
1H 299.7 MHz  
Ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

3 f



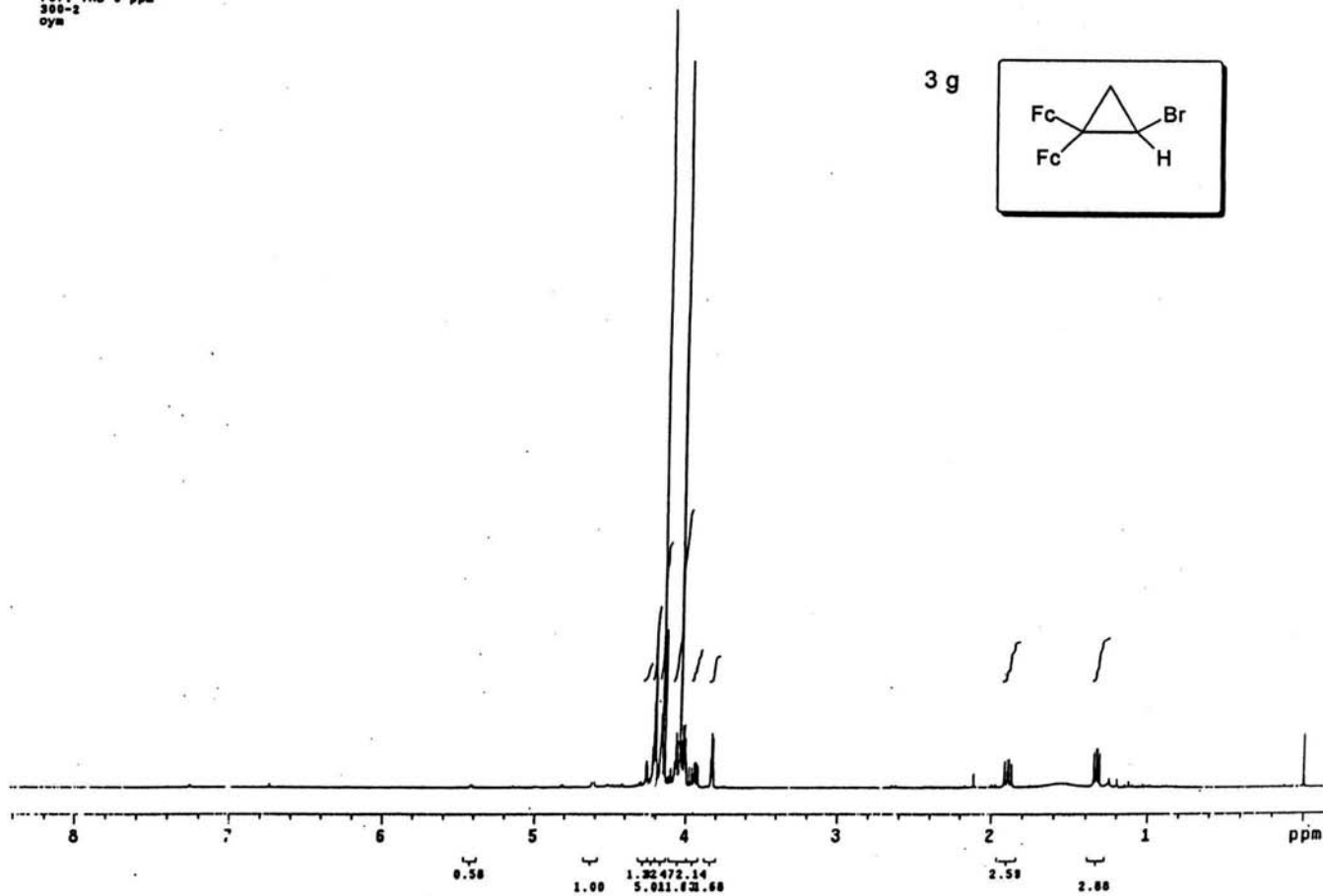
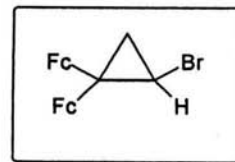
USAI  
22 ABRIL 2002  
Dra. Elena Klimova  
KE-76 / CDC13  
13C 100 MHz  
Ref. CDC13 77 ppm  
300-2  
oym

3 f

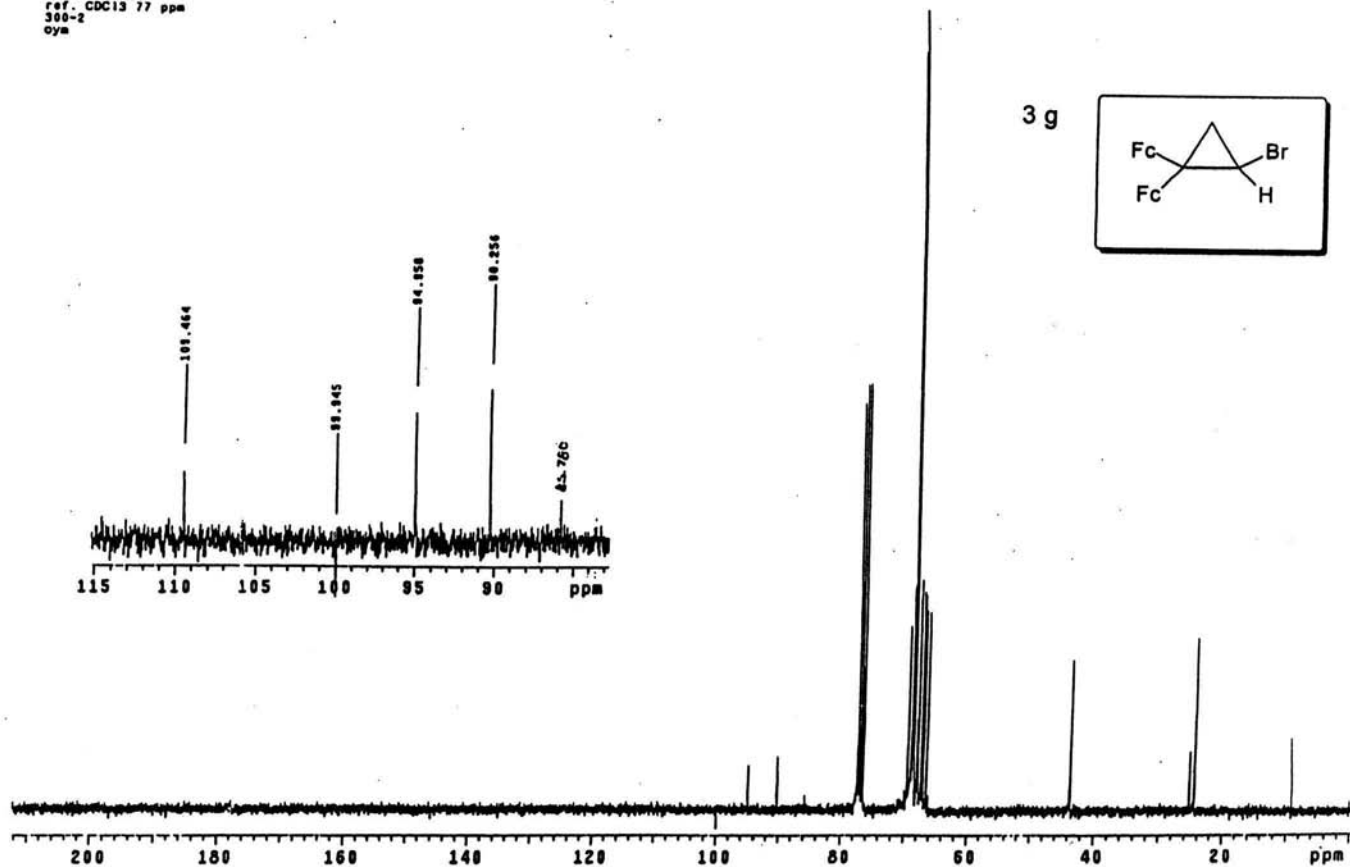


USA1  
28 marzo 2001  
Dra. Elena Klimova  
EK-01-38 / CDC13  
1H 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-s  
oym

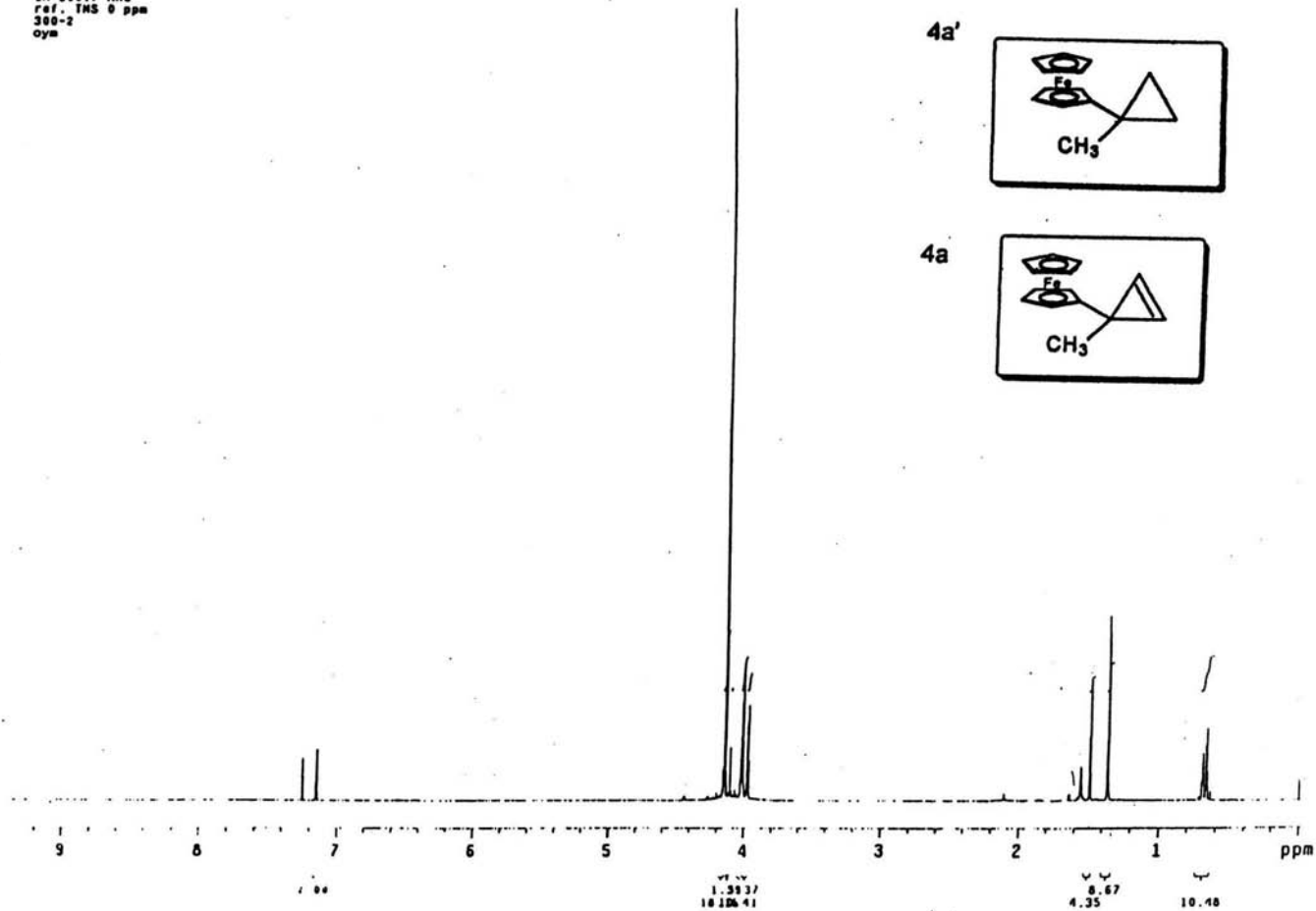
3 g



USAI  
28 marzo 2001  
Dra. Elena Klimova  
EK-01-38 / CDC13  
13C 75.5 MHz  
ref. CDC13 77 ppm  
300-2  
oym



USA1  
19 novembre 2001  
Dra. Elena Klimova  
KE-56 / CDCl3  
1H 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-2  
oym

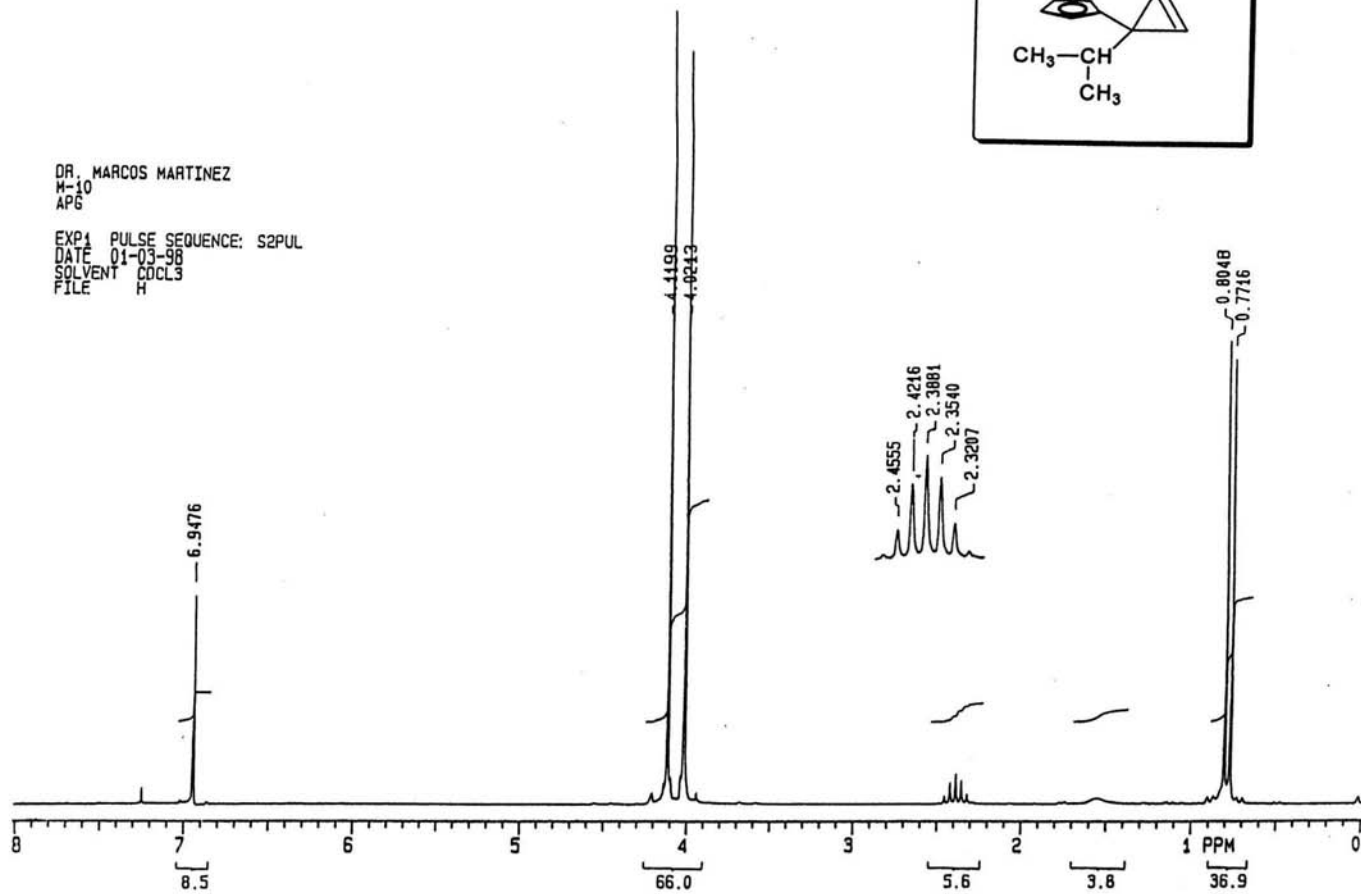
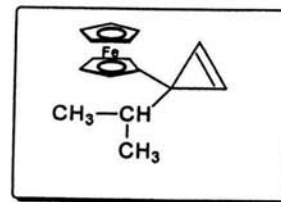




DR. MARCOS MARTINEZ  
M-10  
AP6

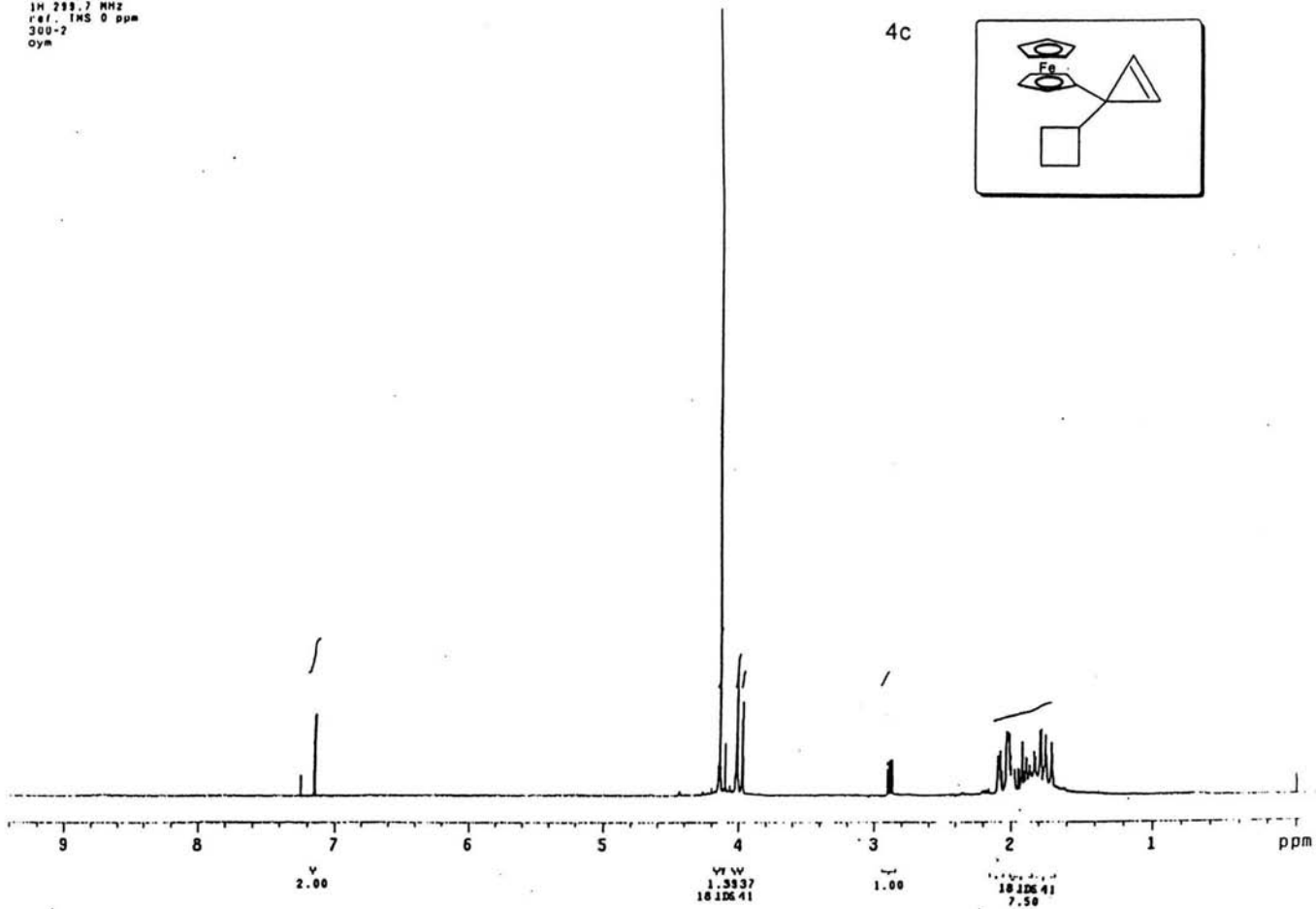
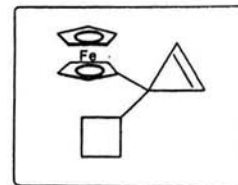
EXP1 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
DATE 01-03-98  
SOLVENT COCL3  
FILE H

