



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Síntesis, caracterización y comportamiento
químico de compuestos organometálicos de
hierro (0) de ligantes carbonílicos
 α, β -insaturados.

T E S I S
Que para obtener el grado de:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)
P r e s e n t a:
M. en C. OLIVIA GARCIA MELLADO



México, D. F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado:

Presidente

Dr. Armando Cabrera Ortíz

Primer Vocal

Dr. Hugo Torrens Miquel

Segundo Vocal

Dr. Raymundo Cea Olivares

Tercer Vocal

Dra. María de Jesús Rosales

Secretario

Dr. Guillermo Delgado Lamas

Primer Suplente

Dr. Noé Rosas Espinosa

Segundo Suplente

Dr. Juventino García Alejandre

El presente trabajo de tesis doctoral se realizó en el laboratorio 2-3 del Instituto de Química de la U.N.A.M. con apoyo financiero parcial de PADEP (Proyectos: 005349, 005366 y 005369)

Sustentante:



M. en C. Olivia García Mellado

Director de Tesis:



Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Dedicatorias

Dedico el presente trabajo de tesis:

A mis padres

Diego y Sara por su amor, comprensión, apoyo en el transcurso de toda mi vida y por sus valiosos consejos en los tiempos difíciles, ya que por ellos me he realizado como persona y profesionalista.

A mis hermanos

Ana Laura, Sara Graciela, Diego, Jorge Alberto y Ma. del Carmen, porque siempre han apoyado mis decisiones .

A mis cuatro tesoros

Sergio, Sara Aída, Diego Alberto y Melissa porque siempre me brindan grandes alegrías.

A mi cuñada y cuñados

Iliana, Sergio y Antonio, por brindarme su apoyo incondicional.

A mis grandes amigos .

Agradecimientos

Al Dr. Cecilio Alvarez Toledano por brindarme su amistad y por contribuir a mi formación académica. Que en un futuro sigamos colaborando académicamente, ya que de mi parte siempre podrá contar con mi amistad y mi apoyo incondicional.

Al M. en C. Rubén Alfredo Toscano por su valiosa contribución al presente trabajo y gracias por su amistad.

Al Dr. René Gutiérrez por sus observaciones al presente trabajo y por brindarme su amistad.

A Jorge David Enríquez, Isabel Chávez, Dr. Eduardo Cortés y Mónica Moya por su amistad y apoyo.

A todos mis compañeros del laboratorio 2-3 del Instituto de Química que me brindaron buenos recuerdos.

A mis compañeros y amigos de la FES-Cuautitlán, en especial al M. en C. Guillermo Penieres por brindarme su apoyo durante este tiempo y porque siempre me alentó a continuar en los tiempos difíciles.

Se agradece al personal técnico y administrativo del Instituto de Química por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

Agradezco a todas aquellas personas que de alguna u otra manera me orientaron a la terminación del presente trabajo.

Abreviaturas

AcO= Acetato

Ar= Arilo

nBu= Butilo

tBu= terbutilo

Cp= grupo pentahapto ciclopentadienilo, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Et= Etilo

Me= Metilo

Pr= Propilo

COD= Ciclooctadieno

Et₂O= Eter etílico

PhH= Benceno

PhCH₃= Tolueno

Py= Piridina

THF= Tetrahidrofurano

TMS= Tetrametilsilano

PhNH₂= Anilina

PhCH₂SM_e₂= Dimetilbencilsilano

M= Metal de transición especificado

L= Ligante monodentado especificado

INDICE

Resumen	v
Summary	vii
Objetivos	ix
Capítulo 1. Complejos de carbonilhierro de cetonas α,β-insaturadas	1
1.1. Características espectroscópicas de los complejos de cetonas α,β -insaturadas	4
1.2. Preparación de complejos de carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas	6
1.3. Reactividad de complejos de carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas	6
Capítulo 2. Cetenas coordinadas a metales de transición	13
2.1. Características espectroscópicas de las vinilcetenas metálicas	14
2.2. Métodos de obtención de vinilcetenas	15
2.3. Comportamiento químico de los complejos de vinilcetenas	17

Capítulo 3. Resultados y Discusión	22
3.1. Síntesis de los complejos de hierro (0) de la dibencilidénacetona	23
3.2. Reacción de los complejos de hierro (0) de la dibencilidénacetona [1], [2] y [3] con MeLi/CO	35
3.3. Reacción de los complejos de carbonilhierro (0) de cetonas α,β -insaturadas con dimetilcuprato de litio	42
3.3.1. Reacción entre los complejos η^4 -tricarbonilhierro (0) (vinilcetonas) y Me ₂ CuLi	42
3.3.2. Reacción entre el complejo η^2 -tetracarbonilhierro (0) dibencilidénacetona y Me ₂ CuLi.	46
3.4. Reacción del complejo η^4 -tricarbonilhierro (0) vinilcetena de la dibencilidénacetona con el reactivo de Davy	52
3.5. Comportamiento químico de compuestos α,β -insaturados disustituídos en posiciones α o β frente al Fe ₂ (CO) ₉ .	59
3.5.1. Reacción de la dibencilidenciclopentanona con Fe ₂ (CO) ₉ .	59
3.5.2. Reacción de los isómeros <i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> del ácido 2-(metoxibenzoil)-ditiocético con Fe ₂ (CO) ₉	65

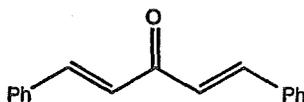
Conclusiones	74
Parte Experimental	78
-Obtención de los complejos de hierro de la dibencilidénacetona [1], [2] y [3].	79
-Formación del complejo [3] a partir del complejo [1]	81
-Formación del complejo [2] a partir del complejo [1]	81
-Formación del complejo [3] a partir del complejo [2]	81
-Reacción del complejo μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ con metil-litio	81
-Formación de los complejos [4] y [5] a partir de [3]	83
-Formación de los complejos [4] y [5] a partir de [2]	83
-Reacción entre dimetil cuprato de litio y el tricarbonyl η^4 -vinilcetona de hierro (0): formación de los complejos [4], [12], [14].	83
-Reacción del dimetil cuprato de litio con tetracarbonyl η^2 -dibencilidénacetona de hierro (0): formación del complejo [15]	85
-Formación del complejo [15] a partir del complejo [4] o del complejo [5]	85
-Reacción del $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-(PhCH=CH-(CH=CHPh)C=C=O)}$ [4] con el reactivo de Davy: formación de [17]	86

-Obtención del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidéciclopentanona [21]	86
-Obtención del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(<i>o</i> -metoxibenzoil)etano [22]	87
-Obtención del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(<i>m</i> -metoxibenzoil)etano [23]	88
-Obtención del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(<i>p</i> -metoxibenzoil)etano [24]	89
Bibliografía	90
Datos Cristalográficos	96
Apéndice de Espectroscopía	
- Complejo [2]	98
- Complejo [3]	100
- Complejo [4]	102
- Complejo [5]	104
- Complejo [12]	106
- Complejo [14]	108
- Complejo [15]	110
- Complejo [17]	112
- Complejo [21]	114
- Complejo [22]	116
- Complejo [23]	118
- Complejo [24]	120

Resumen

Los complejos de hierro (0) de cetonas α,β -insaturadas fueron sintetizados por primera vez hace más de 20 años¹. Estos compuestos han sido menos estudiados que los de los correspondientes dienos conjugados², sin embargo, en la última década se ha incrementado su estudio, por ejemplo, Thomas³ ha transformado los complejos η^4 -tricarbonilhierro (0) de la bencilidénacetofenona o sus análogos en complejos de cetonas, ceteniminas y ha estudiado la reactividad de estos compuestos frente a diferentes compuestos no saturados.

Sólo se ha reportado un ejemplo de un complejo con un ligante que posee un doble sistema α,β -conjugado al grupo carbonilo (2,6-dibencilidénacetonona)¹, el cual presenta una coordinación al átomo de hierro de manera η^4 . C. Cano encontró que la dibencilidénacetona al reaccionar con el nonacarbonildihierro produjo exclusivamente el complejo η^2,η^2 -diencilidénacetona- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ^{66,67}. El presente trabajo tiene la finalidad de conocer la reactividad de la dibencilidénacetona hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para formar nuevos complejos de hierro, encontrándose que éste ligante también se coordina al hierro de manera (η^2) y (η^4).



Dibencilidénacetona

Se investigó el comportamiento químico de estos nuevos complejos de hierro frente a MeLi/CO , lo que generó también la divinilcetenona de hierro, además, se aisló un intermediario que conduce a la formación de dicha cetona.

Por otro lado, con la finalidad de conocer el comportamiento químico hacia la posibilidad de adición 1,4 de estos complejos, se estudió la reactividad frente al dimetilcuprato de litio sin aislarse algún compuesto que pudiera probar el comportamiento esperado.

Asimismo, fue de interés el estudiar la reactividad de la cetena de hierro de la dibencilidénacetona frente a los reactivos de Davy y Lawesson, con el objeto de introducir un átomo de azufre en los compuestos de partida, el producto obtenido fue la correspondiente ferrotiolactona.

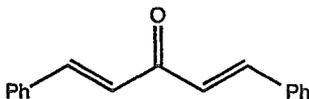
Finalmente, se investigó la influencia de los sustituyentes alquílicos en posición α sobre el sistema carbonílico α,β -insaturado, como en el caso de la dibencilidenciclopentanona frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. También se estudió el efecto de otros sustituyentes, como la función ditiol en posición β en este tipo de sistemas, por ejemplo, los isómeros *o m, p*- del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Summary

The complexes of α,β -unsaturated ketones-iron (0) were synthesized for the first time more than 20 years ago¹ and have received less attention than the corresponding complexes of conjugated dienes². Nevertheless, in the last decade much interest has been focused in the study of this kind of compounds, for example, the η^4 -tricarbonyliron-(0) complexes of benzylideneacetophenone and several analogues have been transformed into ketenes and ketenimines complexes³ and their reactivity toward unsaturated reagents has also been studied.

To the best of our knowledge there is only one report regarding a double α,β -unsaturated system conjugated to one carbonyl group (2,6-dibenzylidenecyclohexanone)¹, which displays an η^4 -coordination to the iron atom.

In the present work we wanted to know the reactivity of dibenzylideneacetone towards $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in order to form novel iron-(0) complexes, and we found this ligand coordinates toward iron in the (η^2) and (η^4) forms besides of the (η^2,η^2) complex previously isolated by Cano^{66,67}.



Dibenzylideneacetone

Furthermore, we investigate the chemical behavior of these iron (0)-complexes toward MeLi/CO in order to obtain the iron (0)-divinylketene and the intermediate involved in the pathway formation was isolated.

On the other hand, in order to know if these complexes also undergo 1,4-addition reaction, they were allowed to react with lithium dimethylcuprate and there was not found the expected chemical behavior.

It was also a matter of interest to study the reactivity of dibenzylideneacetone and benzylideneacetophenone iron (0)-ketenes with Davy's and Lawesson's reagents in order to have the sulfur atom in the starting material. In this case, the products were the ferrotiolactones.

Finally, we studied the influence of alkyl-substituents α -positioned on the α,β -unsaturated carbonylic system, as dibenzylidenecyclopentanone toward $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, and it was also studied the effect of other substituents, as the dithiol function on the β -position in this kind of systems, e.g., the *ortho*-, *meta*- and *para*- isomers of 2-(methoxybenzoyl)dithioacetic acid toward $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

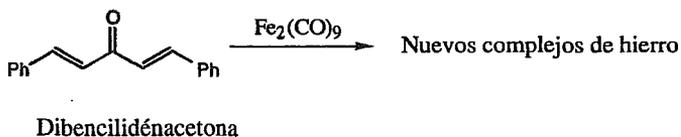
Objetivos

Objetivo General

Existen diversos complejos de hierro (0) de compuestos carbonílicos α,β -insaturados que han sido sujetos de diversos estudios por diferentes grupos de investigación^{1,19}. En base a las investigaciones realizadas por Thomas y colaboradores^{3,4}, el presente trabajo tiene como objetivo general el aportar conocimientos sobre el comportamiento químico de los complejos de hierro (0) de algunas cetonas α,β -insaturadas hacia reactivos de tipo nucleofílico.

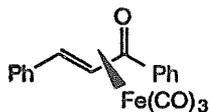
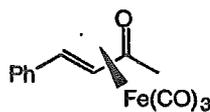
Objetivos Particulares

1. Conocer la influencia de una insaturación adicional al grupo carbonilo α,β -insaturado de la dibencilidénacetona para la síntesis de nuevos complejos de hierro (0).

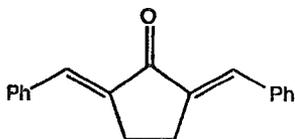


2. Evaluar el comportamiento químico de los complejos sintetizados frente a un reactivo nucleofílico como el metil-litio bajo atmósfera de monóxido de carbono, con la finalidad de obtener la divinilcetena de hierro.
3. Conocer el comportamiento químico de los complejos de la dibencilidénacetona frente al Me_2CuLi , con el objeto de efectuar reacciones de adición 1,4, así como estudiar la regioselectividad de esta

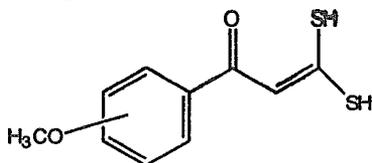
reacción en tales compuestos y comparar dicha reacción con la de los complejos η^4 de la bencilidénacetofenona y la bencilidénacetona.

Bencilidénacetofenona-Fe(CO)₃Bencilidénacetona-Fe(CO)₃

- Conocer el comportamiento químico de la vinilcetena de hierro de la dibencilidénacetona hacia los reactivos de Davy y Lawesson.
- Conocer la influencia de los sustituyentes sobre el sistema α,β -insaturado frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como la dibencilidénacetona y los isómeros *orto*-, *meta*-, *para*- del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético.



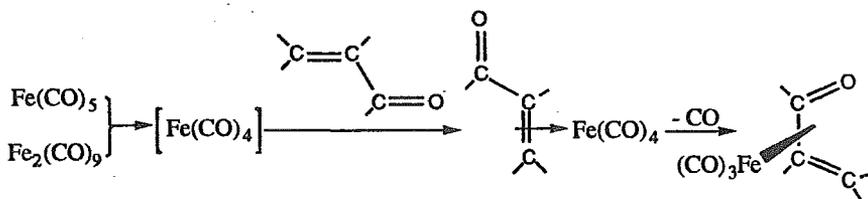
Dibencilidénacetona

*o*-, *m*-, *p*-, ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético

Antecedentes

CAPITULO 1. Complejos de carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas.

Las cetonas α,β -insaturadas por lo general se pueden coordinar a unidades de carbonilhierro de dos maneras: η^2 o η^4 . Los carbonilos de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) reaccionan con cetonas α,β -insaturadas bajo condiciones suaves para formar los correspondientes complejos η^2 -tetracarbonilhierro y η^4 -tricarbonilhierro, por el desplazamiento por etapas de los grupos carbonilos [Ecuación 1]. Muchos de estos complejos son obtenidos como sólidos cristalinos y, además, son relativamente estables al calor en ausencia de luz y al aire.



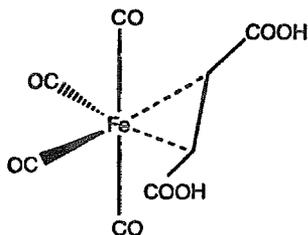
Ecuación 1

Compuestos η^2

Se ha observado que los complejos olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ de alquenos conteniendo el doble $\text{C}=\text{C}$ conjugado con un grupo electroattractor ($-\text{CN}$, $-\text{CO}$) son mucho más estables que los de olefinas no sustituidas con tales grupos. Esto es debido al hecho de que la conjugación disminuye la energía del LUMO de la olefina produciendo una cercanía a los orbitales d ocupados del hierro y, como consecuencia, ocurre una mejor interacción enlazante. Así, las olefinas modificadas son mejores aceptores- π^5 .

Algunos complejos η^2 de cetonas α,β -insaturados han sido preparados¹¹, pero debido a la poca estabilidad de éstos han sido poco

estudiados. En cambio, los compuestos η^2 -tetracarbonilhierro de ácidos carboxílicos y derivados han sido investigados ampliamente. Por ejemplo, se ha encontrado que los dos átomos de carbono del ácido fumárico son transformados en centros asimétricos cuando la coordinación- π del ácido insaturado se lleva a cabo con el hierro, siendo posible la resolución de la mezcla racémica^{6,7}. El análisis de rayos X^{8,9,10} de su estructura (Figura 1) muestra que el átomo de hierro está en una configuración trigonal-bipiramidal con el ácido insaturado coordinado- π . La insaturación del ácido y dos carbonilos metálicos se encuentran en posición ecuatorial, y los dos CO restantes se sitúan en una disposición axial. Los grupos carboxilo del ligante forman enlaces por puentes de hidrógeno intermoleculares⁸.



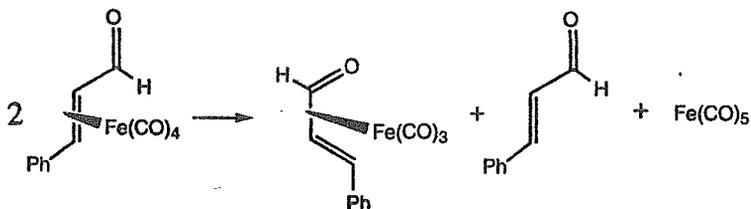
complejo η^2 -tetracarbonilhierro
del ácido fumárico

Figura 1

Compuestos η^4

Stark¹² y colaboradores fueron los primeros en preparar un complejo η^4 por una reacción de desproporción térmica del complejo η^2 -tetracarbonilhierro del cinamaldehído (Ecuación 2). El rendimiento del η^4 -cinamaldehído- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ puede ser incrementado al calentar la mezcla de reacción por periodos largos de tiempo y además, se ha observado que este complejo puede sufrir una descomposición térmica para producir el ligante libre.

Cardaci¹³ efectuó estudios cinéticos sobre el mecanismo de formación de los complejos tricarbonilhierro de aldehídos y cetonas α,β -insaturadas a partir de los complejos tetracarbonilhierro, encontrando que la reacción es de primer orden con respecto al sustrato.



Ecuación 2

Hasta la fecha se ha preparado una amplia gama de complejos de hierro derivados de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, tales como los tetracarbonilhierro¹⁴⁻¹⁷ del anhídrido maleico, ácido maleico, fumárico, citracónico, acrílico y cinámico, así como los correspondientes ésteres metílicos y etílicos del ácido cinámico. Asimismo, existen diversos complejos tricarbonilhierro^{1,18,19} de la bencilidénacetona, bencilidénacetofenona, 2,6-dibencilidénociclohexanona, pulegona, pinocarvona, etc..

1.1 Características espectroscópicas de los complejos carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas.

Los complejos de hierro de cetonas α,β -insaturadas tales como los η^2 -tetracarbonilhierro de vinilcetonas presentan en el espectro de infrarrojo tres o frecuentemente cuatro bandas de absorción en la región 2140-1960 cm^{-1} , producidas por las vibraciones longitudinales de los carbonilos unidos al átomo de hierro; los grupos carbonilo libres del ligante olefínico pueden ser reconocidos como bandas fuertes en la región 1839-1640 cm^{-1} . La frecuencia de estas vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ son usualmente disminuidas en 15-30 cm^{-1} como resultado de la formación del complejo²⁰. La frecuencia de la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ del doble enlace coordinado- π decrece entre 100-200 cm^{-1} y es ciertamente esperado por debajo de 1550 cm^{-1} . Ahora bien, en los compuestos η^4 -tricarbonilhierro derivados de vinilcetonas, se observan en el infrarrojo tres o dos bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la región de 2000-1800 cm^{-1} , típicas de este tipo de sistemas²¹. Las bandas fuertes en la región de 1700-1600 cm^{-1} encontradas en el espectro de las cetonas α,β -insaturadas libres desaparecen con la coordinación al metal. Weiss y colaboradores¹² han asignado la banda para el carbonilo por debajo de 1500 cm^{-1} a la vibración longitudinal del grupo cetónico y el grupo $\text{C}=\text{C}$ en 1477 cm^{-1} en el espectro del η^4 -tricarbonilhierro del cinamaldehído. Para ambos compuestos η^2 y η^4 se observan bandas semejantes en el infrarrojo, por lo cual es difícil asegurar el tipo de coordinación que está presente, por lo que frecuentemente resulta necesario recurrir a otra técnica espectroscópica, como la espectrometría de masas.

En espectrometría de masas⁵ para los complejos tetracarbonilhierro de vinilcetonas se observan pérdidas sucesivas de 4 especies de 28 unidades, debidas a los carbonilos metálicos, dando los fragmentos característicos $\text{M}^+-(28)$, $\text{M}^+-(56)$, $\text{M}^+-(84)$ y $\text{M}^+-(112)$, y la subsecuente pérdida del hierro para dar el $\text{M}^+-(168)$, que corresponde al fragmento $\text{M}^+ - [\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Para derivados de tricarbonilhierro se presenta también la pérdida sucesiva de tres ligantes CO y el fragmento $\text{M}^+-(140)$, el cual pertenece a $\text{M}^+ - [\text{Fe}(\text{CO})_3]$. Algunas veces el ion molecular es débil para la determinación de su masa, por lo cual es recomendable determinar el análisis elemental para conocer la constitución química de la molécula.

Para la elucidación de estructuras, los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono-13 son indispensables. Así, en el espectro de hidrógeno, las señales originadas por los protones vinílicos del sistema carbonílico α, β -insaturado son desplazadas aproximadamente 1.9-3.6 ppm a campo alto en la formación del complejo olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ²². Los ligantes olefínicos sustituidos simétricamente (ácido maleico o fumárico y derivados) muestran solamente una señal de protón cuando se coordinan al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, lo cual es indicativo de que el átomo de metal está enlazado simétricamente al doble enlace¹⁸. En el caso de ligantes olefínicos asimétricos, tales como el ácido cinámico, se presenta un sistema AB o bien muestran un sistema ABC como con el ácido acrílico, cuyo acoplamiento protón-protón ocurre a través del doble enlace que se encuentra reducido como resultado de la formación del complejo- π , por lo que los valores de ambas J_{cis} y J_{trans} decrecen¹⁸. Los compuestos tricarbonilhierro de cetonas α, β -insaturadas en su espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno son semejantes a los de un compuesto tetracarbonilhierro con ligantes olefínicos asimétricos¹². Además, en los complejos de tetracarbonilhierro y tricarbonilhierro de vinilcetonas las señales características en RMN¹³C para los carbonilos metálicos se observan por arriba de 200 hasta 215 ppm y los carbonos que se encuentran directamente enlazados al átomo de hierro se desplazan a campo alto.

1.2 Síntesis de complejos carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas.

Los complejos de hierro de cetonas α,β -insaturadas son preparados a partir del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el cual reacciona con la olefina directamente bajo la influencia de luz ultravioleta^{23,15}, o bien, indirectamente vía la preparación fotoquímica del intermediario $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ²⁰. Debe señalarse que el empleo del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es preferible al del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, debido a la elevada toxicidad y volatilidad de este último. El método térmico consiste en utilizar una suspensión del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en un disolvente inerte como benceno, tolueno o éter etílico anhidro, en un intervalo de temperatura entre 20-60°C obteniéndose por lo general complejos tetracarbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas¹, las cuales pueden sufrir descomposición y producir el correspondiente complejo tricarbonilhierro o bien mezclas de ambos, como ocurre con la bencilidénacetona, en la que se obtiene como único producto de reacción el complejo bencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

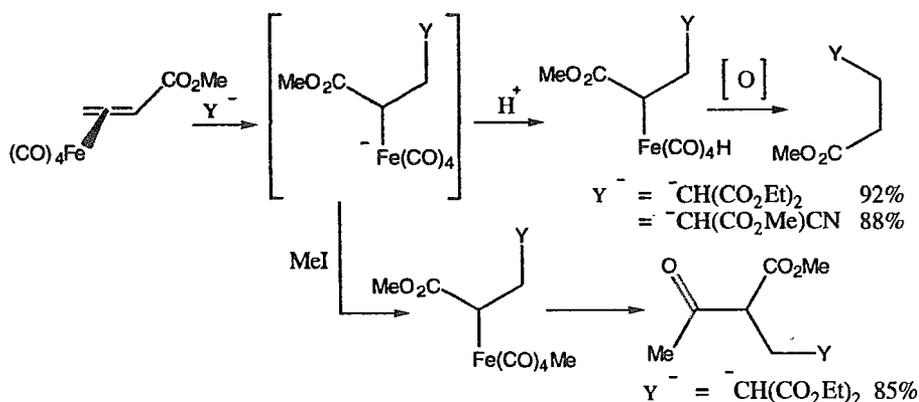
El método¹⁸ que involucra la irradiación directa de una mezcla de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con un compuesto carbonilo α,β -insaturado en solución frecuentemente conduce a una foto-descomposición parcial del complejo π -olefínico. Sin embargo, cuando ciertos compuestos olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ son térmicamente inestables, es preferible emplear el procedimiento fotoquímico. En ambos casos, los complejos de hierro de cetonas α,β -insaturadas pueden ser almacenados por largos periodos de tiempo sin descomposición bajo atmósfera de nitrógeno

1.3 Reactividad de complejos carbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas y análogos.

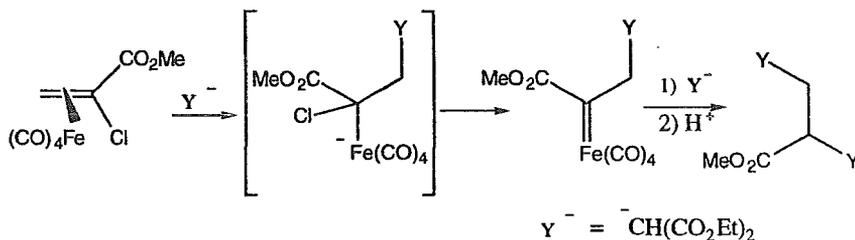
Compuestos η^2

El comportamiento químico de los complejos de tetracarbonilhierro de vinilcetonas ha sido muy poco estudiado debido a que estos compuestos son poco estables en solución y tienden a formar los complejos de tricarbonilhierro correspondientes.

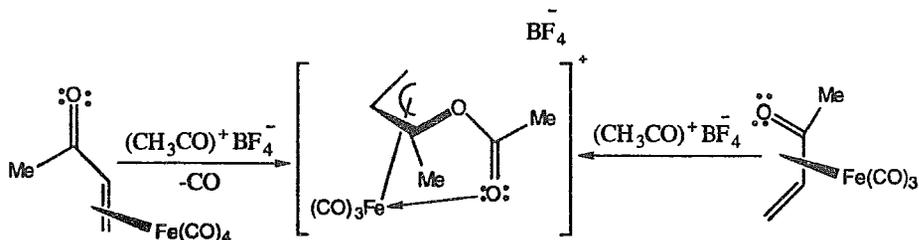
Una de las reacciones que presentan los complejos de tetracarbonilhierro del acrilato de metilo es la adición nucleofílica²⁴, en donde se han empleado nucleófilos estabilizados tales como la sal del malonato de etilo cuyo anión intermediario no puede ser aislado; sin embargo, la protonación o alquilación conduce al aislamiento de los productos orgánicos en buenos rendimientos. Esta reacción procede fácilmente debido a las características electrofílicas que presenta el ligante a causa de la coordinación- π del hierro con la insaturación.



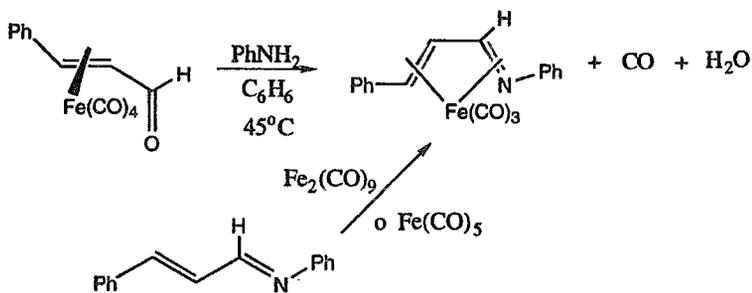
Por otro lado, cuando el complejo Fe(CO)_4 del α -cloroacrilato de metilo²⁵ reacciona con dos equivalentes de un carbanión estabilizado conduce a una doble adición nucleofílica.



Nesmeyanov²¹ encontró que los complejos tetra- y tri-carbonilhierro de aldehídos y cetonas α,β -insaturadas son nucleofílicos por parte del átomo de oxígeno y pueden ser acetilados con el tetrafluorborato de acetilo $[(\text{MeCO})^+\text{BF}_4^-]$. Los complejos tetra- y tri-carbonilhierro de la metilvinilcetona forman el mismo complejo catiónico.



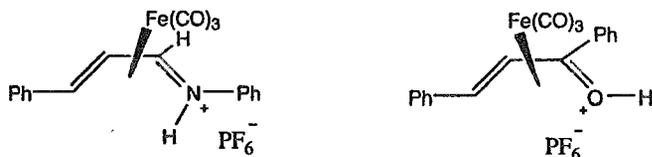
Otra reacción de interés es la formación del complejo tricarbonilhierro(cinamilidenanilina), que ha sido obtenido a partir del tetracarbonilhierro del cinamaldehído en presencia de anilina en benceno a 45°C , o bien a partir del carbonilo metálico y la imina del aldehído correspondiente²⁷.



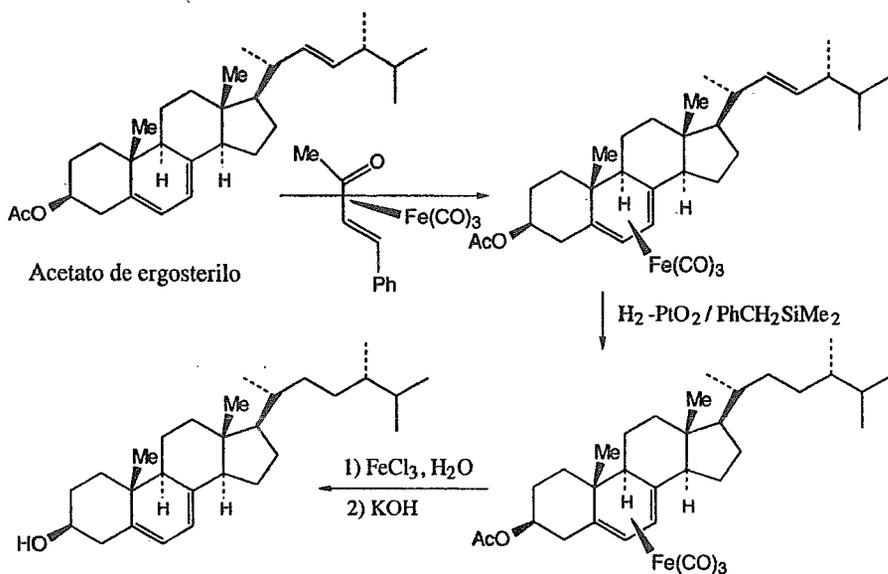
Compuestos η^4

Los complejos tricarbonilhierro de 1,3-heterodienos son susceptibles de reaccionar con ácidos fuertes, como el HPF_6 , ocurriendo la protonación sobre el heteroátomo. Así, la reacción del tricarbonilhierro

(cinamilidenanilina) produce una sal estable al aire, aunque sufre la desprotonación en disolventes como el agua, etanol, cloroformo y nitrometano regenerando el compuesto de partida. Asimismo, en el complejo tricarbonylhierro de la bencilidénacetofenona también se lleva a cabo la protonación sobre el heteroátomo¹⁹.

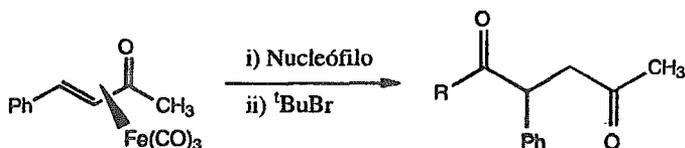


Los complejos de tricarbonyl η^4 -vinilcetonas de hierro (0) son empleados como fuente de unidades de tricarbonylhierro, las cuales pueden ser transferidas del ligante de la vinilcetona al 1,3-dieno, bajo condiciones relativamente suaves¹. Estas unidades tricarbonylhierro en sistemas diénicos sirven como grupos protectores en compuestos polifuncionales, como se ilustra con el acetato de ergosterilo²⁸.



Como se puede observar en el esquema anterior, los ligantes η^4 de dienos se pueden descoordinar de la unidad tricarbonylhierro generalmente por métodos oxidativos. Los oxidantes comúnmente empleados son: $\text{Me}_3\text{NO}^{29}$, FeCl_3^{28} , $\text{CeIV}^{30,31}$, reactivo de Collins³², CuCl_2^{33} y AgI^{34} . En cambio, para descoordinar los complejos olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ se emplea una variedad de ligantes de 2 electrones tales como Ph_3P , piridina, CO etc.³⁵.

Por otro lado, Thomas⁴ describió la reacción del tricarbonyl(bencilidénacetona) de hierro (0) con diferentes reactivos organometálicos, tales como BuLi , MeLi , MeMgBr , Me_2CuLi , etc.

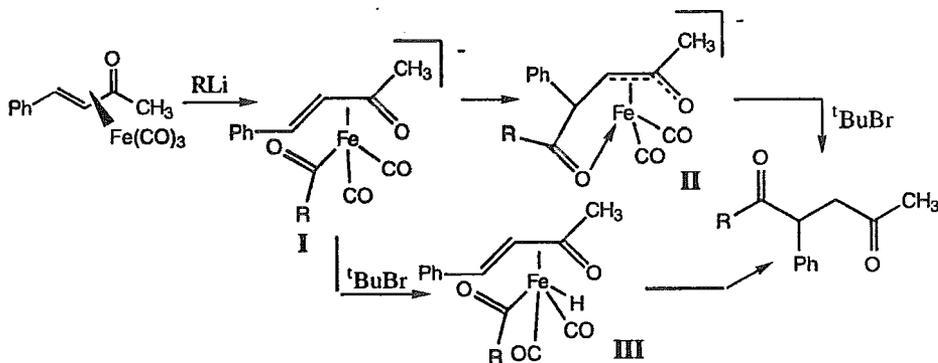


R= -Bu (Nucleófilo = BuLi)

R= -Me (Nucleófilo = MeMgBr , MeLi , Me_2CuLi)

La espectroscopía de RMN^1H del producto crudo revela que los compuestos obtenidos son la 4-fenilnonan-2,5-diona cuando el nucleófilo es el butil-litio, y la 3-fenilhexan-2,5-diona si el nucleófilo es derivado de algún metiluro. Se observó que la adición del bromuro de fenilmagnesio o fenil-litio a tricarbonyl(bencilidénacetona) de hierro (0) no conduce a la formación de la 1,4-diona.

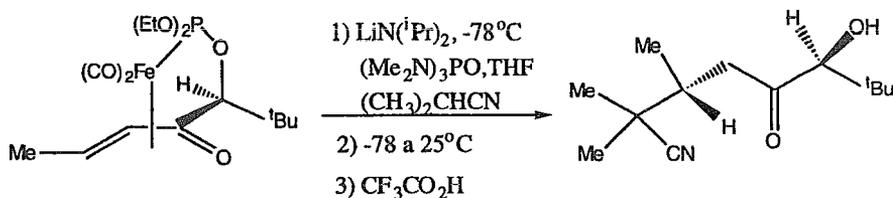
La formación de la 1,4-dicetona se explica mediante la adición del metil-litio al complejo de tricarbonylhierro de la bencilidénacetona, para formar un intermediario metal acilo I (Esquema 1), el cual transfiere el grupo acilo al carbono β del ligante bencilidénacetona para dar el complejo II, seguido por una protonación que conduce a la correspondiente 1,4-diona. Una ruta alternativa es la protonación de I sobre el hierro para formar el hidruro de hierro III, del cual se transfiere el grupo acilo y un protón al doble enlace carbono-carbono de la bencilidénacetona para producir la dicetona.



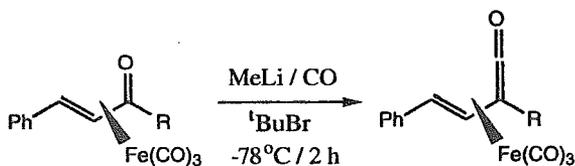
Esquema 1

Otros investigadores han informado que los aniones de acilmetal $[\text{NiRCO(CO)}_3]^-$, $[\text{FeRCO(CO)}_3]^-$ y $[\text{Co(RCO)(NO)(CO)-PPh}_3]^-$ reaccionan de una forma intramolecular con las cetonas α,β -insaturadas para dar 1,4-dicetonas^{36,37}.

Helquest³⁸ informó que los complejos ópticamente activos con configuración *S* de dicarbonilhierro de cetonas α,β -insaturadas sufren reacción de adición carbaniónica del tipo Michael, en donde el nucleófilo empleado es el carbanión de litio del isobutironitrilo para producir el aducto ópticamente activo con un exceso enantiomérico del 99% después de la hidrólisis ácida de la mezcla de reacción.

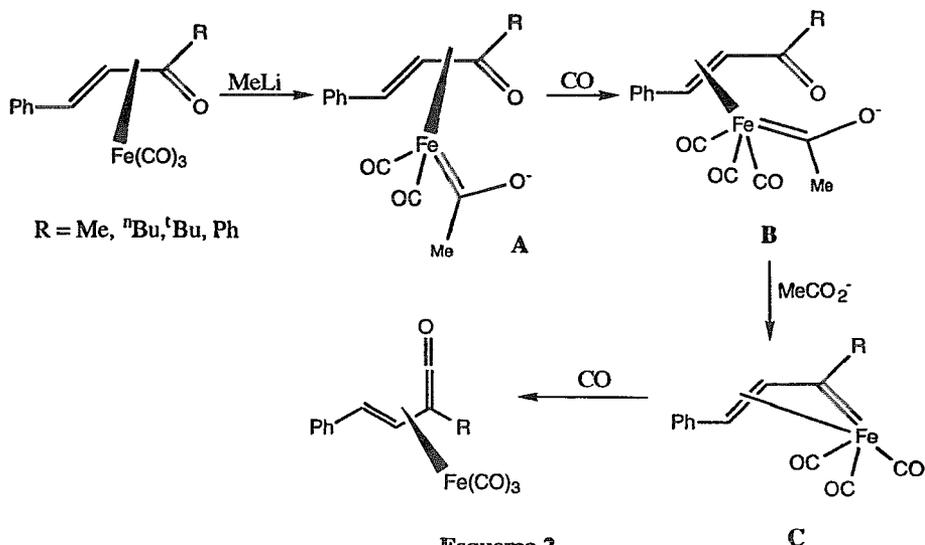


Recientemente Thomas³ encontró que el tratamiento de complejos de tricarbonyl η^4 -vinilcetona de hierro (0) con reactivos organolitados bajo una atmósfera de monóxido de carbono conduce a la formación de diversos complejos de tricarbonyl vinilcetona de hierro (0).



R = Me, ⁿBu, ^tBu, Ph

El mecanismo propuesto por Thomas para explicar la conversión del ligante η^4 -vinilcetona a la η^4 -vinilcetena consiste en una adición del metil-litio a uno de los carbonilos metálicos del complejo η^4 -vinilcetona, resultando la formación de un anión acil metal/carbeno A (Esquema 2), el cual sufre la adición de una molécula de monóxido de carbono en el átomo de hierro, así como la descoordinación del grupo carbonilo para dar origen a B, que posteriormente, por pérdida de una molécula de acetato de litio, genera el vinilcarbeno intermediario C^{46,57} el cual, mediante una reacción de inserción de un carbonilo metálico, seguida por una adición de CO, produce la cetena correspondiente.



Esquema 2

CAPITULO 2. Cetenas coordinadas a metales de transición

Existen diferentes modos de coordinar una cetena al metal, dependiendo de la naturaleza de estos compuestos³⁹. En esta sección sólo enfocaremos nuestra atención en las vinilcetas unidas a un metal de transición, en donde es conocido que el ligante ceténico se enlaza al metal de manera similar a la coordinación con un dieno conjugado, es decir de forma η^4 , pero también se ha encontrado una coordinación η^2 . Diversos metales de transición han estabilizado a las vinilcetas, estos son: los carbonilos de hierro⁴⁰⁻⁴⁶ y cobalto⁴⁷; ciclopentadienilcarbonyl vanadio⁴⁷, manganeso^{45,47}, tungsteno⁴⁸⁻⁵⁰ y molibdeno⁴⁸⁻⁵⁰, etc. (Figura 2).

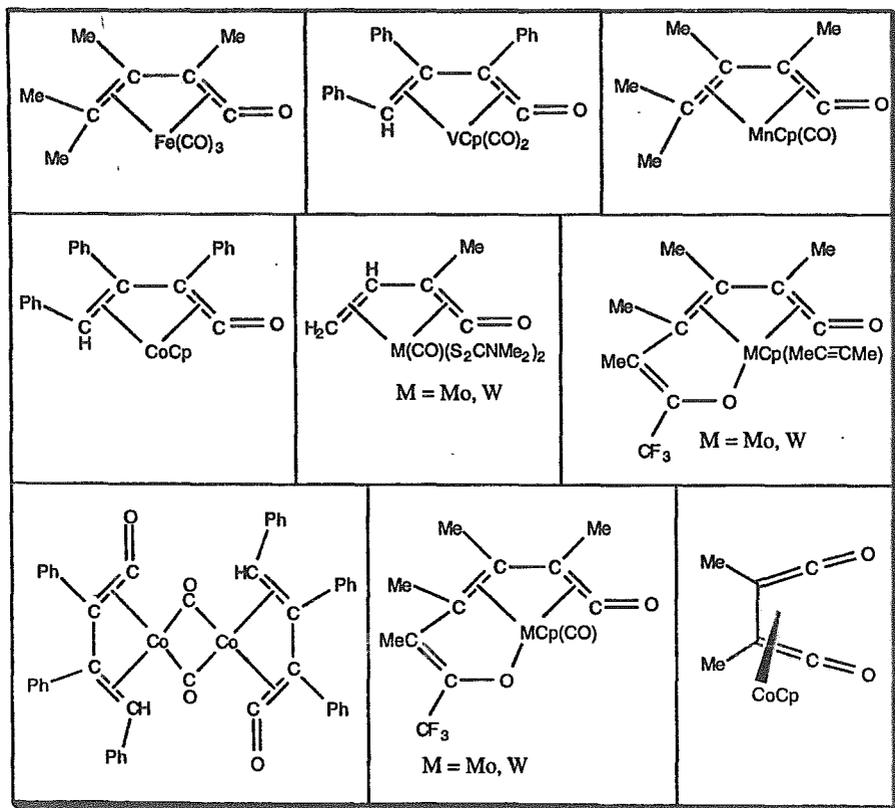
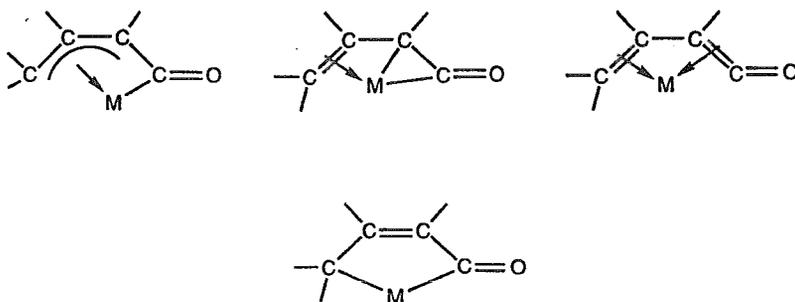


Figura 2

2.1 Características espectroscópicas de las vinilcetenas metálicas

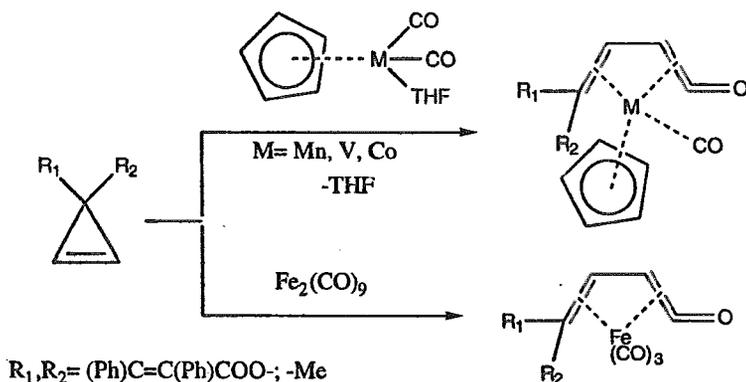
Los datos espectroscópicos más útiles para identificar los complejos ceténicos son los aportados por la espectroscopia de infrarrojo³⁹, debido a que la frecuencia longitudinal del CO del ligante [$\nu(\text{CCO})$] se localiza entre 1520-1830 cm^{-1} la cual es una característica importante, ya que en el ligante libre generalmente se presenta la vibración del carbonilo en el intervalo de 2100-2000 cm^{-1} . Otra técnica empleada para la identificación de la función cetena es la RMN¹³C³⁹, en donde los desplazamientos químicos del CO ceténico y el carbono- β se encuentran entre 186-242 ppm y 38-103 ppm respectivamente. En RMN¹H³⁹ los hidrógenos son desplazados a campo alto en un intervalo de 3.5-6.7 ppm .

Otra herramienta importante para caracterizar los diferentes complejos de vinilcetenas ha sido el estudio de difracción de rayos X^{41-45,47,49,50} en el cual se ha observado la pérdida de linealidad en el ángulo de enlace C=C=O que varía de 122° a 145°, además el enlace M-carbonilo ceténico se ve acortado (1.918Å). Esta información indica que las vinilcetenas pueden presentar diferentes contribuciones de resonancia, como se ilustra a continuación:

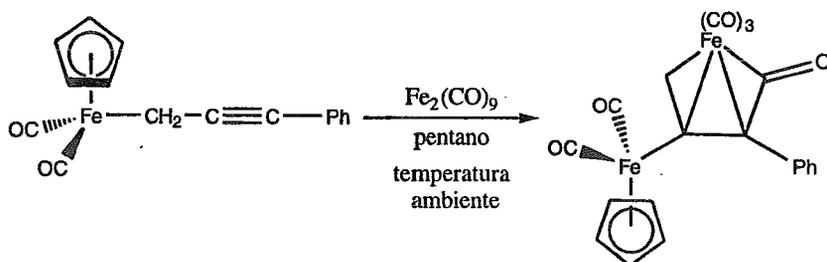


2.2 Métodos de obtención de vinilcetenas

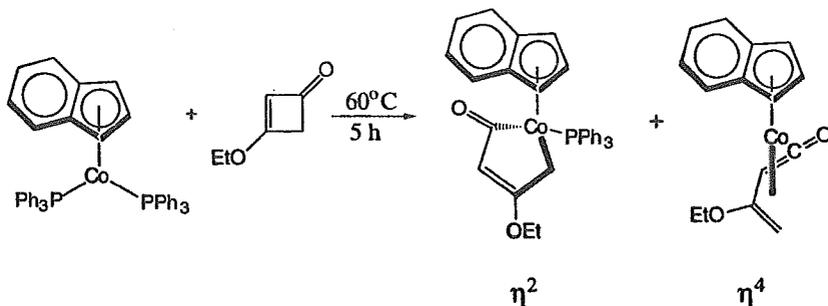
Una excelente ruta para obtener vinilcetenas es mediante la apertura de ciclopropenos inducida por metales de transición, con la subsecuente inserción de CO^{40-43,45-47}. Esta reacción es limitada a ciertos sustituyentes sobre el anillo de ciclopropeno.



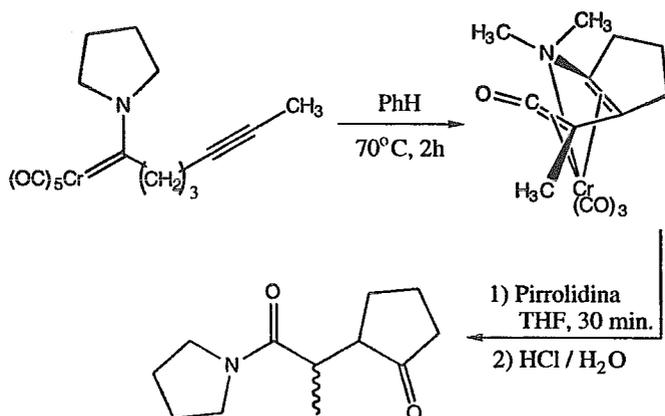
Otro método para obtener vinilcetenas dinucleares es a partir de complejos propargílicos de hierro(0) con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁵¹.



Liebeskind^{52,53} ha obtenido η^2 y η^4 -vinilcetenas a partir de ciclobutenonas sustituidas con reactivos de metales de transición, tales como el $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$ y $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$.

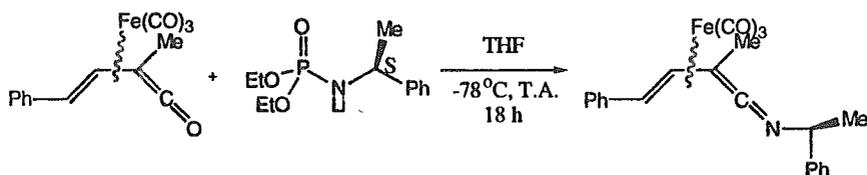


Otro método empleado para obtener vinilcetenas como intermediarios es a partir de los carbenos de Fischer^{54,55}, en donde se involucra la inserción de un alquino intramolecular o intermolecularmente, con la subsecuente adición de CO para dar la correspondiente cetena⁵⁶.

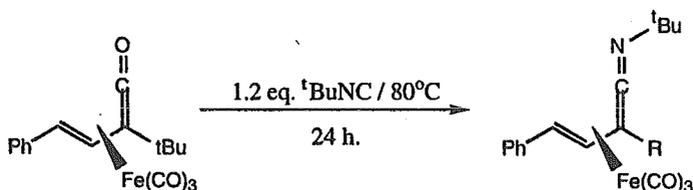


2.3 Comportamiento químico de los complejos de vinilcetenas

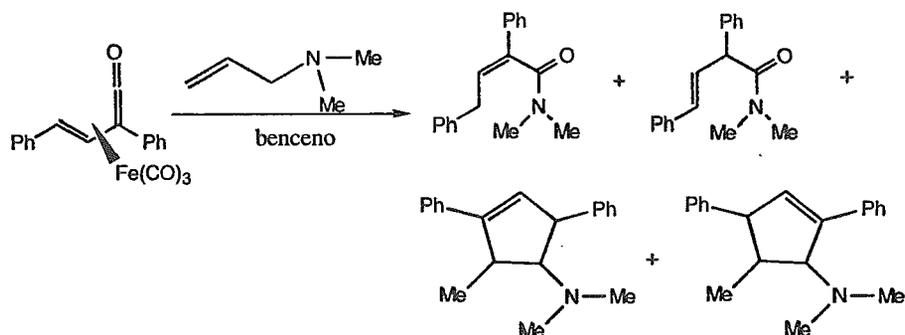
Una de las reacciones características de las vinilcetenas es la reacción de adición nucleofílica sobre el carbono- α , en donde los complejos de tricarbonil(vinilcetena)hierro (0) sufren adición de diversos nucleófilos, tales como los aniones de litio de los N-alquil o N-arilfosforamidatos de dietilo quirales⁵⁸ y no quirales⁵⁹, para dar los complejos de tricarbonil(vinilcetenimina)hierro (0) con buenos rendimientos.



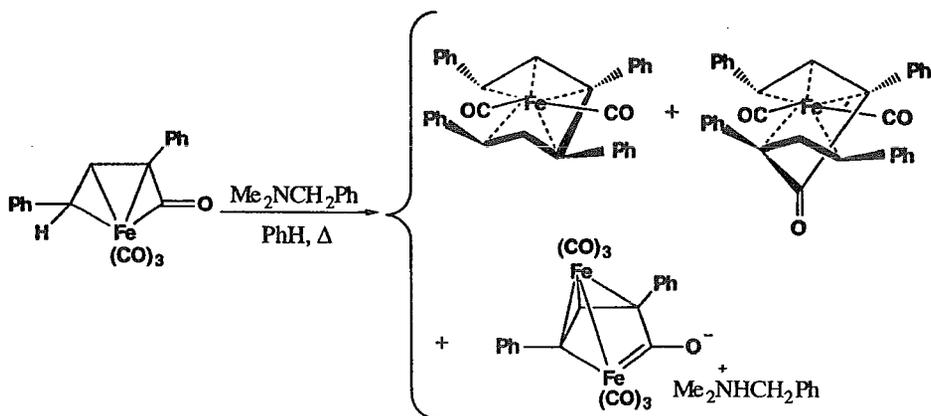
Thomas encontró que el complejo de tricarbonil bencilidénterbutilcetena de hierro (0) puede ser convertido a la correspondiente tricarbonil η^4 -vinilcetenimina de hierro (0) por un simple calentamiento con isocianato de terbutilo³.



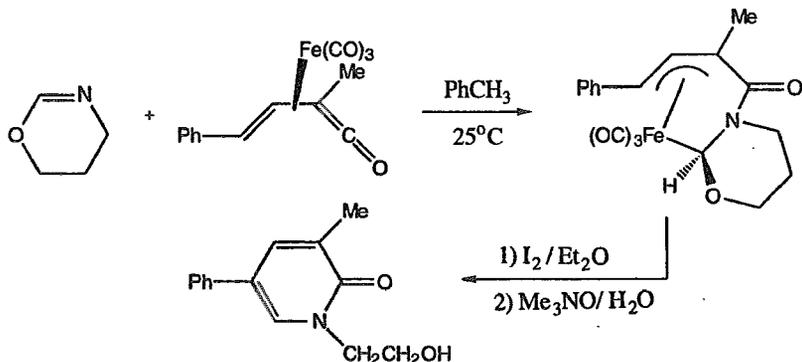
Nuestro equipo de investigación ha estudiado nuevas reacciones del complejo tricarbonil[fenil(2-feniletetil)]cetena de hierro (0)⁶⁰ frente a aminas terciarias insaturadas y saturadas, como la alildimetilamina para producir una mezcla de aminas y ciclopentenilaminas en excelentes resultados.



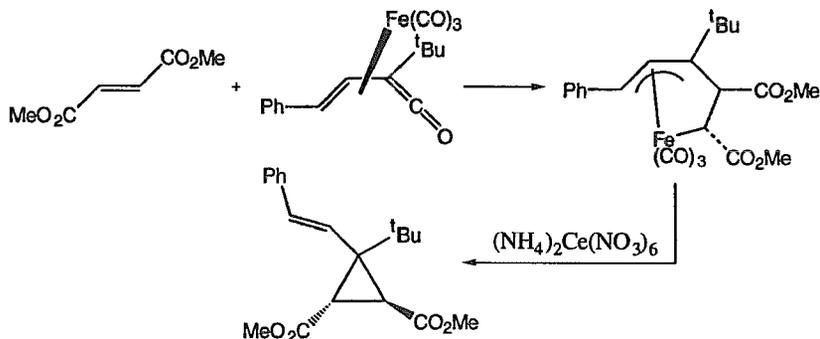
También se encontró que la vinilcetena de hierro (0), al ser tratada térmicamente con la N,N -dimetil bencilamina en benceno, forma tres nuevos complejos de hierro (0). Dos de ellos son complejos mononucleares, en uno el ligante sufre una reacción de deoxigenación y acoplamiento de dos unidades del ligante deoxigenado, el otro está puenteado por un carbonilo, y el tercero es un complejo dinuclear producido por una segunda coordinación de la vinilcetena con otra unidad tricarbonyl hierro para formar un complejo dinuclear de hierro.



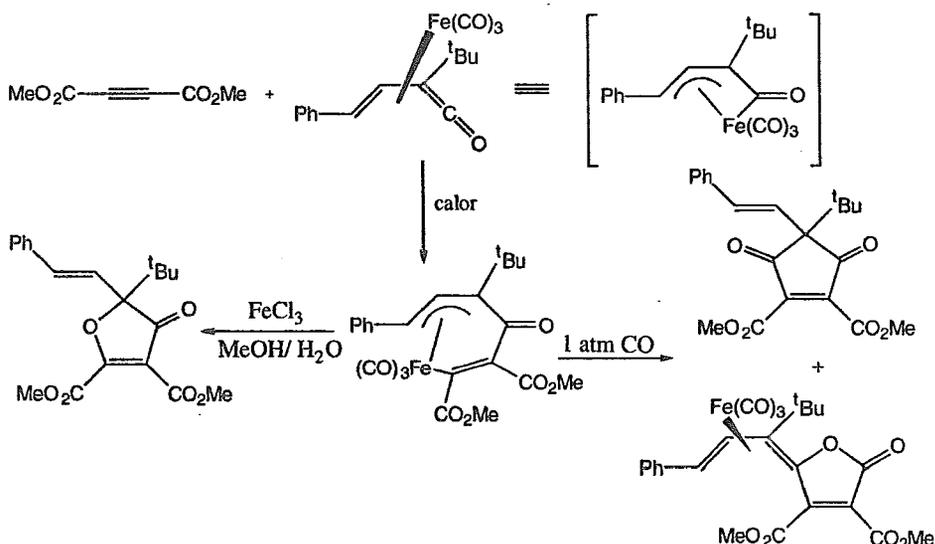
Asimismo, diferentes iminas reaccionan también con estos complejos ceténicos para producir los complejos tricarbonyl(η^3 -alil- η^1 -alquil)hierro(0)⁶¹, los cuales son el resultado de la inserción de la imina al enlace carbono acil-hierro (o, alternativamente, por el ataque nucleofílico del nitrógeno de la imina al grupo carbonilo de la cetena).



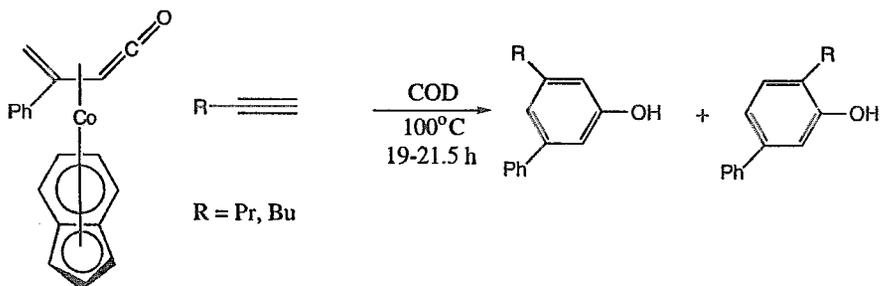
Los alquenos presentan inserción en el enlace acil-hierro de las vinilcetenas con la subsecuente pérdida de monóxido de carbono para formar el correspondiente aducto, el cual es descoordinado con un agente oxidante como el nitrato cérico amoniacal para generar el correspondiente ciclopropano⁶².



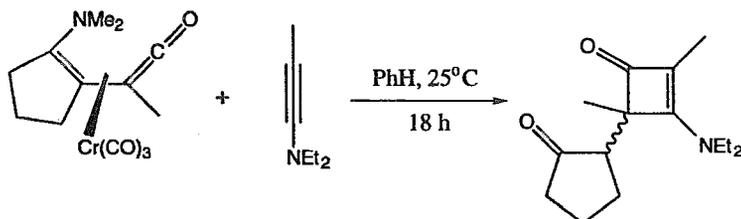
Otra de las reacciones importantes que presentan las vinilcetenas son las reacciones de inserción de alquinos sobre el carbono acil-hierro^{63,64} para formar el aducto correspondiente que subsecuentemente, mediante un tratamiento oxidativo con FeCl_3 , conduce al correspondiente heterociclo o bien, en presencia de monóxido de carbono, produce la ciclopentenodiona sustituida, así como el complejo lactónico.



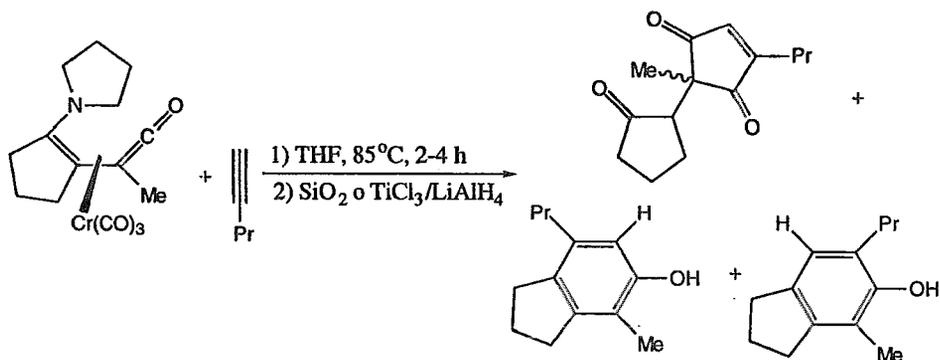
También las vinilcetenas de cobalto^{56,53} reaccionan con alquinos para producir los compuestos fenólicos.



En contraste, las vinilcetenas coordinadas al cromo reaccionan con dietilpropilamina para dar el cicloaducto [2+2]^{56,65}.



Cuando reaccionan vinilcetenas de cromo funcionalizadas⁵⁶ con el 1-pentino se obtiene la ciclopentenodiona y una mezcla de indanoles isoméricos, después de un tratamiento reductivo.



CAPITULO 3. Resultados y Discusión

Los primeros complejos η^4 de hierro (0) de cetonas α,β -insaturadas fueron sintetizados hace más de 20 años por Howell y Brodie^{1,19}. Estos compuestos se han empleado como agentes de transferencia de unidades de tricarbonilhierro¹⁹ y han recibido menos atención que los correspondientes η^4 de dienos conjugados².

Las investigaciones efectuadas recientemente por Thomas tales como la reacción de adición nucleofílica⁴ sobre algunos complejos η^4 -tricarbonilhierro (0) de cetonas α,β -insaturadas y la transformación de estos en la correspondientes vinilcetonas de hierro (0)³ han sido de gran importancia para el desarrollo del presente trabajo.

El presente capítulo se ha dividido en cuatro secciones:

En la primera se discuten los resultados obtenidos al efectuar la reacción entre la dibencilidénacetona (un ligante que posee un doble sistema α,β -conjugado al grupo carbonilo) y el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, lo cual condujo a la formación de nuevos complejos de hierro además del complejo dinuclear previamente aislado por C. Cano^{66,67}.

En la segunda sección se presentan los resultados obtenidos del comportamiento químico de los complejos de hierro(0) de este ligante frente al metil-litio, bajo atmósfera de monóxido de carbono, aislándose además de la vinilcetena de hierro, un nuevo complejo μ -alquilidénico intermediario de dicha reacción.

Además de los resultados que fueron logrados al tratar los complejos de hierro (0) de la dibencilidénacetona y compuestos análogos frente al dimetil cuprato de litio bajo atmósfera de nitrógeno, lo cual nos condujo a resultados inesperados y diferentes a los obtenidos por Thomas⁴.

La tercera parte está constituida por el comportamiento químico del complejo η^4 -tricarbonilhierro (0) de la vinilcetena de la dibencilidénacetona frente a los reactivos de Davy y Lawesson, lo cual condujo a la formación de un nuevo complejo ferrotiolactónico, y a la corrección de la estructura propuesta por C. Cano en la reacción entre el complejo η^4 -tricarbonilhierro (0) de la vinilcetena de la bencilidénacetofenona y el reactivo de Davy⁶⁶.

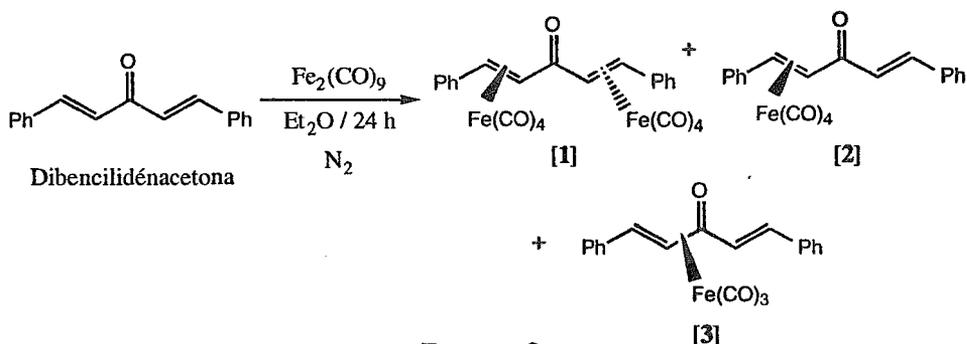
Finalmente, se muestran los resultados obtenidos al hacer reaccionar el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con ligantes como la dibencilidénociclopentanona y los isómeros *orto*, *meta*, y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético.

3.1. Síntesis de los complejos de hierro (0) de la dibencilidénacetona.

Existen informes en la literatura¹ de que la 2,6-dibencilidenciclohexanona al reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ forma como único producto el complejo η^4 -tricarbonilhierro correspondiente. En base a este resultado y a la similitud estructural que presenta la dibencilidénacetona fue interesante conocer la manera de coordinación de esta molécula. En nuestro equipo de trabajo con anterioridad se efectuó la reacción entre la dibencilidénacetona con el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, obteniéndose un sólo producto de reacción, que fue identificado como el compuesto μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1]^{66,67}.

Los ligantes dibencilidénacetona y 2,6-dibencilidenciclohexanona presentan una funcionalidad semejante, por lo que era de esperar que se obtuvieran productos de reacción con el mismo tipo de coordinación. Además, es conocido que las cetonas α, β -insaturadas al reaccionar con carbonilos de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) producen los correspondientes tetracarbonilhierro (η^2) y tricarbonilhierro (η^4), éste último en mayor rendimiento^{1,19}.

En base a lo anterior, se volvió a efectuar la reacción entre la dibencilidénacetona con un exceso de nonacarbonildihierro [$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] a temperatura ambiente, en éter etílico anhídrico bajo atmósfera de nitrógeno, durante 24 h y de la mezcla de reacción se aislaron dos nuevos complejos de hierro, el η^2 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_6$ ⁸₄ [2] y el η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3], con rendimientos de 9% y 18% respectivamente, además del complejo μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1] que precipitó como un polvo amarillo con un 28% de rendimiento (Esquema 3). Las estructuras de los nuevos complejos fueron establecidas por sus datos espectroscópicos y estudios de difracción de rayos X.



Esquema 3

Los datos espectroscópicos de IR, RMN^1H , ^{13}C y espectrometría de masas para el complejo [1] concuerdan con los previamente publicados por C. Cano^{66,67}.

El nuevo complejo η^2 -tetracarbonilhierro (0) de la dibencilidénacetona [2] se obtiene como un sólido amarillo con punto de fusión de 98°C , y muestra en su espectro de IR (KBr) 3 bandas en las frecuencias de 2095, 2015 y 1985 cm^{-1} , que corresponden a los carbonilos metálicos. Estas bandas son muy semejantes a las del complejo [1]⁶⁶, lo que es indicativo de que este compuesto puede presentar una coordinación η^2 . También se han encontrado estas bandas en complejos de tetracarbonilhierro de ligantes carbonílico α,β -insaturado^{13,69}. En 1665 cm^{-1} se observa una banda que pertenece al carbonilo orgánico α,β -insaturado, lo que indica que el grupo carbonilo del ligante se encuentra no coordinado al metal. En 1604 cm^{-1} se observa una banda que puede ser atribuída a un doble enlace no coordinado al metal y, a menor frecuencia, en 1477 cm^{-1} se muestra una banda que es característica de una insaturación coordinada al átomo de hierro²⁰ (Espectro 1, pag. 98).

La espectroscopía de RMN^1H (200 MHz, CDCl_3) del compuesto [2] presenta a 5.33 ppm una señal doble que integra para 1H con una $J=11.3$ Hz, y se encuentra acoplada a una señal doble en 4.59 ppm ($J=11.3$ Hz, 1H), las cuales corresponden a los hidrógenos vinílicos α y β al carbonilo de la olefina coordinada al $\text{Fe}(\text{CO})_4$. El desplazamiento químico a campo alto del doble enlace coordinado es similar a aquellos reportados para el η^2 -tetracarbonil(cinamaldehído) de hierro (0)^{12,70} y el η^2 -

tetracarbonil(bencilidénacetofenona) de hierro (0)^{1,18,19}, así como para el complejo [1], sugiriendo que en el compuesto [2] el ligante (dibencilidénacetona) se encuentra enlazado a una unidad de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ de una manera η^2 , dejando libre el otro doble enlace carbono-carbono. Los hidrógenos de la insaturación no coordinada al metal se observan en 7.8 ppm y 7.1 ppm ($J=15.7$ Hz) como dos señales dobles acopladas que integran cada una para 1H, las cuales pertenecen a los hidrógenos vinílico α y β al grupo carbonilo, los desplazamientos químicos para estos son semejantes a los del ligante libre (7.7 y 7.1). Además, se presenta entre 7.15 y 7.7 ppm una señal múltiple que integra para 10H, la cual es asignada a los hidrógenos del sistema aromático. El desplazamiento a campo alto de los hidrógenos de la insaturación coordinada al hierro se debe a la capacidad electroattractora que presentan los sustituyentes del doble enlace, facilitando la retrodonación de los electrones del orbital d del hierro hacia el orbital molecular π^* de la insaturación, produciendo un efecto de protección de estos hidrógenos²⁰ (Espectro 2, pag. 98).

El espectro de RMN^{13}C (50 MHz, CDCl_3) del complejo [2] muestra en 207 ppm una señal correspondiente a los carbonilos metálicos y a 193.6 ppm exhibe una señal que se asigna al carbonilo orgánico. Comparando el desplazamiento químico del grupo carbonilo de este compuesto con el del η^2, η^2 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1] (184 ppm) nos indica que la influencia del metal es menor para el carbonilo de [2] que en el complejo [1], ya que este último presenta dos unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$ enlazadas a las dos insaturaciones del ligante, haciendo que el grupo carbonilo presente alrededor de él una mayor densidad electrónica por parte de los átomos de hierro de las unidades $\text{Fe}(\text{CO})_4$ desplazándolo hacia campo alto. En 141.9 y 125.7 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos vinílicos del doble enlace libre; en 134.8 y 130.3 ppm se encuentran los carbonos pertenecientes a los carbonos ipso; entre 128.9-126.1 ppm se observa el resto de los carbonos del sistema aromático. A 53.3 y 57.7 ppm se presentan las señales asignadas a los carbonos vinílicos de la olefina coordinada al metal. Si comparamos estos desplazamientos químicos con los carbonos vinílicos para la dibencilidénacetona (δ 142.9 y 125.5 ppm), observamos que las señales del enlace coordinado al hierro se desplazan hacia campo alto debido al efecto de retrodonación de los electrones del orbital d del hierro hacia el orbital molecular π^* vacío de la insaturación,

habiendo mayor densidad electrónica sobre la insaturación, existiendo un efecto de protección sobre los átomos de carbono⁷¹ (Espectro 3, pag. 99).