4 b

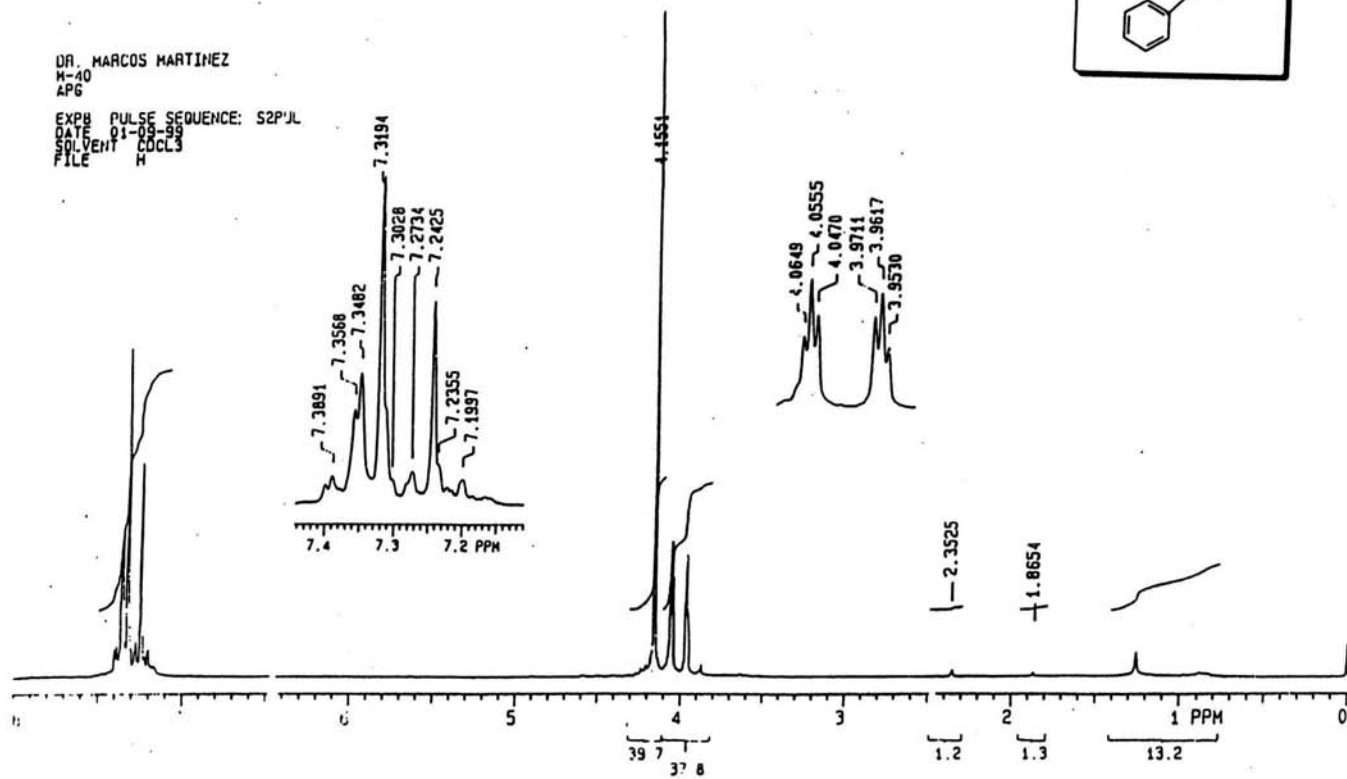
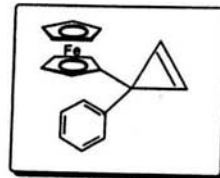


USA1  
13 November 2001  
Dr. Elena Kilmova  
K(-56) / CDCl3  
1H 299.7 MHz  
ref. TMS 0 ppm  
300-2  
Oym

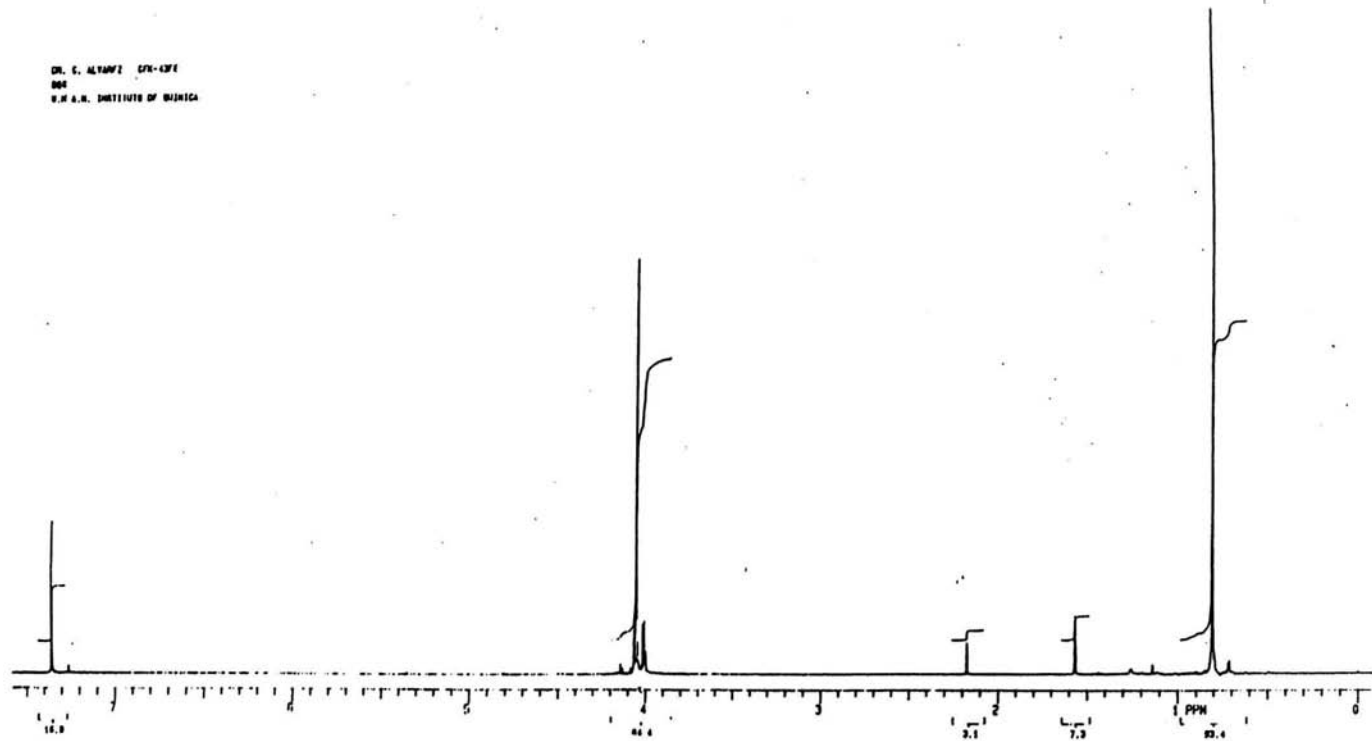
4c



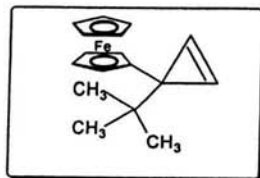
4 d



DR. C. ALYANZ OFN-67E  
804  
U.S.A. INSTITUTE OF MINING

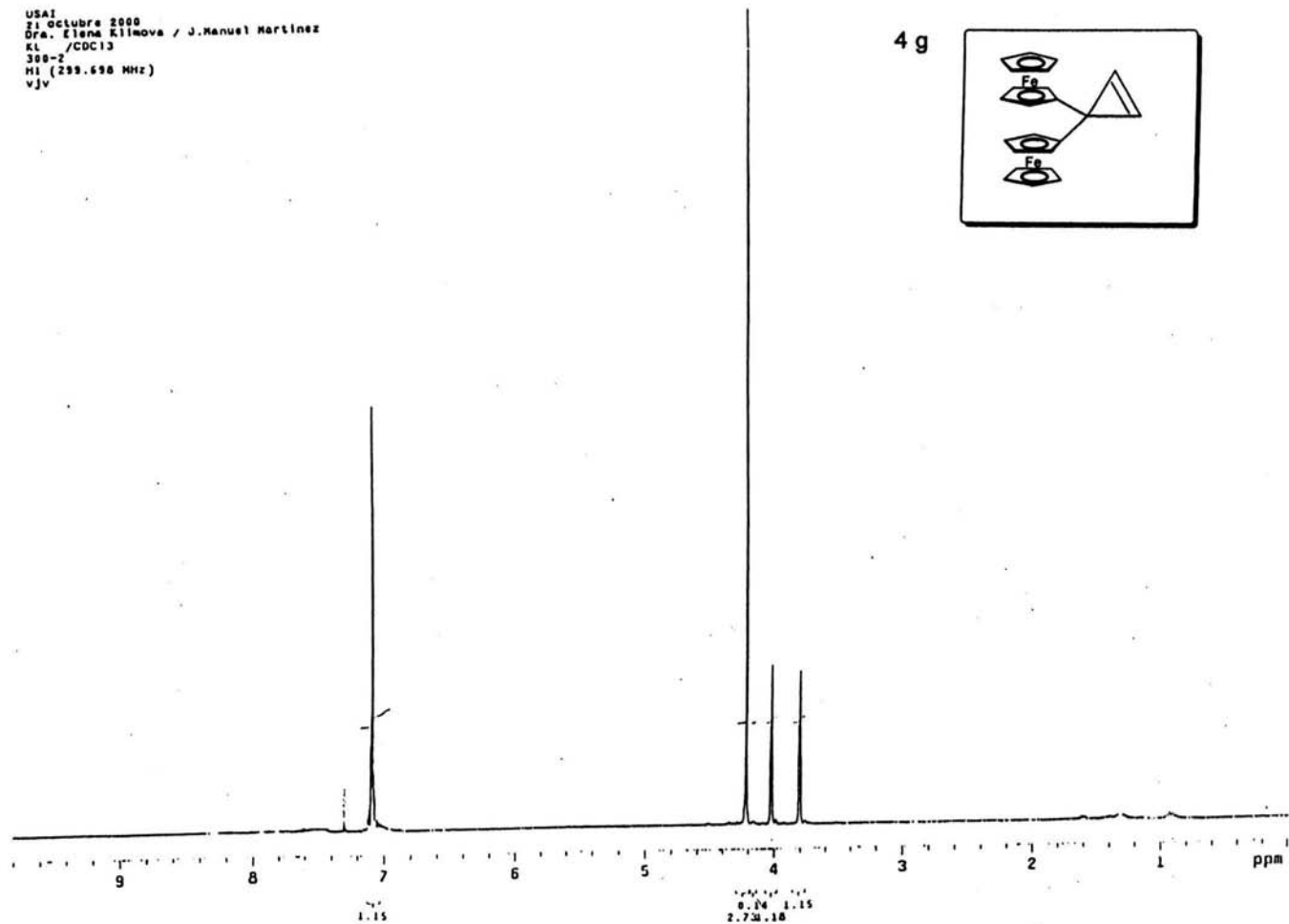
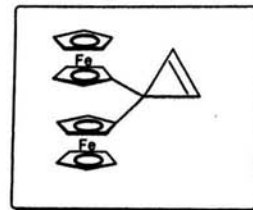


4 e



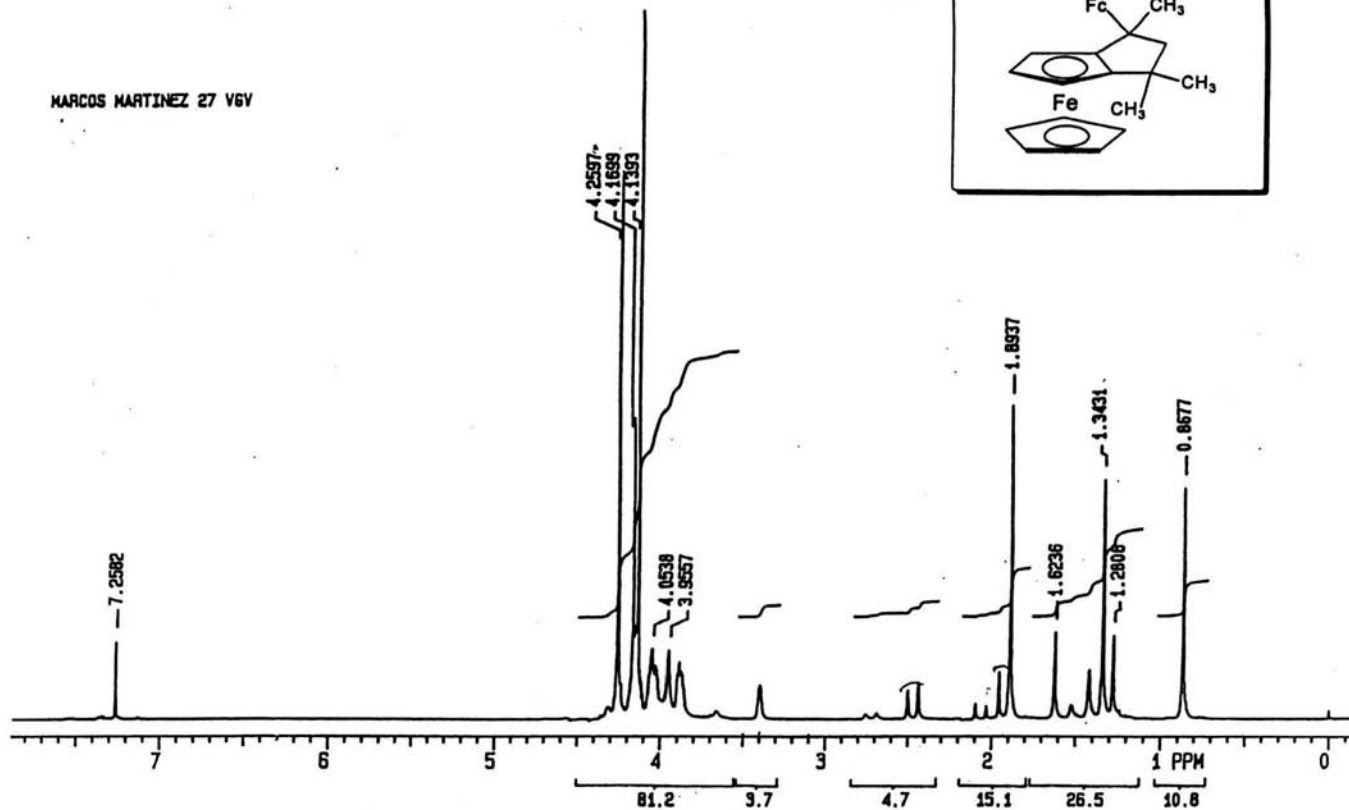
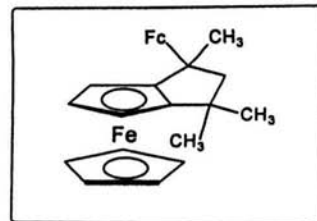
USA1  
21 Octubre 2000  
Dra. Elena Klimova / J.Manuel Martinez  
KL /CDC13  
300-2  
H1 (299.690 MHz)  
vju

4 g



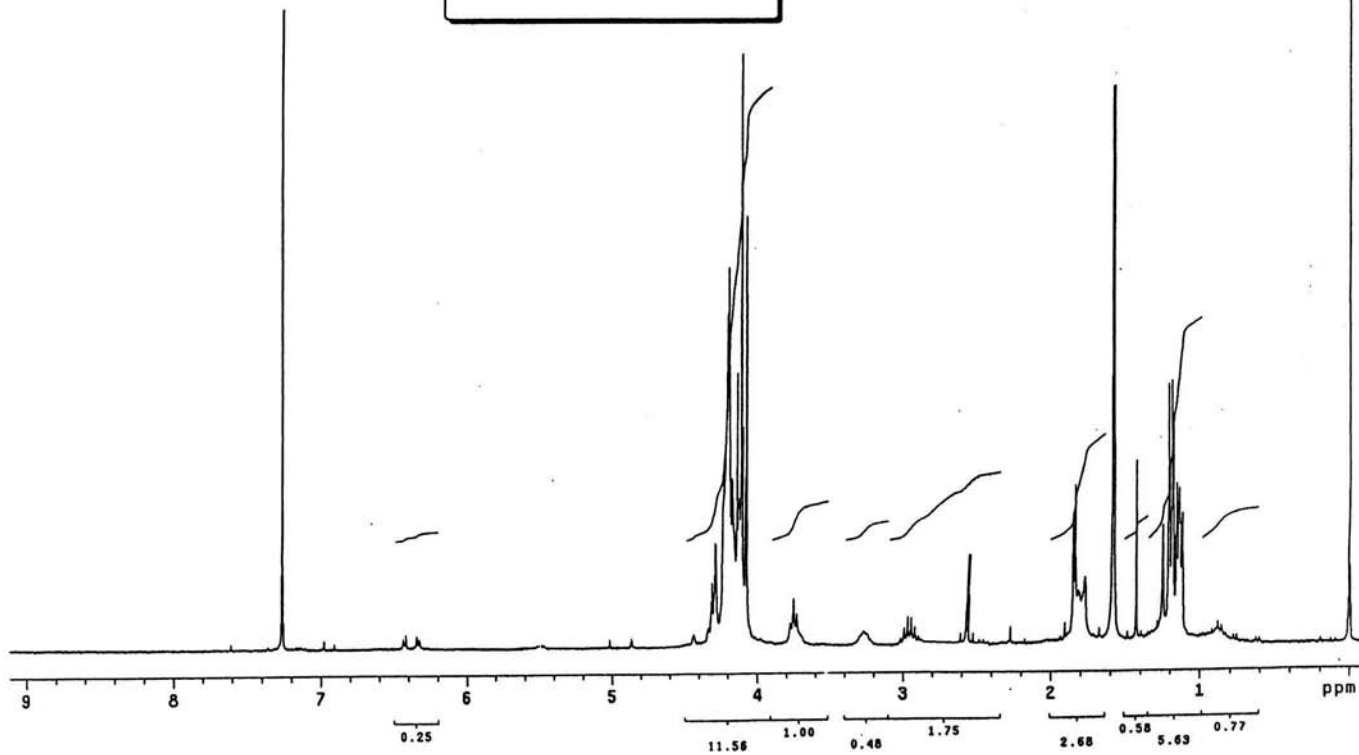
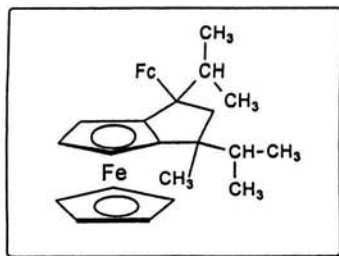
MARCOS MARTINEZ 27 V6V

5 a



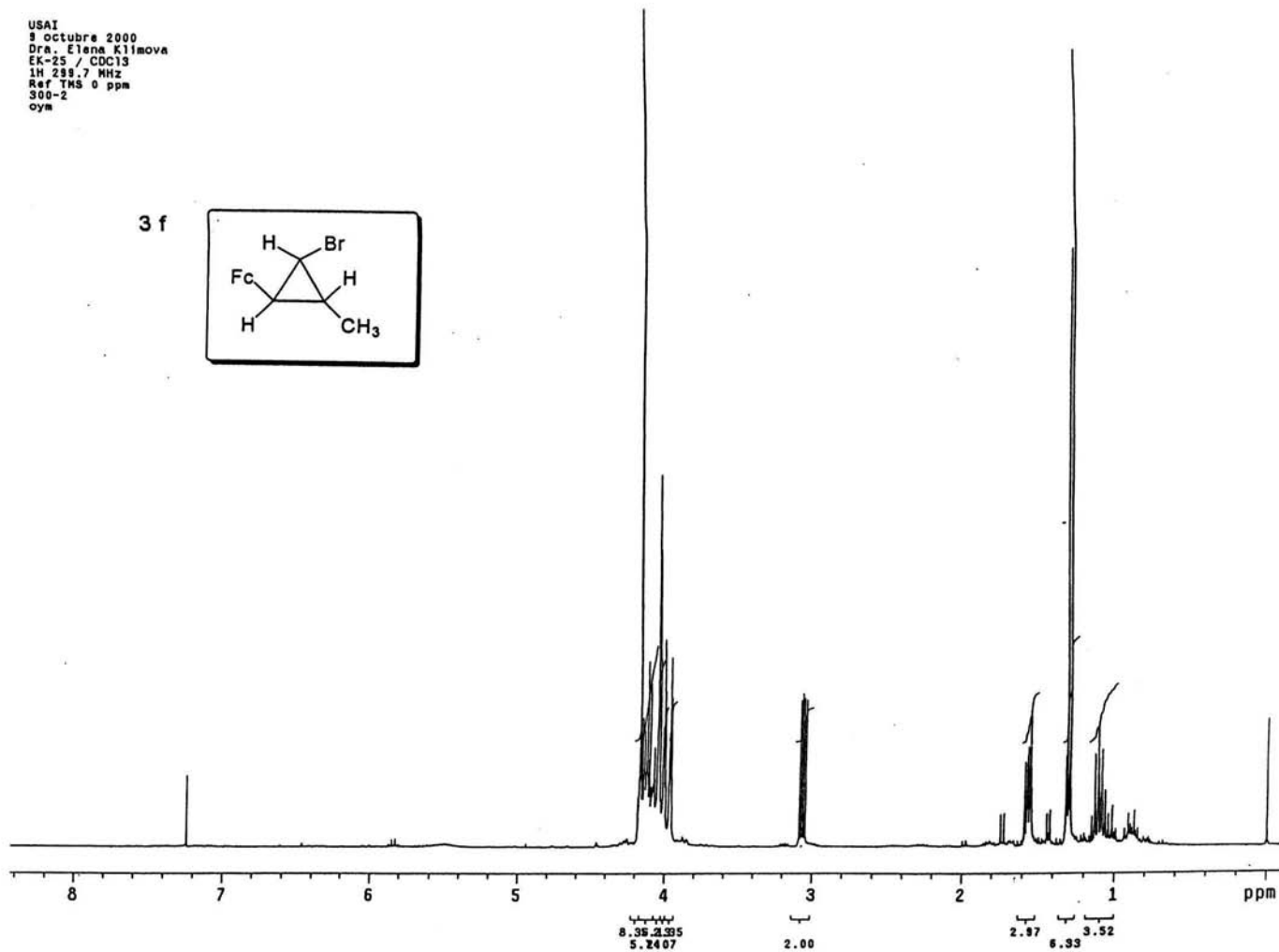
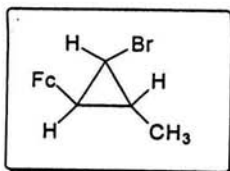
USAI  
27 novembre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-80 / CDC13  
1H 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

5 b



USAI  
9 octobre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-25 / CDCl3  
1H 299.7 MHz  
Ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

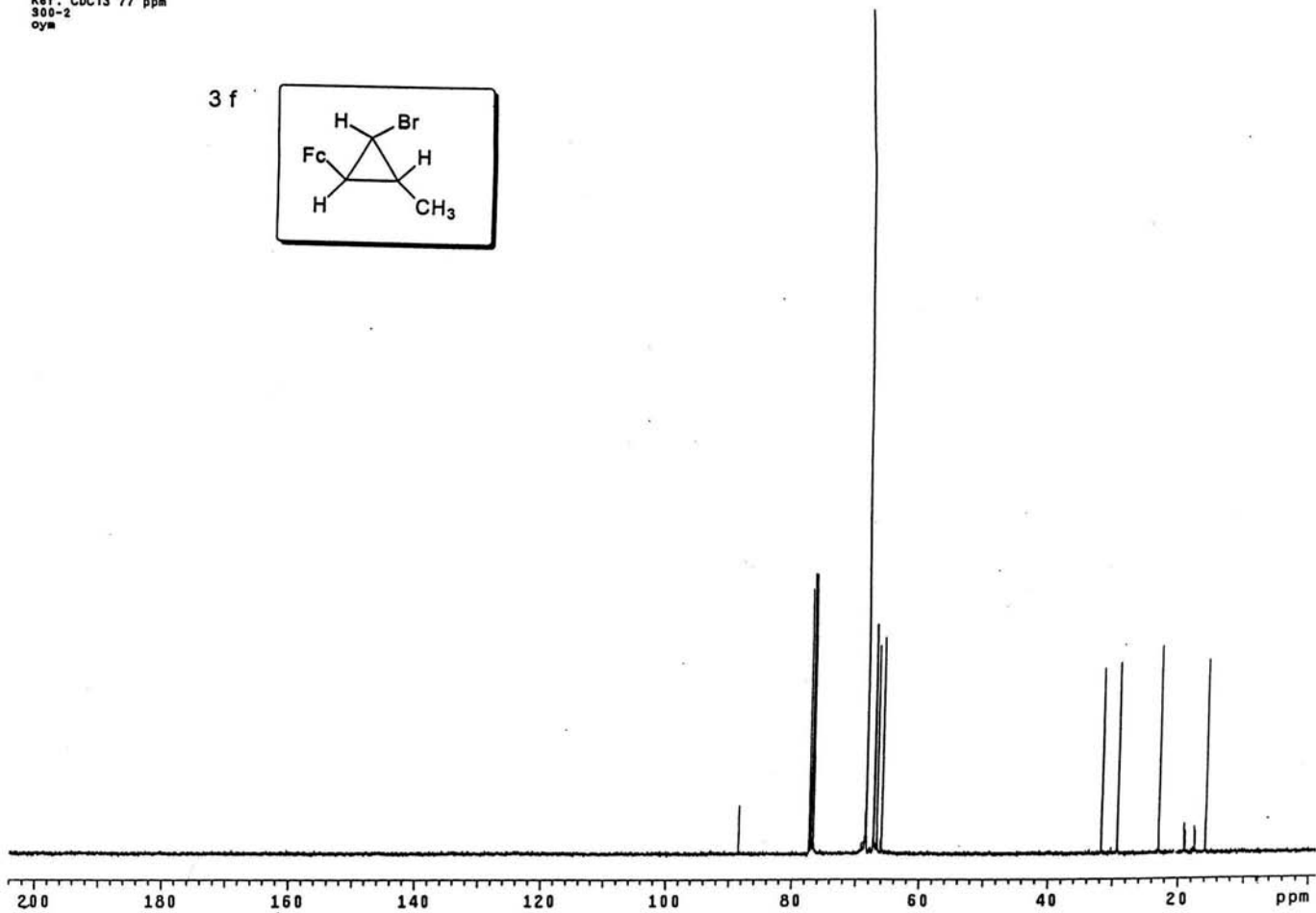
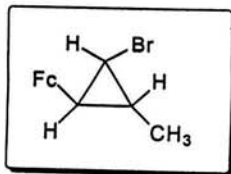
3 f





USAI  
22 ABRIL 2002  
Dra. Elena Klimova  
KE-76 / CDC13  
13C 100 MHz  
Ref. CDC13 77 ppm  
300-2  
oym

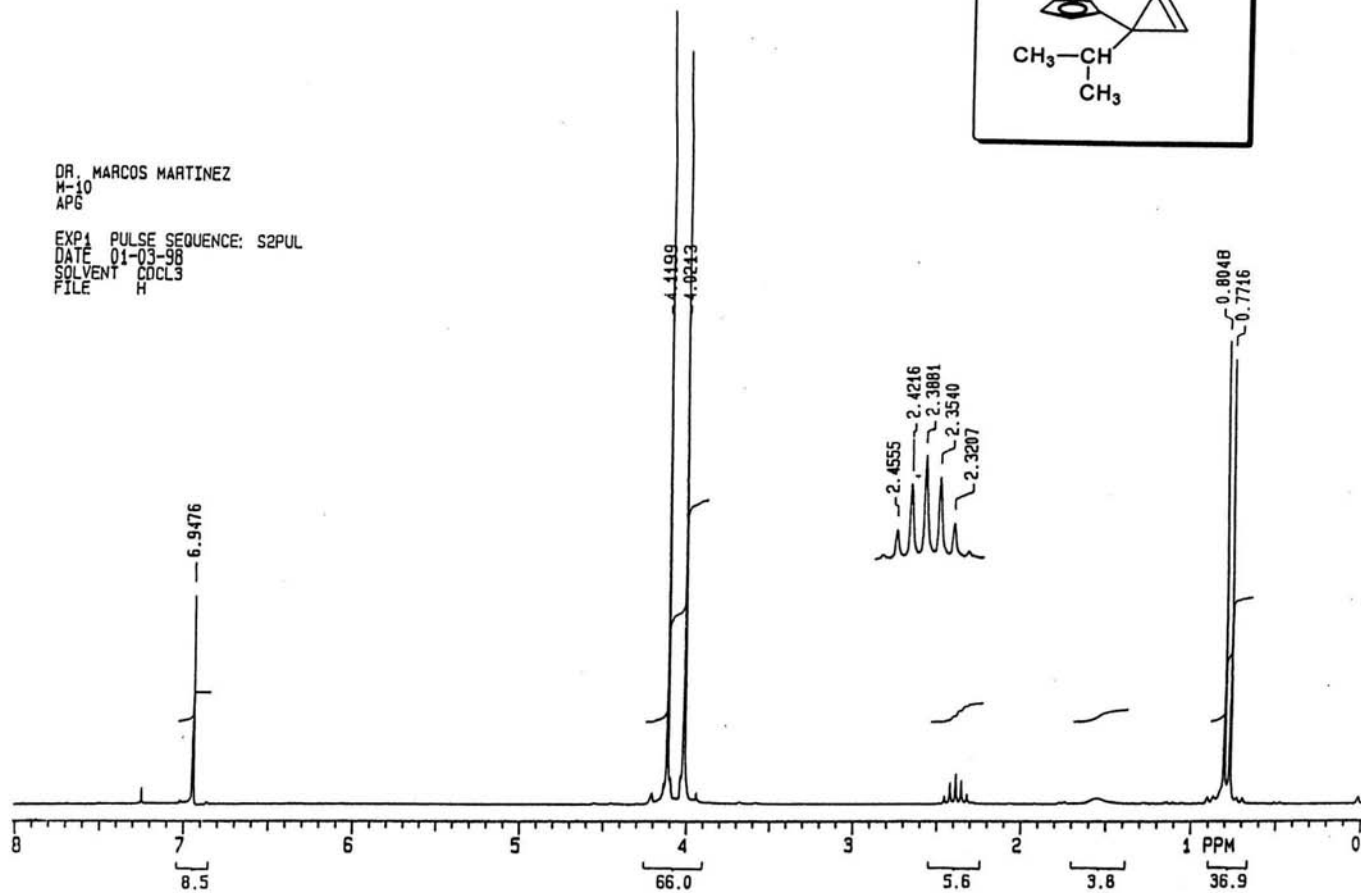
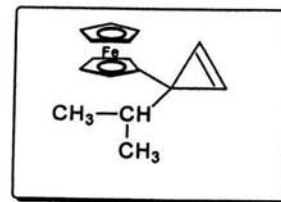
3 f



DR. MARCOS MARTINEZ  
M-10  
AP6

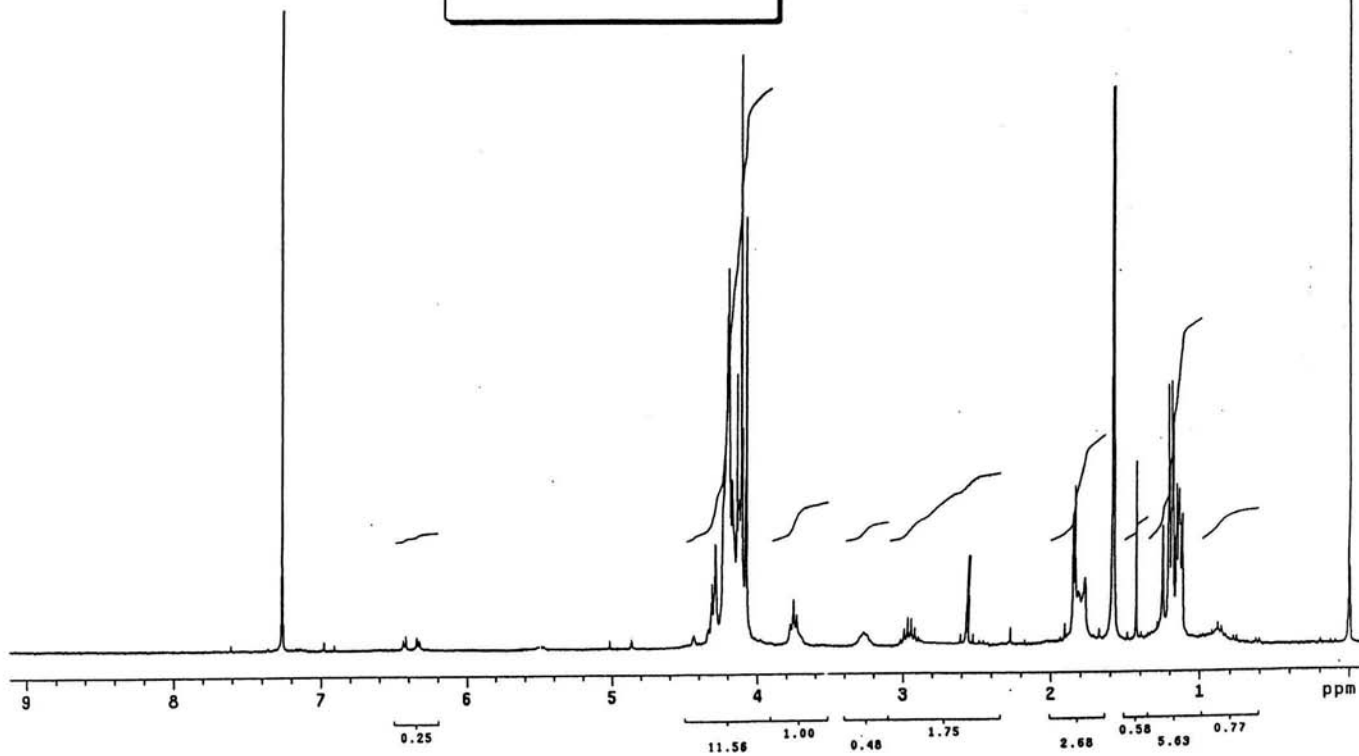
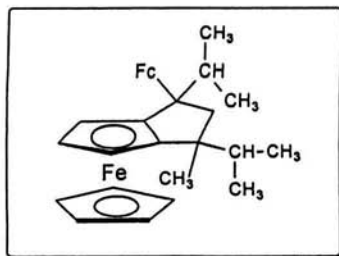
EXP1 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
DATE 01-03-98  
SOLVENT COCL3  
FILE H