En espectrometría de masas de alta resolución (Linked Scan) para el complejo [2] se encontró para la especie $C_{18}H_{14}FeO_2$ una masa de 318.0341, que corresponde al fragmento $[M^+-(3CO)]$ (masa calculada: 318.043). En la espectrometría de masas de impacto electrónico se observa su M^+ en m/z 402 y todos los fragmentos correspondientes a la pérdida sucesiva de 4 unidades de CO. También se observa la pérdida del metal, para mostrar el fragmento de 234 que corresponde al ligante libre (Espectro 4, pag. 99).

La vista ORTEP del complejo [2] se muestra en la Figura 2 y las distancias de enlace Å y los ángulos de enlace ($^\circ$) se presentan en las Tablas 1 y 2. El estudio de rayos X muestra una coordinación η^2 de la dibencilidénacetona a la unidad $Fe(CO)_4$, en donde se exhibe un alargamiento del doble enlace coordinado al metal C(2)-C(3), 1.409(3) Å comparado con la longitud del doble enlace libre C(4)-C(5) 1.313(4) Å. Este hecho probablemente se debe a la formación del enlace σ entre los electrones del orbital π enlazante de la olefina y uno de los orbitales vacío del metal, así como del enlace π formado entre los electrones de un orbital lleno del metal y el orbital antienlazante del ligante⁷². La distancia del doble enlace coordinado al hierro del complejo [2] es semejante a la del compuesto [1]. Además, se observa en [2] que existe una pequeña diferencia en las distancias de enlace para C(2)-C(1) y C(1)-C(4), la cual no es significativa. Asimismo, el metal presenta una geometría de bipiramide trigonal con los carbonilos C(11)-O(11) y C(12)-O(12) en posición axial y los carbonilos restantes junto con la insaturación del ligante se localizan en posición ecuatorial. La estructura del complejo [2] concuerda con sistemas análogos que exhiben una coordinación (η^2)^{8,9,10}.

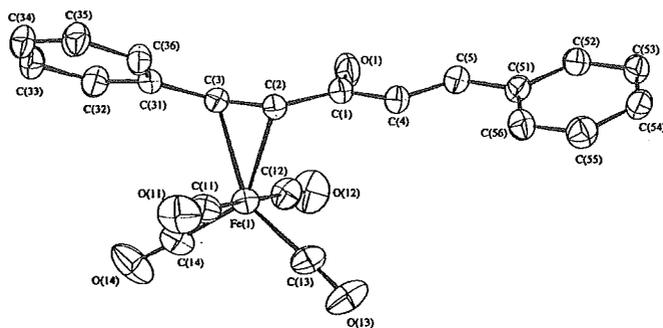


Figura 2

Tabla 1

Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-(CO)(CH=CHPh)}_2)$ [2]

Fe(1)-C(2)	2.105 (2)	C(13)-O(13)	1.139 (4)
Fe(1)-C(3)	2.138 (2)	C(14)-O(14)	1.133 (4)
Fe(1)-C(11)	1.808 (3)	C(31)-C(32)	1.388 (4)
Fe(1)-C(12)	1.827 (3)	C(31)-C(36)	1.386 (4)
Fe(1)-C(13)	1.803 (3)	C(32)-C(33)	1.379 (4)
Fe(1)-C(14)	1.794 (3)	C(33)-C(34)	1.365 (4)
C(1)-C(2)	1.472 (3)	C(34)-C(35)	1.373 (4)
C(1)-C(4)	1.484 (4)	C(35)-C(36)	1.380 (4)
C(1)-O(1)	1.227 (3)	C(51)-C(52)	1.384 (4)
C(2)-C(3)	1.409 (3)	C(51)-C(56)	1.408 (4)
C(3)-C(31)	1.482 (3)	C(52)-C(53)	1.371 (4)
C(4)-C(5)	1.313 (4)	C(53)-C(54)	1.367 (4)
C(5)-C(51)	1.464 (3)	C(54)-C(55)	1.382 (4)
C(11)-O(11)	1.129 (3)	C(55)-C(56)	1.373 (4)
C(12)-O(12)	1.120 (3)		

Tabla 2

Angulo de enlace (°) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CHPh})_2)$ [2]			
C(2)-Fe(1)-C(3)	38.8 (9)	C(2)-C(3)-C(31)	125.2 (2)
C(2)-Fe(1)-C(11)	86.8 (1)	C(1)-C(4)-C(5)	121.2 (3)
C(3)-Fe(1)-C(11)	91.3 (1)	C(4)-C(5)-C(51)	127.8 (3)
C(2)-Fe(1)-C(12)	93.4 (1)	Fe(1)-C(11)-O(11)	178.8 (3)
C(3)-Fe(1)-C(12)	88.7 (1)	Fe(1)-C(12)-O(12)	176.6 (3)
C(11)-Fe(1)-C(12)	179.6 (1)	Fe(1)-C(13)-O(13)	179.5 (3)
C(2)-Fe(1)-C(13)	109.0 (1)	Fe(1)-C(14)-O(14)	178.2 (3)
C(3)-Fe(1)-C(13)	147.5 (1)	C(3)-C(31)-C(32)	119.3 (2)
C(11)-Fe(1)-C(13)	90.4 (1)	C(3)-C(31)-C(36)	122.8 (2)
C(12)-Fe(1)-C(13)	89.8 (1)	C(32)-C(31)-C(36)	117.8 (2)
C(2)-Fe(1)-C(14)	139.5 (1)	C(31)-C(32)-C(33)	120.9 (3)
C(3)-Fe(1)-C(14)	101.1 (1)	C(32)-C(33)-C(34)	120.4 (3)
C(11)-Fe(1)-C(14)	90.1 (1)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8 (3)
C(12)-Fe(1)-C(14)	89.5 (1)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1 (2)
C(13)-Fe(1)-C(14)	111.4 (1)	C(31)-C(36)-C(35)	121.0 (2)
C(2)-C(1)-C(4)	116.4 (2)	C(5)-C(51)-C(52)	118.9 (2)
C(2)-C(1)-O(1)	121.2 (2)	C(5)-C(51)-C(56)	123.3 (2)
C(4)-C(1)-O(1)	122.5 (2)	C(52)-C(51)-C(56)	117.8 (2)
Fe(1)-C(2)-C(1)	110.7 (2)	C(51)-C(52)-C(53)	122.0 (3)
Fe(1)-C(2)-C(3)	71.9 (1)	C(52)-C(53)-C(54)	119.6 (3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.9 (2)	C(53)-C(54)-C(55)	120.1 (3)
Fe(1)-C(3)-C(2)	69.3 (1)	C(54)-C(55)-C(56)	120.7 (3)
Fe(1)-C(3)-C(31)	117.6 (2)	C(51)-C(56)-C(55)	119.9 (3)

Por último, el complejo [3] es un sólido naranja con un punto de fusión de 102°C. El espectro de IR (KBr) muestra cuatro bandas asignadas a los carbonilos metálicos a una frecuencia de 2065, 2002, 1990, 1985 cm^{-1} . Estas bandas se encuentran desplazadas a menor frecuencia comparadas con las de los complejos [1] y [2], lo que podría indicar que se trata de un complejo que presenta una coordinación η^4 . Algunos investigadores⁷³ han informado que la banda de 2065 cm^{-1} está presente en compuestos que contienen un grupo carbonilo α,β -insaturado coordinado al hierro de forma η^4 , como se observa para el caso de los complejos tricarbonilhierro de la bencilidénacetona y bencilidénacetofenona^{13,19}. En aproximadamente 1630 cm^{-1} , se exhibe una banda de intensidad media característica de un grupo carbonilo α,β -insaturado, lo que indicaría que el grupo carbonilo no se encuentra coordinado al metal, ya que existen informes que la banda del grupo carbonilo del ligante desaparece con la coordinación η^4 en este tipo

de compuestos^{13,19}. En 1483 cm^{-1} se observa la banda que pertenece a la vibración C=C enlazada al átomo de hierro y está de acuerdo a las señales encontradas para los complejos [1] y [2]. Cabe hacer mención que no se presenta la banda del C=C no coordinado al metal como se observa para el compuesto [2] (Espectro 5, pag. 100).

El espectro de RMN¹H (200 MHz, CDCl₃) presenta a 7.75 ppm una señal doble $J=15.9\text{ Hz}$ que integra para 1H acoplada a otra señal doble a 7.1 ppm con $J=15.9\text{ Hz}$, que integra para 1H; tales señales corresponden a los hidrógenos vinílicos del doble enlace carbono-carbono libre y están de acuerdo con las del ligante libre, así como las del complejo [2]. Entre 7.7 y 7.2 ppm se encuentra una señal múltiple que integra para 10H correspondiente a los hidrógenos del sistema aromático, a 6.28 ppm con una $J=9\text{ Hz}$ se observa una señal doble que integra para 1H, la cual corresponde al hidrógeno vinílico del C_α al grupo carbonilo y se encuentra acoplada a una señal doble a 3.44 ppm con una $J=9\text{ Hz}$, la cual integra para 1H y es asignada al hidrógeno vinílico del C_β al carbonilo. Como se puede observar, las señales de los hidrógenos vinílicos enlazados al metal para [3] se presentan a diferente desplazamiento químico comparados con los de los complejos [1] y [2], lo cual es indicativo de que se trata de un complejo que no presenta una coordinación η^2 . En cambio, los hidrógenos para el complejo [3] están de acuerdo a los de una olefina (carbonilo α,β -insaturado) unida al metal con una coordinación η^4 , y concuerdan con lo reportado para los complejos η^4 -vinilcetonas^{1,4,18,19,26,74-77} (Espectro 6, pag. 100).

El espectro de RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃) presenta a 207 ppm la señal para los carbonilos metálicos, a 143.3 y 138.5 ppm se observan las señales de los carbonos ipso y en 130-126 ppm aparecen el resto de los carbonos aromáticos, a 135.1 y 122.2 ppm muestra las señales correspondientes a los carbonos del doble enlace libre y para los carbonos de la olefina coordinada al metal se observan las señales desplazadas a campo alto en 80 y 62 ppm (Espectro 7, pag. 101). Si comparamos los desplazamientos químicos para los carbonos vinílicos coordinados al metal para los complejos [1] y [2], podemos visualizar que existe una gran diferencia con los carbonos de la olefina coordinada del compuesto [3]. Probablemente se debe a que el hierro tiene menor influencia por parte de los carbonilos metálicos y permite que se lleve a cabo una mayor transferencia de carga de los

orbitales d del metal a los orbitales de antienlace del ligante, además de que el ligante al coordinarse al metal pierde parcialmente la conjugación¹⁹.

En la espectrometría de masa de alta resolución (Linked Scan) para el complejo [3], la masa encontrada fue de 374.0239 siendo la calculada de 374.0241 y corresponde al ion molecular. El espectro de masas de impacto electrónico muestra los fragmentos $[M^+-(CO)]$; $[M^+-(2CO)]$; $[M^+-(3CO)]$ y $[M^+-(Fe(CO)_3)]$ en m/z 346, 318, 290 y 234 respectivamente, este último corresponde al ligante libre (Espectro 8, pag. 101).

Los datos espectroscópicos de RMN¹H y espectrometría de masas indican que el compuesto [3] presenta una coordinación η^4 , excepto la información proporcionada por la espectroscopía de infrarrojo, por lo cual la determinación de la estructura molecular por difracción de rayos X fue de gran importancia. La proyección ORTEP del complejo se muestra en la Figura 3, las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) están enlistados en las Tablas 3 y 4.

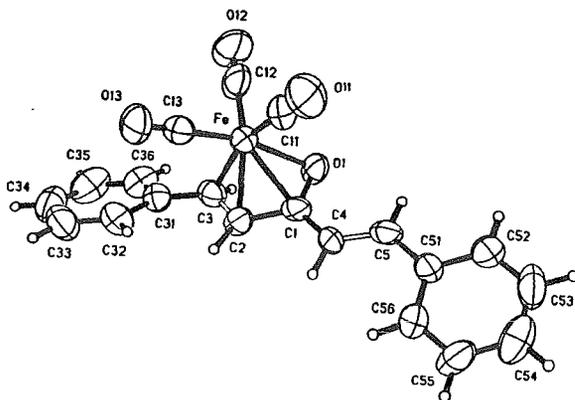


Figura 3

Cada uno de los enlaces C(2)-C(3) y C(1)-O(1) adopta un sólo sitio de coordinación, el átomo de hierro está coordinado en cinco sitios con una geometría bipiramide trigonal distorsionada. Los átomos C(13) y O(1) están en posición apical con un ángulo alrededor del centro metálico de $165.4(3)^\circ$.

La geometría observada es consistente con una coordinación de tipo η^4 por parte de O(1)-C(1)-C(2)-C(3) del ligante de la dibencilidénacetona al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$; tal hecho está de acuerdo con lo observado en compuestos estrechamente relacionados, como el complejo de η^2 -tetracarbonil(cinamaldehído) de hierro (0)⁷⁸ y el complejo de dicarboniltrifenilfosfina (cinalmaldehído) de hierro (0)⁷⁹.

Además se observa que la distancia O(1)-C(1) de 1.317 (9) Å se ha incrementado debido a la coordinación con el metal, así como las distancias entre C(1)-C(2) a 1.420(12) Å y C(2)-C(3) a 1.411(13) Å.

La insaturación coordinada al metal C(2)-C(3)= 1.411(13) Å es más larga comparada con el doble enlace carbono-carbono libre C(4)-C(5)= 1.331(12) Å en [3]. En los complejos [1] y [2] la distancia del doble enlace coordinado al metal está de acuerdo con los del compuesto [3], aunque para este último es ligeramente mayor.

La longitud de enlace para el grupo carbonilo parece ser mayor en el complejo [3] C(1)-O(1)= 1.317(9) Å, que para los compuestos [1] y [2] [C(1)-O(1)= 1.227(3) Å y 1.226(6) Å respectivamente] debido a que en [3] el grupo carbonilo se encuentra coordinado al átomo de hierro de manera η^4 .

Tabla 3

Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CHPh})_2)$ [3]

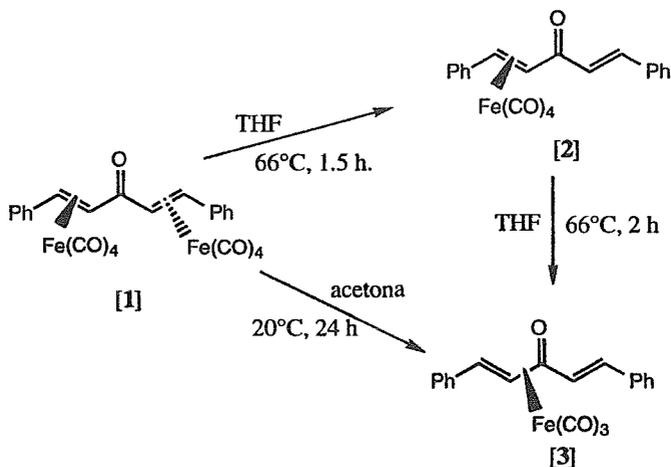
Fe-C(11)	1.815 (11)	C(4)-C(5)	1.331 (12)
Fe-C(12)	1.813 (10)	C(5)-C(51)	1.467 (13)
Fe-C(13)	1.776 (8)	C(31)-C(32)	1.394 (12)
Fe-O(1)	2.020 (5)	C(31)-C(36)	1.370 (13)
Fe-C(1)	2.093 (8)	C(32)-C(33)	1.388 (13)
Fe-C(2)	2.082 (8)	C(33)-C(34)	1.377 (15)
Fe-C(3)	2.141 (9)	C(34)-C(35)	1.362 (18)
O(11)-C(11)	1.126 (13)	C(35)-C(36)	1.372 (15)
O(12)-C(12)	1.136 (12)	C(51)-C(52)	1.390 (13)
O(13)-C(13)	1.136 (10)	C(51)-C(56)	1.384 (13)
O(1)-C(1)	1.317 (9)	C(52)-C(53)	1.377 (15)
C(1)-C(2)	1.420 (12)	C(53)-C(54)	1.339 (17)
C(1)-C(4)	1.449 (12)	C(54)-C(55)	1.365 (15)
C(2)-C(3)	1.411 (13)	C(55)-C(56)	1.371 (13)
C(3)-C(31)	1.469 (13)		

Tabla 4

Angulo de enlace (°) complejo Fe(CO) ₃ (η ⁴ -(CO)(CH=CHPh) ₂) [3]			
C(11)-Fe-C(12)	105.1 (4)	Fe-C(13)-C(13)	178.1 (7)
C(11)-Fe-C(13)	87.8 (4)	Fe-O(1)-C(1)	74.4 (4)
C(12)-Fe-C(13)	96.3 (4)	Fe-C(1)-O(1)	68.3 (4)
C(11)-Fe-O(1)	93.8 (4)	Fe-C(1)-C(2)	69.7 (5)
C(12)-Fe-O(1)	97.3 (3)	O(1)-C(1)-C(2)	115.5 (8)
C(13)-Fe-O(1)	165.4 (3)	Fe-C(1)-C(4)	113.1 (6)
C(11)-Fe-C(1)	93.0 (4)	O(1)-C(1)-C(4)	122.8 (7)
C(12)-Fe-C(1)	132.8 (4)	C(2)-C(1)-C(4)	121.6 (7)
C(13)-Fe-C(1)	128.1 (3)	Fe-C(2)-C(1)	70.5 (5)
O(1)-Fe-C(1)	37.3 (3)	Fe-C(2)-C(3)	72.8 (5)
C(11)-Fe-C(2)	120.9 (4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.0 (8)
C(12)-Fe-C(2)	132.1 (4)	Fe-C(3)-C(2)	68.2 (5)
C(13)-Fe-C(2)	98.0 (3)	Fe-C(3)-C(31)	125.1 (6)
O(1)-Fe-C(2)	68.7 (3)	C(2)-C(3)-C(31)	126.0 (8)
C(1)-Fe-C(2)	39.8 (3)	C(1)-C(4)-C(5)	122.9 (7)
C(11)-Fe-C(3)	159.9 (4)	C(4)-C(5)-C(51)	126.3 (7)
C(12)-Fe-C(3)	94.5 (4)	C(3)-C(31)-C(32)	120.6 (8)
C(13)-Fe-C(3)	94.5 (3)	C(3)-C(31)-C(36)	121.8 (8)
O(1)-Fe-C(3)	79.1 (3)	C(32)-C(31)-C(36)	117.6 (8)
C(1)-Fe-C(3)	69.9 (4)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5 (8)
C(2)-Fe-C(3)	39.0 (3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6 (10)
Fe-C(11)-O(11)	177.6 (9)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5 (10)
Fe-C(12)-C(12)	177.1 (8)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9 (10)
C(31)-C(36)-C(35)	122.9 (9)	C(52)-C(53)-C(54)	120.7 (10)
C(5)-C(51)-C(52)	120.8 (8)	C(53)-C(54)-C(55)	120.0 (10)
C(5)-C(51)-C(56)	122.7 (8)	C(54)-C(55)-C(56)	120.0 (10)
C(52)-C(51)-C(56)	116.5 (8)	C(51)-C(56)-C(55)	121.7 (9)
C(51)-C(52)-C(53)	121.1 (9)		

Se encontró que la proporción de cada uno de los complejos obtenidos [1], [2] y [3] es dependiente de las condiciones de reacción respecto al tiempo y temperatura.

También se observó una interconversión entre los diferentes complejos obtenidos. Así, una solución de [1] en acetona conduce al complejo [3] (7%) después de 24 h a temperatura ambiente. En cambio, cuando [1] se somete a reflujo en THF durante 1.5 h se forma el compuesto [2] (16%). Por otra parte, cuando [2] es calentado en THF por 2 h produce [3] con un 17% de rendimiento (Esquema 4).



Esquema 4

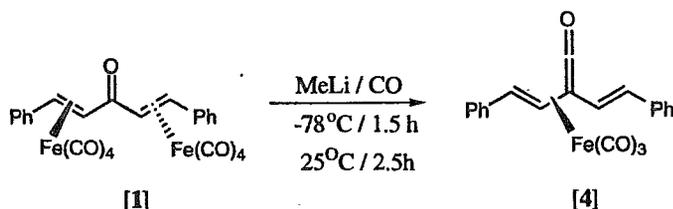
Howell¹ encontró que cuando la reacción de la 2,6-dibencilidenciclohexanona reacciona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ el único producto obtenido es el complejo mononuclear η^4 , sin encontrarse el producto de coordinación η^2 .

Debe remarcarse que en el presente trabajo, se aislaron dos nuevos complejos mononucleares de hierro de la dibencilidénacetona, los cuales presentan una coordinación η^2 y η^4 , además del μ - $(\eta^2$ - η^2 -dibencilidénacetona)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1]. Este último compuesto fue aislado con anterioridad como único producto de reacción^{66,67}, lo cual no sucedió en nuestro caso. Igualmente debe señalarse que los compuestos η^2 y η^2, η^2 son complejos estables al aire, pero en solución se observó una interconversión al complejo η^4 .

3.2. Reacción de los complejos de hierro (0) de la dibencilidénacetona [1], [2] y [3] con MeLi/CO.

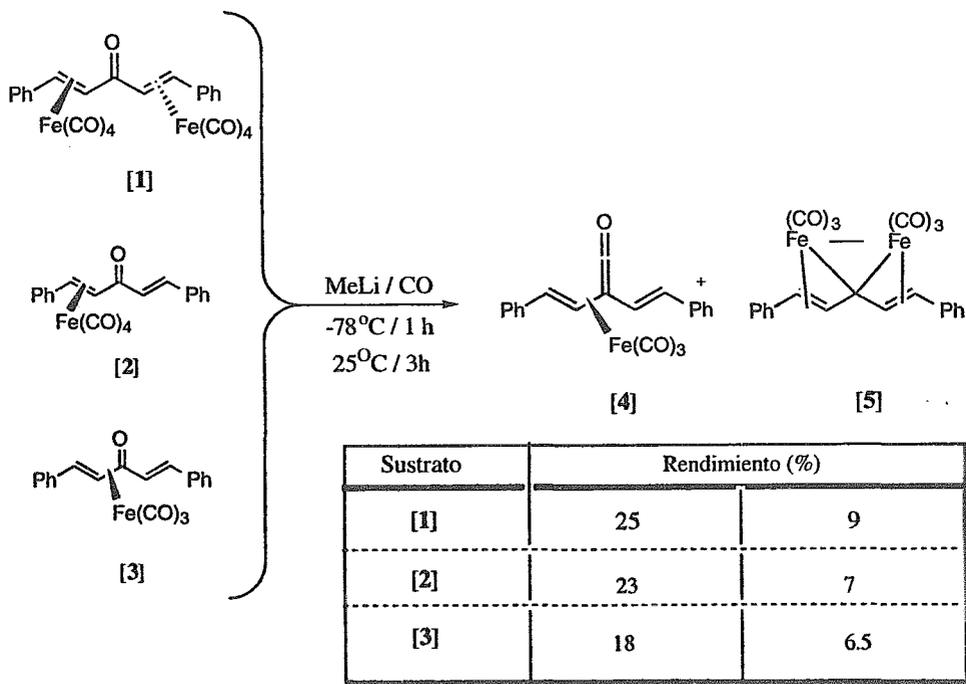
Thomas³ informó que los complejos η^4 -tricarbonilhierro de vinilcetonas al ser tratados con MeLi/CO producen exclusivamente las η^4 -tricarbonil vinilcetonas.

En nuestro equipo de trabajo, con anterioridad se investigó esta reacción para el complejo μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1]⁶⁶, obteniéndose la divinilcetena correspondiente [4] como único producto de reacción en 21 % de rendimiento (Esquema 5).



Esquema 5

Al efectuar nuevamente la reacción entre el complejo μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [1] antes citado, con metil-litio bajo atmósfera de CO, además de obtener el tricarbonilhierro (0) divinilcetena [4] ya reportado (25% de rendimiento) se aisló un nuevo complejo dinuclear [5]. Los compuestos [4] y [5] también fueron obtenidos a partir de los nuevos complejos η^2 -tetracarbonilhierro de la dibencilidénacetona [2] y η^4 -tricarbonilhierro de la dibencilidénacetona [3] bajo las mismas condiciones de [1]. Los rendimientos de cada una de las reacciones se ilustran en el esquema 6. La estructura de [5] fue asignada por sus diferentes datos espectroscópicos y difracción de rayos X. (Esquema 6)



Esquema 6

El complejo η^4 -tricarbonilhierro vinilcetena [4]⁶⁶ había sido caracterizado previamente y sus datos espectroscópicos de infrarrojo, RMN- ^1H y ^{13}C , Espectrometría de Masas concuerdan con los encontrados en el presente trabajo (Espectros 9 a 12, pags. 102 y 103).

El nuevo complejo dinuclear [5] es un sólido rojo cristalino con punto de fusión de 200°C , al cual se le asignó la fórmula $(\mu-\eta^3, \eta^3-\text{C}(\text{CH}=\text{CHPh})_2-\text{Fe}_2\text{CO}_6$ [5].

El espectro de IR (KBr) muestra 4 bandas a frecuencia de 2040, 1998, 1965 y 1950 cm^{-1} que son características de carbonilos metálicos; cabe hacer mención que no aparece la banda en 1630 cm^{-1} correspondiente al carbonilo orgánico del complejo de partida, lo cual hizo sospechar que el

sustrato había presentado una reacción de deoxigenación (Espectro 13, pag 104).

En el análisis elemental para [5] se encontró una constitución de C, 55.25; H, 3.01 y la calculada fue C, 55.42; H, 2.81 para $C_{23}H_{14}Fe_2O_6$. En la espectrometría de masas de alta resolución (L.S.) la masa exacta calculada para $C_{23}H_{14}Fe_2O_6$ fue 497.9489 y la encontrada es de 497.9491, que corresponde al ion molecular.

En el espectro de masas de impacto electrónico se observó el ion molecular $[M^+]$ y los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de 6 ligantes CO, en m/z 218 se mostró un fragmento que pertenece a $[M^+ - (2Fe(CO)_3)]$ (Espectro 16, pag. 105). Tanto el análisis elemental como su espectrometría de masas sugieren la presencia de dos centro metálicos.

En el espectro de RMN^1H (200 MHz, $CDCl_3$) se puede observar una señal múltiple con un desplazamiento químico entre 7.42 y 7.32 ppm que integra para 10H que corresponde a los hidrógenos del sistema aromático, y dos señales dobles acopladas a 6.48 y 3.61 ppm que integran para 2H cada una, con $J=9$ Hz, que se asignan a los hidrógenos vinílicos de los C_α y C_β con respecto al carbono cuaternario respectivamente (Espectro 14, pag. 104).

Es importante mencionar que los desplazamientos químicos de los hidrógenos vinílicos coordinados al átomo de hierro para los complejos [3], [4] y [5] son semejantes, lo que indica que presentan una coordinación η^4 . Esta observación esta de acuerdo con complejos η^4 previamente publicados^{1,3,4,18, 26, 69,73}.

La presencia de los dobles enlaces coordinados al metal para [5] también fue confirmada por el espectro de $RMN^{13}C$ (50 MHz, $CDCl_3$), el cual muestra dos señales a 72.4 y 67.6 ppm. Además, no se observa la señal del grupo carbonílico orgánico de los complejos [1] o [2] en 184 y 193.6 ppm; en cambio, se presenta una nueva señal a 112.3 ppm que corresponde a un carbono cuaternario de tipo μ alquilideno unido a los dos átomos de hierro (CFe_2), lo que confirma que los complejos [1] y [2] sufrieron deoxigenación sobre el grupo carbonilo para conducir al complejo [5] (Espectro 15, pag. 105).

La estructura de este complejo fue finalmente establecida por un estudio de rayos X. Su proyección ORTEP se muestra en la Figura 4,

mientras que las longitudes de enlace (Å) y los ángulos de enlace ($^{\circ}$) se presentan en las Tablas 5 y 6.

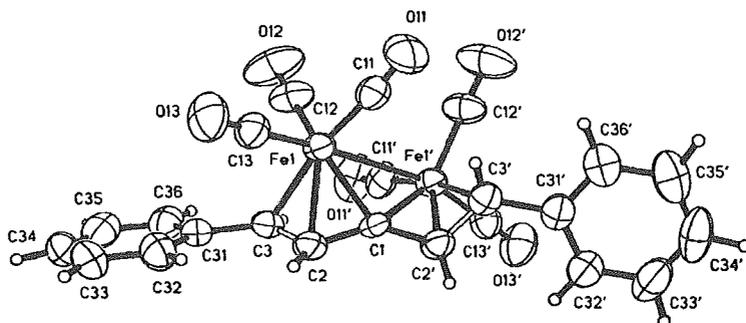


Figura 4

La característica más importante del complejo [5] es que el ligante orgánico es el resultado de la deoxigenación de la dibencilidénacetona inicial, dando origen a la parte del diestirilcarbeno, que está puentado a dos centros metálicos. El complejo muestra un eje perfecto de simetría C_2 , lo cual explica la simplicidad de los espectros de RMN 1H , y ^{13}C . Tal complejo puede ser descrito incluso como un complejo μ -alquilideno presentando dos dobles enlaces coordinados, o bien como un sistema bis π -alilo, en donde un átomo de carbono es común a los dos grupos alílicos. El ángulo entre los planos Fe(1)-C(1)-Fe(1') y C(2)-C(1)-C(2') es de 39.6° , mientras que entre los planos C(1)-C(2)-C(3) y C(1)-C(2')-C(3') es de 52.3° . La distancia internuclear Fe-Fe es de $2.781(1)$ Å, la cual está dentro de los límites para un enlace sencillo⁸⁰⁻⁸². Este hecho también es reflejado por el mayor valor del ángulo Fe(1)-C(1)-Fe(1') observado para el complejo [5], muy cercano a 90° ($88.9(2)^{\circ}$), comparado con el ángulo de $83(1)^{\circ}$ observado en la estructura del octacarbonil(difenilviniliden) dihierro⁸³.

Tabla 5

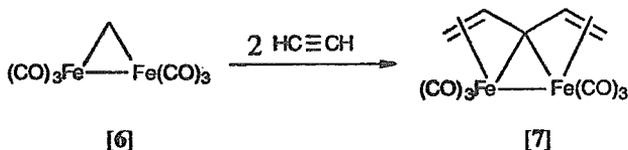
Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-(\eta^3, \eta^3\text{-C}(\text{CH}=\text{CHPh})_2)]$ [5]			
Fe(1)-C(11)	1.783 (6)	C(1)-C(2)	1.389 (5)
Fe(1)-C(12)	1.792 (5)	C(2)-C(3)	1.392 (6)
Fe(1)-C(13)	1.774 (4)	C(3)-C(31)	1.474 (6)
Fe(1)-C(1)	1.985 (4)	C(31)-C(32)	1.394 (6)
Fe(1)-C(2)	2.089 (4)	C(31)-C(36)	1.377 (7)
Fe(1)-C(3)	2.210 (5)	C(32)-C(33)	1.370 (8)
Fe(1)-Fe(1')	2.781 (1)	C(33)-C(34)	1.354 (9)
O(11)-C(11)	1.150 (7)	C(34)-C(35)	1.357 (9)
O(12)-C(12)	1.146 (6)	C(35)-C(36)	1.385 (7)
O(13)-C(13)	1.145 (6)		

Los átomos marcados con (') fueron generados por 1-x,y, 1.5-z a partir de los átomos con el mismo número

Tabla 6

Angulo de enlace (°) complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-(\eta^3, \eta^3\text{-C}(\text{CH}=\text{CHPh})_2)]$ [5]			
C(11)-Fe(1)-C(12)	99.5 (2)	Fe(1)-C(11)-O(11)	175.9 (4)
C(11)-Fe(1)-C(13)	89.9 (2)	Fe(1)-C(12)-O(12)	178.8 (5)
C(12)-Fe(1)-C(13)	97.5 (2)	Fe(1)-C(13)-O(13)	177.1 (4)
C(11)-Fe(1)-C(1)	99.7 (2)	Fe(1)-C(1)-C(2)	74.2 (2)
C(12)-Fe(1)-C(1)	134.3 (2)	Fe(1)-C(1)-Fe(1')	88.9 (2)
C(13)-Fe(1)-C(1)	123.4 (2)	C(2)-C(1)-Fe(1')	138.2 (3)
C(11)-Fe(1)-C(2)	132.1 (2)	C(2)-C(1)-C(2')	141.4 (5)
C(12)-Fe(1)-C(2)	126.5 (2)	Fe(1)-C(2)-C(1)	66.1 (2)
C(13)-Fe(1)-C(2)	95.7 (2)	Fe(1)-C(2)-C(3)	75.9 (2)
C(1)-Fe(1)-C(2)	39.8 (2)	C(1)-C(2)-C(3)	120.1 (4)
C(11)-Fe(1)-C(3)	169.4 (2)	Fe(1)-C(3)-C(2)	66.5 (3)
C(12)-Fe(1)-C(3)	89.8 (2)	Fe(1)-C(3)-C(31)	124.4 (3)
C(13)-Fe(1)-C(3)	93.9 (2)	C(2)-C(3)-C(31)	125.1 (4)
C(1)-Fe(1)-C(3)	69.9 (1)	C(3)-C(31)-C(32)	122.6 (4)
C(2)-Fe(1)-C(3)	37.6 (2)	C(3)-C(31)-C(36)	119.3 (4)
C(11)-Fe(1)-Fe(1')	82.9 (1)	C(32)-C(31)-C(36)	118.1 (4)
C(12)-Fe(1)-Fe(1')	97.0 (2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.2 (5)
C(13)-Fe(1)-Fe(1')	164.7 (1)	C(32)-C(33)-C(34)	121.3 (5)
C(1)-Fe(1)-Fe(1')	45.5 (1)	C(33)-C(34)-C(35)	119.4 (6)
C(2)-Fe(1)-Fe(1')	79.5 (1)	C(34)-C(35)-C(36)	120.8 (5)
C(3)-Fe(1)-Fe(1')	91.0 (1)	C(31)-C(36)-C(35)	120.3 (5)

El complejo [7], obtenido con anterioridad a partir del complejo μ -metileno [6] por inserción de dos moléculas de acetileno⁸⁴ (Esquema 7), presenta características similares al compuesto [5]. Debe señalarse que las distancias alrededor de los centros metálicos para los complejos [5] y [7] son semejantes. Así, la distancia internuclear Fe-Fe es de 2.776(1) Å para el complejo [7] y de 2.781 (1) Å para el complejo [5]; las distancias del carbono a los metales son de 1.992(5) Å para [7] y de 1.985(4) Å para [5]. Una diferencia significativa es, sin embargo, observada para las distancias de los carbonos terminales de los grupos 2 alílicos a ambos metales, las cuales son ligeramente mayores, 2.210(5) Å en [5] que en el complejo [7] de 2.089(5) Å.

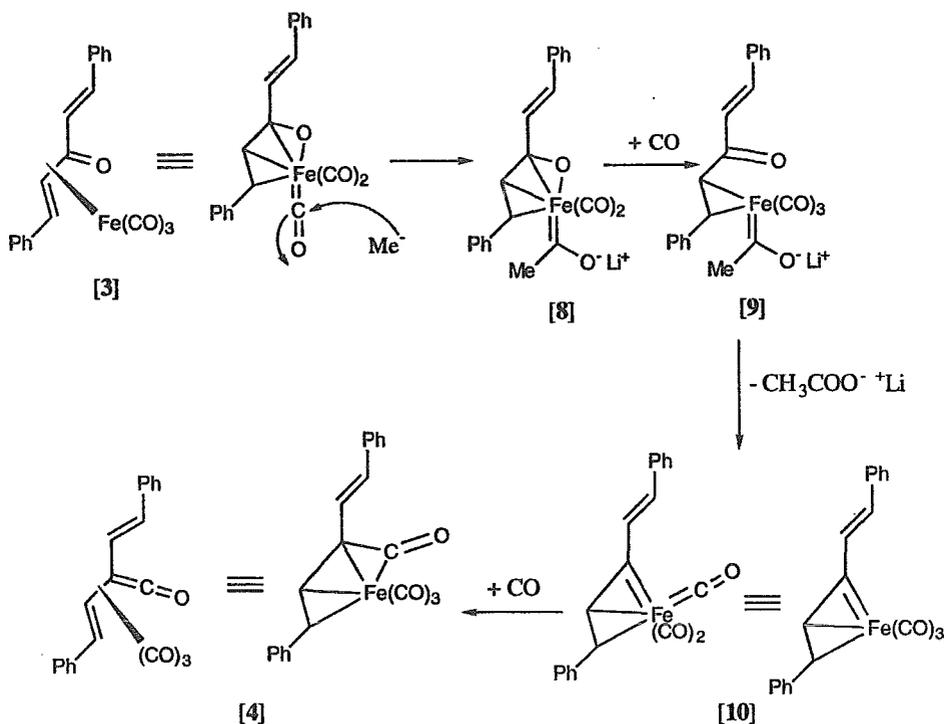


Esquema 7

Se encontró que los nuevos complejos η^2 -(dibencilidénacetona)- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [2] y η^4 -(dibencilidénacetona)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3] en presencia de metil-litio bajo atmósfera de monóxido de carbono producen el η^4 -tricarbonilhierro divinilcetena- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [4]. Cabe resaltar que es la primera vez que se sintetiza una vinilcetena de hierro a partir de un complejo η^2 mononuclear, ya que este tipo de compuestos sólo habían sido preparados mediante complejos de hierro η^4 de cetonas α,β -insaturadas, y el compuesto [4] únicamente se había producido a partir del complejo dinuclear η^2,η^2 [1].

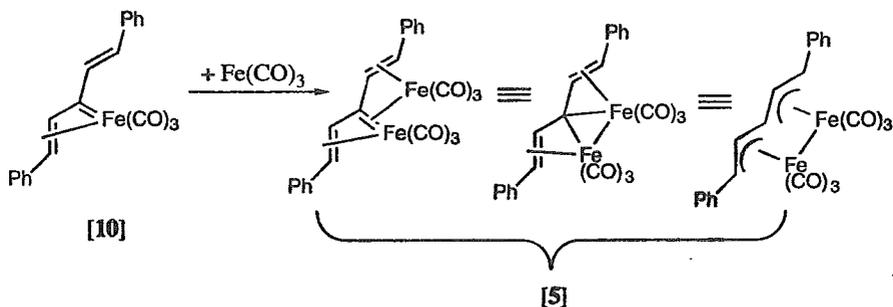
Otro compuesto obtenido en la reacción fue el complejo dinuclear μ -diestirilcarbeno [5]. El haberlo aislado es de gran importancia ya que permite corroborar de una manera directa el mecanismo propuesto por Thomas³, debido a que este compuesto es el carbeno 'estabilizado' que se propone en el mecanismo para la obtención de las vinilcetenas de hierro. El complejo [5] fue obtenido por primera vez a partir de los complejos [1], [2] y [3].

Como se indicó anteriormente, existe una interconversión entre los complejos [1], [2] y [3]. Por esa razón todos estos compuestos pueden dar origen a la η^4 -vinilcetena- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [4]. La formación de este complejo puede ser explicada mediante un mecanismo en que el complejo [3] puede sufrir el ataque nucleofílico del metil-litio a un carbonilo metálico para dar origen al intermediario [8], el cual sufre una adición de CO y una descoordinación del metal para originar [9]. Este último, a su vez, puede sufrir pérdida de acetato de litio y originar el alquilidencarbena intermediario [10] (propuesto por Thomas)³ que, por una inserción de CO seguida de una adición de monóxido de carbono, produce la nueva vinilcetena [4] (Esquemas 8).



Esquema 8

El intermediario [10] presenta una insaturación adicional libre conjugada al vinilidencarbena, lo cual permite la coordinación de otra unidad de tricarbonyl hierro proveniente de la descomposición del sustrato de partida para formar el complejo estable [5], siendo ésta la primera vez que se puede aislar y caracterizar dicho intermediario y, de esta forma, corroborar el mecanismo propuesto por Thomas³ (Esquema 9).



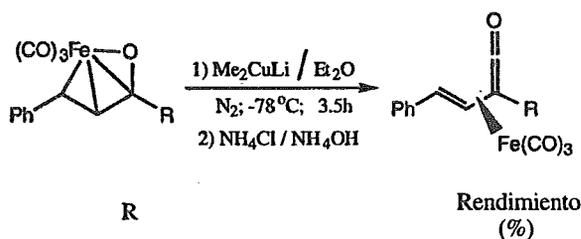
Esquema 9

La clave del éxito de esta reacción probablemente se debe a la presencia de un doble enlace adicional en los complejos de partida, así como en el intermediario [10]. Existen informes de que los complejos de hierro y tungsteno similares al complejo [10] pueden ser coordinados a la unidad $\text{Fe}(\text{CO})_3$ para producir complejos μ -alquilideno homodinuclear o heterodinuclear⁸⁵. Intermediarios relacionados al complejo [5] han sido propuestos en otras reacciones, sin evidencias directas para la formación de estas especies de vida corta⁸⁶⁻⁹⁰.

3.3. Reacción de los complejos carbonilhierro (0) de cetonas α,β -insaturadas con dimetilcuprato de litio.

3.3.1. Reacción entre los complejos tricarbonilhierro (0) de η^4 -vinilcetonas y Me_2CuLi .

Como se mencionó anteriormente, las η^4 -vinilcetonas de hierro son obtenidas por el método de Thomas³, en el cual se requiere la presencia de atmósfera de CO para producir dichos compuestos. En esta parte del trabajo se detalla la formación de η^4 -vinilcetonas de hierro a partir de complejos tricarbonil hierro de η^4 -vinilcetonas con el dimetilcuprato de litio, en ausencia de monóxido de carbono. (Esquema 10).



Esquema 10

Cuando el complejo tricarbonil hierro (0) η^4 de la dibencilidénacetona [3] fue tratado con 2 equivalentes del dimetilcuprato de litio, después de la purificación por cromatografía en columna se aisló en menos del 1% el complejo μ -alquilideno [5], la η^4 -vinilcetena [4] en 11% y por último, la dibencilidénacetona en 42% de rendimiento. Los productos de reacción fueron identificados por el correspondiente análisis espectroscópico (IR, RMN¹H, ¹³C y espectrometría de masas). El complejo [4] corresponde a la η^4 -vinilcetena de tricarbonilhierro de la dibencilidénacetona obtenida en la

sección anterior e informado previamente⁶⁶ (Espectros 9 a 12, pags. 102 y 103).

El complejo [12] se obtuvo como un sólido amarillo en 9% de rendimiento a partir del tricarbonilhierro (0) η^4 de la bencilidénacetofenona [11], en presencia de 2 eq. del dimetilcuprato de litio bajo condiciones similares a las del complejo [4]. El compuesto [12] fue identificado por sus datos espectroscópicos³.

En el espectro de IR (KBr) se observan 3 bandas correspondientes a los carbonilos metálicos en 2064, 1998 y 1984 cm^{-1} , además de la banda característica del carbonilo correspondiente a la cetena coordinada al metal en 1753 cm^{-1} (espectro 17, pag. 106).

El espectro de RMN¹H (200 MHz, CDCl_3) muestra entre 7.65-7.2 ppm una señal múltiple que integra para 10H, la cual corresponde al sistema aromático, a campo alto se encuentran dos señales dobles acopladas en 6.85 y 3.48 ppm, cada una integra para 1H ($J=9.4$ Hz) y pertenecen a los hidrógenos vinílicos del doble enlace coordinado al metal (espectro 18, pag. 106).

En el espectro de RMN¹³C (50 MHz, CDCl_3) para el complejo [12] se observa a 233 ppm la señal característica del grupo cetena^{3,39}, en 207 ppm revela la señal correspondiente a los carbonilos metálicos. Entre 137.9 y 131.1 se presentan los carbonos ipso del sistema aromático, entre 128.8 y 126.7 ppm se observan los carbonos restantes de los anillos aromáticos. A campo alto se presentan dos señales en 91.4 y 60.9 ppm que son asignadas a los carbonos del doble enlace coordinado al metal; por último, en 49.9 ppm se presenta la señal que pertenece al carbono β del grupo cetena (espectro 19, pag. 107).

El espectro de masas de impacto electrónico muestra a m/z 332 el fragmento perteneciente a la pérdida de CO [$M^+-(\text{CO})$], además se presentan los picos correspondientes a las pérdidas sucesivas de 28 unidades, las cuales son debidas a los carbonilos unidos al metal, y en m/z 192 se observa el fragmento que corresponde a [$M^+-(\text{Fe}(\text{CO})_4)$]. Todos los datos espectroscópicos corresponden a los informados con anterioridad en la literatura³ (espectro 20, pag. 107).

El complejo de tricarbonilhierro η^4 -vinilcetena de la bencilidénacetona [14], se obtuvo en 10% de rendimiento a partir del correspondiente complejo tricarbonilhierro (0) de la η^4 -cetona α,β -insaturada con Me_2CuLi

bajo idénticas condiciones para los complejos [4] y [12]. El compuesto [14] fue identificado por sus datos espectroscópicos³.

El espectro de IR (KBr) muestra 2 bandas que pertenecen a las vibraciones de alargamiento de los carbonilos metálicos a 2057, 1987 cm^{-1} . En 1749 cm^{-1} se presenta la banda característica del carbonilo ceténico (espectro 21, pag. 108).

El espectro de RMN^1H (200 MHz, CDCl_3) muestra las señales del sistema aromático entre 7.33-7.25 ppm como una señal múltiple que integra para 5H; a campo alto se presentan dos señales dobles acopladas en 6.38 y 3.19 ppm que integra cada una para un hidrógeno ($J=9.0$ Hz) y que pertenecen a los hidrógenos vinílicos del doble enlace coordinado al metal; por último, se observa en 1.9 ppm la señal simple que corresponde al grupo metilo (espectro 22, pag. 108).

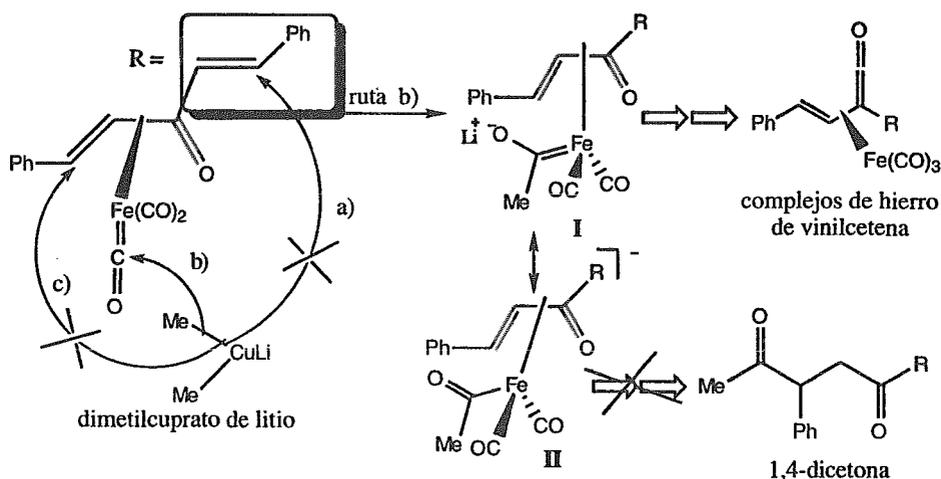
El espectro de RMN^{13}C (50 MHz, CDCl_3) del complejo [14] revela en 235 ppm la señal correspondiente al carbono carbonílico del grupo cetena^{3,39}, a 207 ppm muestra la señal correspondiente a los carbonilos metálicos, en 138.9 ppm, y entre 129.1-126.5 ppm se observa las señales asignadas para el carbono ipso y los carbonos restantes del sistema aromático. Los picos pertenecientes a los carbonos vinílicos del doble enlace coordinado al metal se observan en 96.1 y 59.1 ppm. A campo alto se detectan las señales del carbono- β del la cetena y del metilo perteneciente al grupo acetilo del ligante en 46.3 y 14.3 ppm respectivamente (espectro 23, pag. 109).

El espectro de masas (I.E.) del complejo [14] revela el ion molecular en m/z 298 y se muestran los fragmentos debido a la pérdida sucesiva de 28 unidades que corresponden a los carbonilos metálicos, además también se observa el pico m/z 130 que es asignado al fragmento $[\text{M}^+-(\text{Fe}(\text{CO})_4)]$. Todos los datos espectroscópicos para los complejos [12] y [14] corresponden a los reportados en la literatura³ (espectro 24, pag. 109).

Las investigaciones realizadas por Thomas⁴ en 1987 revelaron que cuando los complejos hierro η^4 de cetonas α,β -insaturadas reaccionan con metil-litio, bromuro de metilmagnesio o dimetilcuprato de litio los productos obtenidos son las 1,4-dicetonas. Años mas tarde, Thomas³ informó que para obtener las η^4 -vinilcetonas de hierro era necesario tener una corriente de CO en presencia de metil-litio.

Ahora bien, en nuestro caso, al tratar los complejos de hierro η^4 de cetonas α,β -insaturadas [3], [11] y [13] con dimetilcuprato de litio en ausencia de monóxido de carbono se produjeron las η^4 -tricarbonilhierro vinilcetonas y no se obtuvieron las correspondientes 1,4-dicetonas.

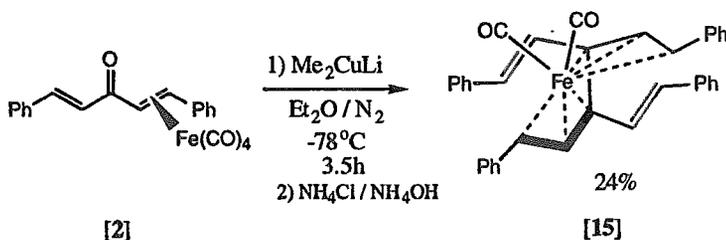
El mecanismo de reacción para la obtención de la η^4 -vinilcetena de hierro es semejante al propuesto por Thomas³, donde el dimetilcuprato de litio tiene un comportamiento similar al del metil-litio con respecto a los complejos de tricarbonilhierro (0) η^4 -vinilcetona para formar un anión acil metal carbeno I, el cual puede presentar otra estructura de resonancia II. El intermediario I puede sufrir entonces una carbonilación con la subsecuente pérdida de acetato de litio para formar el vinilcarbeno [10], que conduce a la formación de la vinilcetena (Esquema 8). La fuente de monóxido de carbono para carbonilar el intermediario resulta [10] de la descomposición del complejo de partida en la dibencilidénacetona libre y $\text{Fe}(\text{CO})_3$, a su vez el tricarbonilhierro se descompone en hierro metálico, proporcionando la fuente de CO. Pero, a partir de la estructura de resonancia II, el grupo acilo puede ser transferido al carbono β del ligante para dar la 1,4-dicetona, como propone Thomas⁴. Este último camino no fue observado en nuestro caso (Esquema 11).



Esquema 11

3.3.2. Reacción entre el complejo η^2 -tetracarbonilhierro (0) dibencilidénacetona y Me_2CuLi .

El complejo η^2 -tetracarbonilhierro (0) dibencilidénacetona de [2] fue tratado con 2 eq. de Me_2CuLi bajo condiciones similares a las descritas anteriormente. Después de la purificación de la mezcla de reacción se obtuvo un sólido naranja en un 24% de rendimiento. La estructura del producto de reacción [15] fue establecida por sus diferentes datos espectroscópicos y se confirmó por estudios de difracción de rayos X como un complejo dicarbonilhierro η^3, η^3 -[(1,6-difenil)-3,4-diestir-1-il]-1,3,5-hexatrieno [15], semejante a un complejo reportado previamente⁶⁰. (Esquema 12).



Esquema 12

En el espectro de infrarrojo (KBr) [15] se observan las bandas de alargamiento correspondientes a los carbonilos metálicos en 1992, 1978, 1937, 1915 cm^{-1} ; no se detecta la señal perteneciente al grupo carbonilo del complejo [2] en 1665 cm^{-1} . (espectro 25, pag. 100).

El espectro de masas de impacto electrónico muestra un ion molecular $[\text{M}^+]$ a m/z 548, el fragmento pico base en m/z 492 que corresponde a $[\text{M}^+ - (2\text{CO})]$, además en m/z 436 se presenta un fragmento que corresponde a la unidad $\text{C}_{34}\text{H}_{28}$ (espectro 28, pag. 111). Todos los fragmentos sugieren que el complejo está constituido por dos unidades $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$, acopladas a través de un enlace carbono-carbono. El acoplamiento ocurre vía la deoxigenación del complejo [2] para formar el vinilcarbeno [10], el cual se une a otra

unidad carbénica con pérdida de una unidad $\text{Fe}(\text{CO})_4$ para formar el complejo [15]⁶⁰.

El espectro de RMN^1H (200 MHz, CDCl_3) muestra las señales para los protones aromáticos entre 7.5-7.1 ppm, en 6.65 y 6.15 ppm se observan dos señales dobles acopladas con una $J=16$ Hz que integran cada una para un hidrógeno que corresponden a los hidrógenos vinílicos de los dobles enlaces libres. A campo alto se encuentran dos señales dobles acopladas con una $J=10$ Hz en 5.75 y 3.25, que integran cada una para 1H y pertenecen a los hidrógenos vinílicos de las insaturaciones coordinadas al metal. Del espectro de RMN^1H se puede deducir que [15] es altamente simétrico debido a que sólo se delinea una parte de la molécula. Este hecho también es confirmado por el espectro de RMN^{13}C (50 MHz, CDCl_3), en el cual se observa la señal de los carbonilos metálicos a 214 ppm, las señales del carbono ipso y los carbonos restantes de los grupos fenilos se presentan en 136 y entre 130-126 ppm respectivamente. Las señales de los carbonos de los dobles enlaces libres se observan en 142 y 125 ppm y están de acuerdo con estos desplazamientos químicos con los del ligante libre. A campo alto en 94, 89 ppm se observan dos señales que corresponden a los dobles enlaces coordinados al metal y en 61 ppm la señal del carbono cuaternario que conforma el sistema π -alilo (espectros 26 y 27, pags. 100 y 111).

La estructura del complejo [15] fue finalmente confirmada mediante el estudio de difracción de rayos X de un monocristal. Su estructura se muestra en la Figura 5, mientras que sus distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) se presentan en las Tablas 7 y 8.

La molécula del complejo [15] permanece en una posición especial, con una simetría local C_2 . Como resultado, el ligante orgánico comprende dos unidades conectadas a través del enlace C(3)-C(3') formando un ángulo dihedro de 104° entre las dos partes.

La inspección de las longitudes y ángulos de enlace revela la presencia de un sistema alílico coordinado al metal unido por C(1)-C(2)-C(3)^{91,92,93} y un doble enlace libre C(4)-C(5) en cada mitad. Los anillos aromáticos de C(6) a C(11) y de C(12) a C(17) se encuentran ligeramente desviados en 34 y 28° respectivamente hacia la misma posición, desde el mismo plano calculado a través de C(1) a C(5).

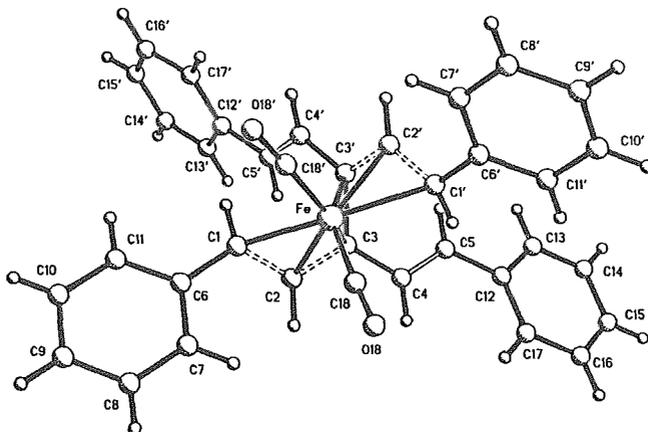


Figura 5

Tabla 7

Longitud de enlace (Å)
 complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}(\text{CH}=\text{CHPh})_2)_2](\text{CH}=\text{CHPh})_2$ [15]

Fe-C(1)	2.157 (3)	Fe-C(2)	2.085 (3)
Fe-C(3)	2.081 (4)	Fe-C(18)	1.771 (4)
C(1)-H(1)	0.951 (44)	C(1)-C(2)	1.415 (5)
C(1)-C(6)	1.473 (5)	C(2)-H(2)	0.961 (42)
C(2)-C(3)	1.409 (5)	C(3)-C(4)	1.452 (5)
C(3)-C(3')	1.500 (6)	C(4)-H(4)	0.917 (44)
C(4)-C(5)	1.337 (5)	C(5)-H(5)	0.885 (43)
C(5)-C(12)	1.466 (6)	C(6)-C(7)	1.385 (6)
C(6)-C(11)	1.380 (6)	C(7)-C(8)	1.383 (7)
C(8)-C(9)	1.387 (9)	C(9)-C(10)	1.347 (9)
C(10)-C(11)	1.377 (8)	C(12)-C(13)	1.400 (6)
C(12)-C(17)	1.386 (6)	C(13)-C(14)	1.372 (7)
C(14)-C(15)	1.365 (8)	C(15)-C(16)	1.367 (8)
C(16)-C(17)	1.393 (7)	C(18)-O(18)	1.143 (6)

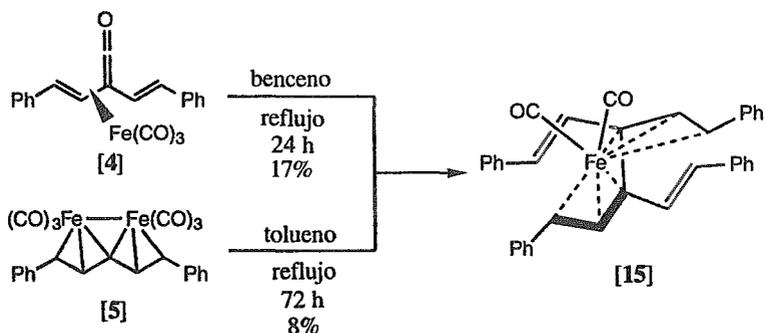
La policoordinación del metal puede ser descrita como la de un tetraedro con dos grupos CO y dos unidades alílicas enlazadas al átomo de hierro en forma trans. La característica más importante del complejo [15] es la coordinación de la unidad C₃H₂ como un ligante bis quelato (π -alilo) al fragmento Fe(CO)₂^{94,95}.

Tabla 8

Angulo de enlace (°)			
complejo [Fe(CO) ₂ (η^3 -C(CH=CHPh) ₂) ₂] (CH=CHPh) ₂ [15]			
C(11)-Fe-C(2)	38.9 (1)	C(1)-Fe-C(3)	71.2 (1)
C(2)-Fe-C(3)	39.5 (1)	C(1)-Fe-C(18)	108.2 (2)
C(2)-Fe-C(18)	98.5 (2)	C(3)-Fe-C(18)	113.7 (2)
C(1)-Fe-C(1')	152.8 (2)	C(2)-Fe-C(1')	120.5 (1)
C(3)-Fe-C(1')	83.3 (1)	C(18)-Fe-C(1')	90.4 (2)
C(1)-Fe-C(2')	120.5 (1)	C(2)-Fe-C(2')	110.0 (2)
C(3)-Fe-C(2')	72.6 (1)	C(18)-Fe-C(2')	129.2 (2)
C(1)-Fe-C(3')	83.3 (1)	C(2)-Fe-C(3')	72.6 (1)
C(3)-Fe-C(3')	42.2 (2)	C(18)-Fe-C(3')	149.7 (2)
C(1)-Fe-C(18')	90.4 (2)	C(2)-Fe-C(18')	129.2 (2)
C(3)-Fe-C(18')	149.7 (2)	C(18)-Fe-C(18')	94.5 (3)
Fe-C(1)-C(2)	67.8 (2)	Fe-C(1)-C(6)	125.9 (3)
C(2)-C(1)-C(6)	121.6 (3)	Fe-C(2)-C(1)	73.3 (2)
Fe-C(2)-C(3)	70.1 (2)	C(1)-C(2)-C(3)	121.9 (3)
Fe-C(3)-C(2)	70.4 (2)	Fe-C(3)-C(4)	127.6 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.8 (3)	Fe-C(3)-C(3')	68.9 (1)
C(2)-C(3)-C(3')	116.0 (3)	C(4)-C(3)-C(3')	122.1 (3)
C(3)-C(4)-C(5)	123.5 (3)	C(4)-C(5)-C(12)	126.8 (3)
C(1)-C(6)-C(7)	123.3 (4)	C(1)-C(6)-C(11)	119.4 (4)
C(7)-C(6)-C(11)	117.2 (4)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3 (4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7 (5)	C(8)-C(9)-C(10)	119.5 (6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8 (5)	C(6)-C(11)-C(10)	121.5 (5)
C(5)-C(12)-C(13)	120.0 (4)	C(5)-C(12)-C(17)	122.6 (4)
C(13)-C(12)-C(17)	117.4 (4)	C(12)-C(13)-C(14)	121.5 (4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8 (5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.3 (3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.6 (5)	C(15)-C(16)-C(17)	119.8 (5)
C(12)-C(17)-C(16)	120.8 (4)	Fe-C(18)-O(18)	176.9 (4)

El complejo [15] también fue obtenido en 17% de rendimiento cuando la η^4 -vinilcetena de hierro [4] se calentó en benceno durante 24 h, bajo atmósfera de nitrógeno. El mismo complejo [15] fue obtenido en 8% de

rendimiento cuando una solución de tolueno del complejo μ -alquilideno [5] fue puesta a reflujo durante 72 h, bajo atmósfera de nitrógeno. (Esquema 13).

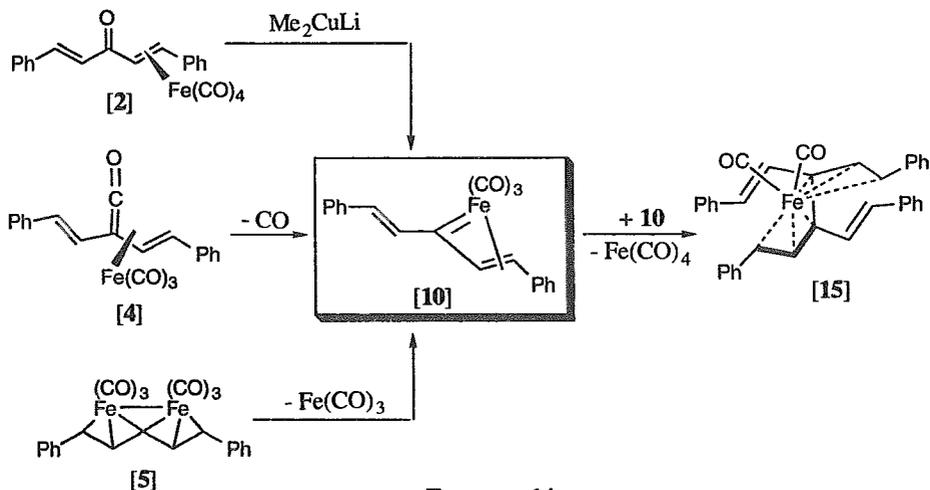


Esquema 13

La formación de [15] puede ser explicada, en todos los casos, en base a los siguientes hechos: La reacción de decarbonilación térmica o fotoquímica de las cetenas ha sido descrita, y se sabe que conduce vía la formación de complejos carbénicos alquilidénicos poco estables a productos orgánicos^{96,97}. Por lo tanto, la vinilcetena [4] presenta una reacción de decarbonilación térmica que da origen al intermediario [10], que posteriormente presenta una reacción de acoplamiento para formar el complejo [15].

El complejo μ -alquilideno [5] es muy estable siendo difícil descomponerlo al intermediario [10] por pérdida de una unidad de $\text{Fe}(\text{CO})_3$, por lo cual fue necesario el empleo de un disolvente con elevado punto de ebullición.

Finalmente, la formación del complejo [15] en todos los casos se puede llevar a cabo mediante el acoplamiento de dos unidades del intermediario carbénico [10] con pérdida de una unidad de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Esquema 14).

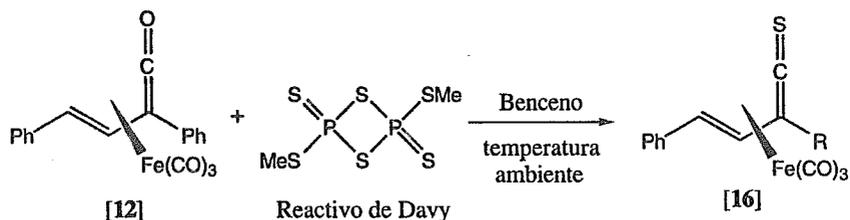


Esquema 14

En esta sección se encontró que los complejos η^4 -tricarbonylhierro de cetonas α,β -insaturadas [3], [11] y [13] en presencia de Me₂CuLi en ausencia de monóxido de carbono conducen a la formación de η^4 -tricarbonylhierro vinilcetenas, siendo un comportamiento semejante cuando los complejos [1], [2] y [3] se tratan con MeLi/CO. En cambio, con el complejo η^2 -tetracarbonylhierro de la dibencilidénacetona [2] y el dimetilcuprato de litio produjo como único producto de reacción al complejo [15].

3.4. Reacción del complejo tricarbonilhierro (0) η^4 -vinilcetena de la dibencilidénacetona [4] con el reactivo de Davy.

Los reactivos de Davy y de Lawesson han sido empleados para la sulfuración de moléculas que contienen grupos carbonilos^{98,99} y es de especial importancia hacer notar la transformación de lactonas a tiolactonas inducidas por estos reactivos¹⁰⁰. En conexión con nuestras investigaciones sobre la reactividad de complejos ceténicos de metales de transición hacia nucleófilos⁶⁰, C. Cano efectuó la reacción entre el complejo η^4 -tricarbonilhierro de la bencilidénacetofenona [12] con el reactivo de Davy, asignando como producto de reacción la correspondiente tiocetena [16] (Esquema 15).

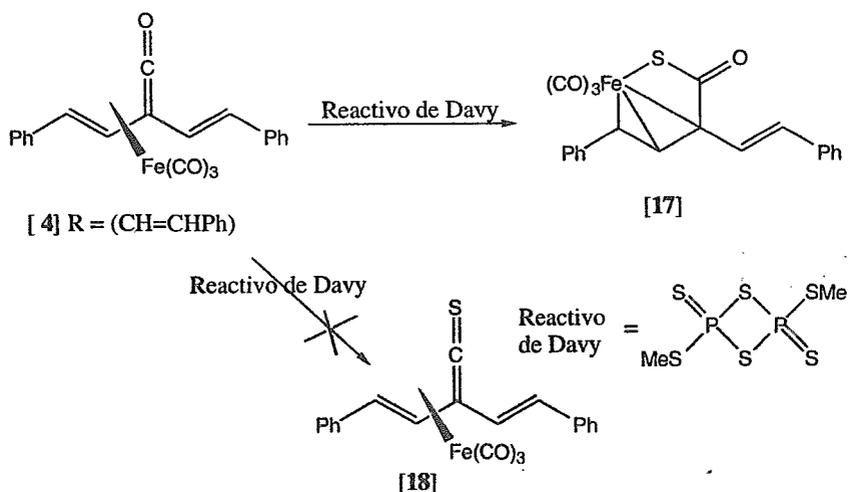


Esquema 15

En base a lo anterior, en el presente trabajo se investigó el comportamiento de los reactivos sulfurantes antes mencionados hacia el complejo η^4 -tricarbonilhierro ceténico de la dibencilidénacetona [4] preparado con anterioridad, esperando obtener la sustitución del átomo de oxígeno por azufre para formar la tiocetena correspondiente.

En la reacción entre el complejo [4] con el reactivo de Davy a temperatura ambiente durante 5 h se formó un nuevo complejo amarillo, al cual se le asignó, en base a sus datos espectroscópicos y de difracción de

rayos X, la estructura [17] correspondiente a un compuesto ferrotiolactónico en vez de la tiocetena [18] (Esquema 16).



Esquema 16

En el espectro de IR (KBr) de [17] se observan tres bandas en 2070, 2015 y 2000 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones de alargamiento de los carbonilos metálicos. también se observa una señal en 1650 cm^{-1} que corresponde a un grupo carbonilo (Espectro 29, pag. 112).

En la espectrometría de masas de alta resolución (EM-LS) del complejo [17] se encontró una masa exacta para $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FeOS}$ de 334.0113 y la calculada fue de 334.0114, que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - (3\text{CO})]$. Tal hecho fue indicativo de la incorporación de un átomo de azufre en la correspondiente cetena [4], sin ocurrir la eliminación del átomo de oxígeno para la formación de la tiocetena [18].

En el espectro de masas de impacto electrónico no se detecta el ion molecular, pero sí se observan los fragmentos $[M^+-(CO)]$, $[M^+-(2CO)]$, $[M^+-(3CO)]$ en m/z 390, 362, 334 que corresponden a la pérdida sucesiva de los carbonilos enlazados al metal. En m/z 302 y 274 se observan los picos pertenecientes a $[M^+-(3CO, S)]$ y $[M^+-(4CO, S)]$ y en m/z 218 el fragmento $[M^+-(Fe(CO)_4, S)]$, lo cual confirma la inserción del átomo de azufre sin ocurrir la eliminación de oxígeno. Además, la información proporcionada por la espectroscopía en el infrarrojo indica que el grupo carbonilo está presente en la molécula (Espectro 32, pag. 113).

El espectro de RMN^1H (200 MHz, $CDCl_3$) muestra una señal múltiple entre 7.33-7.52 ppm, la cual integra para 10 protones que corresponden a los hidrógenos del sistema aromático. En 7.4 ppm se observa una señal doble acoplada a otra en 6.62 ppm (1H, $J=16$ Hz), estas señales corresponden a los hidrógenos vinílicos del doble enlace no coordinado, y se presentan en 6.03 y 4.81 ppm dos señales dobles acopladas que integran para un hidrogeno ($J= 12.7$ Hz) que pertenecen a los hidrógenos vinílicos del doble enlace coordinado al metal (Espectro 30, pag. 112).

El espectro de $RMN^{13}C$ (50 MHz, $CDCl_3$) se observan en 207.3, 205.5 y 203.6 ppm las señales que corresponde a los carbonilos metálicos y en 195.5 ppm aparece la señal asignada a un grupo carbonilo confirmándose esta señal con la banda en 1650 cm^{-1} observada en la espectroscopía en el infrarrojo. Las señales de los carbonos del sistema aromático se observan entre 134.9 y 126.9 ppm y para el carbono ipso en 136.1 ppm. Los carbonos del doble enlace libre se muestran en 136.9 y 124.7 ppm; por último, a campo alto en 95.7, 91.6 aparecen los carbonos de la insaturación coordinada al hierro y en 81.5 ppm aparece la señal del carbono- β del grupo carbonilo (Espectro 31, pag. 113).