4 b



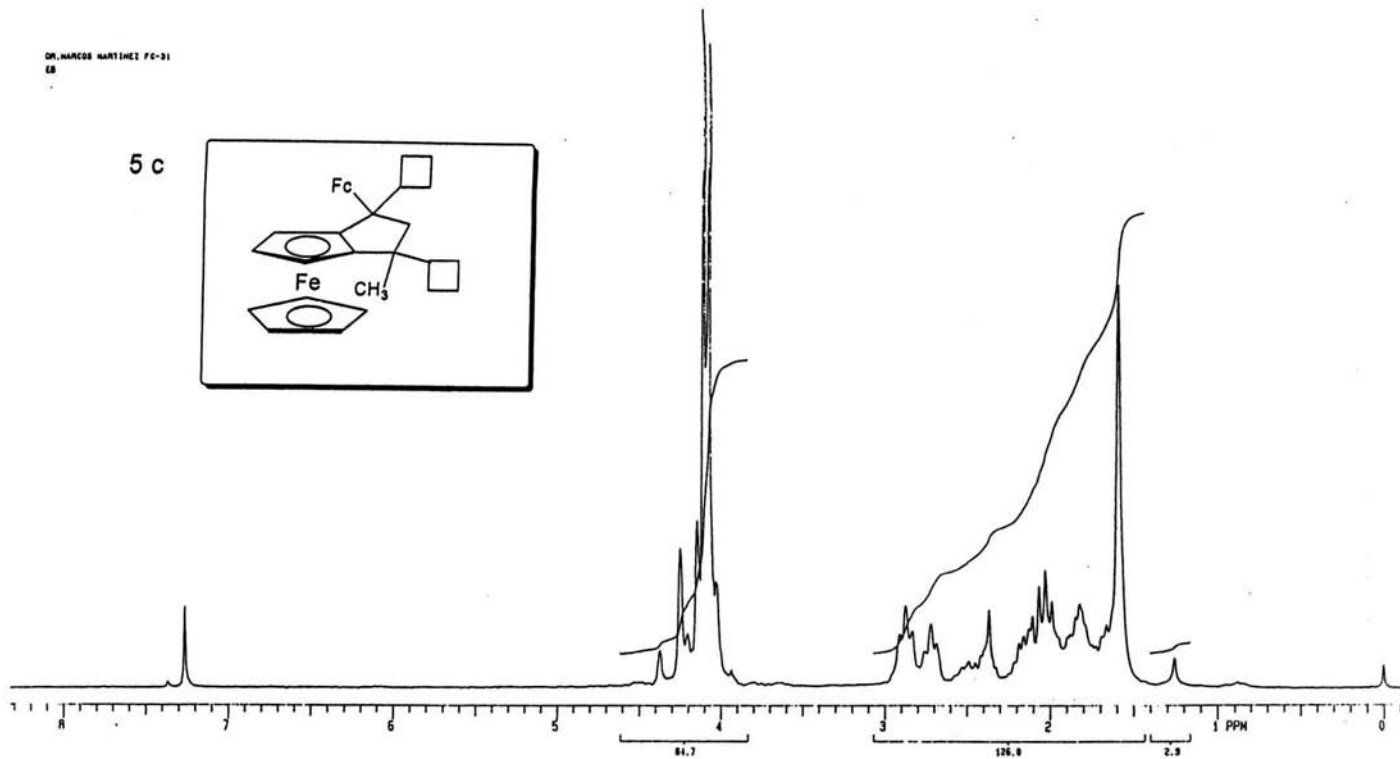
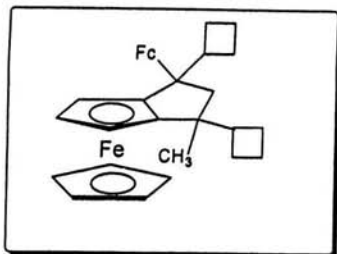
USAI  
27 novembre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-80 / CDC13  
1H 288.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

5 b



DR. MARCOS MARTINEZ FC-31  
ES

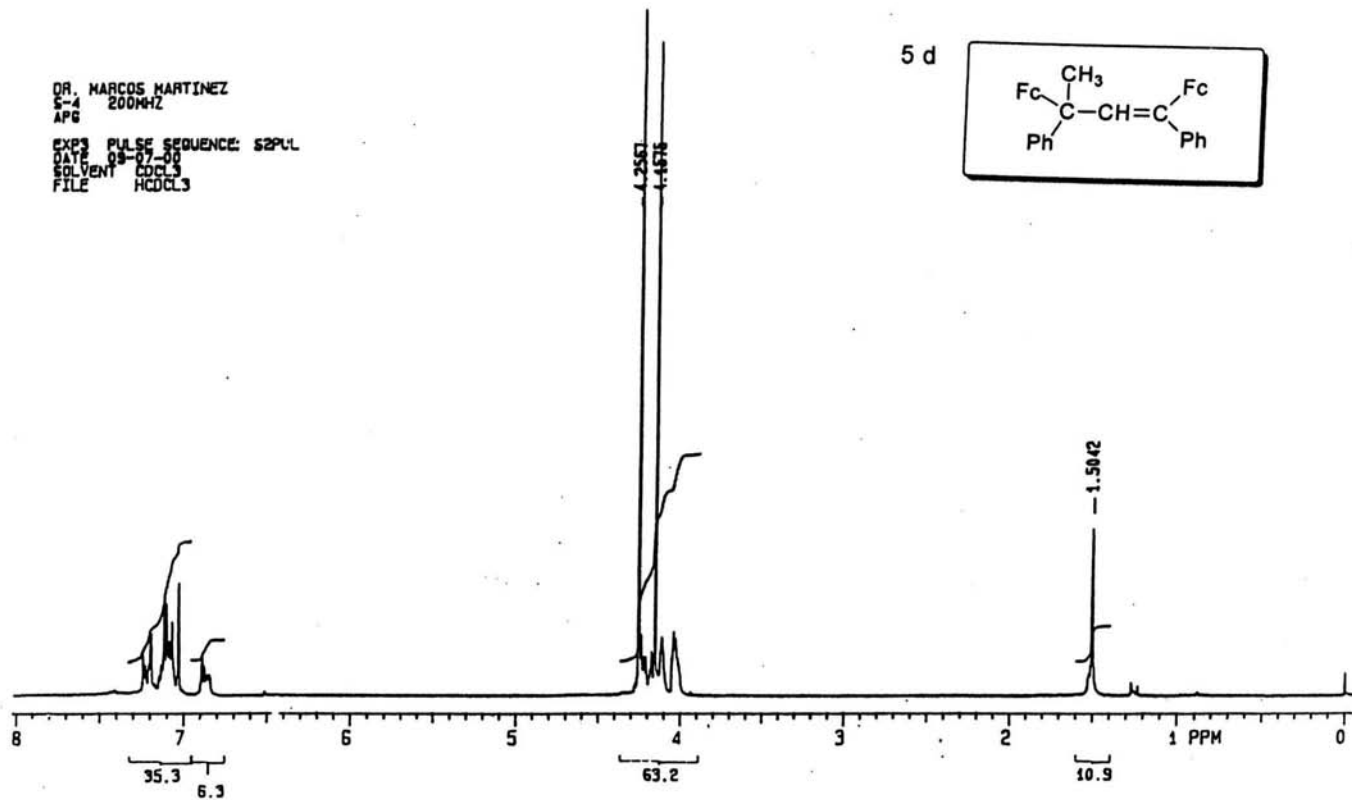
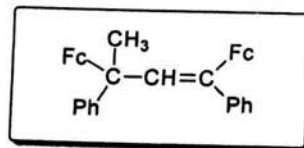
5 c



DR. MARCOS MARTINEZ  
S-4 200MHZ  
APG

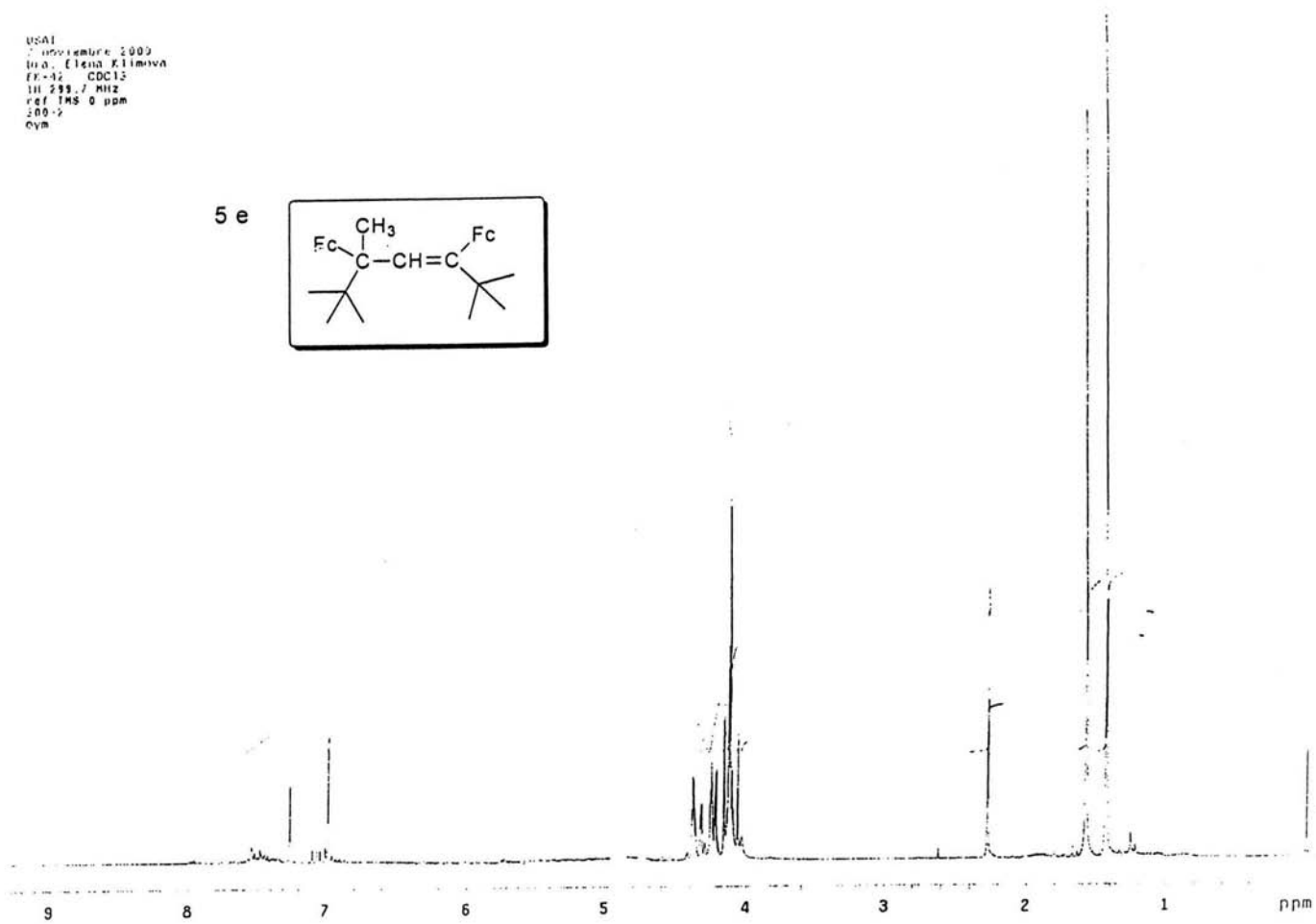
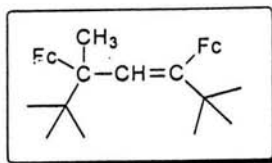
EXPS PULSE SEQUENCE: s2p11  
DATE 08-17-00  
SOLVENT CDCL3  
FILE HCCL3

5 d



U2A1  
7 novembre 2009  
Ina. Elena Filippova  
FE-12 CDC13  
1H 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
100-2  
Oym

5 e

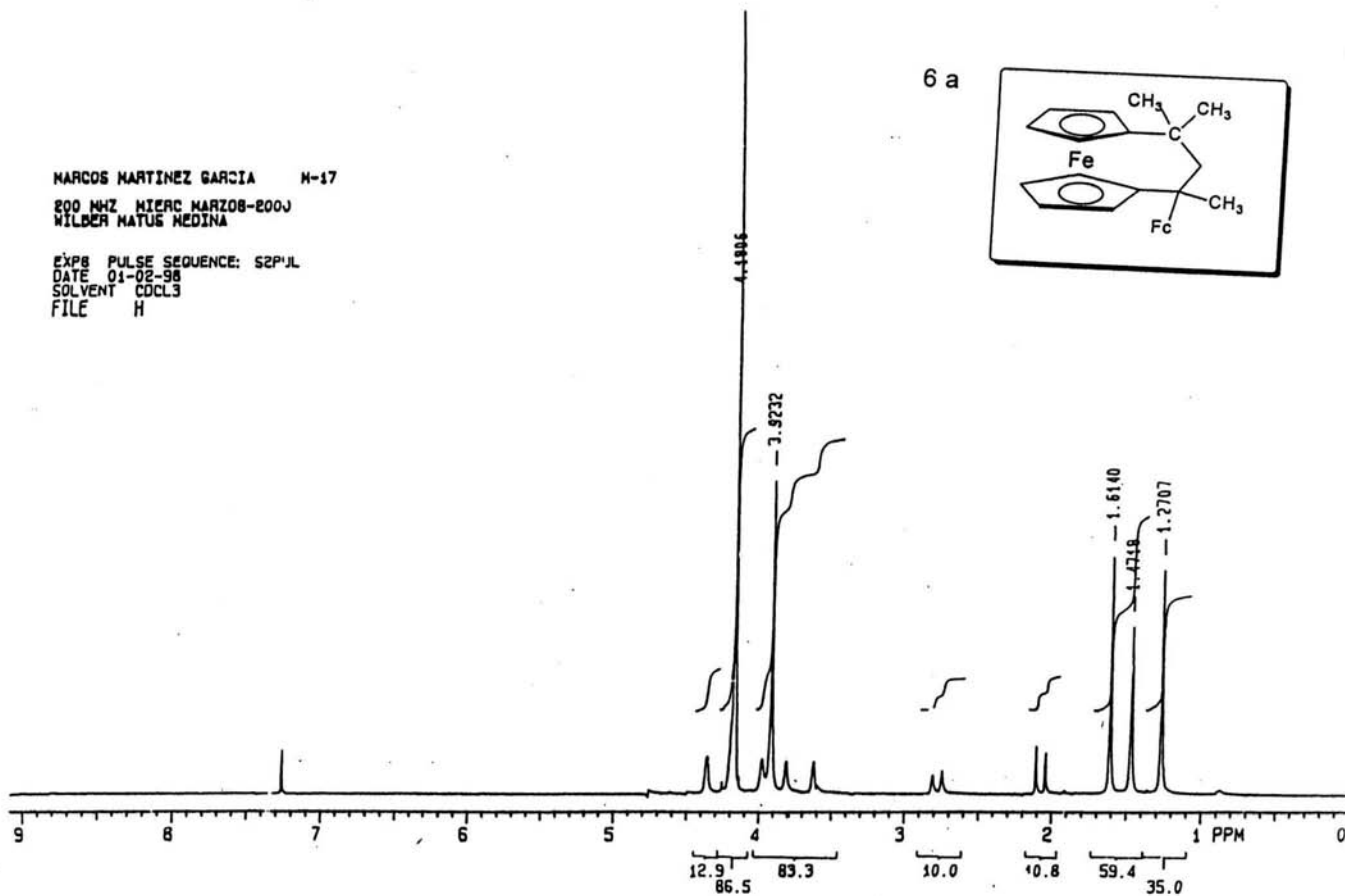
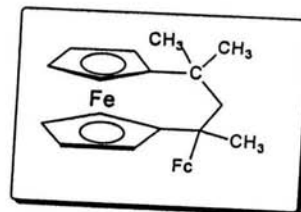


MARCOS MARTINEZ GARCIA M-17

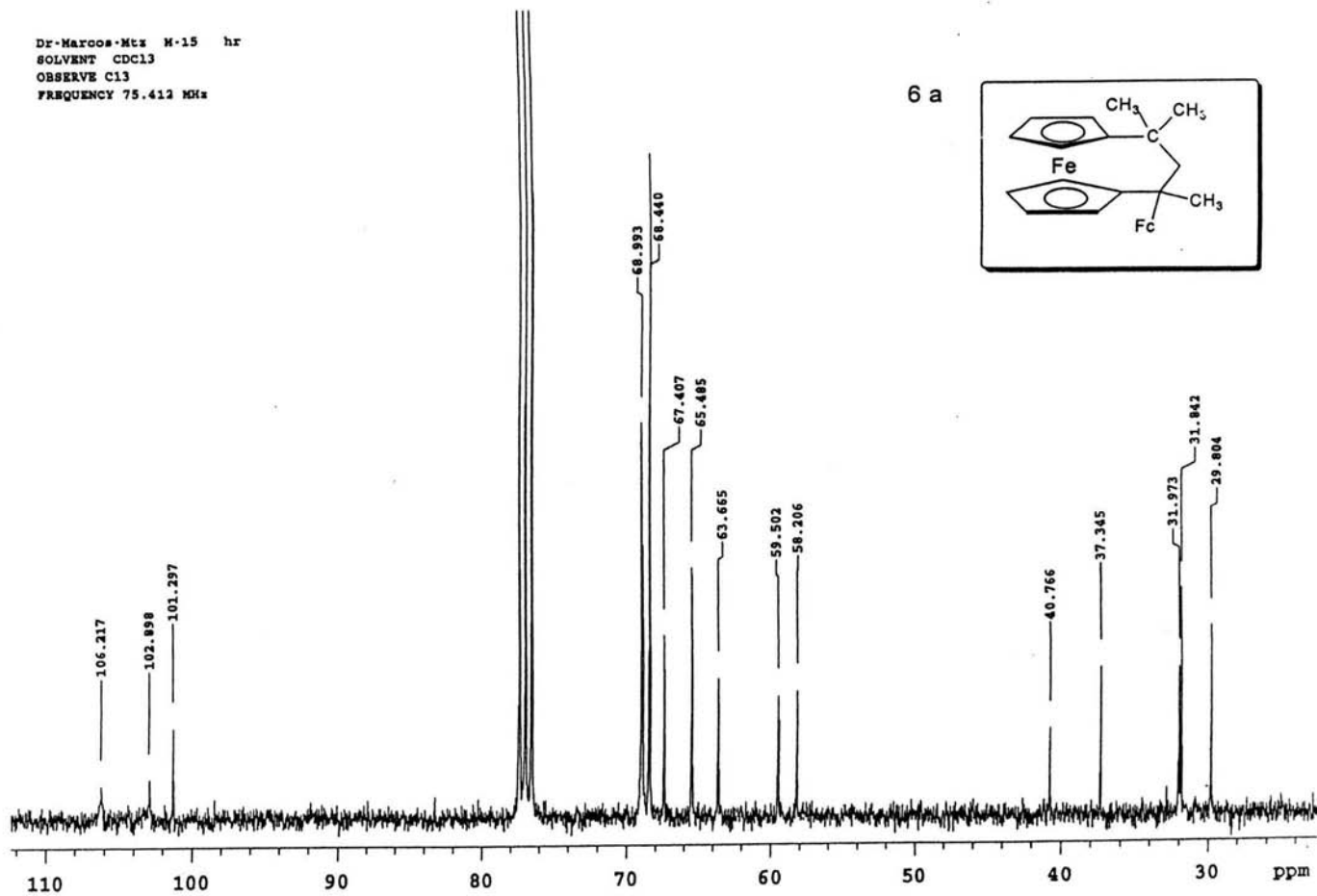
200 MHz NMR MARZO-200J  
WILBER MATUS MEDINA