Se obtuvieron cristales apropiados para la determinación de su estructura por difracción de rayos X por cristalización en cloroformo. La proyección ORTEP de [17] aparece en la Figura 6, y las distancias de enlace (Å) así como los ángulos de enlace ($^\circ$) se muestran en las Tablas 9 y 10.

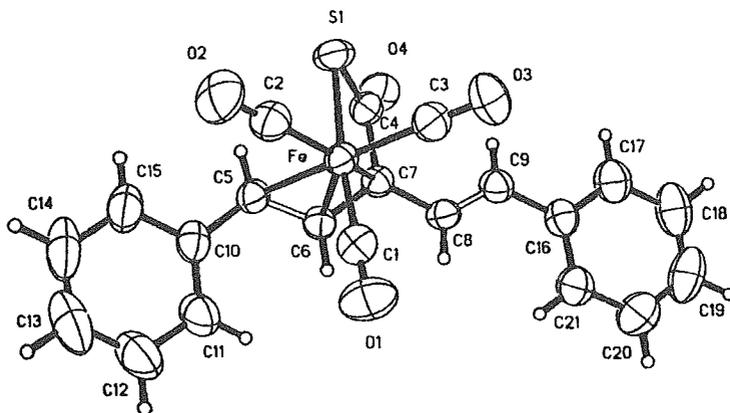


Figura 6

Tabla 9

Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-COS}(\text{CH}=\text{CHPh})_2)_2$ [17]

Fe-S(1)	2.322 (1)	C(7)-C(8)	1.462 (4)
Fe-C(1)	1.796 (4)	C(8)-C(9)	1.321 (5)
Fe-C(2)	1.812 (4)	C(9)-C(16)	1.463 (5)
Fe-C(3)	1.823 (4)	C(10)-C(11)	1.377 (6)
Fe-C(5)	2.211 (4)	C(10)-C(15)	1.387 (6)
Fe-C(6)	2.091 (4)	C(11)-C(12)	1.384 (6)
Fe-C(7)	2.194 (4)	C(12)-C(13)	1.348 (8)
S(1)-C(4)	1.738 (4)	C(13)-C(14)	1.356 (10)
O(6)-C(1)	1.133 (5)	C(14)-C(15)	1.401 (6)
O(2)-C(2)	1.131 (5)	C(16)-C(17)	1.378 (5)
O(3)-C(3)	1.126 (5)	C(16)-C(21)	1.388 (6)
O(4)-C(4)	1.215 (5)	C(17)-C(18)	1.380 (7)
C(4)-C(7)	1.510 (5)	C(18)-C(19)	1.349 (9)
C(5)-C(6)	1.398 (5)	C(19)-C(20)	1.360 (7)
C(5)-C(10)	1.481 (5)	C(20)-C(21)	1.382 (6)
C(6)-C(7)	1.421 (4)		

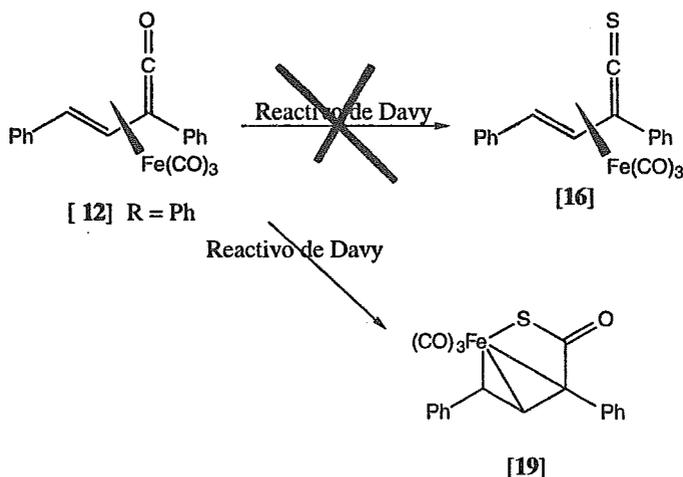
De este estudio se confirma que la reacción entre [4] y el iluro de fósforo-azufre procede con la inserción de azufre entre el enlace Fe-C(4), dando lugar a la formación de la ferratiolactona [19]. La estructura de este complejo puede describirse como un octaedro, en donde dos de los carbonilos metálicos y el sistema π -alilo C(5)-C(6)-C(7) ocupan el plano ecuatorial mientras que el último carbonilo metálico y el enlace Fe-S se encuentran en posiciones axiales. La longitud del enlace Fe-S(1) 2.322 Å es consistente con un enlace σ Fe-S, mientras que la longitud del enlace C(4)-S(1) es de 1.738 Å, es decir, resulta más corto que un enlace sencillo C-S, por lo cual este último enlace muestra cierto carácter de doble enlace.

Tabla 10

Angulo de enlace (°) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-COS}(\text{CH}=\text{CHPh})_2)_2$ [17]			
S(1)-Fe-C(1)	174.6 (1)	Fe-C(3)-O(3)	176.0(4)
S(1)-Fe-C(2)	89.4 (1)	S(1)-C(4)-O(4)	127.4(3)
C(1)-Fe-C(2)	94.3 (2)	S(1)-C(4)-C(7)	109.1(3)
S(1)-Fe-C(3)	83.8 (1)	O(4)-C(4)-C(7)	123.4 (3)
C(1)-Fe-C(3)	91.3 (2)	Fe-C(5)-C(6)	66.4 (2)
C(2)-Fe-C(3)	107.3 (2)	Fe-C(5)-C(10)	102.2 (3)
S(1)-Fe-C(5)	85.3 (1)	C(6)-C(5)-C(10)	123.8 (3)
C(1)-Fe-C(5)	98.8 (2)	Fe-C(6)-C(5)	75.8 (2)
C(2)-Fe-C(5)	87.9 (2)	Fe-C(6)-C(7)	74.6 (2)
C(3)-Fe-C(5)	161.1 (2)	C(5)-C(6)-C(7)	125.1 (3)
S(1)-Fe-C(6)	93.2 (1)	Fe-C(7)-C(4)	94.6 (2)
C(1)-Fe-C(6)	88.0 (2)	Fe-C(7)-C(6)	66.7 (2)
C(2)-Fe-C(6)	124.9 (1)	C(4)-C(7)-C(6)	119.5 (3)
C(3)-Fe-C(6)	127.6 (2)	Fe-C(7)-C(8)	120.5 (3)
C(5)-Fe-C(6)	37.8 (1)	C(4)-C(7)-C(8)	119.1 (3)
S(1)-Fe-C(7)	71.8 (1)	C(6)-C(7)-C(8)	119.7 (3)
C(1)-Fe-C(7)	106.3 (2)	C(7)-C(8)-C(9)	127.1 (3)
C(2)-Fe-C(7)	151.5 (2)	C(8)-C(9)-C(16)	126.3 (3)
C(3)-Fe-C(7)	92.7 (2)	C(5)-C(10)-C(11)	124.2 (3)
C(5)-Fe-C(7)	69.2 (1)	C(5)-C(10)-C(15)	117.5 (4)
C(6)-Fe-C(7)	38.6 (1)	C(11)-C(10)-C(15)	118.2 (4)
Fe-S(1)-C(4)	84.5 (1)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5 (4)
Fe-C(1)-O(1)	177.5 (4)	C(11)-C(12)-C(13)	120.9 (5)
Fe-C(2)-O(2)	175.0 (4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0 (5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3 (5)	C(16)-C(17)-C(18)	121.3 (5)
C(10)-C(15)-C(14)	119.9 (5)	C(17)-C(18)-H(19)	120.6 (4)
C(9)-C(16)-C(17)	120.4(4)	C(18)-C(19)-C(20)	119.8 (5)
C(9)-C(16)-C(21)	122.6(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2 (5)
C(17)-C(16)-C(21)	117.0 (4)	C(16)-C(21)-C(20)	121.1 (4)

Es interesante hacer notar que el esqueleto Fe-S(1)-C(4)-C(7)-C(6) presenta una analogía semejante al observado en el complejo resultante de la interacción de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ con tiamidas, donde el O(4) es reemplazado por NR_2 . Debe señalarse que, especialmente, las longitudes de enlace Fe-S y C-S están relacionadas¹⁰¹. Además es conocido que la unidad tricarbonilhierro estabiliza ligantes que contiene azufre, especialmente tioesteres y tiocetonas^{101,102}.

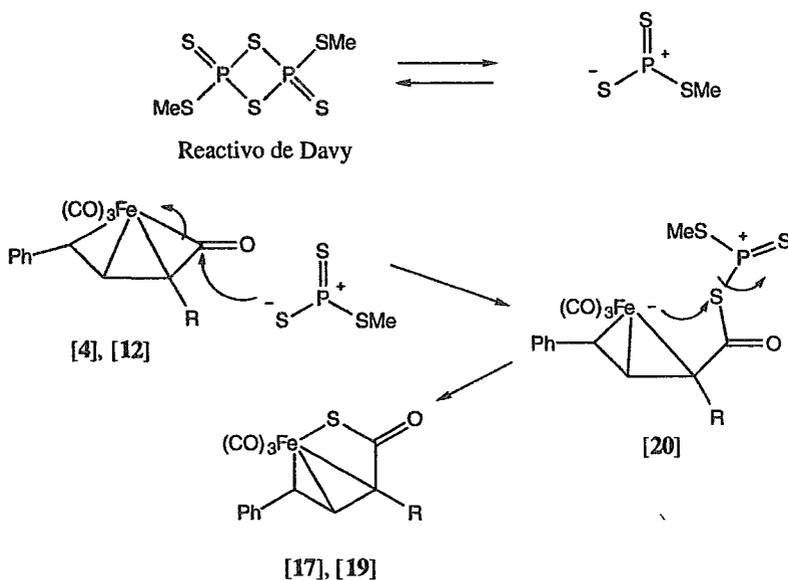
La determinación de la estructura del complejo [17] como el de una ferrotiolactona nos condujo a reasignar correctamente la estructura de [16] como la ferrotiolactona [19]. Los datos espectroscópicos del complejo [16]⁶⁶ comparados con los del compuesto [17] presentan similitudes en los desplazamientos químicos en RMN^1H y ^{13}C , así como en el IR (Esquema 17).



Esquema 17

Se propone que en las vinilcetonas [4] y [12] ocurrió una incorporación del átomo de azufre sin presentarse la eliminación de oxígeno, ya que en el espectro de infrarrojo para ambos productos de reacción se observó una banda en 1650 cm^{-1} característica de un grupo carbonilo α,β -insaturado, y no a una función tiocarbonilo ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$) de tiocetena¹⁰³ cuya frecuencia de vibración se encuentra en 1750 cm^{-1} .

La propuesta mecanística para la formación de [17] y [19] está dada en el Esquema 18, la cual es semejante a la postulada para otros nucleófilos⁶⁹. El reactivo de Davy es un compuesto dimérico que puede dar origen al iluro monomérico, en donde uno de los átomos de azufre se encuentra cargado negativamente. Este nucleófilo puede atacar al átomo de carbono central de la cetena coordinada, conduciendo al intermediario [20], el cual sufre un desplazamiento nucleofílico intramolecular con la subsecuente ruptura del enlace S-P, produciendo los compuestos [17] y [19].



Esquema 18

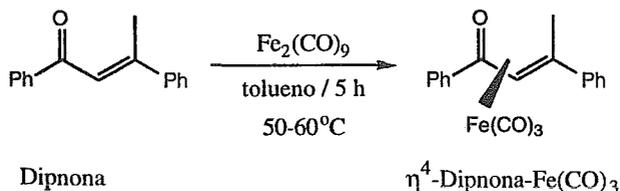
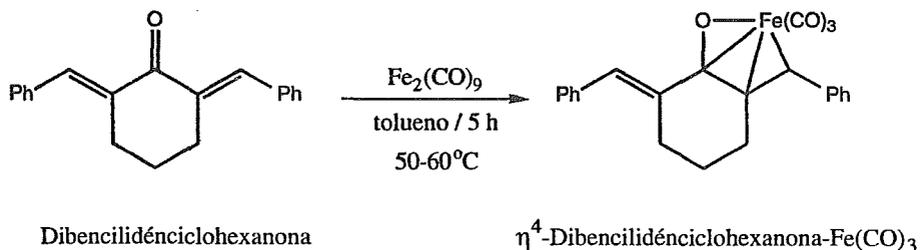
De manera sorprendente no se pudo detectar la inserción de azufre cuando los complejos [4] y [12] se trataron bajo las mismas condiciones con el reactivo de Lawesson, y solamente se observó la descomposición de los complejos iniciales.

3.5. Comportamiento químico de ligantes α, β -insaturados disustituídos en posiciones α o β frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

3.5.1. Reacción de la dibencilidenciclopentanona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

En la primera sección se investigó la manera de coordinación de la dibencilidénacetona (ligante monosustituído en β) frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ obteniéndose dos nuevos complejos de hierro η^2 y η^4 , además del η^2, η^2 reportado con anterioridad por C. Cano^{66,67}.

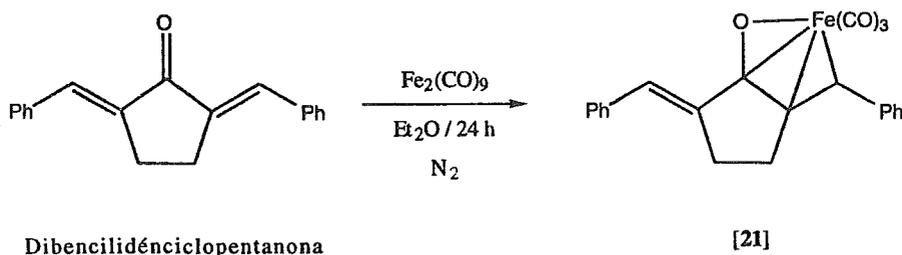
Howell¹ encontró en 1972, que la 2,6-dibencilidenciclohexanona (ligante disustituído en α y β) y la dipnona (ligante disustituído en β) al reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ producen como únicos productos los correspondientes complejos η^4 -tricarbonilhierro.



Debido a la analogía entre la dibencilidénacetona con la dibencilidenciclopentanona, nos pareció interesante estudiar la forma de coordinación de este último ligante frente al nonacarbonildihierro, reacción

de la cual se aisló exclusivamente en 45% de rendimiento el complejo η^4 -tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona.

La estructura de este nuevo complejo [21] fue establecida inequívocamente en base a sus datos espectroscópicos de I.R, RMN¹H, RMN¹³C, espectrometría de masas y por difracción de rayos X de monocristal. (Esquema 19)



Esquema 19

El complejo [21] es un sólido rojizo que se descompone a 95°C. El espectro de IR (KBr) muestra tres bandas asignadas a los carbonilos metálicos a una frecuencia de 2061, 1999, 1972 cm^{-1} , las cuales son muy semejantes a las informadas⁷² en compuestos η^4 -tricarbonilhierro de cetonas α,β -insaturado, como se observa para el caso de los complejos tricarbonilhierro de la 2,6-dibencilidenciclohexanona, bencilidénacetona y bencilidénacetofenona^{1,13,19}. En 1629 cm^{-1} , exhibe una banda de intensidad débil característica de un grupo carbonilo α,β -insaturado. En 1447 cm^{-1} se observa la banda débil que pertenece a la vibración C=C enlazada al átomo de hierro y está de acuerdo a las señales encontradas para los complejos coordinado a un átomo de hierro¹² (Espectro 33, pag. 114).

El espectro de RMN¹H (500 MHz, CDCl_3) del complejo [21] muestra entre 7.7 y 7.2 ppm una señal múltiple que integra para 10H correspondiente a los hidrógenos del sistema aromático, a 7.06 ppm

presenta una señal simple que integra para 1H, la cual pertenece al hidrógeno vinílico del doble enlace no coordinado al hierro; este desplazamiento químico es muy semejante al observado para el complejo [2]. Entre 3.65 y 3.39 ppm se observa una señal múltiple que integra para 4H la cual fue asignada a los metilenos. La señal correspondiente al hidrógeno vinílico del doble enlace coordinado al metal se encuentra desplazada a campo alto en 3.13 ppm. Este desplazamiento está de acuerdo con el presentado por ligantes carbonílicos α,β -insaturados unidos al metal por medio de una coordinación $\eta^{4,1,4,18,19,26,73-76}$, y es diferente al desplazamiento químico observado en los complejos η^2 . (Espectro 34, pag. 114).

En el espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) de [21] a 209 ppm se observa la señal para los carbonilos metálicos. En 139.4 y 139.1 ppm se observan las señales de los carbonos ipso, y entre 136.5-123.6 ppm aparecen el resto de los carbonos aromáticos, las señales correspondientes a los carbonos vinílicos del doble enlace no coordinado al metal aparecen en 137.3 y 133.8 ppm y las de los carbonos de la olefina coordinada al hierro se observan desplazadas a campo alto en 101.9 y 61.1 ppm. Finalmente, en 27.7, se presenta la señal del carbono asignado al metileno no influenciado por el metal que son iguales a las presentadas a los metilenos del ligante libre y a campo alto, en 26.5 ppm se encuentra la señal que corresponde al metileno influenciado por el grupo Fe(CO)₃ (Espectro 35, pag. 115).

En el espectro de masas obtenido por la técnica de impacto electrónico. se observa un pico en m/z 400 que corresponde al fragmento (M⁺), en m/z 372, 344 y 316 se muestran los fragmentos pertenecientes a la pérdida sucesiva de 3 unidades de (CO). En 260 se observa el pico perteneciente al ligante (Espectro 36, pag. 115).

Toda la espectroscopía anterior está de acuerdo para una coordinación η^4 en el complejo [21], la cual fue corroborada por su estudio de difracción de rayos X. La proyección ORTEP se muestra en la Figura 7, las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) están enlistados en las Tablas 11 y 12.

Los enlaces C(2)-C(3) y C(1)-O(1) cada uno adopta un solo sitio de coordinación, el átomo de hierro está coordinado en cinco sitios con una geometría bipiramide trigonal distorsionada, en donde los enlaces C(20)-O(20), C(22)-O(22) y O(1)-C(1) se encuentran localizados en posición ecuatorial y los átomos C(6) y C(21) están en posición apical con un ángulo

alrededor del centro metálico de $161.2(4)^\circ$. La geometría observada es consistente con una coordinación de tipo η^4 por parte de O(1)-C(1)-C(2)-C(3) del ligante de la dibencilidenciclopentanona al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Tal hecho está de acuerdo con lo observado en compuestos estrechamente relacionados, como el complejo de η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹¹².

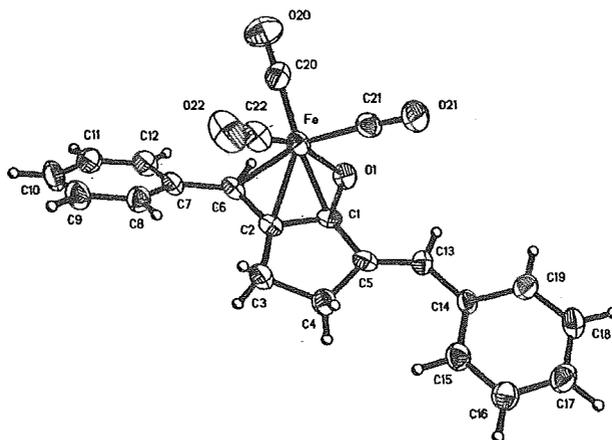


Figura 7

Se observa que la distancia O(1)-C(1) de $1.304(10)$ Å se ha incrementado debido a la coordinación con el metal, así como la distancia C(2)-C(6) a $1.414(13)$ Å.

La insaturación coordinada al metal C(2)-C(6)= $1.414(13)$ Å es más larga comparada con el doble enlace carbono-carbono libre C(5)-C(13)= $1.335(13)$ Å en [21]. La distancia para [21] del doble enlace coordinado al metal está de acuerdo con la del compuesto [3].

La longitud de enlace para el grupo carbonilo de [21] y [3] son semejantes [C(1)-O(1)= $1.304(10)$ Å y C(1)-O(1)= $1.317(9)$ Å] y parecen ser mayores que para los compuestos [1] y [2] [C(1)-O(1)= $1.227(3)$ Å y

1.226(6) Å respectivamente] debido a que tanto para [21] y [3] el grupo carbonilo se encuentra coordinado al átomo de hierro de manera η^4 .

Tabla 11

Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-(CO)(CH}_2\text{CH}_2\text{)(C=CHPh)}_2]$ [21]			
Fe-O(1)	2.023 (6)	Fe-C(1)	2.060 (8)
Fe-C(2)	2.088 (7)	Fe-C(6)	2.182 (8)
Fe-C(20)	1.768 (11)	Fe-C(21)	1.825 (10)
Fe-C(22)	1.754 (11)	O(1)-C(1)	1.304 (10)
O(20)-C(20)	1.168 (14)	O(21)-C(21)	1.126 (13)
O(22)-C(22)	1.157 (13)	C(1)-C(2)	1.409 (12)
C(1)-C(5)	1.457 (13)	C(2)-C(3)	1.491 (12)
C(2)-C(6)	1.414 (13)	C(3)-C(4)	1.543 (14)
C(4)-C(5)	1.517 (13)	C(5)-C(13)	1.335 (13)
C(6)-C(7)	1.445 (13)	C(7)-C(8)	1.402 (12)
C(7)-C(12)	1.396 (15)	C(8)-C(9)	1.389 (15)
C(9)-C(10)	1.356 (17)	C(10)-C(11)	1.376 (16)
C(11)-C(12)	1.367 (15)	C(13)-C(14)	1.444 (13)
C(14)-C(15)	1.394 (13)	C(14)-C(19)	1.410 (14)
C(15)-C(16)	1.373 (14)	C(16)-C(17)	1.363 (16)
C(17)-C(18)	1.391 (16)	C(18)-C(19)	1.379 (16)

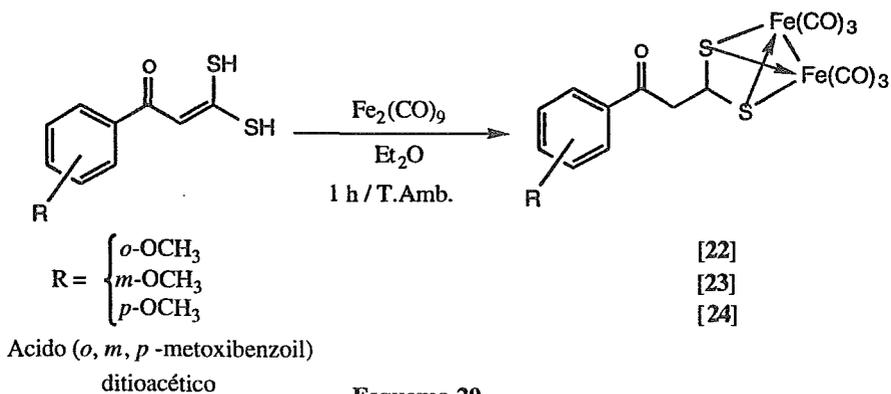
La influencia del sustituyente alquílico en posición α del sistema sistema carbonílico α,β -insaturado de la dibencilidenciclopentanona es significativa, ya que sólo se obtiene el complejo tricarbonilhierro η^4 . Esto se puede explicar en base a que el sustituyente alquílico proporciona densidad electrónica al heterodieno y la rigidez del ligante. Este resultado está de acuerdo con lo observado por Howell¹ para ligantes carbonílicos α,β -insaturados disustituídos en posiciones α y β . Además, existe poca posibilidad de que se pueda unir otra unidad de tetracarbonilhierro al doble enlace no coordinado debido a la rigidez del sistema.

Tabla 12

Angulo de enlace (°) complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-(CO)(CH}_2\text{CH}_2\text{)(C=CHPh)}_2]$ [21]			
O(1)-Fe-C(1)	37.3 (3)	O(1)-Fe-C(2)	69.4 (3)
C(1)-Fe-C(2)	39.7 (3)	O(1)-Fe-C(6)	79.8 (3)
C(1)-Fe-C(6)	69.2 (3)	C(2)-Fe-C(6)	38.6 (3)
O(1)-Fe-C(20)	104.1 (4)	C(1)-Fe-C(20)	138.6 (4)
C(2)-Fe-C(20)	133.1 (4)	C(6)-Fe-C(20)	94.9 (4)
O(1)-Fe-C(21)	86.2 (3)	C(1)-Fe-C(21)	92.1 (4)
C(2)-Fe-C(21)	124.1 (4)	C(6)-Fe-C(21)	161.2 (4)
C(20)-Fe-C(21)	100.7 (4)	O(1)-Fe-C(22)	160.8 (4)
C(1)-Fe-C(22)	123.8 (4)	C(2)-Fe-C(22)	95.7 (4)
C(6)-Fe-C(22)	96.1 (4)	C(20)-Fe-C(22)	94.9 (5)
C(21)-Fe-C(22)	92.9 (5)	Fe-O(1)-C(1)	72.9 (4)
Fe-C(1)-O(1)	69.8 (4)	Fe-C(1)-C(2)	71.2 (5)
O(1)-C(1)-C(2)	119.2 (8)	Fe-C(1)-C(5)	128.2 (6)
O(1)-Fe-C(5)	128.5 (8)	C(2)-C(1)-C(5)	112.2 (7)
Fe-C(2)-C(1)	69.1 (4)	Fe-C(2)-C(3)	128.1 (6)
C(1)-C(2)-C(3)	109.5 (8)	Fe-C(2)-C(6)	74.3 (4)
C(1)-C(2)-C(6)	117.4 (8)	C(3)-C(2)-C(6)	133.0 (8)
C(2)-C(3)-C(4)	105.3 (7)	C(3)-C(4)-C(5)	106.9 (7)
C(1)-C(5)-C(4)	106.0 (8)	C(1)-C(5)-C(13)	123.3 (8)
C(4)-C(5)-C(13)	130.7 (9)	Fe-C(6)-C(2)	67.1 (5)
Fe-C(6)-C(7)	127.9 (6)	C(2)-C(6)-C(7)	130.6 (8)
C(6)-C(7)-C(8)	121.9 (9)	C(6)-C(7)-C(12)	121.0 (8)
C(8)-C(7)-C(12)	117.1 (9)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0 (10)
C(8)-C(9)-C(10)	121.3 (9)	C(9)-C(10)-C(11)	119.6 (10)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2 (10)	C(7)-C(12)-C(11)	121.9 (10)
C(5)-C(13)-C(14)	132.0 (8)	C(13)-C(14)-C(15)	125.0 (8)
C(13)-C(14)-C(19)	118.1 (8)	C(15)-C(14)-C(19)	116.9 (9)
C(14)-C(15)-C(16)	121.7 (9)	C(15)-C(16)-C(17)	120.2 (10)
C(16)-C(17)-C(18)	120.5 (10)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2 (10)
C(14)-C(19)-C(18)	121.4 (9)	Fe-C(20)-O(20)	176.7 (9)
Fe-C(21)-O(21)	175.7 (8)	Fe-C(22)-O(22)	178.8 (11)

3.5.2. Reacción de los isómeros *o*, *m*, *p* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Con la finalidad de conocer el comportamiento de ligantes carbonílicos α, β -insaturados disustituidos en posición β se llevó a cabo la reacción entre el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético obteniéndose sorpresivamente en lugar de los posibles complejos η^2 y/o η^4 esperados como productos de reacción, los nuevos complejos dinucleares [22], [23] y [24]. Las estructuras de estos nuevos compuestos dinucleares de hierro fueron establecidas por sus datos espectroscópicos y para el isómero "*para*", su estructura se confirmó por difracción de rayos X de monocristal.



El complejo dinuclear 1- $[\mu$ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22] fue obtenido como un sólido amarillo en un 27 % de rendimiento, que descompone a 182°C. Su espectro de IR (KBr) muestra 5 bandas en 2077, 2069, 2029, 2000 y 1965 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de carbonilos metálicos, a 1660 cm^{-1} se muestra una banda de intensidad media la cual pertenece al carbonilo orgánico (Espectro 37, pag. 116).

El espectro de RMN¹H (500 MHz, CDCl₃) del complejo dinuclear [22] muestra un sistema ABC en 7.7, 7.5 y 7.0 que integra para 4H y con constantes de acoplamiento de 7.0 y 14.0 Hz, estas señales corresponden al sistema aromático *o*-disustituido. En 5.3 ppm se muestra una señal triple que integra para 1H con una J= 6.5 Hz que pertenece al metino unido a los átomos de azufre y se encuentra acoplada como en los casos anteriores a una señal doble en 3.7 ppm que integra para 2H (J= 6.5 Hz) y es asignada al metileno α al grupo carbonilo, en 4.0 ppm se observa una señal simple que integra para 3H y corresponde al grupo metoxilo en posición *orto* (Espectro 38, pag. 116).

El espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) del complejo [22] muestra en 208.7 y 208.3 ppm dos señales correspondientes a los carbonilos metálicos, a 195.4 ppm exhibe una señal que se asigna al carbonilo orgánico, en 159.2 y 126.1 ppm se encuentran las señales pertenecientes a los carbonos ipso. En 134.7, 130.7, 120.8 y 111.6 ppm se observa el resto de los carbonos del sistema aromático. A campo alto en 73.5 y 57.5 ppm se observan nuevamente las señales correspondientes al metino unido a los átomos de azufre y al metileno correspondiente respectivamente. En 55.5 ppm se observa la señal que corresponde al grupo metoxilo unido al sistema aromático en posición *orto* (Espectro 39, pag. 117).

En el espectro de masas de impacto electrónico del compuesto [22] presenta un pico en *m/z* 450 que es asignado al fragmento (M⁺-(2CO)), además de todos los fragmentos correspondientes a la pérdida sucesiva de 4 unidades de CO. En *m/z* 338 se observa como pico base el fragmento correspondiente a C₁₀H₁₀O₂S₂Fe₂ (Espectro 40, pag. 117).

El complejo dinuclear 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23] fue obtenido como un sólido negro con punto de fusión de 87°C en un 9 % de rendimiento. En su espectro de IR (KBr) se pueden ver 3 bandas en 2079, 2036 y 2006 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de carbonilos metálicos, además en 1683 cm⁻¹ se muestra una banda de intensidad media correspondiente al carbonilo orgánico (Espectro 41, pag. 118).

En el espectro de RMN¹H (200 MHz, CDCl₃) del complejo dinuclear [23] se observa las señales características debidas a un sistema ABC entre 7.5 - 7.1 ppm que integran para 4H (J= 7.0 y J= 14 Hz) correspondientes a los

hidrógenos del sistema aromático *m*-disustituido. En 5.3 ppm se muestra una señal triple que integra para 1H ($J= 4.4$ Hz) perteneciente al metino unido a los átomos de azufre, la cual está acoplada a una señal doble en 3.6 ppm que integra para 2H ($J= 4.4$ Hz) asignada al metileno α al grupo carbonilo. Finalmente, en 3.8 ppm se observa una señal simple característica correspondiente a los 3 hidrógenos del grupo metoxilo en posición *meta* (Espectro 42, pag. 118).

El espectro de RMN¹³C (200 MHz, CDCl₃) de [23] muestra en 208.6 ppm la señal correspondiente a los carbonilos metálicos, a 194.1 ppm exhibe una señal que se asigna al carbonilo orgánico, en 160.1 y 137.1 ppm se encuentran las señales pertenecientes al carbonos ipso. En 129.9, 120.6, 119.6 y 112.2 ppm se observan el resto de los carbonos del sistema aromático. A campo alto en 73.0 y 51.7 ppm se encuentran las señales correspondientes al metino unido a los átomos de azufre y al metileno α al grupo carbonilo respectivamente, y en 55.4 ppm se observa la señal que corresponde al grupo metoxilo unido al sistema aromático en posición *meta* (Espectro 43, pag. 119).

En el espectro de masas de impacto electrónico del compuesto [23], de manera semejante a [22], el pico correspondiente al ion molecular no es observado, presentándose únicamente los picos debido a los fragmentos ($M^+-(2CO)$), a ($M^+-(6CO)$), observándose en m/z 338 el pico base correspondiente al fragmento ($M^+-(6CO)$) perteneciente al fragmento C₁₀H₁₀O₂S₂Fe₂ (Espectro 44, pag. 119).

El complejo dinuclear 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*p*-metoxibenzoil)etano [24] fue obtenido en un 40 % de rendimiento como un sólido rojo, que descompone a 122°C. Su espectro de IR (KBr) muestra 4 bandas en 2068, 2037, 2015, y 1990 cm⁻¹ las cuales corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos, a 1641 cm⁻¹ se observa una banda de intensidad débil asignada al carbonilo cetónico (Espectro 45, pag. 120).

El espectro de RMN¹H (500 MHz, CDCl₃) del complejo dinuclear [24] presenta un sistema A₂B₂ correspondiente al sistema aromático *p*-disustituido en 7.89 y 6.96 ppm con una $J= 9.0$ Hz que integra para 4H. En 5.3 ppm muestra una señal triple que integra para 1H ($J= 6.5$ Hz) perteneciente al metino unido a los átomos de azufre, que se encuentra acoplada a una señal doble en 3.6 ppm que integra para 2H ($J= 6.5$ Hz). Esta

última es asignada al metileno α al grupo carbonilo. En 3.9 ppm se observa una señal simple que integra para 3H y corresponde al OCH₃ en posición *para* (Espectro 46, pag. 120).

En su espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) se observan en 208.6 y 208.3 ppm dos señales correspondientes a los carbonilos metálicos, En 192.6 ppm se encuentra la señal típica correspondiente al carbonilo cetónico. A 164.2 y 130.3 ppm se observan las señales pertenecientes a los carbonos ipso y en 128.8 y 114.0 ppm las señales restantes de los carbonos del sistema aromático. A campo alto, en 73.3 y 51.2 ppm se presentan las señales correspondientes a los carbonos sp³ del metino y metileno respectivamente y en 55.5 ppm se observa la señal del carbono del grupo metoxilo unido al sistema aromático en posición *para* (Espectro 47, pag. 121).

Como en los casos anteriores en el espectro de masas de impacto electrónico no se observa el fragmento correspondiente al ion molecular, obteniéndose solamente en el espectro los picos pertenecientes a los fragmentos (M⁺-(2CO)) a (M⁺-(6CO)) siendo este último el pico base (Espectro 48, pag. 121).

La vista ORTEP del complejo [24] se muestra en la Figura 8 y las distancias de enlace Å y los ángulos de enlace (°) se presentan en las Tablas 13 y 14.

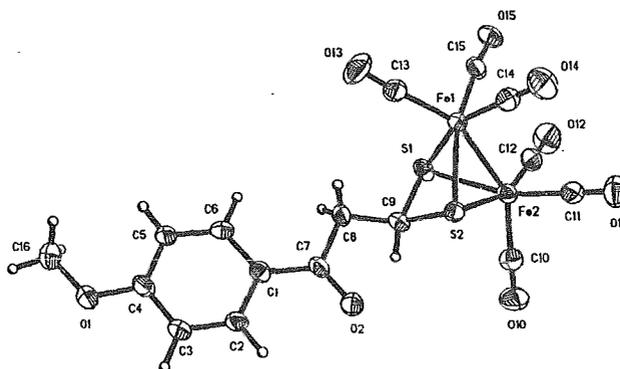


Figura 8

La estructura molecular del fragmento $\text{CHS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ muestra una simetría C_{2v} . En donde se presentan dos planos verticales, uno de los cuales pasa a través de los átomos de metal y 2 de los grupos carbonilos [C(10)-O(10) y C(13)-O(13)], el otro que intersecta se localizan los átomos de azufre y C(9). Cada uno de los átomos de hierro presentan una geometría octaédrica distorsionada.