EXP8 PULSE SEQUENCE: S2P1L  
DATE 01-02-98  
SOLVENT CDCL3  
FILE H

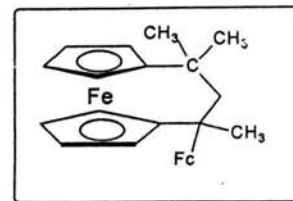
6 a



Dr-Marcos-Mtz M-15 hr  
SOLVENT CDCl<sub>3</sub>  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.412 MHz



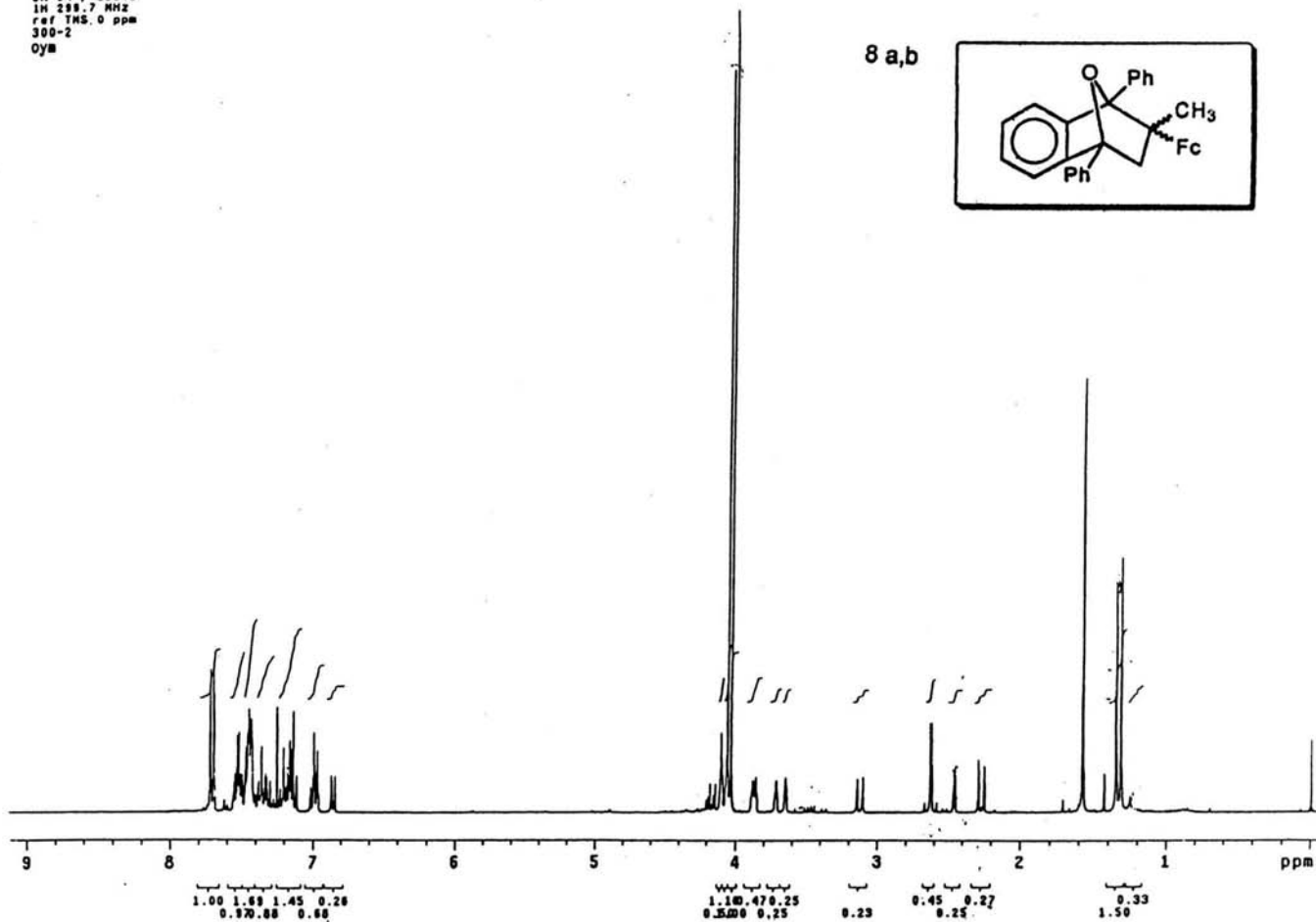
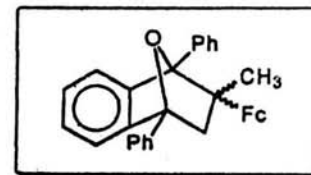
6 a





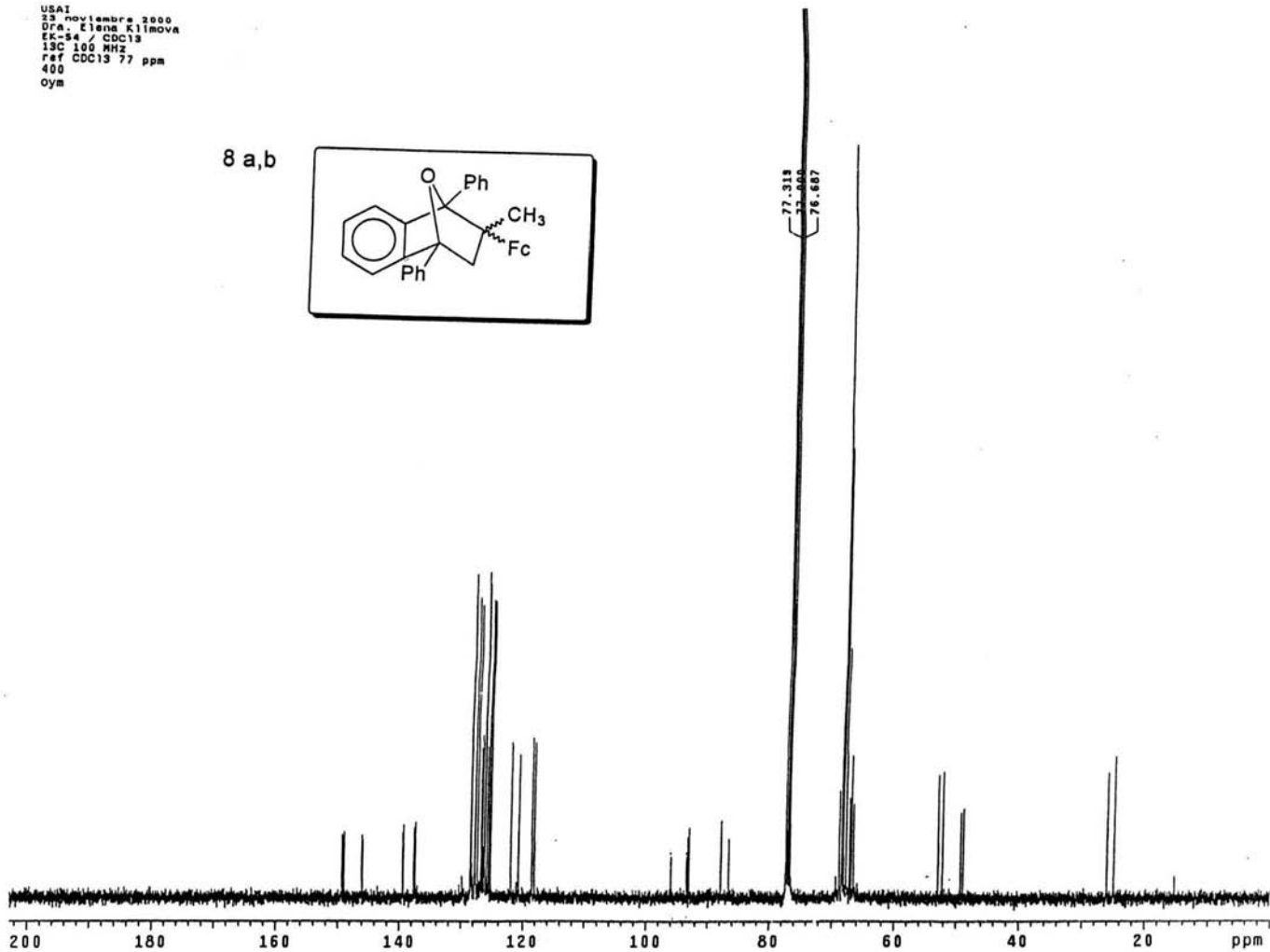
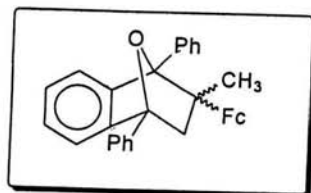
USAI  
21 novembre 2000  
Dra. Elena Klimova  
EK-54 / CDCl<sub>3</sub>  
IN 299.7 MHz  
ref TMS, 0 ppm  
300-2  
Oym

8 a,b

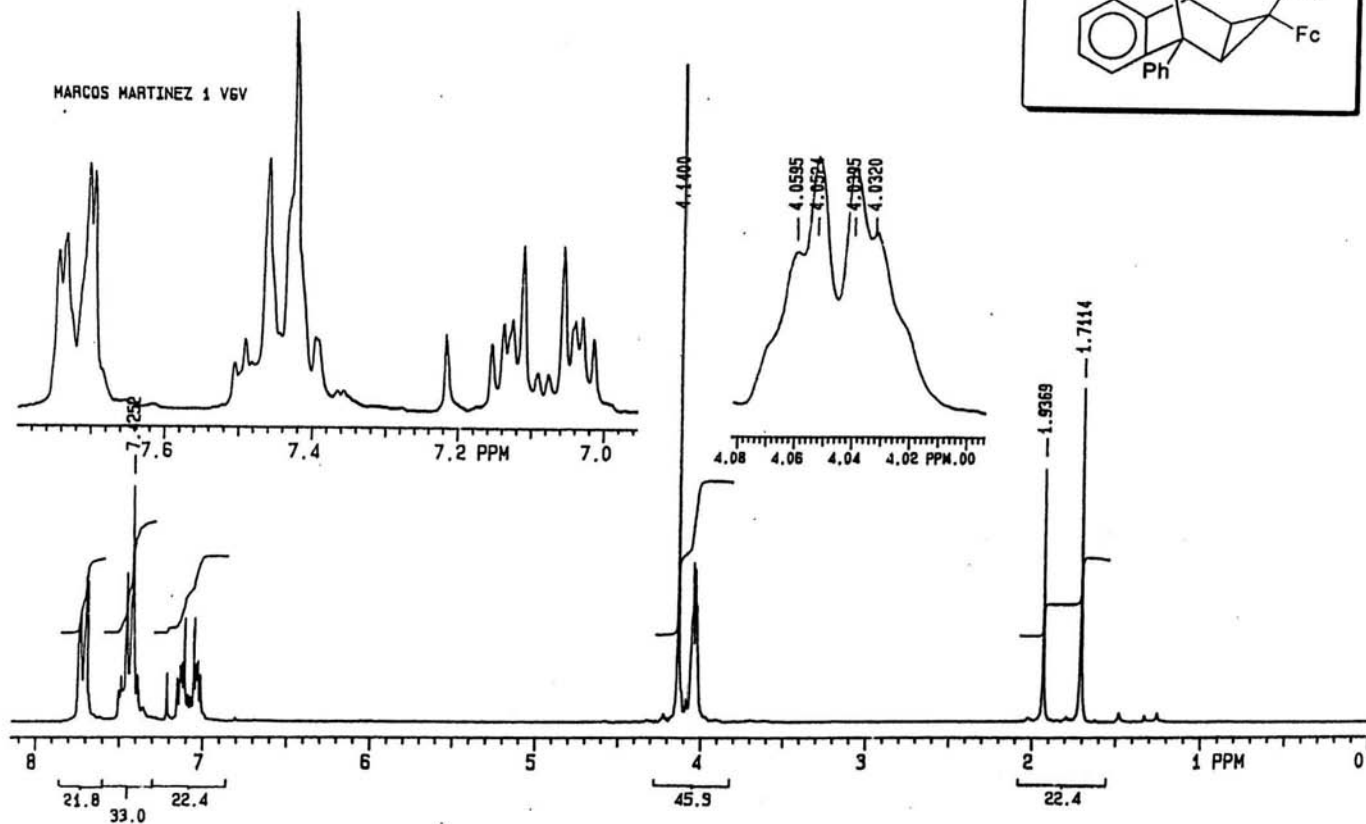
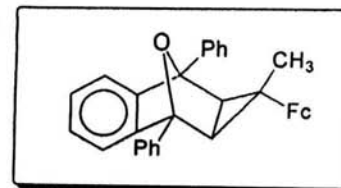


USAI  
23 novembre 2000  
Dra. Elena Klimova  
ES-84 / CDC13  
13C 100 MHz  
ref CDC13 77 ppm  
400  
Oym

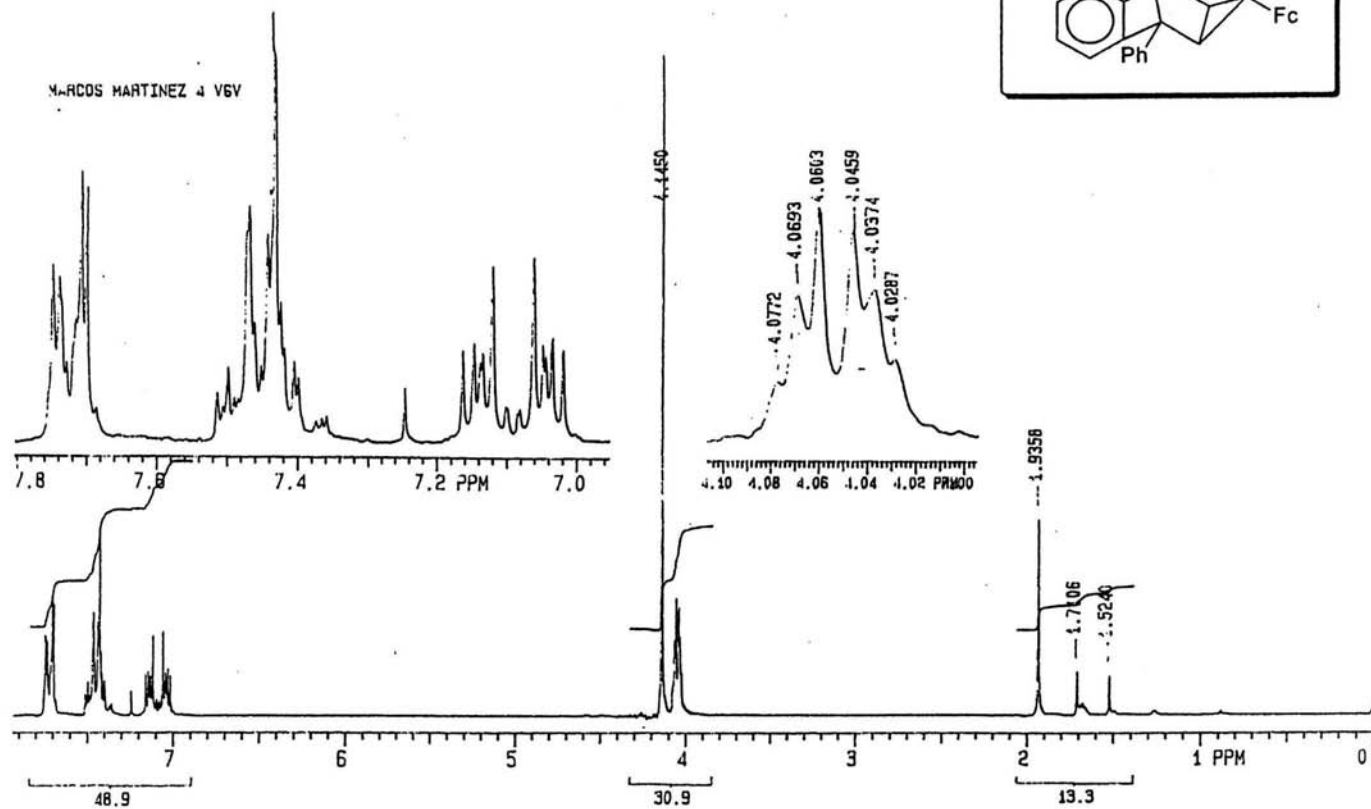
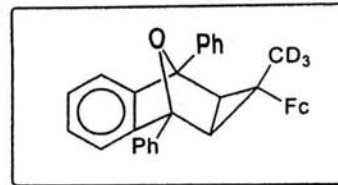
8 a,b



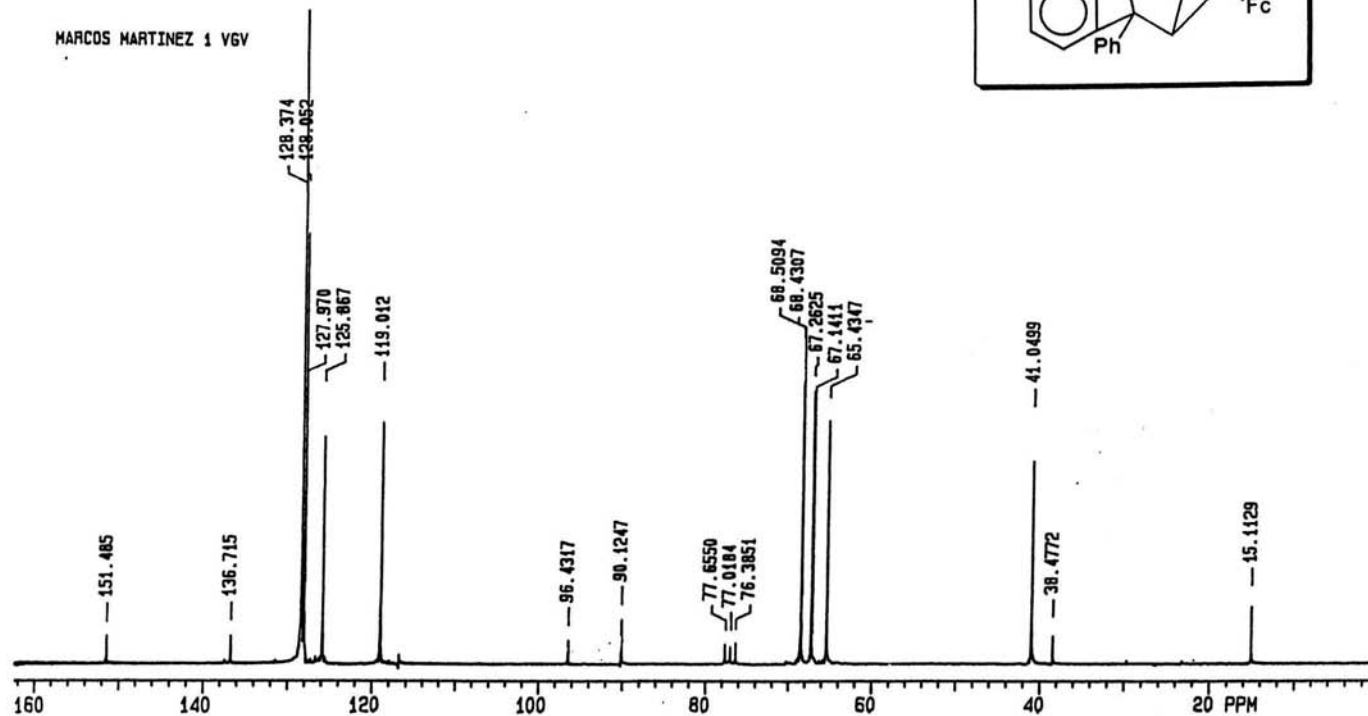
9a



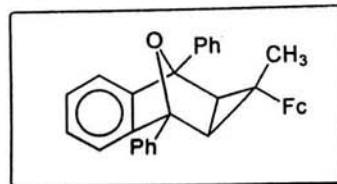
9a'



MARCOS MARTINEZ 1 V6V

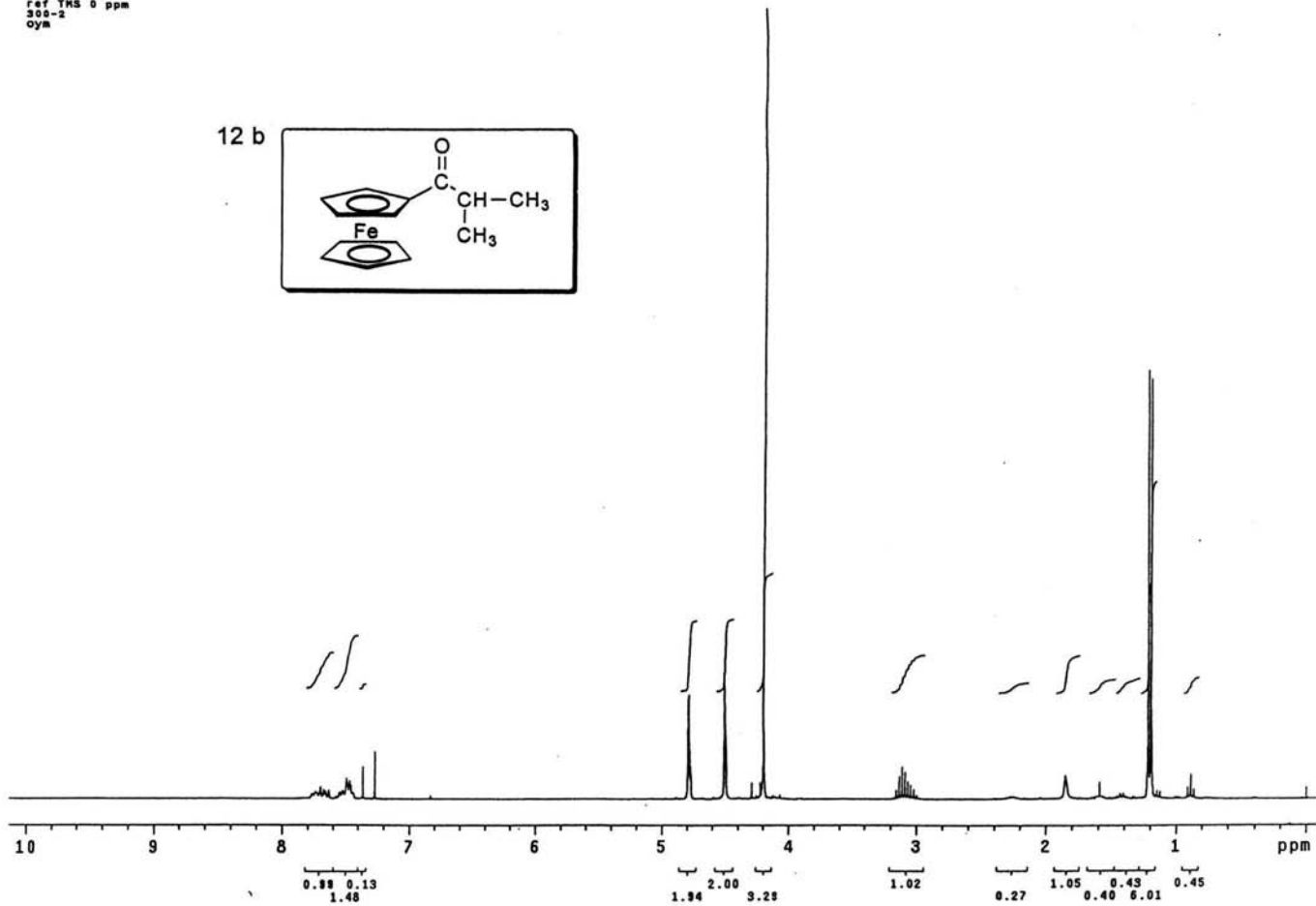
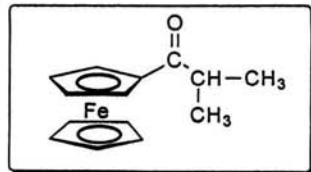


9a



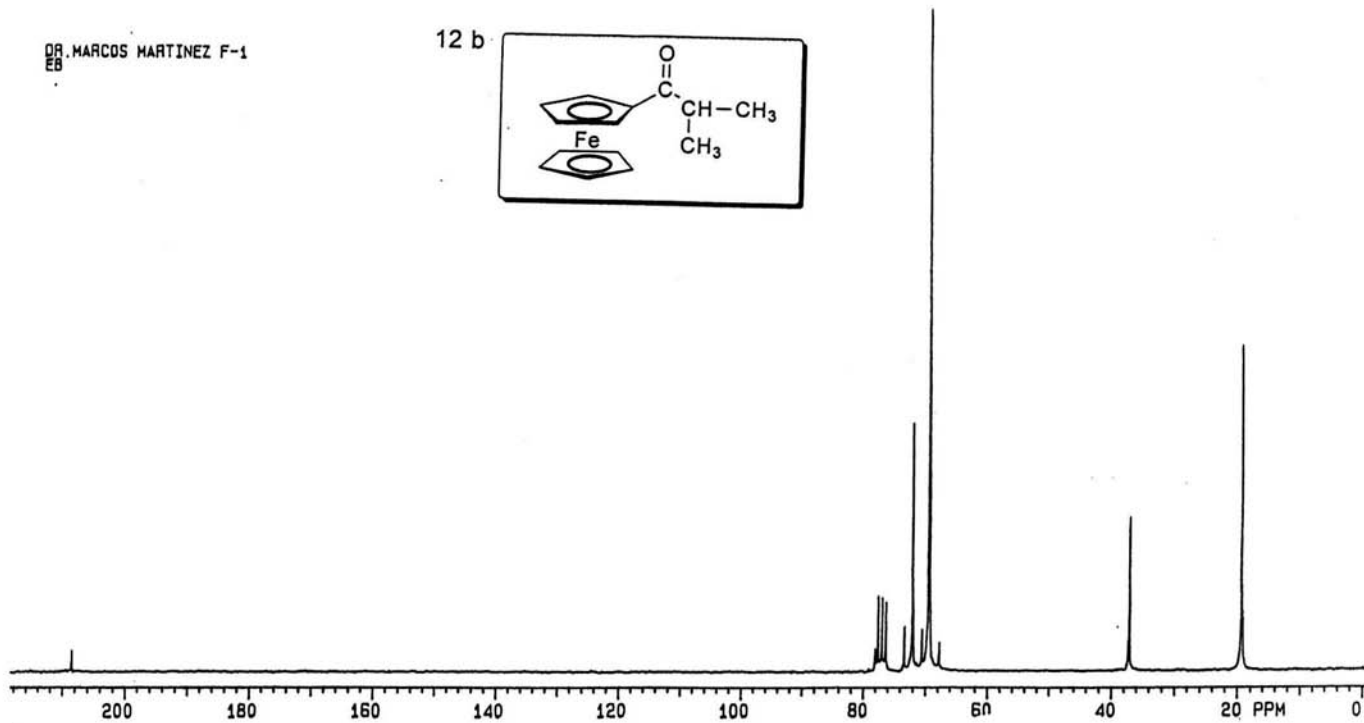
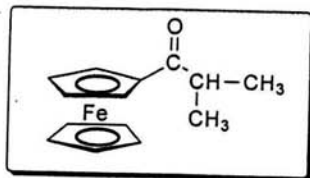
USAI  
24 abril 2000  
Dra. Elena Klumova  
EK-22 / CDC13  
10 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

12 b

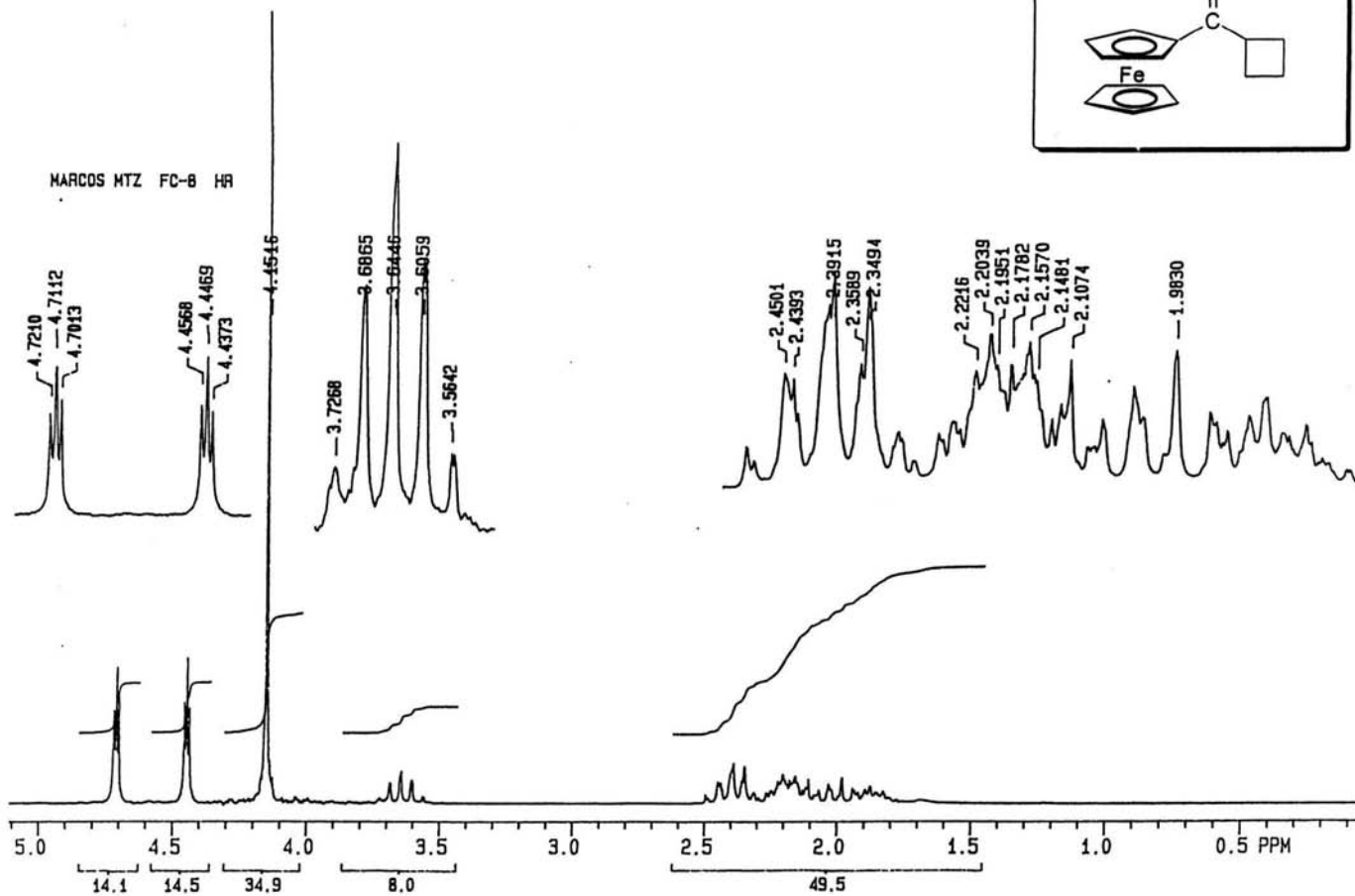
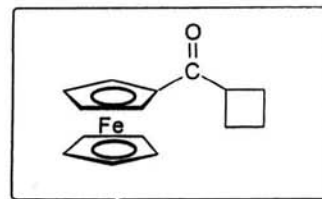


DR. MARCOS MARTINEZ F-1  
EB

12 b



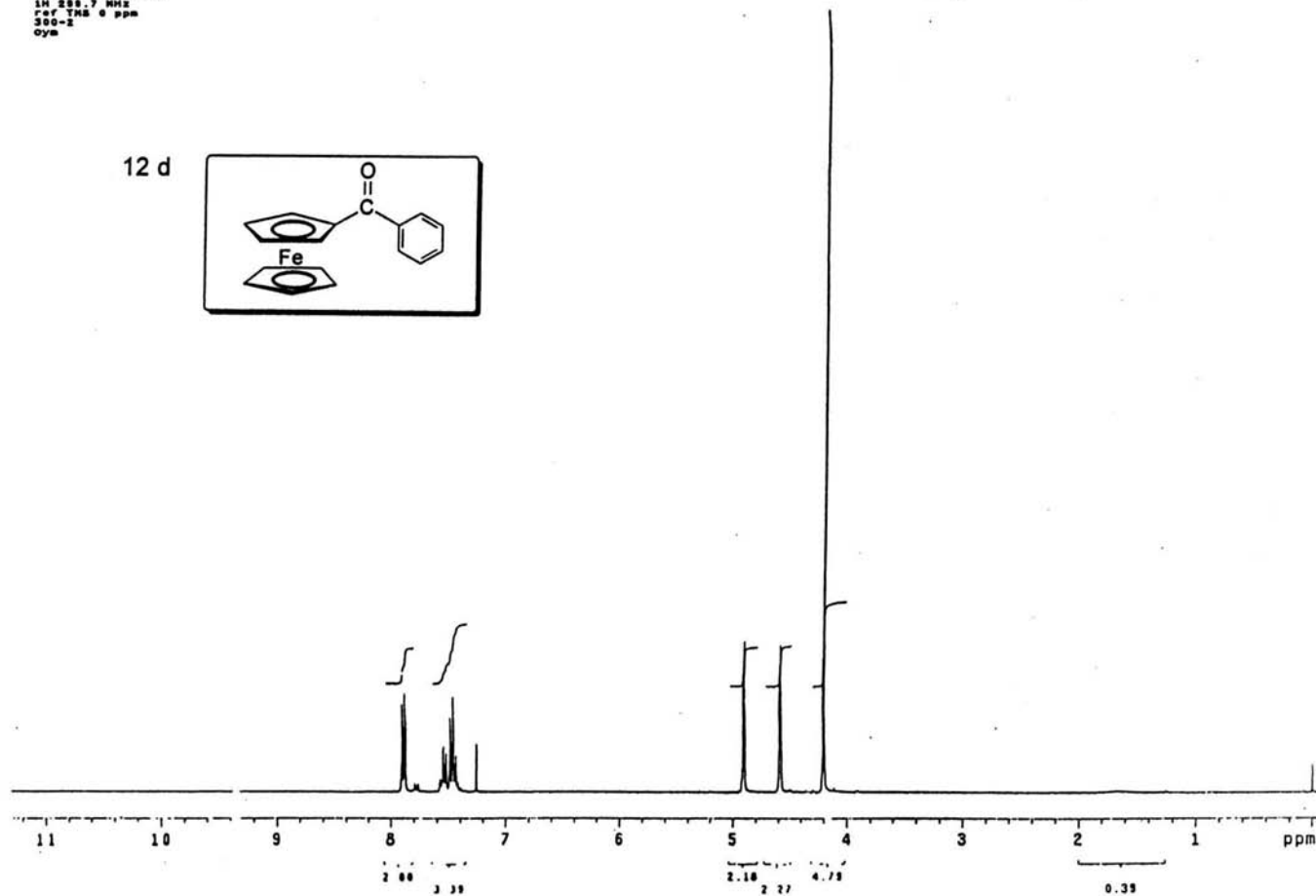
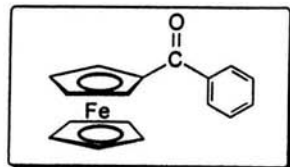
12 c