La distancia Fe(1)-Fe(2) es de 2.478(3) Å, la cual está dentro de los valores de un enlace hierro-hierro para este tipo de compuestos^{104,105}. Las longitudes de enlace Fe(1)-S(2) y Fe(2)-S(2) de 2.271(3) y 2.275(3) Å respectivamente son semejantes a las de los enlaces Fe(1)-S(1) y Fe(2)-S(1) 2.263 (3) y 2.261(3) Å, y están de acuerdo a las distancias informadas para un sistema $\text{CH}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹⁰⁶. El ángulo de enlace S(1)-C(9)-S(2) es de 92.6(4)° lo que indica que existe una tensión anular en los fragmentos $\text{CHS}_2\text{Fe}(1)$ y $\text{CHS}_2\text{Fe}(2)$ ¹⁰⁴. La distancia C(8)-C(9) es de 1.494(16) Å lo que indica que no existe un doble enlace carbono-carbono sino que se presenta un enlace sencillo C-C.

Tabla 13

Longitud de enlace (Å) complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-(S}_2\text{)CHCH}_2\text{Ph)}_2]$ [24]

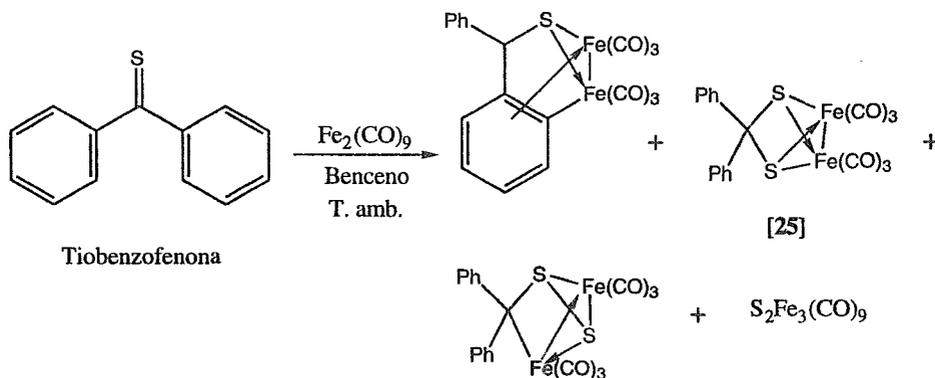
Fe(1)-Fe(2)	2.781 (3)	Fe(1)-S(1)	2.263 (3)
Fe(1)-S(2)	2.271 (3)	Fe(1)-C(13)	1.818 (16)
Fe(1)-C(14)	1.788 (10)	Fe(1)-C(15)	1.795 (9)
Fe(2)-S(1)	2.261 (3)	Fe(2)-S(2)	2.275 (3)
Fe(1)-C(2)	2.089 (4)	C(31)-C(36)	1.377 (7)
Fe(1)-C(3)	2.210 (5)	C(32)-C(33)	1.370 (8)
Fe(2)-C(10)	1.822 (14)	Fe(2)-C(11)	1.809 (11)
Fe(2)-C(12)	1.796 (10)	S(1)-C(9)	1.846 (9)
S(2)-C(9)	1.836 (9)	O(1)-C(4)	1.350 (12)
O(1)-C(16)	1.430 (18)	O(2)-C(7)	1.219 (15)
O(10)-C(10)	1.127 (18)	O(11)-C(11)	1.120 (14)
O(12)-C(12)	1.137 (13)	O(13)-C(13)	1.116 (22)
O(14)-C(14)	1.137 (13)	O(15)-C(15)	1.145 (11)
C(1)-C(2)	1.397 (12)	C(1)-C(6)	1.395 (17)
C(1)-C(7)	1.452 (14)	C(2)-C(3)	1.355 (14)
C(3)-C(4)	1.405 (17)	C(4)-C(5)	1.396 (12)
C(5)-C(6)	1.378 (15)	C(7)-C(8)	1.535 (12)
C(8)-C(9)	1.494 (16)		

Tabla 14

Angulo de enlace (°) complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-(S}_2\text{)CHCH}_2\text{Ph)}_2]$ [24]

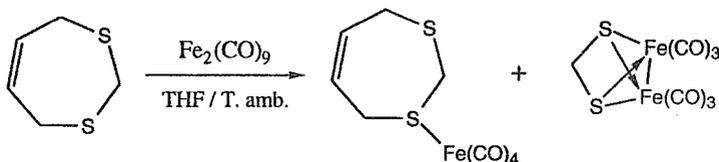
Fe(2)-Fe(1)-S(1)	56.8 (1)	Fe(2)-Fe(1)-S(2)	57.0 (1)
S(1)-Fe(1)-S(2)	71.9 (1)	Fe(2)-Fe(1)-C(13)	154.0 (3)
S(1)-Fe(1)-C(13)	96.3 (4)	S(2)-Fe(1)-C(13)	104.3 (3)
Fe(2)-Fe(1)-C(14)	93.8 (4)	S(1)-Fe(1)-C(14)	157.5 (5)
S(2)-Fe(1)-C(14)	95.1 (4)	C(13)-Fe(1)-C(14)	98.6 (6)
Fe(2)-Fe(1)-C(15)	98.3 (4)	S(1)-Fe(1)-C(15)	94.2 (3)
S(2)-Fe(1)-C(15)	155.3 (4)	C(13)-Fe(1)-C(15)	98.5 (5)
C(14)-Fe(1)-C(15)	90.7 (4)	Fe(1)-Fe(2)-S(1)	56.8 (1)
Fe(1)-Fe(2)-S(2)	56.9 (1)	S(1)-Fe(2)-S(2)	71.9 (1)
Fe(1)-Fe(2)-C(10)	151.1 (4)	S(1)-Fe(2)-C(10)	102.9 (4)
S(2)-Fe(2)-C(10)	99.3 (4)	Fe(1)-Fe(2)-C(11)	99.0 (5)
S(1)-Fe(2)-C(11)	155.8 (5)	S(2)-Fe(2)-C(11)	96.6 (4)
C(10)-Fe(2)-C(11)	99.0 (6)	Fe(1)-Fe(2)-C(12)	102.4 (5)
S(1)-Fe(2)-C(12)	92.4 (4)	S(2)-Fe(2)-C(12)	158.5 (5)
C(10)-Fe(2)-C(12)	98.5 (6)	C(11)-Fe(2)-C(12)	94.5 (5)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	66.4 (1)	Fe(1)-S(1)-C(9)	90.7 (3)
Fe(2)-S(1)-C(9)	87.9 (3)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	66.1 (1)
Fe(1)-S(2)-C(9)	90.7 (3)	Fe(2)-S(2)-C(9)	87.7 (3)
C(4)-O(1)-C(16)	118.1 (8)	C(2)-C(1)-C(6)	116.9 (9)
C(2)-C(1)-C(7)	119.4 (10)	C(6)-C(1)-C(7)	123.7 (8)
C(1)-C(2)-C(3)	121.8 (10)	C(2)-C(3)-C(4)	120.4 (8)
O(1)-C(4)-C(3)	116.2 (8)	O(1)-C(4)-C(5)	124.6 (11)
C(3)-C(4)-C(5)	119.2 (9)	C(4)-C(5)-C(6)	118.9 (11)
C(1)-C(6)-C(5)	122.6 (8)	O(2)-C(7)-C(1)	123.1 (8)
O(2)-C(7)-C(8)	117.9 (9)	C(1)-C(7)-C(8)	119.0 (10)
C(7)-C(8)-C(9)	111.7 (10)	S(1)-C(9)-S(2)	92.6 (4)
S(1)-C(9)-C(8)	115.1 (8)	S(2)-C(9)-C(8)	118.8 (8)
Fe(2)-C(10)-O(10)	179.8 (12)	Fe(2)-C(11)-O(11)	177.3 (11)
Fe(2)-C(12)-O(12)	177.9 (9)	Fe(1)-C(13)-O(13)	175.3 (11)
Fe(1)-C(14)-O(14)	178.6 (11)	Fe(1)-C(15)-O(15)	176.5 (13)

Complejos dinucleares del tipo de [22], [23] y [24] son conocidos en la literatura^{107,108,109} pero no habían sido obtenidos a partir del método utilizado en este trabajo. Así, Alper¹⁰² obtuvo el μ -(ditio)difenilmetano bis-(tricarbonilhierro) [25] en pequeñas cantidades al hacer reaccionar la tiobenzofenona en presencia de nonacarbonildihierro. (Esquema 21)



Esquema 21

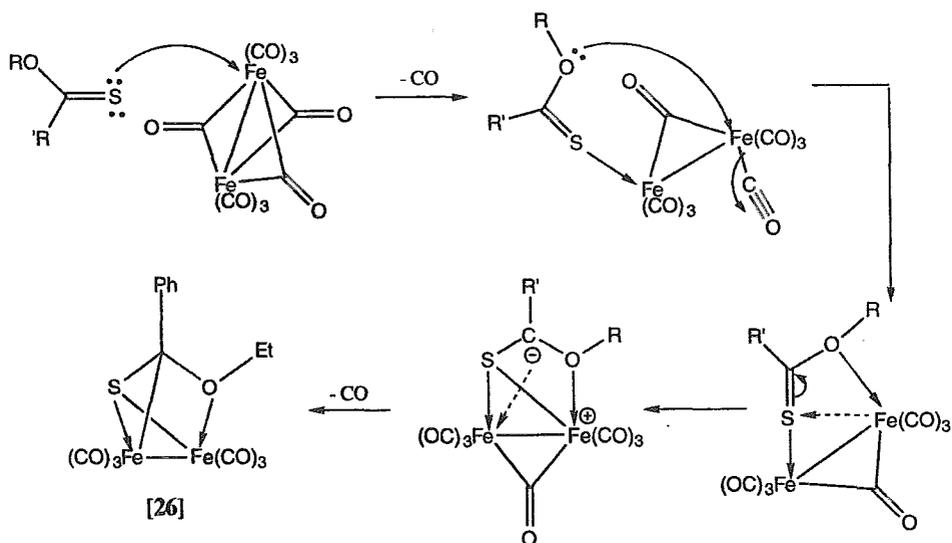
Igualmente, compuestos análogos han sido obtenidos entre otros a partir de ditióeteres cíclicos¹⁰⁴, como el 1,3-ditia-5-ciclohepteno con nonacarbonildihierro para producir el complejos η^1 -tetracarbonilhierro del 1,3-ditia-5-ciclohepteno y el complejo dinuclear μ, μ' -ditiolato-bis-(tricarbonilhierro) metano. (Esquema 22)



Esquema 22

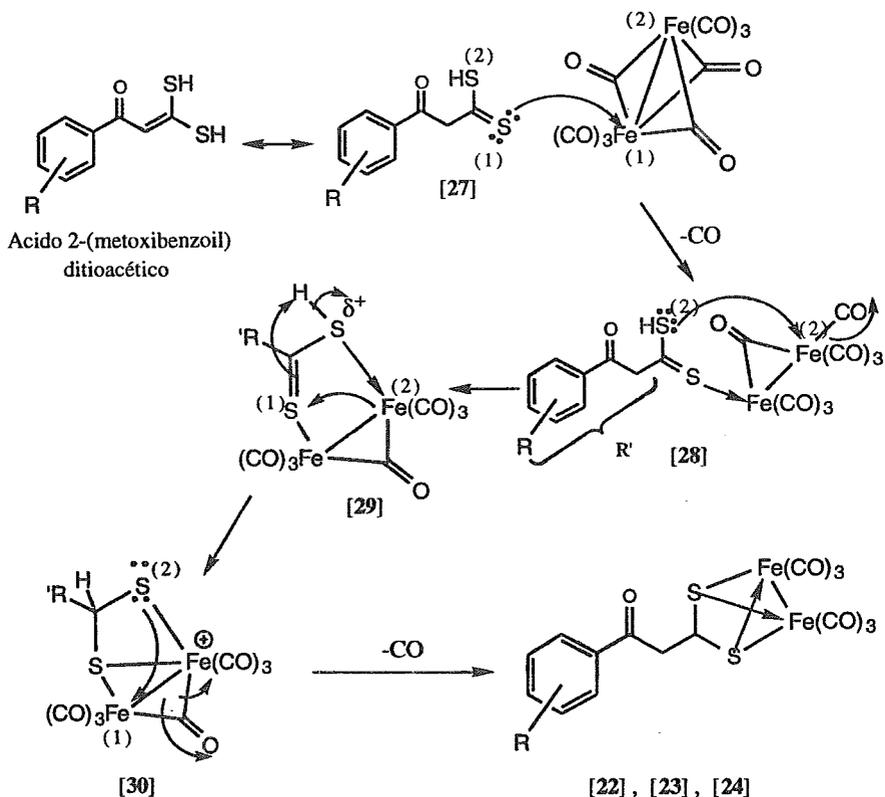
El mecanismo de la obtención de los nuevos complejos [22], [23] y [24] puede ser explicado de manera análoga al propuesto por Seyferth¹¹⁰

en la obtención de complejos dinucleares de hierro [26] de O-alkilmonotioésteres (Esquema 23).



Esquema 23

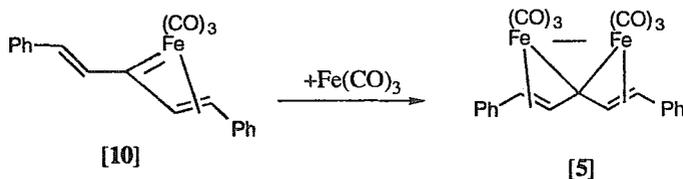
En nuestro caso, los ácidos 2-(*o*, *m*, *p*-metoxibenzoil)ditioacéticos empleados pueden presentar la estructura de resonancia [27]. Dado el carácter suave del azufre en acuerdo a la teoría de Pearson¹¹¹, el átomo de azufre(1) del grupo tiocarbonilo puede atacar nucleofílicamente al átomo de hierro (1) del nonacarbonildihierro para dar origen al intermediario [28]. El átomo de azufre(2) del tiol del intermediario[28] ataca al hierro (2) con subsecuente pérdida de CO para formar [29], a partir del cual se genera [30], en donde se coordina el otro átomo de azufre(2) al átomo de hierro(1) con pérdida de CO para formar [22], [23] y [24] (Esquema 24).



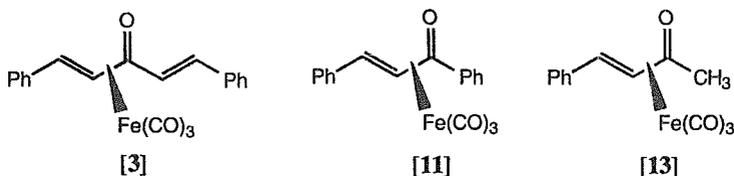
Esquema 24

El metal se coordina a los átomos de azufre del ácido 2-(metoxibenzoil)ditionoacético en vez de enlazarse al grupo carbonilo α,β -insaturado, como se observó con la dibencilidénacetona y la dibencilidénociclopentanona, debido a que el azufre es más susceptible a donar sus electrones y formar un mejor enlace de retrodonación que el del sistema conjugado.

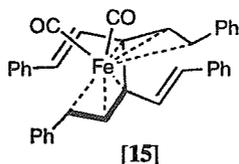
- 4) La obtención de un nuevo complejo μ -diestirilcarbeno [5] se puede considerar como el resultado de la estabilización del alquilidén-carbeno intermediario [10] propuesto por Thomas, en el mecanismo de reacción de la formación tricarbonilhierro vinilcetonas, lo cual corrobora por primera vez de manera directa dicho mecanismo.



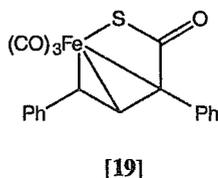
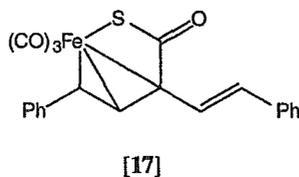
- 5) Se encontró un comportamiento diferente a lo informado en la literatura⁴ para los complejos de hierro η^4 de cetonas α,β -insaturadas al hacerlos reaccionar con el dimetilcuprato de litio, ya que los complejos [3], [11] y [13] producen las η^4 -vinilcetonas de hierro¹¹³ en lugar de las 1,4-dicetonas.



- 6) Se aisló un nuevo complejo η^3, η^3 -[(1,6-difenil)-3,4-diestir-1-il]-1,3,5-hexatrieno] [15]¹¹³, cuya estructura fue elucidada por sus diferentes datos espectroscópicos y difracción de rayos X.



- 7) No se logró intercambiar el átomo de oxígeno por el de azufre para formar el complejo tioceténico de hierro con los dos reactivos sulfurantes empleados (reactivo de Davy y Lawesson). Sólo con el reactivo de Davy se llevó a cabo la inserción del átomo de azufre, sin ocurrir la pérdida de oxígeno, para formar la ferrotiolactona [17]¹¹⁴. Este nuevo complejo se caracterizó totalmente por sus diferentes datos espectroscópicos y por difracción de rayos X. Este último estudio fue de gran importancia para corregir la estructura del complejo [16] como la ferrotiolactona [19].



8. La reactividad de los sistemas α, β -insaturados depende en cierta medida del número de sustituyentes que puedan existir en las posiciones α, β , así como el carácter de estos, por ejemplo heterosustituyentes.

9. Se obtuvo un nuevo complejo η^4 tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona, cuya estructura fue elucidada por sus diferentes datos espectroscópicos y difracción de rayos X.
10. Se encontró un nuevo método para la obtención de complejos dinucleares del tipo μ, μ' -(ditiometano)-bis(tricarbonilhierro).
11. Se obtuvieron 3 nuevos complejos dinucleares de hierro [22], [23] y [24], cuyas estructuras fueron elucidadas por sus diferentes datos espectroscópicos y, para el complejo [24], se efectuó su estudio de difracción de rayos X.
12. El presente trabajo de investigación dio como resultado la publicación de dos artículos en el *Journal of Organometallic Chemistry*^{112, 114} y otro aceptado para su publicación en el *Polyhedron*¹¹³.

Parte experimental

Métodos generales

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono-13 fueron determinados en espectrómetros Varian VXR-300S, JEOL GX 400 o BRUKER WN 200, empleando como disolvente cloroformo (CDCl₃), y como referencia el tetrametilsilicio, (TMS); los desplazamientos químicos están dados en ppm. Los espectros de infrarrojo fueron determinados en equipos Perkin-Elmer 283B o 1420 y Varian FT 55X. Los espectros de Masas se efectuaron en instrumentos ZAB HSQ (Fison) y JEOL J MS-AX505 HA. Los micro-análisis fueron llevados a cabo por el Service Central d'Analyses del CNRS. Los puntos de fusión fueron medidos utilizando un aparato Mel-Temp. II y no están corregidos.

En las reacciones se empleó material seco, además se utilizó atmósfera de nitrógeno o argón. Los disolventes como el benceno, éter etílico y tetrahidrofurano fueron destilados previamente sobre sodio/benzofenona.

La separación de las mezclas de reacción se efectuó mediante cromatografía en columna empacada con sílica gel Merck (70-230 mallas) eluyendo con diferentes proporciones de acetato de etilo/hexano o diclorometano/hexano, previamente destilados. También se emplearon placas preparativas Alugram sil G/UV254 y cromatoplasmas analíticas sil G-200 UV254.

El nonacarbonildihierro fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura¹¹⁵ y se mantuvo en refrigeración a 4°C.

Los ligantes empleados fueron adquiridos comercialmente o se sintetizaron [dibencilidénacetona, dibencilidénociclopentanona y los isómeros *orto*, *meta*, y *para*- del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacetico] según datos previos en la literatura^{116,117}.

Los datos del estudio de rayos X de cada uno de los complejos son proporcionados en las paginas 96 y 97.

Obtención de los complejos de hierro de la dibencilidénacetona [1], [2] y [3].

Los complejos $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\eta^2, \eta^2-(\text{CO})(\text{CH}=\text{CHPh})_2)$ [1], $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2-(\text{CO})(\text{CH}=\text{CHPh})_2)$ [2] y $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4-(\text{CO})(\text{CH}=\text{CHPh})_2)$ [3] fueron obtenidos a partir de la dibencilidénacetona (34.2 mmol) en éter etílico anhidro a la cual se le adicionó el nonacarbonildihierro (37.6 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un precipitado amarillo-naranja del complejo [1], en 22% de rendimiento. La solución resultante se evaporó al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel y se eluyó con hexano/acetato de etilo (95/5), obteniéndose primero el complejo [3] (18%) como un sólido naranja, posteriormente el compuesto [1] (6%) y finalmente el complejo [2] (9%). Cada uno de estos complejos fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C, espectrometría de masas, se determinó su masa exacta, su análisis elemental y difracción de rayos X.

Complejo [1]

Punto de fusión: 130°C.

Los datos espectroscópicos de IR, RMN¹H, RMN¹³C, EM-FAB para este complejo fueron semejantes a los previamente reportados por C.Cano.

E.M.-I.E (m/z): 542 [$\text{M}^+-(\text{CO})$]; 514 [$\text{M}^+-(2\text{CO})$]; 486 [$\text{M}^+-(3\text{CO})$]; 458 [$\text{M}^+-(4\text{CO})$]; 430 [$\text{M}^+-(5\text{CO})$]; 402 [$\text{M}^+-(6\text{CO})$]; 374 [$\text{M}^+-(7\text{CO})$]; 346 [$\text{M}^+-(8\text{CO})$]; 290 [$\text{M}^+-(\text{Fe}(\text{CO})_4, 4\text{CO})$]; 234 [$\text{M}^+-(2\text{Fe}(\text{CO})_4)$].

Análisis Elemental: encontrado: C, 51.76; H, 2.62. Calculado: C, 52.63; H, 2.46 para $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_9$.

Complejo [2]

Punto de fusión: 104°C.

IR (KBr), 2095, 2015, 1985 cm^{-1} (M-CO); 1665 cm^{-1} (CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.7-7.2 (m, 10H, Ar); 7.8 (d, 1H, $J=15.7$, $\text{PhCH}=\underline{\text{CH}}$); 7.1 (d, 1H, $J=15.7$, $\text{PhCH}=\underline{\text{CH}}$); 4.59 (d, 1H, $J=11.3$ Hz, $\text{PhCH}=\underline{\text{CH}}\text{Fe}$); 5.33 (d, 1H, $J=11.3$ Hz, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}\text{COFe}$) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 207.1 (M-CO); 193.6 (CO); 134.8, 130.3, 128.9, 128.8, 128.3, 126.7, 126.1, (Ar); 141.9, 125.7 (C=C); 57.7, 53.3 Fe(C=C) ppm.

E.M.-Alta resolución: calculado: 318.0343 para C₁₈H₁₄FeO₂: [M⁺-(3CO)]; encontrado: 318.0341.

E.M.-I.E (m/z): 402 (M⁺), 374 [M⁺-(CO)]; 346 [M⁺-(2CO)]; 318 [M⁺-(3CO)]; 290 [M⁺-(4CO)]; 234 [M⁺-(Fe(CO)₄)].

Análisis Elemental: encontrado: C, 62.02; H, 3.64. Calculado: C, 62.69; H, 3.48 para C₂₁H₁₄FeO₅:

Complejo [3]

Punto de fusión: 100°C.

IR (KBr), 2065, 2002, 1990, 1985 cm⁻¹ (M-CO); 1630 cm⁻¹ (CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.7-7.2 (m, 10H, Ar); 7.75 (d, 1H, J=15.9 Hz, PhCH=CH); 7.1 (d, 1H, J=15.9 Hz, PhCH=CH); 6.28 (d, 1H, J=9 Hz, CH=CHCOFe); 3.44 (d, 1H, J=9 Hz, PhCH=CHFe) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 207.2 (M-CO); 138.5-135.1 (Ar, 9 picos); 143.4, 122.2 (C=C); 79.7, 62.5 Fe(C=C) ppm.

E.M.-Alta resolución: calculado: 374.0241 para C₂₀H₁₄FeO₄: (M⁺); encontrado: 374.0239.

E.M.-I.E (m/z): 374 (M⁺), 346 [M⁺-(CO)]; 318 [M⁺-(2CO)]; 290 [M⁺-(3CO)]; 234 [M⁺-(Fe(CO)₃)].

El complejo [1] también fue obtenido a partir de dibencilidénacetona (17 mmol) en éter etílico anhidro y Fe₂(CO)₉ (18 mmol) a temperatura de reflujo durante 24 h. La solución fue filtrada sobre alúmina, el residuo obtenido después de la evaporación se purificó por cromatografía en columna, eluyendo con hexano/acetato de etilo (70/30) dando el complejo [1] (24%) como un sólido amarillo.

Formación del complejo [3] a partir del complejo [1].

El complejo [1] (2 mmol) fue agitado a temperatura ambiente en acetona (150 ml) durante 24 h. Después la solución fue filtrada sobre alúmina y evaporada a vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel eluyendo con hexano/acetato de etilo (99/1). La evaporación de la fracción apropiada da el complejo [3] en un 7% de rendimiento.

Formación del complejo [2] a partir del complejo [1].

Una solución del complejo [1] (1.18 mmol) se sometió a reflujo en THF (100 ml) durante 1.5 h. La solución fue evaporada al vacío y el residuo fue purificado mediante una cromatografía en columna de sílica gel eluyendo con hexano/acetato de etilo (95/5%) para dar el complejo [2] en un 16% de rendimiento.

Formación del complejo [3] a partir del complejo [2].

El compuesto [2] (1 mmol) fue disuelto en THF (50 ml) sometiéndolo a reflujo por 2 h. La mezcla de reacción se filtró sobre alúmina produciendo una solución naranja conteniendo el complejo [3] con un rendimiento del 17%.

Reacción del complejo μ -(η^2, η^2 -dibencilidénacetona) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ con metil-litio.

Una solución de [1] (5.7 g, 10 mmol) en 100 ml de THF fue enfriada a -78°C bajo atmósfera de CO y se adicionó lentamente (5.4 ml, 1.4 M en Et_2O) una solución de metil-litio, manteniéndose estas condiciones por 1 h en agitación y después se permitió que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, prosiguiéndose la agitación durante otras 3 h. Después, la solución rojo oscuro obtenida se filtró sobre alúmina neutra y el

disolvente fue eliminado al vacío. El residuo fue purificado por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (98/2), aislándose en la primera fracción un sólido rojo oscuro que corresponde al complejo dinuclear [5] (0.435 g, 9%). Posteriormente, se obtuvo un sólido amarillo que es la vinilcetena [4] (0.96 g, 25%). Cada uno de estos complejos fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C, espectrometría de masas. Sólo se determinó la estructura para el complejo [5] por difracción de rayos X.

Complejo [4]

Punto de fusión: 143°C (desc.).

Los datos espectroscópicos de IR, RMN¹H, RMN¹³C para este complejo fueron semejantes a los previamente reportados por C.Cano.

E.M.-Alta resolución: calculado: 358.0292 para C₂₀H₁₄FeO₃: [M⁺-(CO)];
encontrado: 358.0292.

E.M.-I.E (m/z): 358 [M⁺-(CO)]; 330 [M⁺-(2CO)]; 302 [M⁺-(3CO)]; 274 [M⁺-(4CO)]; 218 [M⁺-Fe(CO)₄].

Complejo [5]

Punto de fusión: 200°C.

IR (KBr): 2040, 1998, 1965, 1950 cm⁻¹ (M-CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.42-7.32 (m, 10H, Ar); 6.48 (d, 2H, J=9 Hz, FeCH=CHPh); 3.61 (d, 2H, J=9 Hz, FeCH₂=CHPh) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 210.6 (M-CO); 138.8, 128.0, 127.7, 127.2 (Ar); 112.3 (CFe₂); 72.4, 67.6 ((C=C)Fe) ppm.

E.M.-Alta resolución: calculado 497.9489 para C₂₃H₁₄Fe₂O₆: (M⁺);
encontrado, 497.9491.

E.M.-I.E (m/z): 498 (M⁺), 470 [M⁺-(CO)]; 442 [M⁺-(2CO)]; 414 [M⁺-(3CO)]; 386 [M⁺-(4CO)]; 358 [M⁺-(5CO)]; 330 [M⁺-(6CO)]; 274 [M⁺-(Fe(CO)₃, 3CO)]; 218 [M⁺-(2Fe(CO)₃)].

Análisis Elemental: encontrado C, 55.25; H, 3.01. calculado para C₂₃H₁₄Fe₂O₆: C, 55.42; H, 2.81.

Formación de los complejos [4] y [5] a partir de [3].

Una solución del complejo [3] (5.3 mmol) en THF (100 ml) fue tratada como se describe anteriormente con MeLi (3.8 ml, 1.4 M en Et₂O). Se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel produciendo el complejo [4] (18%) y [5] (6.5%).

Formación de los complejos [4] y [5] a partir de [2].

Una solución del complejo [2] (2.48 mmol) en THF (50 ml) fue tratada como se describe anteriormente con MeLi (1.7 ml, 1.4 M en Et₂O). Después de la cromatografía en columna se obtuvo el complejo [4] (23%) y [5] (7%).

Reacción entre dimetil cuprato de litio y el tricarbonil η^4 -vinilcetona de hierro (0): formación de los complejos [4], [12], [14].

La preparación del complejo [4] es representativa del procedimiento empleado para [12] y [14]³ a partir de las correspondientes cetenas [11] y [13]. El dimetil cuprato de litio fue preparado de la siguiente forma: 6.8 ml de metil-litio (1.4 M en Et₂O) se adicionó a una suspensión de yoduro cuproso (0.91 g, 4.8 mmol) en éter etílico anhidro (250 ml) a -78°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó mecánicamente por 15 min. a -78°C, y después se subió la temperatura a -23°C durante 45 min., resultando una solución amarilla. Posteriormente se adicionó una solución del complejo [3] (0.9 g, 2.4 mmol) en éter etílico anhidro, a -78°C la mezcla se agitó durante 3.5 h y después la mezcla de reacción fue tratada con una solución acuosa de NH₄Cl/NH₄OH (50 ml) a -20°C, ulteriormente la reacción se calentó a temperatura ambiente. La reacción fue extraída con éter etílico y se secó con Na₂SO₄ anhidro. El disolvente fue removido mediante destilación a presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna de sílica gel y se eluyó con hexano/acetato de etilo, obteniéndose primero el complejo [5] en menos del 1% de rendimiento, después el complejo [4] como un sólido amarillo (0.10 g, 11%)

con punto de fusión 143°C (desc.) y, finalmente el ligante libre (dibencilidénaceton) (0.240 g, 42%). Los rendimientos para los compuestos [12] y [14] fueron 9 y 10% y sus puntos de fusión son 137 y 111°C respectivamente. Los complejos [4], [12] y [14] fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas y comparados con los valores reportados en la literatura³.

Complejo [12]

Punto de fusión 137°C (desc.).

IR (KBr): 2064, 1998, 1984 cm⁻¹ (M-CO); 1757 cm⁻¹ (C=CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.65-7.2 (m, 10H, Ar); 6.85 (d, 1H, Fe(CH=CH)Ph, J=9.4 Hz); 3.48 (d, 1H, Fe(CH=CH)Ph, J=9.4 Hz) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 233 (C=C=O); 207, (M-CO); 137.9, 131.1, 129.2, 128.8, 127.8, 127.5, 126.7 (Ar); 91.4 Ph(CH=CH); 60.9. Ph(CH=CH); 49.9 (C=C=O) ppm.

E.M.-I.E (m/z): 332 [M⁺-(CO)]; 304 [M⁺-(2CO)]; 276 [M⁺-(3CO)]; 248 [M⁺-(4CO)]; 192 [M⁺-(Fe(CO)₄)].

Complejo [14]

Punto de fusión 111°C.

IR (KBr): 2057, 1987 cm⁻¹ (M-CO); 1749 cm⁻¹ (C=CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.37-7.25 (m, 5H, Ar); 6.38 (d, 1H, Fe(CH=CH)Ph, J=9.0 Hz); 3.19 (d, 1H, Fe(CH=CH)Ph, J=9.0 Hz); 1.90 (s, 3H, CH₃) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): 235 (C=C=O); 208, (M-CO); 138.9, 129.1, 127.5, 126.5 (Ar); 96.1 (Ph(CH=CH)); 59.1 (Ph(CH=CH)), 46.3 (C=C=O); 14.1 (CH₃) ppm.

E.M.-I.E (m/z): 298 (M⁺); 270 [M⁺-(CO)]; 242 [M⁺-(2CO)]; 214 [M⁺-(3CO)]; 186 [M⁺-(4CO)]; 130 [M⁺-(Fe(CO)₄)].

Reacción del dimetil cuprato de litio con tetracarbonil η^2 -dibencilidénacetona de hierro (0): formación del complejo [15]

Una solución del complejo [2] (0.96 g, 2,4 mmol) en éter etílico anhidro (100 ml) fue tratada como se describió anteriormente con dimetil cuprato de litio (preparado con MeLi (6.8 ml, 1.4 M en Et₂O) y CuI (0.914 g, 4.8 mmol). La mezcla de reacción se purificó una manera semejante a los complejos [12] y [14] obteniéndose el complejo [15] (0.314 g, 24%) como un sólido naranja. El complejo [15] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas.

Complejo [15]

Punto de fusión: 150°C (dec).

IR (KBr) 1992, 1978, 1937, 1915 cm⁻¹ (M -CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.5-7.25 (m, 20H, Ar); 6.65 (d, 2H, CCH=CHPh, J=16 Hz); 6.15 (d, 2H, CCH=CHPh, J=16 Hz); 5.75 (d, 2H, Fe(CCH=CH)Ph, J=10 Hz); 3.25 (d, 2H, Fe(CCH=CH)Ph, J=10 Hz) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 214 (M-CO); 136.0, 130.8, 128.8, 128.7, 128.0, 126.5, 126.1 (Ar), 142.0 (C=CPh); 125.2 (C=CPh); 94 (Fe(CH=CH)Ph); 88 (Fe(CH=CH)Ph); 61 (=HC-C-(CH=)Fe) ppm.

E.M.-I.E. (m/z): 548 (M⁺); 492 [M⁺-(2CO)]; 436 para C₃₄H₂₈.

Formación del complejo [15] a partir del complejo [4] o del complejo [5].

Una solución del complejo [4] (0.25 g, 0.60 mmol) en benceno (50 ml) fue refluída durante 24 h. Posteriormente la solución fue evaporada a vacío y el residuo fue purificado mediante cromatografía en columna de sílica gel para dar el complejo [15] (0.03 g, 17%). El compuesto [5] (0.10 g, 0.20 mmol) fue disuelto en tolueno (50 ml), y se sometió a reflujo durante 72 h. La solución fue tratada de una forma similar a la anteriormente descrita para dar el complejo [15] (0.008 g, 8%).

Reacción del $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}(\text{PhCH}=\text{CH}\text{-}(\text{CH}=\text{CHPh})\text{C}=\text{C}=\text{O})$ [4] con el reactivo de Davy: formación de [17]

Una solución de [4] (0.954 g, 2.47 mmol) en benceno (50 ml) fue tratada a temperatura ambiente con el reactivo de Davy (1.053 g, 3.71 mmol) por 5 h. Después la solución fue filtrada a través de una columna corta de alúmina para remover los productos de descomposición y el disolvente se evaporó a vacío. El residuo fue separado mediante cromatografía en columna de sílica gel empleando como fase móvil hexano/acetato de etilo (98:2) obteniéndose primero el compuesto [4] (0.225 g (23%)) y posteriormente [17] (0.060 g (6%)) como un sólido amarillo. El complejo [17] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C, espectrometría de masas.