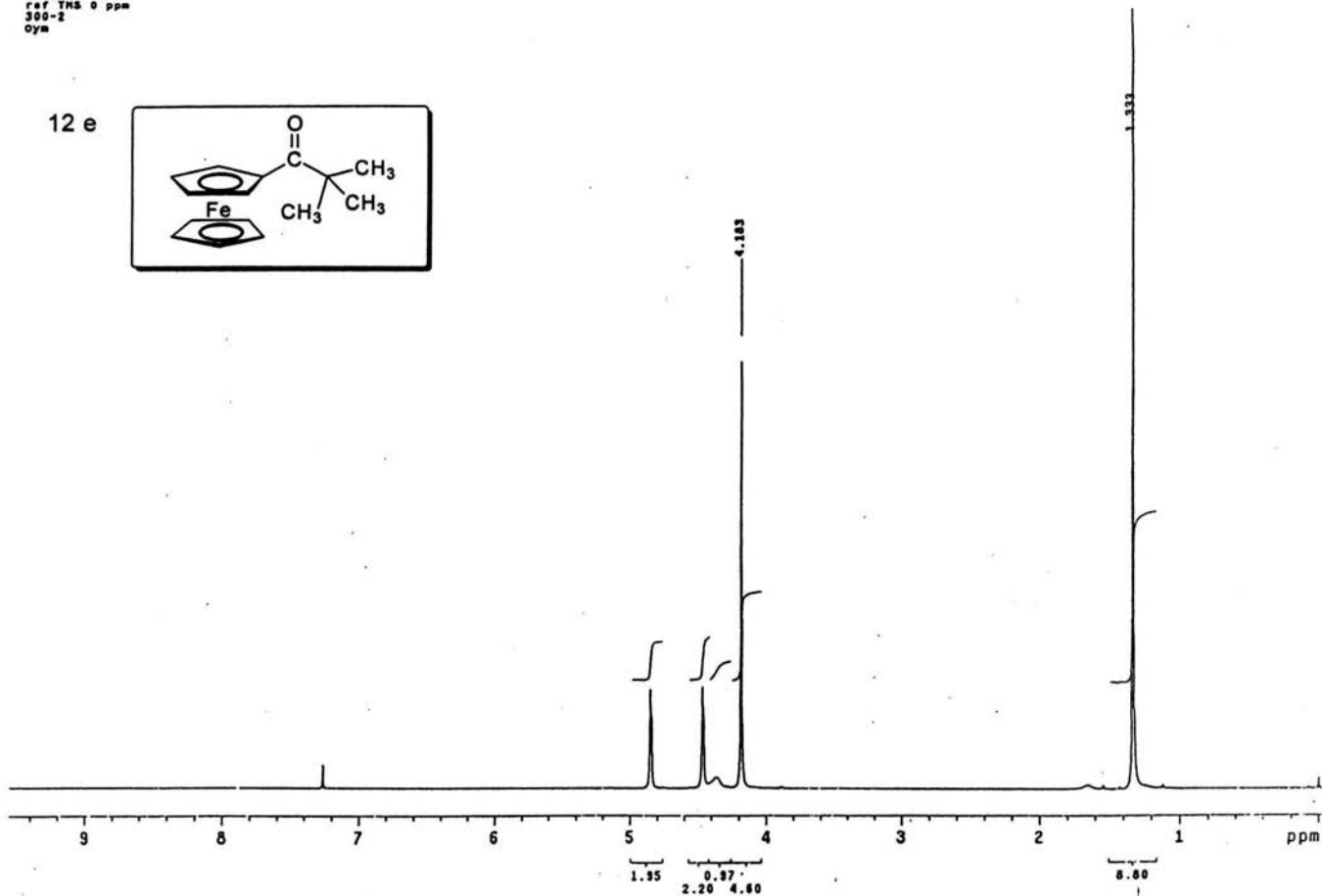
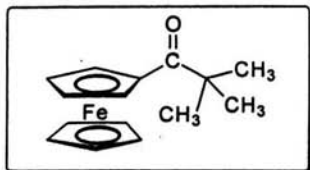
USAI  
25 Octubre 2000  
Dra. Elena Klimova / J. Manuel Martinez  
Ferrah-2 / CDCl3  
1H 250.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

12 d



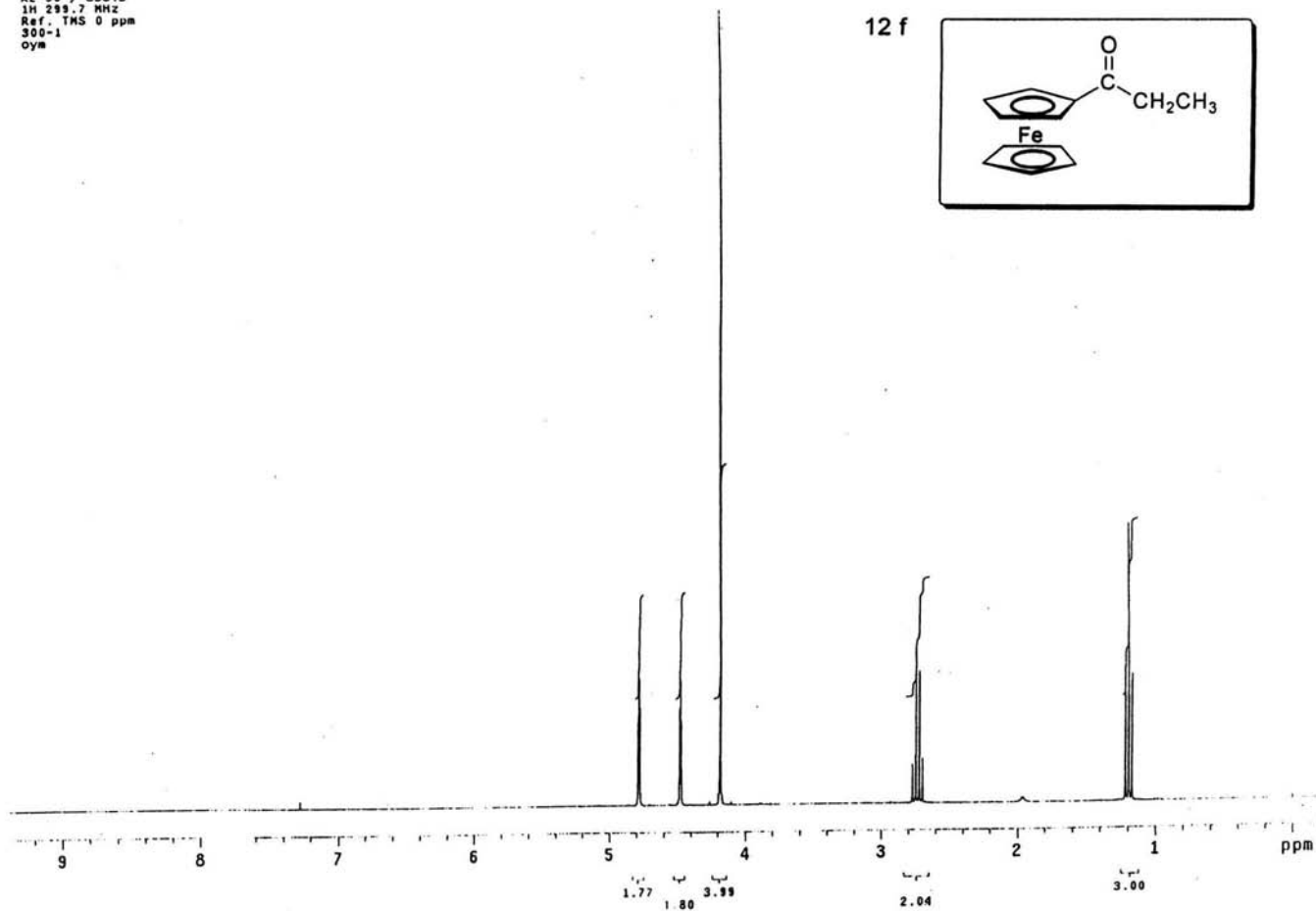
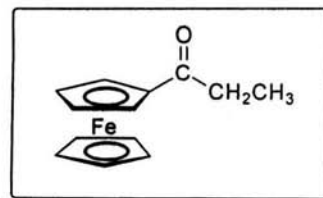
USA1  
15 octubre 2000  
Dra. Elena Klimova / J.Manuel Martinez  
Ferriter-1 / CDC13  
1H 289.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

12 e



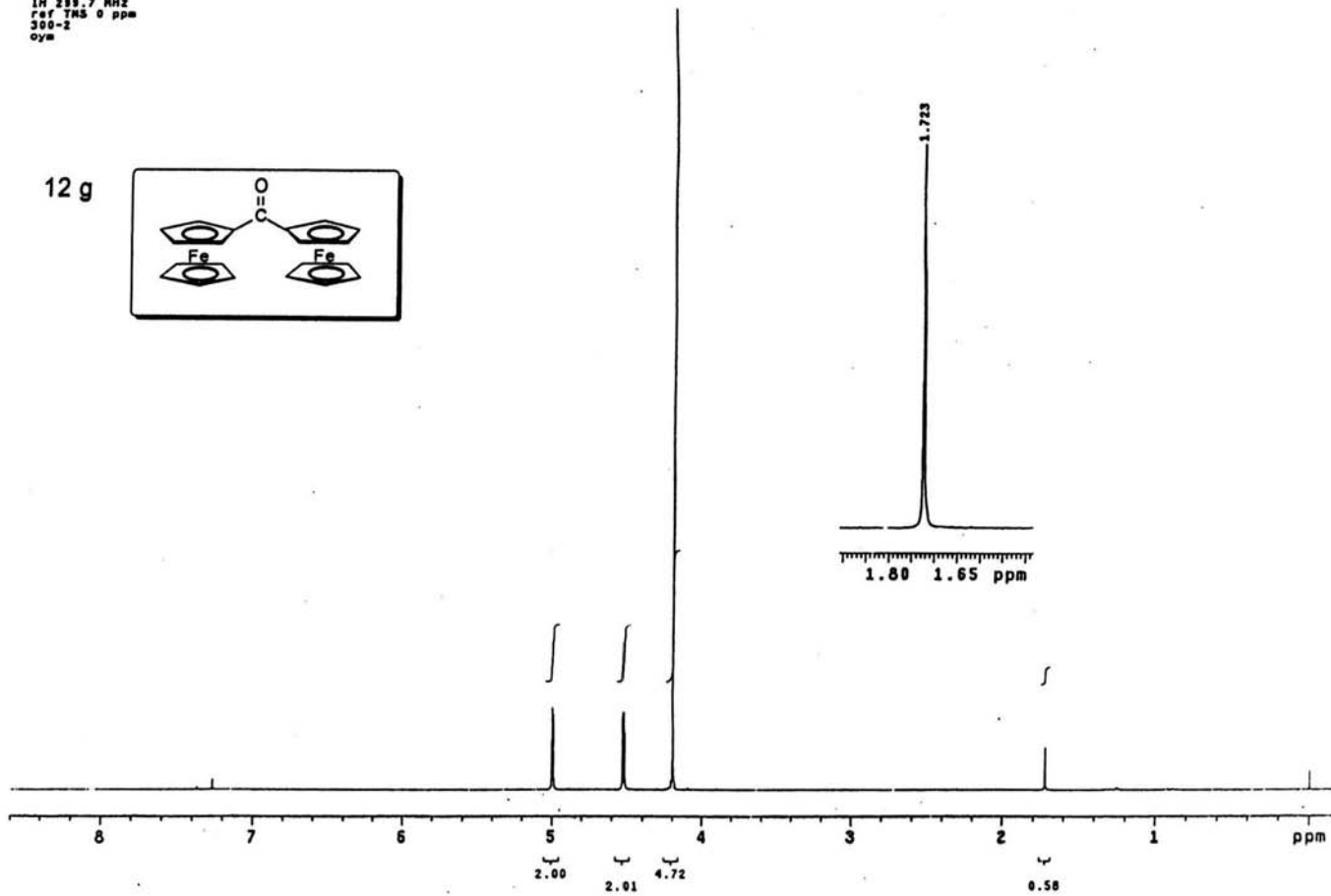
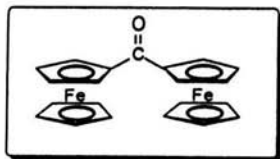
USA1  
27 octobre 2003  
Dra. Elena Klimova  
KZ-50 / CDCl3  
1H 299.7 MHz  
Ref. TMS 0 ppm  
300-1  
oym

12 f

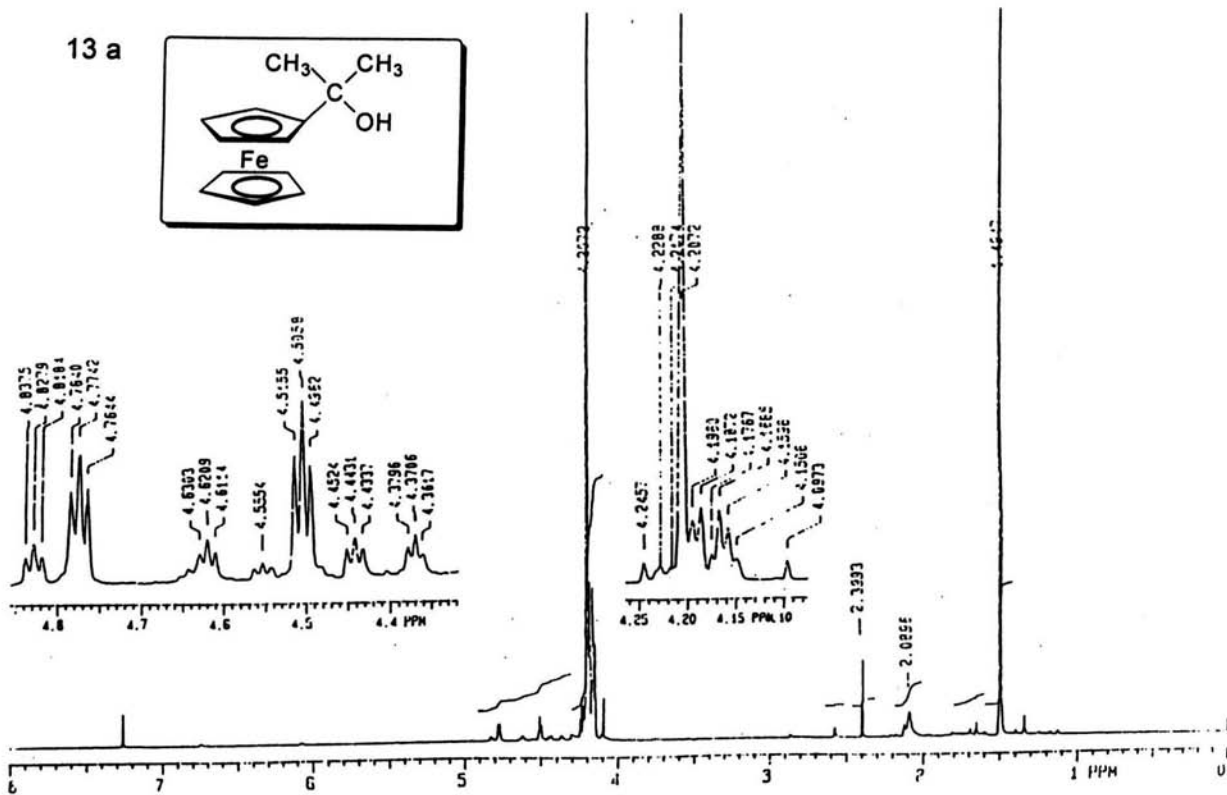
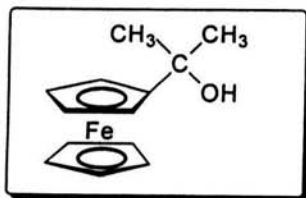


USAI  
22 marzo 2000  
Dra. Elena Klimova  
K14 / CDC13  
IN 299.7 MHz  
ref TMS 0 ppm  
300-2  
oym

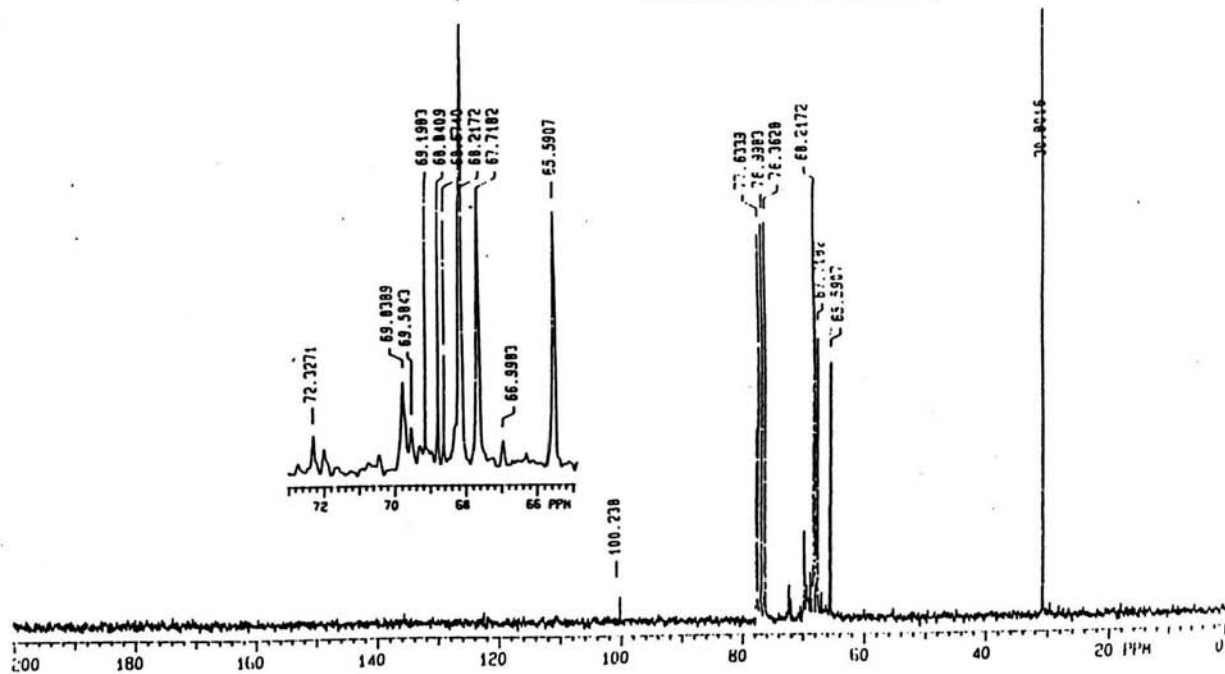
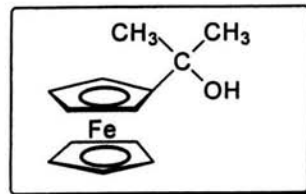
12 g