Complejo [17]

Punto de fusión 173°C.

IR (KBr): 2070, 2015, 2000 cm^{-1} (M-CO); 1650 cm^{-1} (CO).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33-7.52 (m, 10H, Ar); 7.4 (d, 1H, J=16 Hz, CH=CH); 6.62 (d, 1H, J=16 Hz, CH=CH); 6.03 (d, 1H, J=12.7 Hz, (CH=CH)Fe); 4.81 (d, 1H, J= 12.7 Hz, (CH=CH)Fe), ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 207.3, 205.5, 203.6 (M-CO); 195.2 (CO); 136.1, 134.0, 129.5, 128.8, 126.9, (Ar); 136.9, 124.7 (C=C); 95.7, 91.6 (FeCH=CH); 81.5 (Fe-C) ppm.

E.M.-Alta Resolución: encontrado: 334.0113 para C₁₈H₁₄FeOS [M⁺-(3CO)];
Calculado: 334.0114.

E.M.-I.E (m/z): 390 [M⁺-(CO)]; 362 [M⁺-(2CO)]; 334 [M⁺-(3CO)]; 302 [M⁺-(3CO, S)]; 274 [M⁺-(4CO, S)]; 218 (M⁺-(Fe(CO)₄, S)).

Obtención del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona [21].

El complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-(CO)(CH}_2\text{CH}_2\text{)(C=CHPh)}_2]$ [21] fue obtenido a partir de la dibencilidenciclopentanona (2.6 mmol) en éter etílico anhidro a la cual se le adicionó el nonacarbonildihierro (2.6 mmol). La mezcla de

reacción se purificó de manera semejante a los complejos de la dibencilidénacetona, obteniéndose el complejo [21] (0.47 g, 45%) como un sólido rojo. El complejo [21] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Complejo [21]

Punto de fusión: 95°C desc.

R (KBr) 2061, 1999, 1972 cm⁻¹ (M - CO), 1629 cm⁻¹ (CO).

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 7.62-7.25 (m, 10H, Ar); 7.06 (s, 1H, CC=CHPh); 3.13 (s, 1H, CC=CHPhFe); 3.65-3.39 (m, 4H, -CH₂CH₂-) ppm.

RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 209.4 (M-CO); 139.5, 139.1, 136.5, 135.9, 130.7, 129.3, 128.9, 128.7, 128.1, 127.8, 123.6 (Ar), 137.3 ((CO)C=CPh); 133.8 ((CO)C=CPh); 101.9 (Fe((CO)CH=CH)Ph); 61.1 (Fe((CO)CH=CH)Ph); 27.7, 27.4, 26.52 (-CH₂CH₂-) ppm.

E.M.-F.A.B. (m/z): 401 (MH⁺); 344 [M⁺-(2CO)]; 316 [M⁺-(3CO)].

Obtención del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22].

El complejo [22] fue obtenido a partir del ácido 2-(*o*-metoxibenzoil)-ditioacético (4.4 mmol) en éter etílico anhidro a la cual se le adicionó el nonacarbonildihierro (8.2 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel y se eluyó con hexano/acetato de etilo (95/5), obteniéndose el complejo [22] (0.6 g, 27%) como un sólido rojo. El complejo [22] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas.

Complejo [22]

Punto de fusión: 182°C desc.

R (KBr) 2077, 2069, 2029, 2000, 1965 cm⁻¹ (M - CO), 1660 cm⁻¹ (CO).

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 7.7, 7.5, 7.0 (A,B,C J= 7 Hz, J= 14 Hz, m, 4H, Ar);
5.3 (t, 1H, J= 6.5, CH₂CHSS); 3.7 (d, 2H, J= 6.5,
(CO)CH₂CHSS); 4.0 (s, 3H, *p*-OCH₃C₆H₄) ppm.
RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 208.7, 208.3 (M-CO); 195.4 (CO); 159.2, 134.7,
130.7, 126.1, 120.8, 111.6 (Ar); 73.5 (CH₂CHSS);
57.4 (CH₂CHSS); 55.5 (*p*-OCH₃C₆H₄) ppm.
E.M.-I.E. (m/z): 450 [M⁺-(2CO)]; 422 [M⁺-(3CO)]; 394 [M⁺-(4CO)]; 366 [M⁺-
(5CO)]; 338 [M⁺-(6CO)].

Obtención del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23].

El complejo [23] fue obtenido a partir del ácido 2-(*m*-metoxibenzoil)-ditioacético (4.4 mmol) en éter etílico anhidro a la cual se le adicionó el nonacarbonildihierro (8.2 mmol). La mezcla de reacción fue tratada como se describe en la sección anterior obteniéndose el complejo [23] (0.2 g, 9%) como un sólido negro. El complejo [23] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas.

Complejo [23]

Punto de fusión: 87°C desc.

R (KBr) 2079, 2036, 2006 cm⁻¹ (M - CO), 1683 cm⁻¹ (CO).

RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.5-7.1 (A,B,C, J= 7.0 Hz, J= 14 Hz, 4H, Ar); 5.3 (t, 1H, CH₂CHSS); 3.6 (d, 2H, (CO)CH₂CHSS); 3.8 (s, 3H, *p*-OCH₃C₆H₄) ppm.

RMN¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 208.6 (M-CO); 194.1 (CO); 160.0, 137.1, 129.9, 120.6, 120.5, 112.2 (Ar); 73.0 (CH₂CHSS); 55.4 (*p*-OCH₃C₆H₄); 51.7 (CH₂CHSS) ppm.

E.M.-I.E. (m/z): 450 [M⁺-(2CO)]; 422 [M⁺-(3CO)]; 394 [M⁺-(4CO)]; 366 [M⁺-
(5CO)]; 338 [M⁺-(6CO)].

Obtención del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*p*-metoxibenzoil)etano [24].

El complejo [24] fue obtenido a partir del ácido 2-(*p*-metoxibenzoil)-ditioacético (4.4 mmol) en éter etílico anhidro a la cual se le adicionó el nonacarbonildihierro (8.2 mmol). La mezcla de reacción fue tratada como se describe en la sección anterior obteniéndose el complejo [24] (0.9 g, 40%) como un sólido amarillo. El complejo [24] fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN¹H y ¹³C y espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Complejo [24]

Punto de fusión: 95°C desc.

R (KBr) 2068, 2037, 2015, 1990 cm⁻¹ (M - CO), 1641 cm⁻¹ (CO).

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 7.9 y 6.9 (A₂B₂ J= 9.0 Hz, 4H, Ar); 5.3 (t, 1H, J= 6.5 Hz, CH₂CH₂SS); 3.6 (d, 2H, J= 6.5 Hz (CO)CH₂CHSS); 3.9 (s, 3H, *p*-OCH₃C₆H₄) ppm.

RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ 208.6, 208.3 (M-CO); 192.6 (CO); 164.2, 130.3, 128.9, 114.0 (Ar); 73.3 (CH₂CHSS); 55.5 (*p*-OCH₃C₆H₄); 51.2 (CH₂CHSS) ppm.

E.M.-I.E. (m/z): 450 [M⁺-(2CO)]; 422 [M⁺-(3CO)]; 394 [M⁺-(4CO)]; 366 [M⁺-(5CO)]; 338 [M⁺-(6CO)].

Bibliografia

1. J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, (1972) **39**, 329.
2. J. Rodríguez, P. Brun, B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1989) **126**, 799.
3. N. W. Alcock, C. J. Richard, S. E. Thomas, *Organometallics*, (1991) **10**, 231.
4. (a) S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 226; (b) T. N. Danks, D. Rakshit, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans, I* (1988) 2091.
5. A.J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, John Wiley & Sons (1985)
6. G. Paiaro, R. Palumbo, *Gazz. Chim Ital.*, (1967) **97**, 265.
7. G. Paiaro, R. Palumbo, A. Musco, A. Panunzi, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1067.
8. C. Pedone, A. Sirigu, *Acta Cryst.*, (1967) **23**, 759.
9. (a) P. Corradini, C. Pedone, *A. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 275; (b) P. Corradini, C. Pedone, *A. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 341.
10. C. Pedone, A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, (1968) **7**, 2614.
11. V.G. Andrianov, Y. T. Struchkov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin, N. T. Gubenko, *J. Struct Chem.*, (1972) **13**, 74.
12. K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Weiss, *Z. Naturforsch*, (1964) **B19**, 284.
13. G. Cardaci, *J. Am. Chem. Soc.*, (1975) **97**, 1412.
14. E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster, H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, (1963) **46**, 288.
15. H.B. Jonassen, W.B. Kirch, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957) **79**, 1279.
16. E. Koerner von Gustorf, M.J. Jun, H. Köller, O. Schenck, *Z. Naturforsch*, (1963) **B18**, 767.
17. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, M.J. Jun, H. Köller, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 1059.
18. E. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz, W. Wagner, *Z. Naturforsch*, (1972) **B27**, 392.
19. A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. L. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2031.
20. A. N. Nesmeyanov, K. Almed, L. V. Rybin, M. I. Ribinskaya, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, (1967) **10**, 121.

21. A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, M. I. Ribinskaya, Y. A. Ustynyuk, C. A., (1969) **70**, 87934z.
22. E. Koerner von Gustorf, M.J. Jun, O. Schenck, *Z. Naturforsch*, (1963) **B18**, 503.
23. E. Koerner von Gustorf, M.C. Henry, C. Dipietr, *Z. Naturforsch*, (1966) **B21**, 42.
24. B.W. Roberts, J. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 20.
25. B.W. Roberts, M. Ross, J. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 428.
26. (a) G.A. Olah, S.K. Kuhn, W. Tolguesi, E. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, (1962) **84**, 2733; (b) A.D: Hardy, G.A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1972) 2305; (c) M.R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.*, (1979) **9**, 2430.
27. S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, (1967) **6**, 20.
28. D.H.R. Barton, A.A.L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D.A. Widdwson, B.R. Worth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1976) **1**, 821.
29. (a) H. Alper, *J. Organomet. Chem.*, (1975) **96**, 95; (b) Y. Shwo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 428; (c) M. Franck-Neumann, D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1759; (d) A.J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, (1977) 2069.
30. G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Kochhar, R. Pettit, *J. Org. Chem.*, (1964) **29**, 3620
31. C.H. Mauldin, E.R. Biehl, P.C. Reeves, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 2955.
32. J. Corey, G. Moinet, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973) **95**, 7185.
33. D.J. Thompson, *J. Organomet. Chem.*, (1976) **108**, 381.
34. B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.J. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 567.
35. G. Cardaci, *Inorg. Chem.*, (1974) **13**, 368.
36. L.S. Hegedus, R.J. Perry. *J. Org. Chem.*, (1985) **50**, 4955.
37. a) E.J. Corey, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969) **91**, 4926; b) M. P. Cooke, R.M. Parloman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977) **99**, 5222.
38. W.V. Zehang, D.J. Jakiela, A. Maeil, C. Knors, J. W. Lauher, P. Helquist, D. Enders, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 4652.
39. G.L. Geoffroy, S.L. Bassner. *Adv. Organomet. Chem.*, (1988) **48**, 1.
40. R.B. King, *Inorg. Chem.*, (1963) **2**, 642.
41. M.G. Newton, N.S. Pantalea, R.B. King, C.-F. Chu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 10.
42. A.E. Hill, R.M. Hoffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 574.

43. J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.*, (1982) **115**, 2606.
44. T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 252.
45. P. Binger, B. Cetinhaya, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.*, (1978) **159**, 63.
46. J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1982) **21**, 205.
47. K.J. Jens, E. Weiss, *Chem. Ber.*, (1984) **117**, 2469.
48. J.L. Templeton, R.S. Herrick, C.A. Rusik, C.E. McKenna, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.*, (1985) **24**, 1383.
49. M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1067.
50. C.F. Jewell, L.S. Liebeskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**, 6715.
51. G.H. Young, R.R. Willis, A. Wojcicki, M. Calligaris, P. Faleschini, *Organometallics*, (1992) **11**, 154.
52. M.A. Huffman, L.S. Liebeskind, W.P. Pennington, *Organometallics*, (1992) **11**, 255.
53. M.A. Huffman, L.S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 8617.
54. H. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.*, (1991) **20**, 503.
55. B. Denise, R. Goumont, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.*, (1989) **377**, 89.
56. B.A. Anderson, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 8615.
57. T. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Takegami, Y. Watanabe, K. Kafuku, K. Nakatsu, *Organometallics*, (1989) **8**, 368.
58. S.A. Benyunes, S.E. Gibson (Thomas), M.F. Ward, *Tetrahedron Asymmetry*, (1995) **6**, 2517.
59. S.A. Benyunes, S.E. Gibson (Thomas), J.A. Stern, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1995) 1333.
60. C. Alvarez-Toledano, A.C. Cano, R.A. Toscano, A. Parlier, H. Rudler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1993) **130**, 601.
61. A.C. Reduto dos Reis, L.S. Hegedus, *Organometallics*, (1995) **14**, 1586.
62. S.P. Saberi, A.M.Z. Slawin, S.E. Thomas, D.J. Williams, M.F. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 2169.
63. S.E. Thomas, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1994) 167.

-
64. K.G. Morris, S.P. Saberi, M.M. Salter, S.E. Thomas, M.F. Ward, *Tetrahedron*, (1993) **49**, 5617.
65. (a) E. Lastra, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115**, 87; (b) M.E. Bos, W.D. Wulff, R.A. Miller, S. Chamberlin, T.A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) **113**, 9293.
66. Tesis doctoral, Andres Carlos Cano Calderón, Facultad de Química UNAM 1993
67. La estructura del complejo [1] fue reportada como una comunicación preliminar: A.C. Cano, n. Zuñiga-Villareal, C. Alvarez, R.A. Toscano, M. Cervantes, A. Díaz, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, (1994) **464**, C23.
68. a) Cecilio Alvarez, Sylvain Bernès, Olivia García. Nuevos complejos de hierro de la dibencilidénacetona. XXX Congreso Mexicano de Química, Cancún Q. Roo, 1994, b) Este complejo fue tomado en parte como tesis de licenciatura de la Q. Claudia Lorena Melo Facultad de Química UNAM 1995.
69. S. Sorriso, G. Cardaci, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 1041.
70. E. Weiss, K. Stark, J. Lancaster, H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, (1963) **46**, C23.
71. B. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2675.
72. A.R. Luxmoore, M.R. Truter, *Acta Cryst.*, (1962) **15**, 1117.
73. F.W. Wilhelm, G.D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1974) **13**, 534.
74. E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O.E. Polansky, *Z. Naturforsch*, (1972) **B27**, 575.
75. M.S. Brookhart, G.W. Koszalka, G.O. Nelson, G. Sholes, R.A. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976) **98**, 8155
76. K.K. Joshi, *J. Chem. Soc., A* (1966) 594.
77. H. Alper, J.T. Edward, *J. Organomet. Chem.*, (1969) **16**, 342.
78. A de Cian, R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, (1972) **B28**, 3273.
79. M. Sacerdoti, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acta Crystallogr.*, (1980) **B36**, 1061.
80. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Sir G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1982, Vol. 4, p. 513.
81. G. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3019.
82. R. Aumann, G. Henkel, B. Krebs. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1982) **21**, 204.
83. O.S. Mills, A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc., A* (1968) 1282.

84. D. Navarre, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.*, (1987) **322**, 103.
85. C. Alvarez, A. Parlier, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, C. Knobler, Y. Jennin, *J. Organomet. Chem.*, (1987) **323**, 371.
86. T. A. Mitsudo, H. Nakanishi, T. Inubushi, I. Morishima, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 416.
87. W. A. Hermann, J. Gimeno, J. Weichmann, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, (1981) **213**, C 26.
88. T. A. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, H. Kafuku, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 22.
89. T. A. Mitsudo, Y. Ogino, Y. Komiya, H. Watanabe, Y. Watanabe, *Organometallics*, (1983) **2**, 1202.
90. M. F. Semmelhack, R. Tamura, W. Schatter, J. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984) **106**, 5363.
91. J.-B. Chen, G.-X. Lei, M.-C. Shao, X.-J. Xu, Z.-Y. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1296.
92. J.-B. Chen, G.-X. Lei, X.-J. Xu, Z.-H. Pan, S.-W. Zhang, Z.-Y. Zhang, X.-G. Jin, M.-C. Shao, Y. Tang, *Organometallics*, (1987) **6**, 2461.
93. J.-B. Chen, G.-X. Lei, X.-J. Xu, *J. Organomet. Chem.*, (1985) **286**, 55.
94. R.B. King, C.A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976) **98**, 2409.
95. A.N. Nesmeyanov, Y.A. Ustynyuk, I. I. Kristaya, G.A. Shechembelov, *J. Organomet. Chem.*, (1968) **14**, 395.
96. I. Bkonche-Waksman, J. S. Ricci, T.F. Koetzle, J. Weichmann, W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, (1985) **24**, 1492.
97. W.A. Heirman, J. Gimeno, J. Wichman, M.L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, (1982) **231**, C69.
98. T. Strehlow, J. Voss, R. Spohnholz, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, (1991) **124**, 1397.
99. S. Scheibye, S.-O. Lawensson, C. Romming, *Acta Chem. Scand.*, (1981) **35**, 239.
100. W. Adam, L. Hasemann, *Chem. Ber.*, (1990) **123**, 1449.
101. H. Alper, D.A. Brandes, *Organometallics*, (1991) **10**, 2457.
102. H. Alper, A.S. K. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973) **95**, 4905.
103. D. Wormasbacher, R. Drews, F. Edelmann, U. Beherens, *Journal of Organometallic Chemistry*, (1984) **270**, 93.

104. A. Shaver, P.J. Fitzpatrick, K. Steliou, I. S. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) **101**, 1313.
105. A. Logadec, B. Misterkiewicz, A. Darchen, D. Grandjean, A. Mousser, H. Patin, *Organometallics*, (1988) **7**, 242.
106. P. C. Ellgen, J. N. Gerlach, *Inorganic Chemistry*, (1973) **12**, 2526.
107. B. I. Kolobkov, N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, A. I. Nekhaev, *Journal of Organometallic Chemistry*, (1986), **301**, 349.
108. W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1958) **296**, 91.
109. C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorganic Chemistry*, (1965) **4**, 1.
110. D. Seyferth, G. B. Womack, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics*, (1984) **3**, 1891.
111. R.G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967) **89**, 1827.
112. S. Bernès, R. A. Toscano, A. C. Cano, O. García Mellado, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran.
"Formation and X-ray Structure of μ -alkyliden Complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^3, \eta^3\text{-C}(\text{CH}=\text{CHPh})_2$ upon Deoxygenation of $\text{Fe}_2(\text{CO})_8 \mu\text{-}(\eta^2, \eta^2\text{-C}(\text{O})(\text{CH}=\text{CHPh})_2$ with Methyltium".
Journal of Organometallic Chemistry **1995**, 498, 15-24.
113. O. García-Mellado, R. Gutiérrez-Pérez, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, A. Cabrera.
"The reaction of lithium dimethyl cuprate with carbonyl iron α, β -unsaturated ketone complexes: The structure of a novel $\eta^3, \eta^3\text{-}[(1,6\text{-diphenyl})\text{-}3,4\text{-}(\text{distyr}\text{-}1\text{-yl})\text{-}1,3,5\text{-hexatriene}]\text{-Fe}(\text{CO})_2$ complex".
aceptado para su publicación *Polyhedron* **1997**.
114. S. Bernès Rubén A. Toscano, A. C. Cano, O. García Mellado, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler.
"Reaction of η^4 -Ketene Complexes of Iron Bond with a Phosphorus-Sulfur Ylide (Davy Reagent): Insetion of Sulfur into a Carbon-Iron Bond with Formation of Ferrathiolactones".
Journal of Organometallic Chemistry **1995**, 496, 153-157
115. E. H. Braye W. Hubel, *Inorg. Synth.*, (1966) **8**, 178.
116. C. R. Cornard, M. A. Dolliver, *J. Org. Synth.*, (1943), **Col. Vol. II**, 167.
117. R. K. Dieter. *J. Organic Chemistry*, (1981) **46**, 5031.

Apéndice
de
Datos Cristalográficos

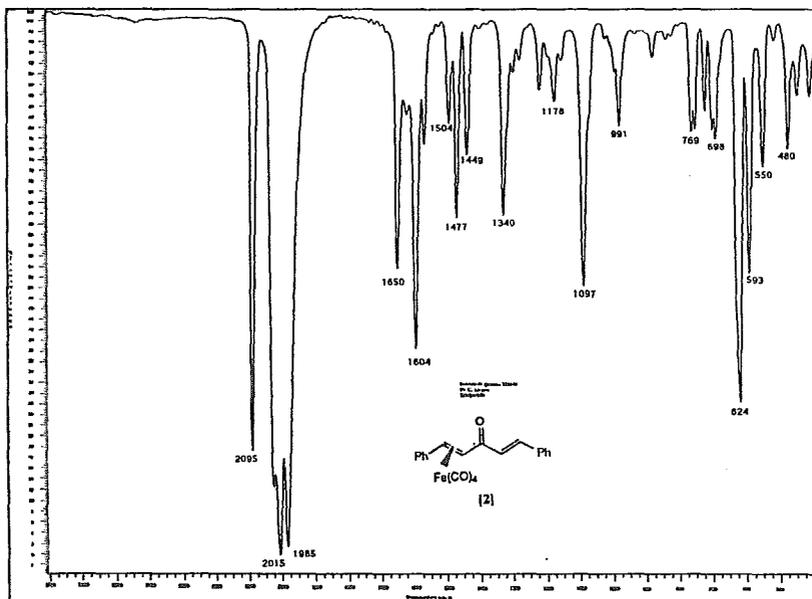
Datos cristalográficos de los complejos [2], [3], [5], [15].

Complejo	[2]	[3]	[5]	[15]
Fórmula molecular	C ₂₁ H ₁₄ FeO ₅	C ₂₀ H ₁₄ FeO ₄	C ₂₃ H ₁₄ Fe ₂ O ₆	C ₃₆ H ₂₈ FeO ₂
Peso molecular	402.2	3.74.2	498.0	548.4
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorómbico	Ortorómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P21	Pbca	Pbcn	C2/c
a (Å)	6.326(2)	13.397(2)	17.155(4)	24.422(3)
b (Å)	14.567(2)	10.041(3)	7.842(2)	9.202(2)
c (Å)	20.504(2)	26.579(2)	15.857(2)	12.833(2)
α (deg)				
β (deg)	96.91(2)			95.15(2)
γ (deg)				
U (Å ³)	1875(4)	3575.1(8)	2133.2(5)	2872.3(7)
Z	4	8	4	4
Dc (g.cm ⁻³)	1.42	1.39	1.55	1.268
μ (cm ⁻¹)	8.28	8.63	14.0	5.55
F(000)	825	1536	1008	1144
Difractómetro	Enraf CAD4F	Siemens	Siemens	Siemens
		P3/PC	P3/PC	P3/PC
Radiación	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
Tipo de barrido (scan)	ω-2θ	ω-2θ	ω-2θ	ω-2θ
Rango de barrido (deg)	1.5 < 2θ < 25	3 < 2θ < 50	3 < 2θ < 60	3 < 2θ < 50
Reflexiones colectadas	3789	3146	2819	2591
Reflexiones usadas	2481 (F>3σ(F))	1284 (F>4σ(F))	1392 (F>3σ(F))	1874 (F>4σ(F))
R(Rw) (%)	3.28 (3.89)	5.42 (5.68)	4.46 (5.16)	4.71 (5.48)

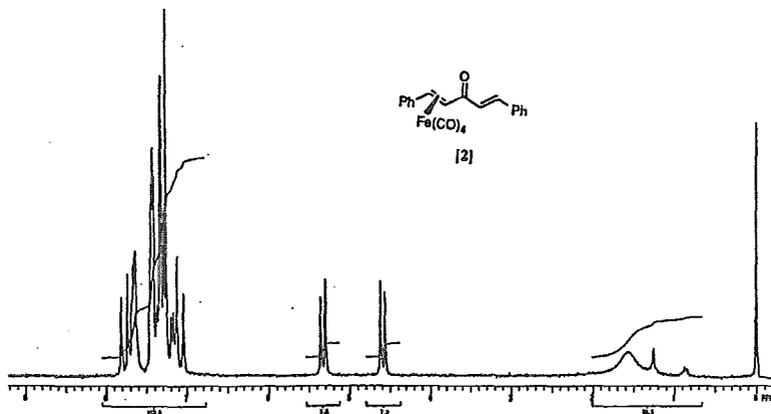
Datos cristalográficos de los complejos [17], [21], [24].

Complejo	[17]	[21]	[24]
Fórmula molecular	C ₂₁ H ₁₄ FeSO ₄	C ₂₂ H ₁₆ FeO ₄	C ₁₆ H ₁₀ Fe ₂ O ₈ S ₂
Peso molecular	418.2	400.2	506.1
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	P2 ₁ /c	$P\bar{1}$
a (Å)	6.825(2)	17.496(2)	8.175(2)
b (Å)	10.770(2)	6.654(2)	10.182(1)
c (Å)	13.375(2)	16.370 (2)	13.401(2)
α (deg)	103.55(2)		73.950(1)
β (deg)	91.60(2)	102.97(2)	75.620(1)
γ (deg)	91.10(2)		68.520(1)
U (Å ³)	995.00(2)	1857.1(5)	984.0(4)
Z	2	4	2
D _c	1.454 (g·cm ⁻³)	1.431 (Mg·m ⁻³)	1.708 (Mg·m ⁻³)
μ	9.22 (cm ⁻¹)	6.721 (mm ⁻¹)	1.726 (mm ⁻¹)
F(000)	428	824	508
Difractómetro	Siemens	Siemens	Siemens
	P3/PC	P4/PC	P4/PC
Radiación	Mo Kα	Cu Kα	Mo Kα
Tipo de barrido (scan)	ω-2θ	ω	ω
Rango de barrido (deg)	3 < θ < 50	1.60	1.60
Reflexiones colectadas	3643	5130	3720
Reflexiones usadas	2601 (F>3σ(F))	1346 (F>4σ(F))	2015 (F>4σ(F))
R(Rw) (%)	4.38(5.12)	5.88(6.58)	5.89(6.73)

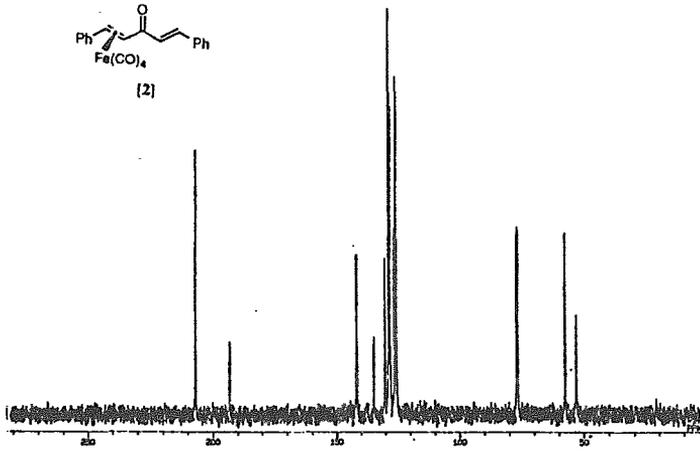
Apéndice
Espectroscópico



Espectro No. 1. Espectro de Infrarrojo del complejo η^2 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [2]

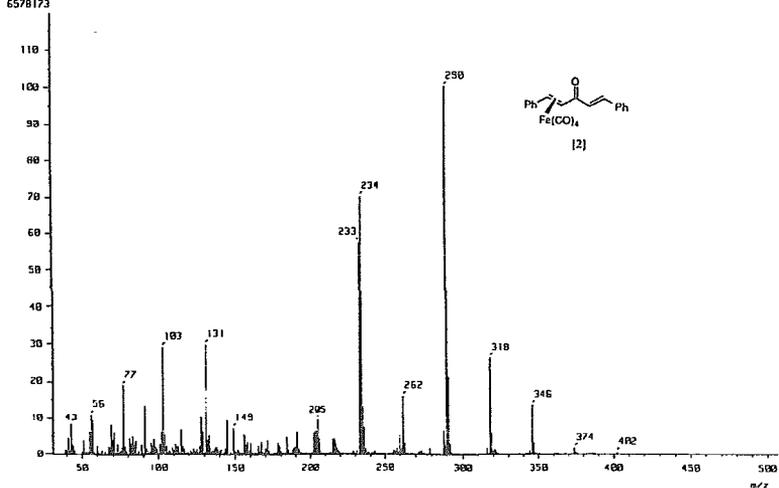


Espectro No. 2. Espectro de RMN^1H del complejo η^2 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [2]

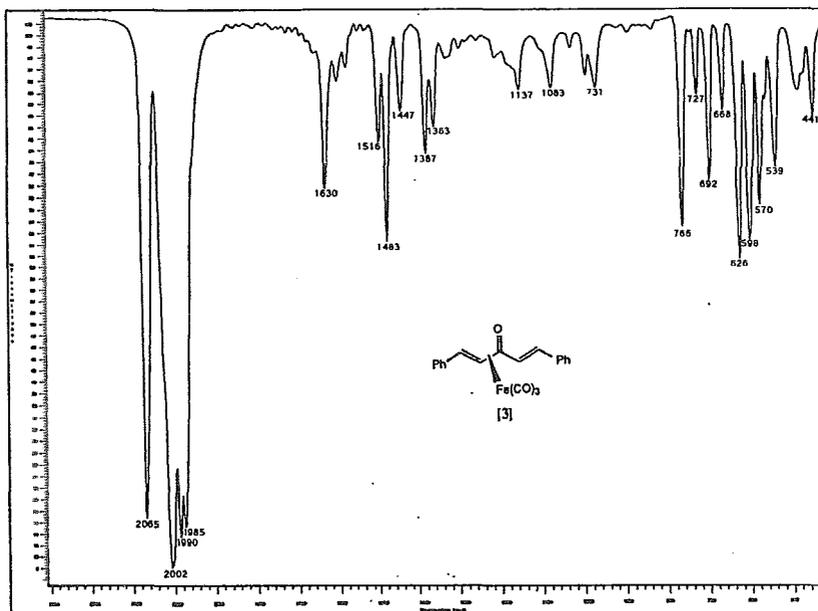


Espectro No. 3. Espectro de RMN¹³C del complejo η²-dibencilidénacetona-Fe(CO)₄ [2]

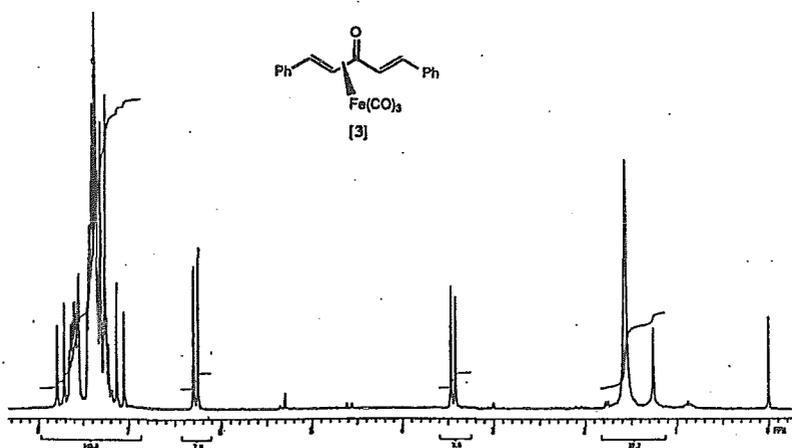
{ Mass Spectrum }
 Date : 02-08-11
 Sample : #
 Note : Dr-Cecilio-Alvarez-ROSG05
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (HF-Linear)
 RT : 0.73 min Scan# : (10,241) Temp : 34.3 deg.C
 DP : m/z 200.0000 Int. : 523.50
 Output m/z range : 33.0000 to 530.9740 Cut Level : 0.00 %



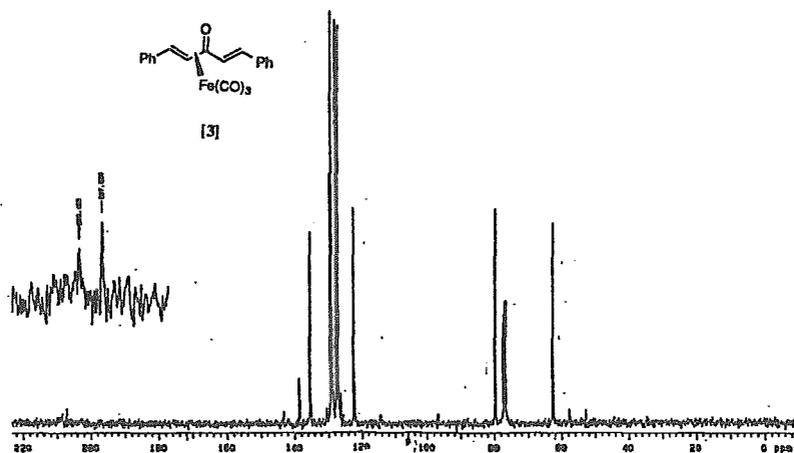
Espectro No. 4. Espectro de E.M.-I.E. del complejo η²-dibencilidénacetona-Fe(CO)₄ [2]



Espectro No. 5. Espectro de Infrarrojo del complejo η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3]

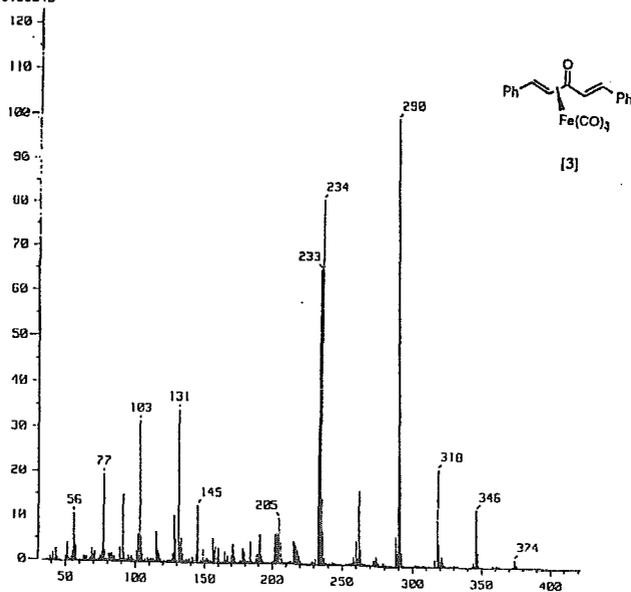


Espectro No. 6. Espectro de RMN^1H del complejo η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3]

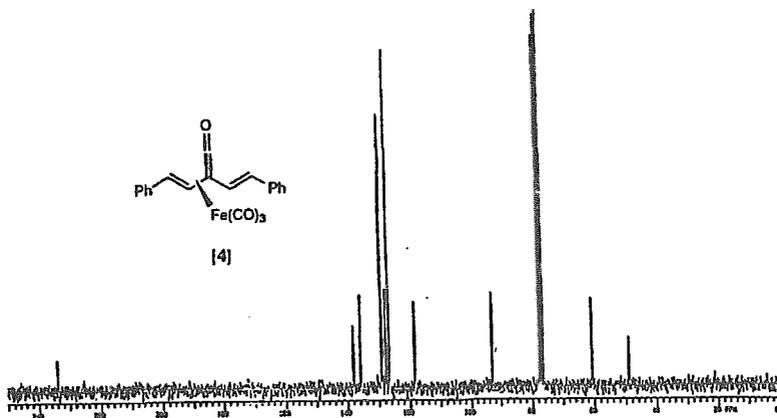


Espectro No. 7. Espectro de RMN¹³C del complejo η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3]