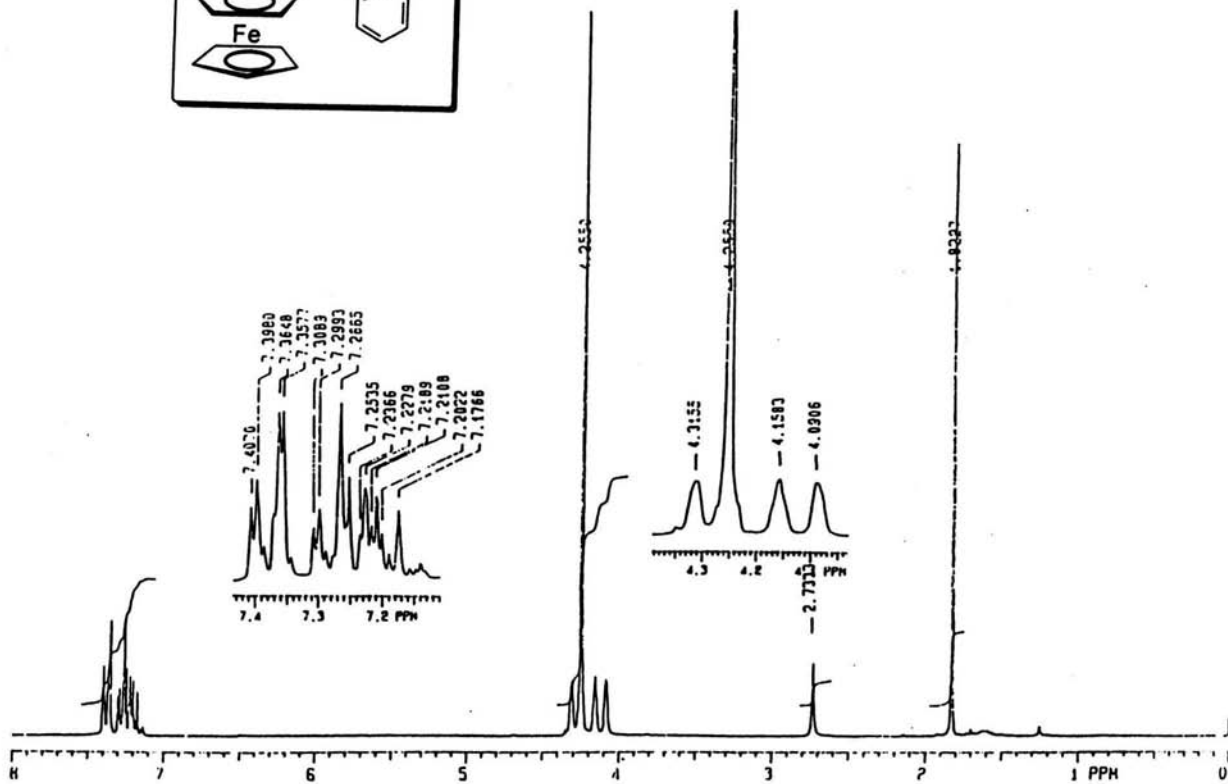
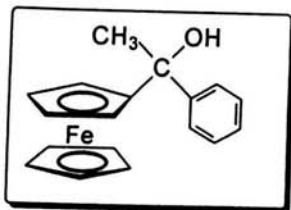
13 a



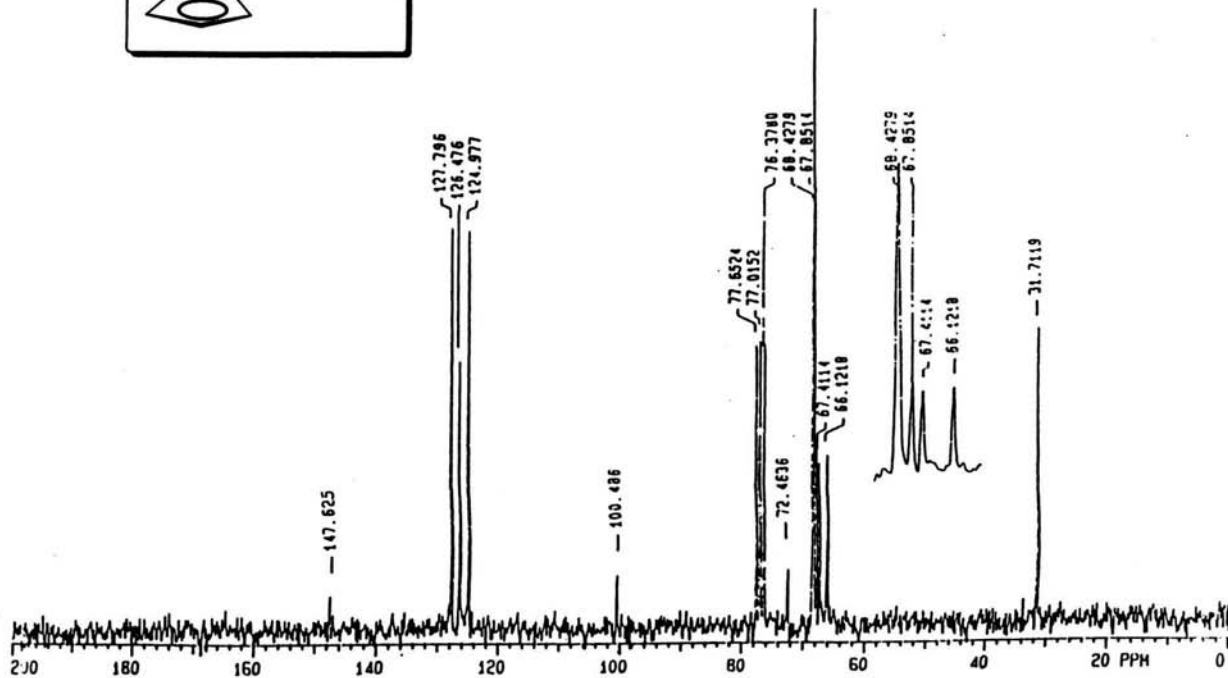
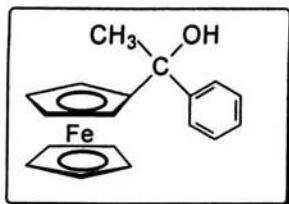
13 a



13 d

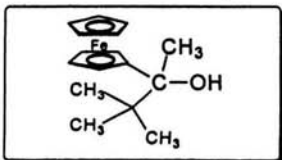


13 d

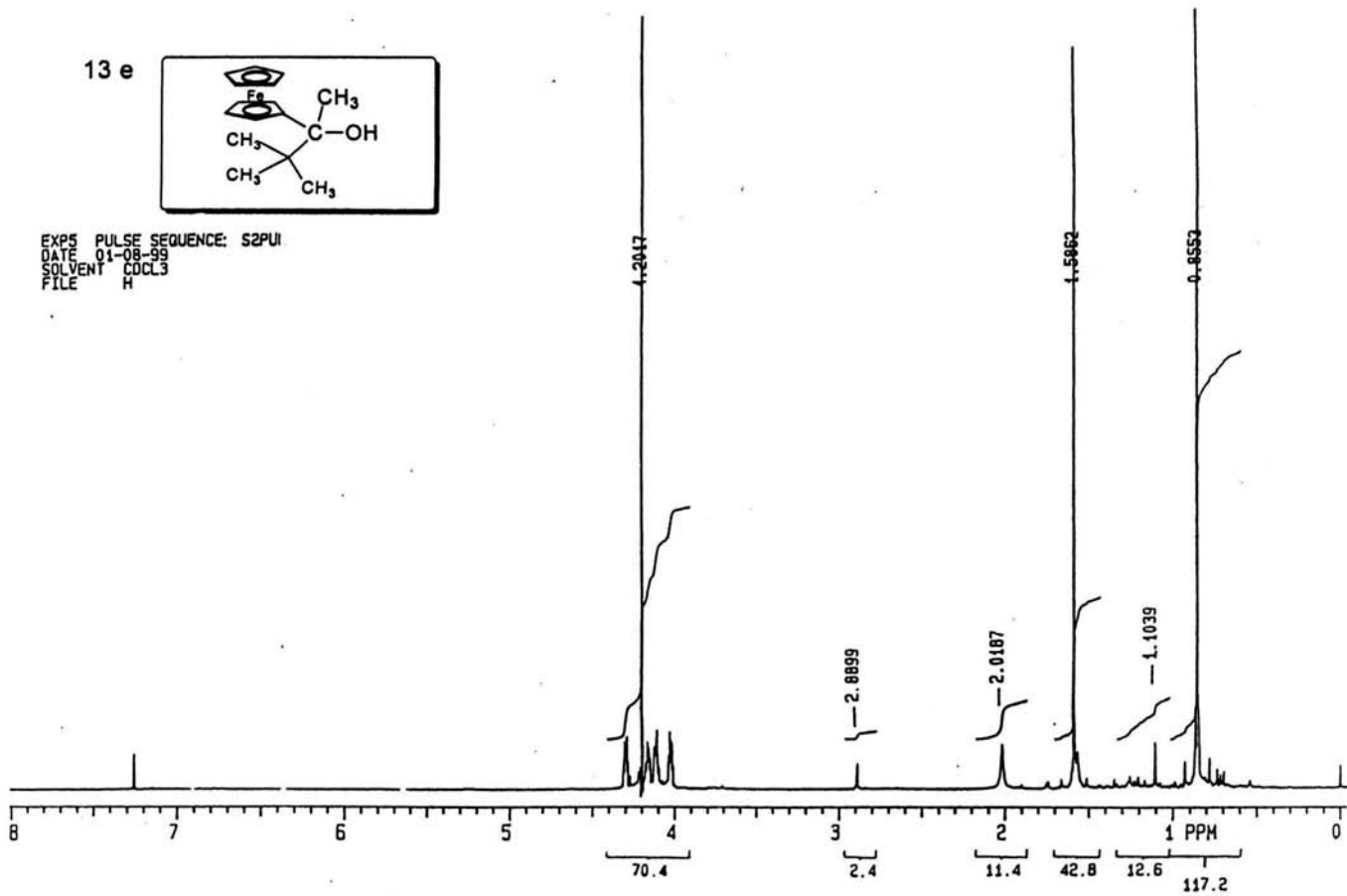




13 e

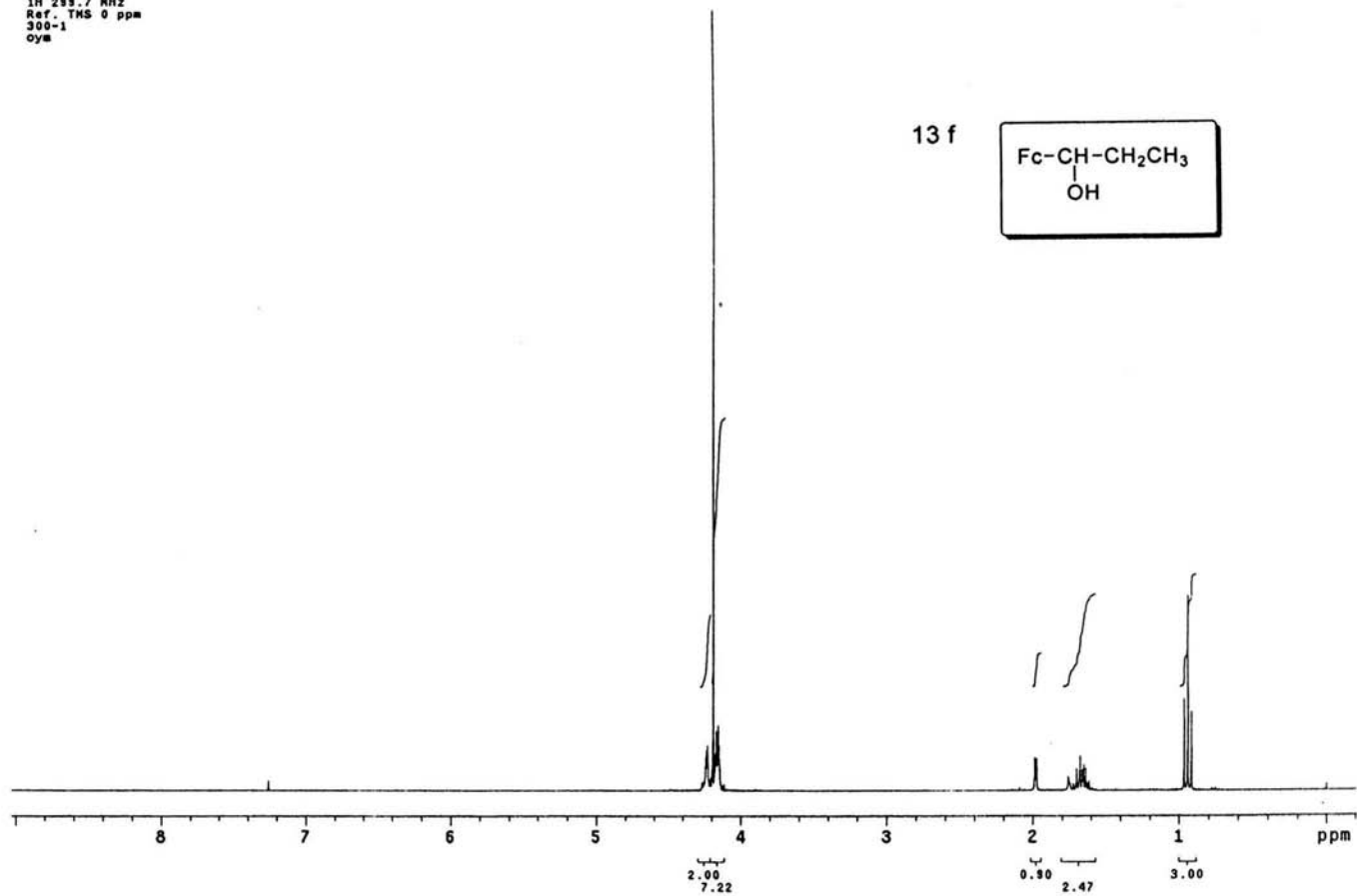
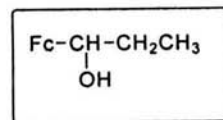


EXP5 PULSE SEQUENCE: S2PUI  
 DATE 01-08-99  
 SOLVENT CDCL3  
 FILE H



USAI  
3 novembre 2003  
Dra. Elena Kliaova  
KE-64 / CDC13  
1H 299.7 MHz  
Ref. TMS 0 ppm  
300-1  
oym

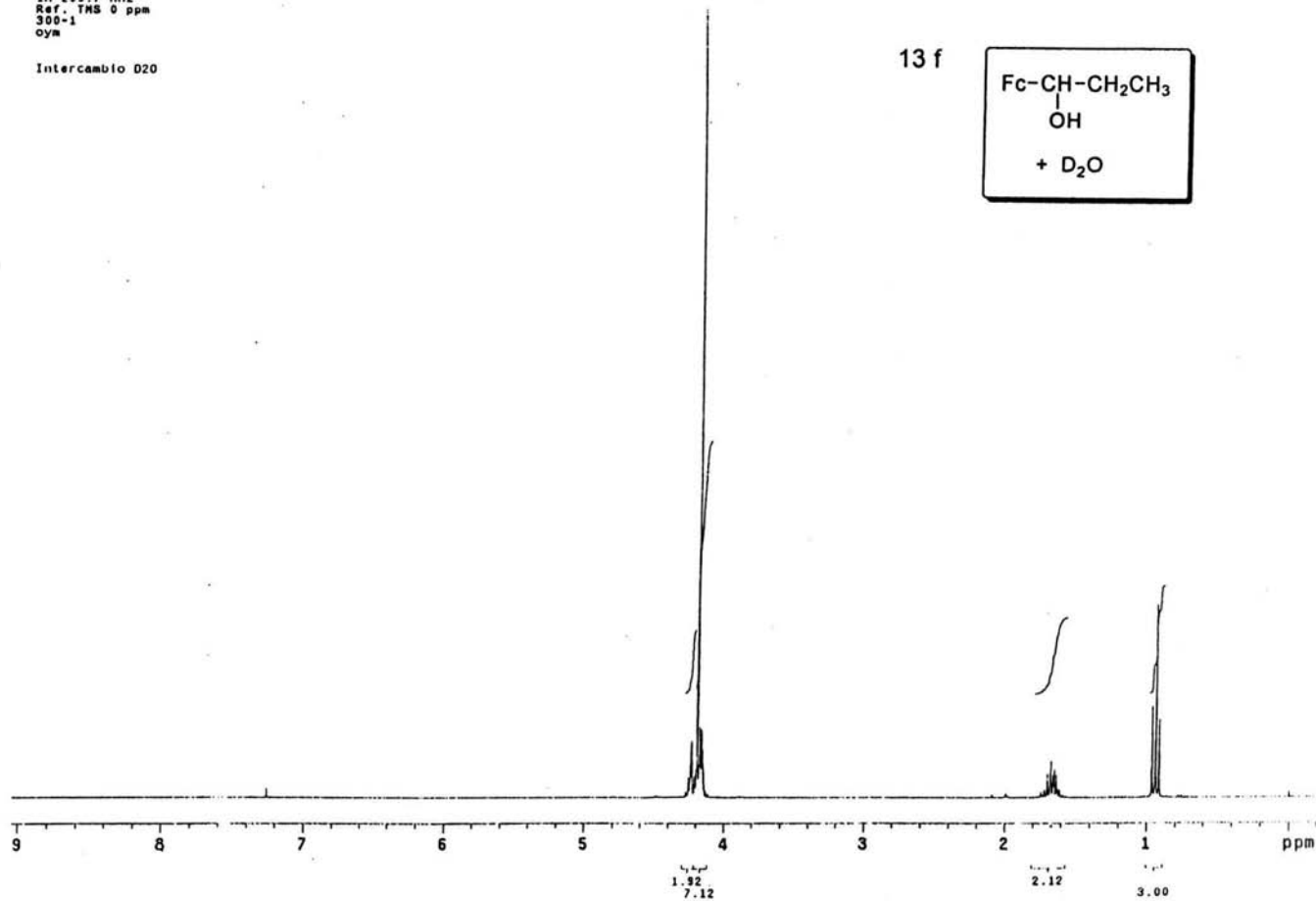
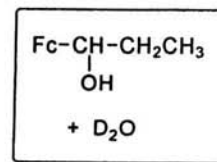
13 f



USA1  
3 novembre 2003  
Dra. Elena Klimova  
KE-64 / CDC13  
1M 239.7 MHz  
Ref. TMS 0 ppm  
300-1  
oym

Intercambio D2O

13 f



13 g