[Mass Spectrum]
 Data : n4-DBR
 Sample : s
 Auto : Dr-Cecilio-Rivera-RX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [F-Linear]
 RT : 0.77 min Scan# : (20,24) Temp : 41.4 deg.C
 BP : m/z 290.0000 Int. : 1489.14
 Output m/z range : 33.0000 to 715.8290 Cut Level : 0.20 %
 19195240

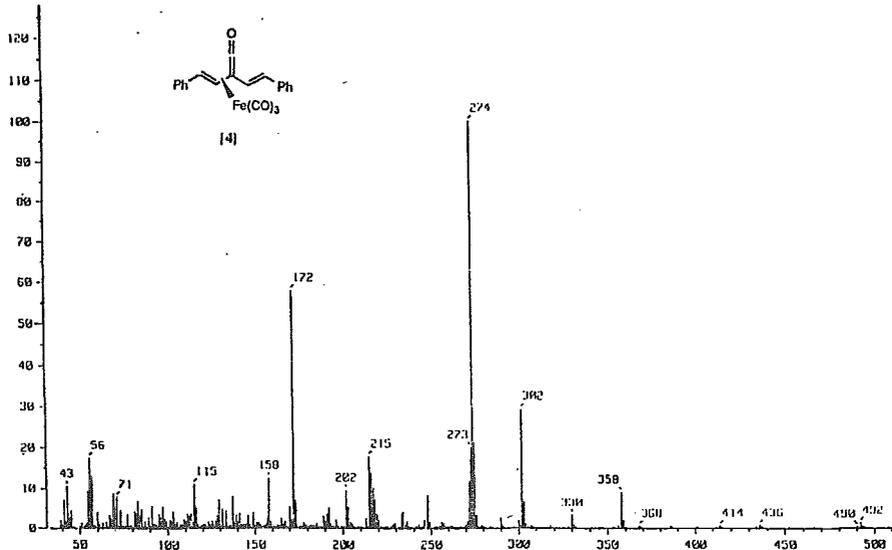


Espectro No. 8. Espectro de E.M.-I.E. del complejo η^4 -dibencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [3]

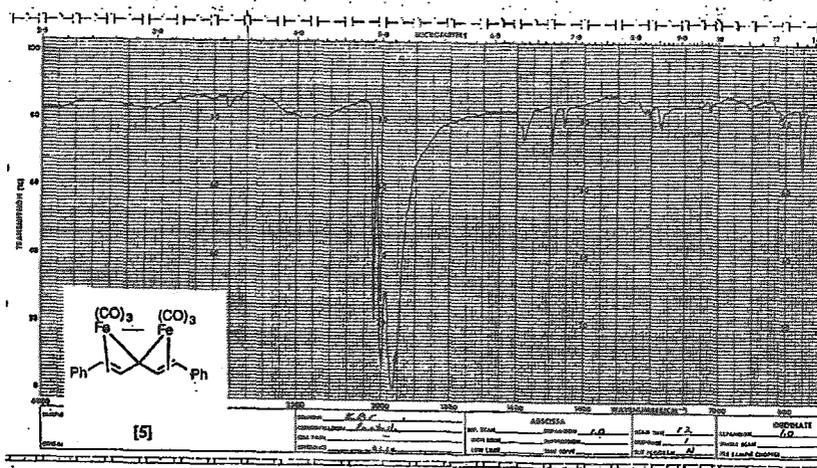


Espectro No. 11. Espectro de RMN¹³C del complejo ceténico de la dibencilidénacetona [4]

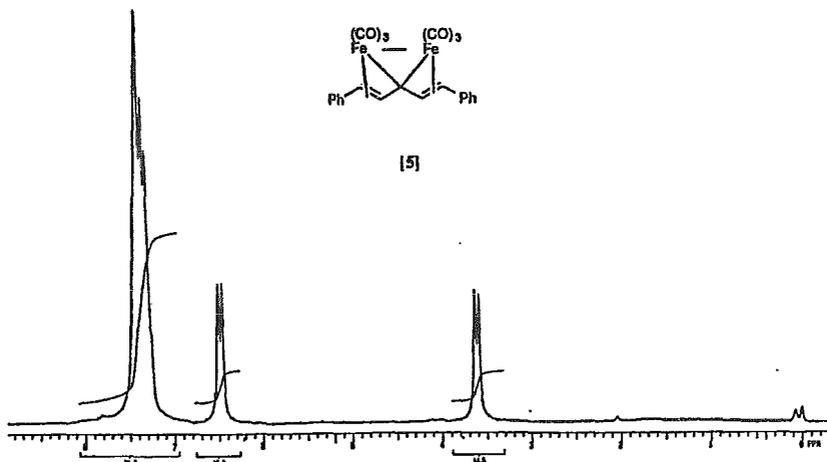
[Mass Spectrum]
 Data :
 Sample:
 Auto : Dr-Cecilio-Alvarez-RX-505 Ion Mode : E1+
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear] Temp : 43.1 deg.C
 RT : 0.85 min Scan# : (17,20)
 DP : m/z 274.0000 Int. : 729.39
 Output m/z rango : 33.0000 to 546.5400 Cut Level : 0.00 %
 9791669



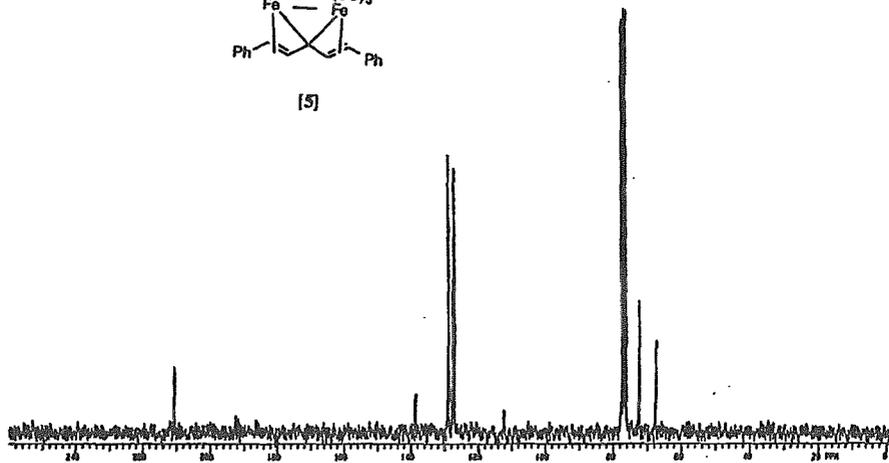
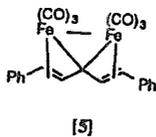
Espectro No. 12. Espectro de E.M.-I.E. del complejo ceténico de la dibencilidénacetona [4]



Espectro No. 13. Espectro de Infrarrojo del complejo [5]

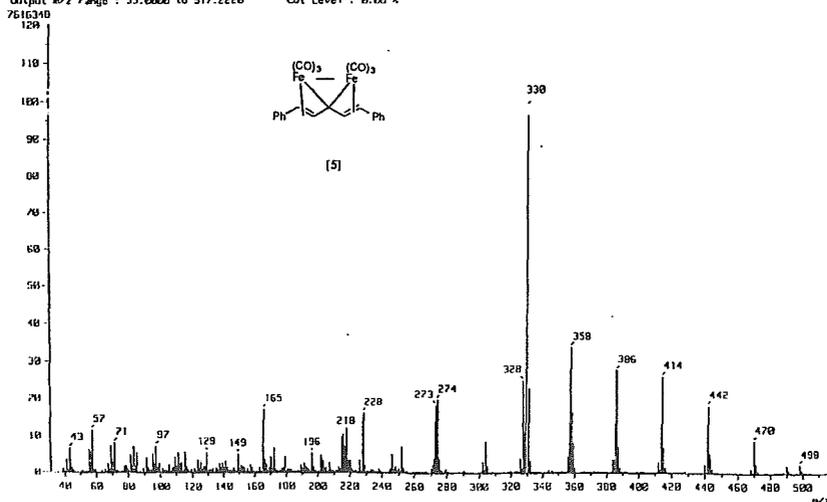


Espectro No. 14. Espectro de RMN¹H del complejo [5]

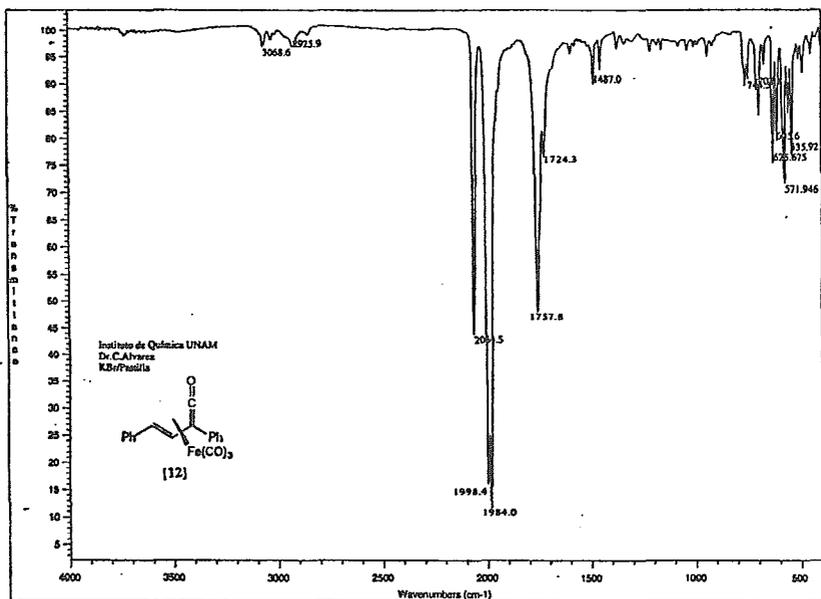


Espectro No. 15. Espectro de RMN¹³C del complejo [5]

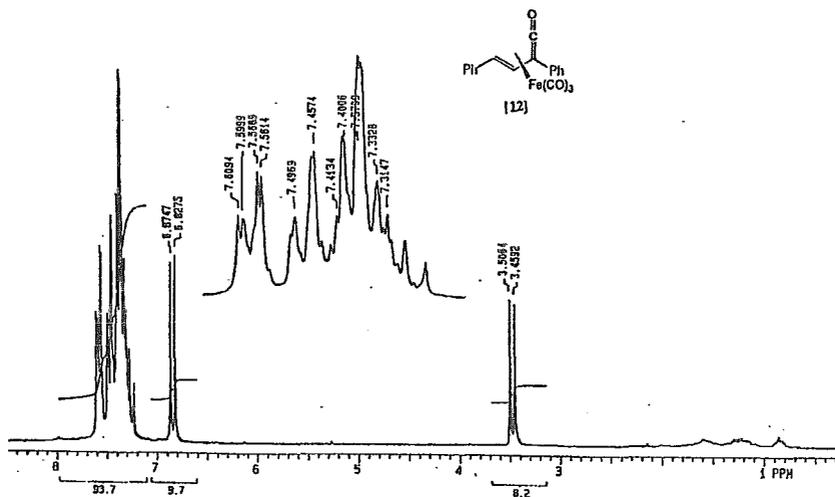
[Mass Spectrum]
 Date : 21/veroz-C
 Sample :
 Name : H₂-Cocifio-H-10526
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [F-Linear]
 RT : 0.00 min Scan# : (17,21) Temp : 32.4 deg.C
 W : m/z 310.1690 Int. : 683.37
 Output m/z range : 33.0000 to 517.2220 Cut Level : 8.00 %



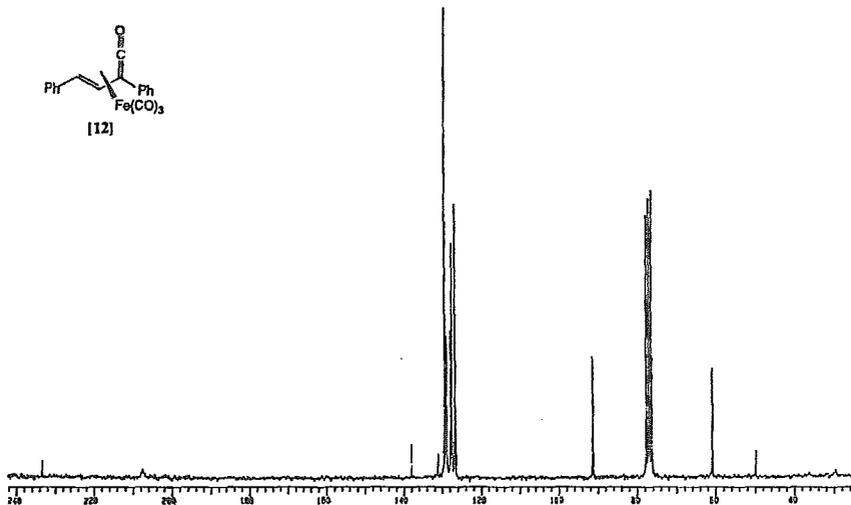
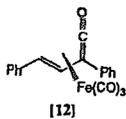
Espectro No. 16. Espectro de E.M.-I.E. del complejo [5]



Espectro No. 17. Espectro de Infrarrojo del complejo ceténico de la bencilidénacetofenona [12]



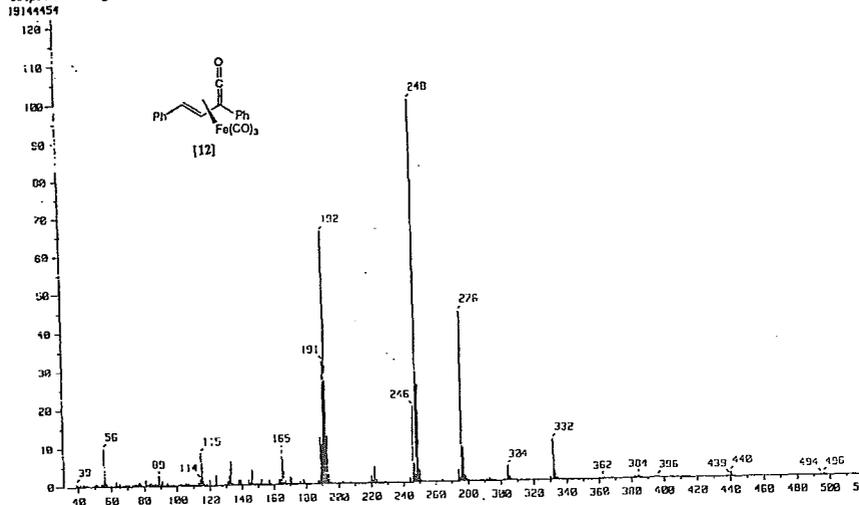
Espectro No. 18. Espectro de RMN¹H del complejo ceténico de la bencilidénacetofenona [12]



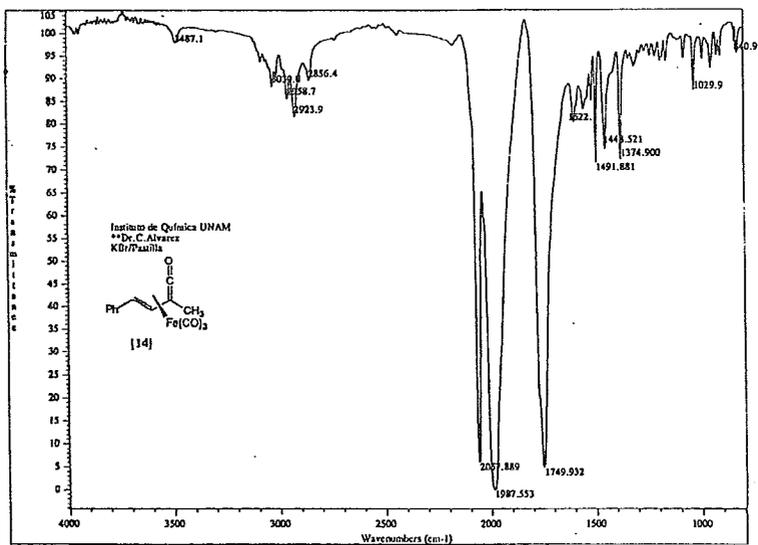
Espectro No. 19. Espectro de RMN¹³C del complejo ceténico de la bencilidénacetofenona [12]

[Mass Spectrum]

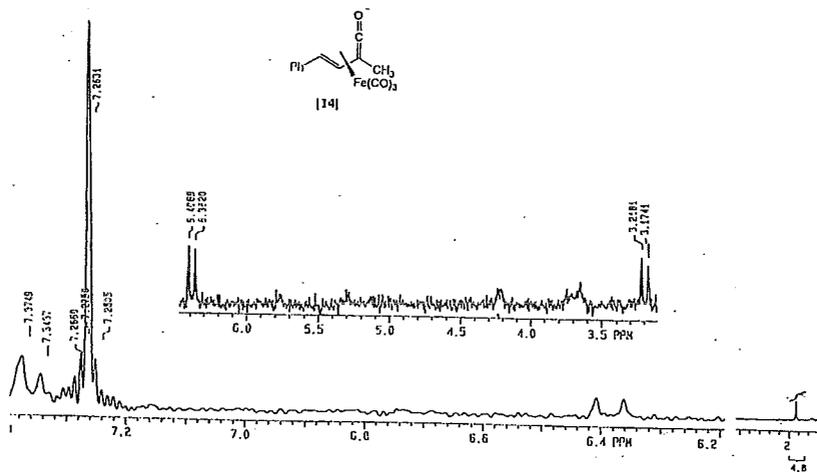
Data :
 Sample :
 Note : Dr-Cecilio-Rivera-RX-365 Ion Mode : EI+
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Regular [HF-Linear] Temp : 35.0 deg.C
 RT : 0.98 min Scan# : (10, 20)
 SP : m/z 249.0000 Int. : 1491.20
 Output m/z range : 33.0000 to 530.4620 Cut Level : 0.00 %



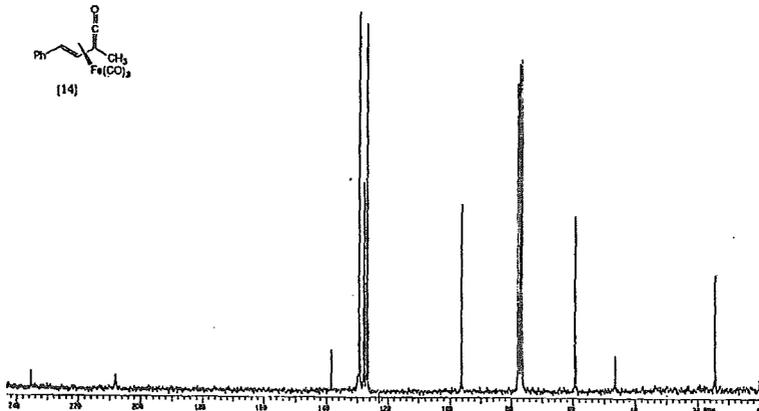
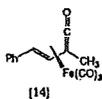
Espectro No. 20. Espectro de E.M.-I.E. del complejo ceténico de la bencilidénacetofenona [12]



Espectro No. 21. Espectro de Infrarrojo del complejo ceténico de la bencilidénacetona [14]

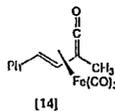
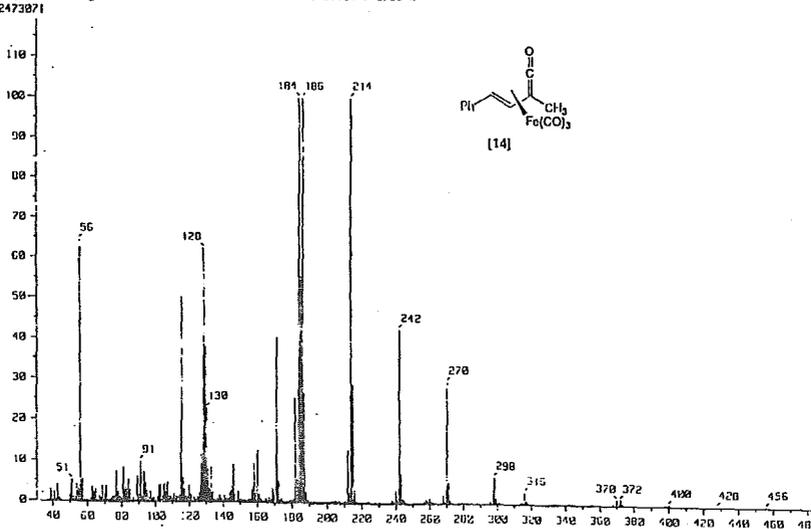


Espectro No. 22. Espectro de RMN¹H del complejo ceténico de la bencilidénacetona [14]

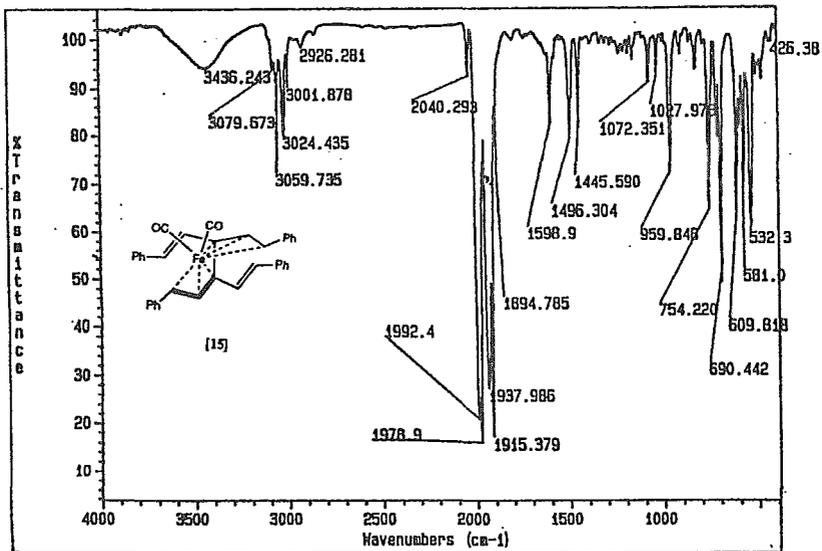


Espectro No. 23. Espectro de RMN¹³C del complejo ceténico de la bencilidénacetona [14]

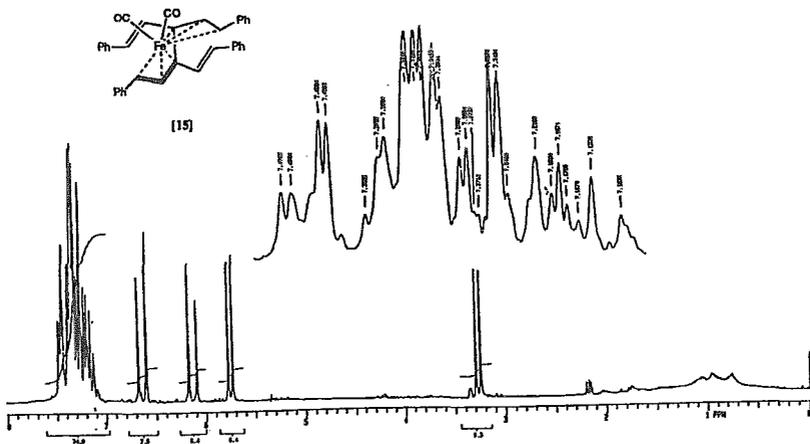
{ Mass Spectrum }
 Data :
 Sample :
 Note : Dr-Cacilio-Rivera-RX-505 Ion Mode : EI+
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear) Temp : 32.2 deg.C
 RT : 0.20 min Scan : (5,6)
 BP : m/z 104.0000 Int. : 999.99
 Output m/z range : 33.0000 to 510.1600 Cut Level : 0.00 %
 12473871



Espectro No. 24. Espectro de E.M.-I.E. del complejo ceténico bencilidénacetofénona [14]

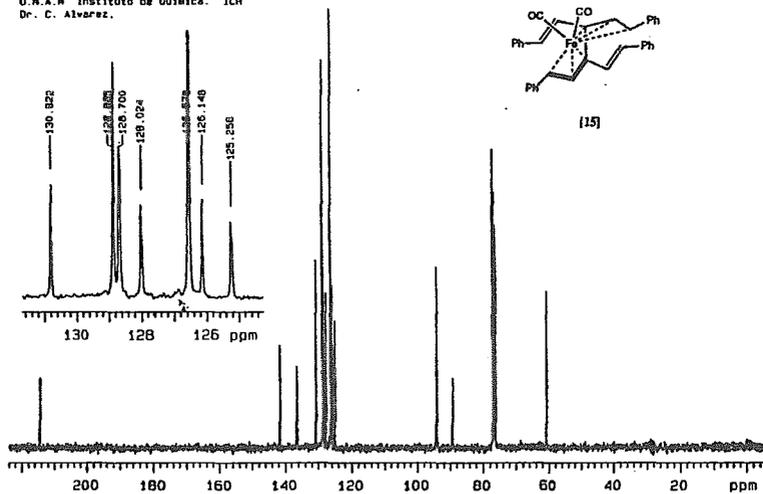


Espectro No. 25. Espectro de Infrarrojo del complejo [15]



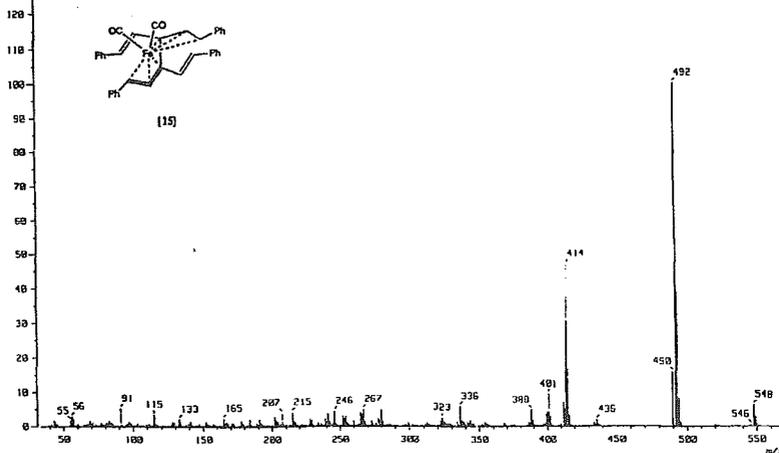
Espectro No. 26. Espectro de RMN¹H del complejo [15]

U.N.A.M. Instituto de Quimica. ICH
Dr. C. Alvarez.

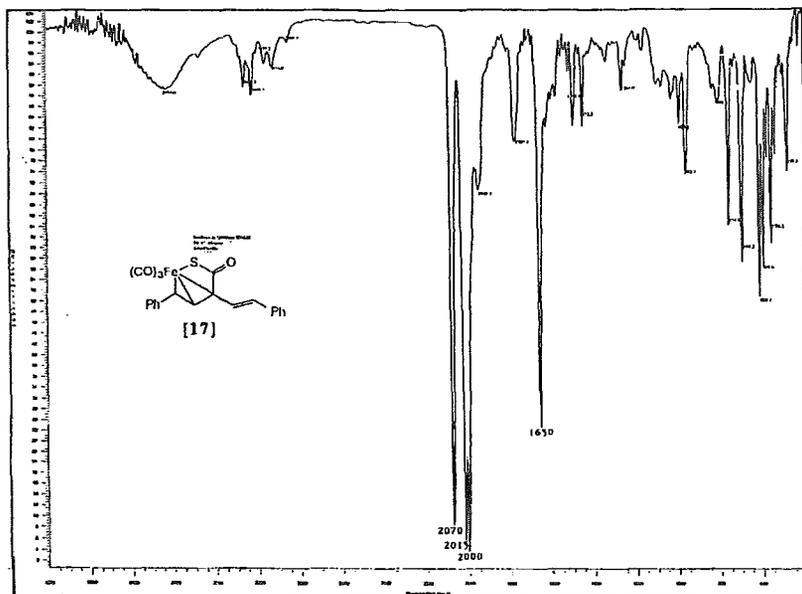


Espectro No. 27. Espectro de RMN¹³C del complejo [15]

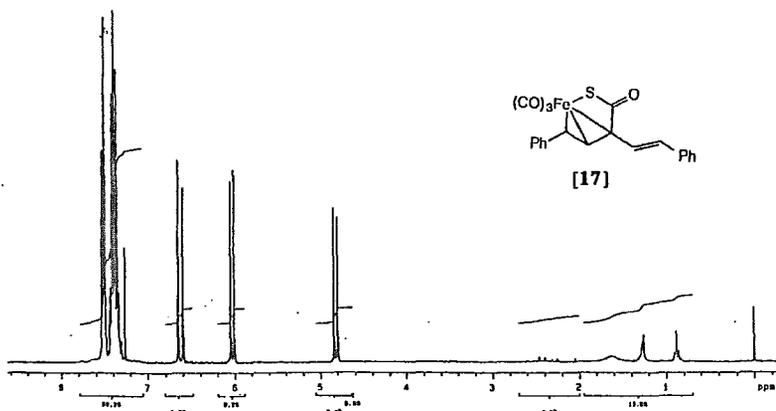
Mass Spectra 3
Date :
Sample :
Note : Dr-Cecilio-Rivarez-FOSBS
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Regular [HF-Linear]
RT : 2.65 min Scan# : (49,53) Temp : 120.2 deg.C
BP : m/z 492.0000 Int. : 1289.39
Output m/z range : 33.0000 to 568.2910 Cut Level : 0.00 %
16965570



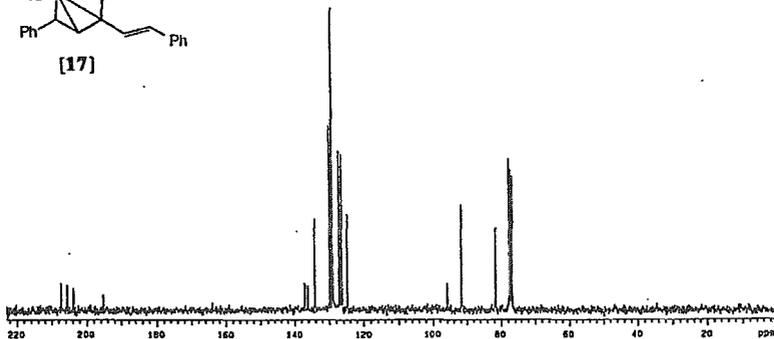
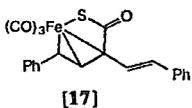
Espectro No. 28. Espectro de E.M.-I.E. del complejo [15]



Espectro No. 29. Espectro de Infrarrojo del complejo ferrotiolactónico de la dibencilidenacetona [17]

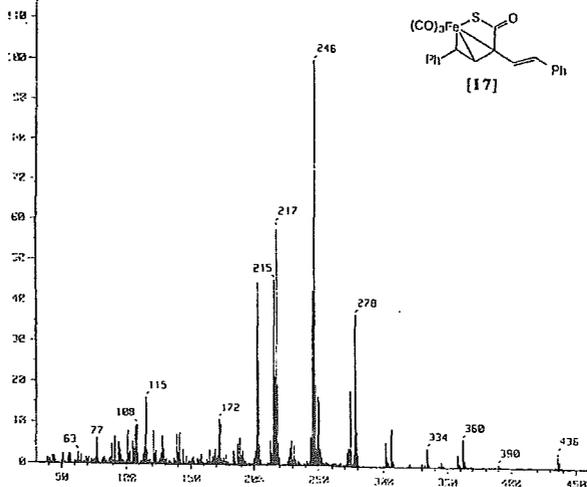


Espectro No. 30. Espectro de RMN¹H del complejo ferrotiolactónico de la dibencilidenacetona [17]

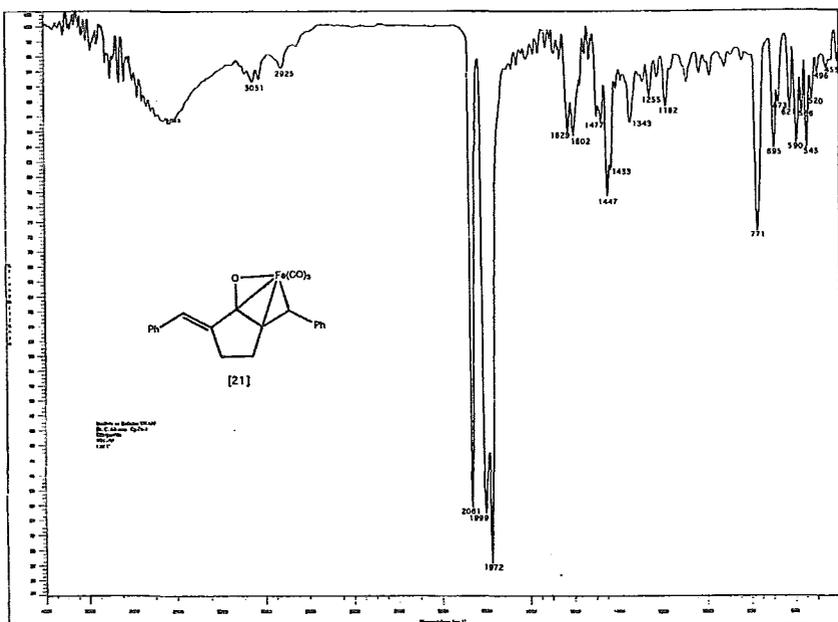


Espectro No. 31. Espectro de RMN¹³C del complejo ferrotiolactónico de la dibencilidenacetona [17]

Data :
 Sample : #
 Name : D-Cecilio-Alvarez-TU565
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)
 RT : 0.00 min Scan# : (24,27) Temp : 52.6 deg.C
 BP : m/z 246.0000 Int. : 075.65
 Output m/z range : 33.0000 to 659.4678 Cut Level : 0.00 %
 10760900

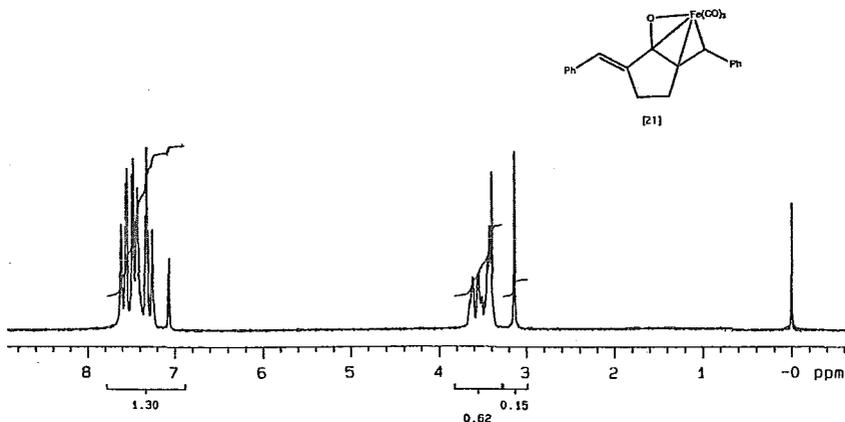


Espectro No. 32. Espectro de E.M.-I.E. del complejo ferrotiolactónico de la dibencilidenacetona [17]



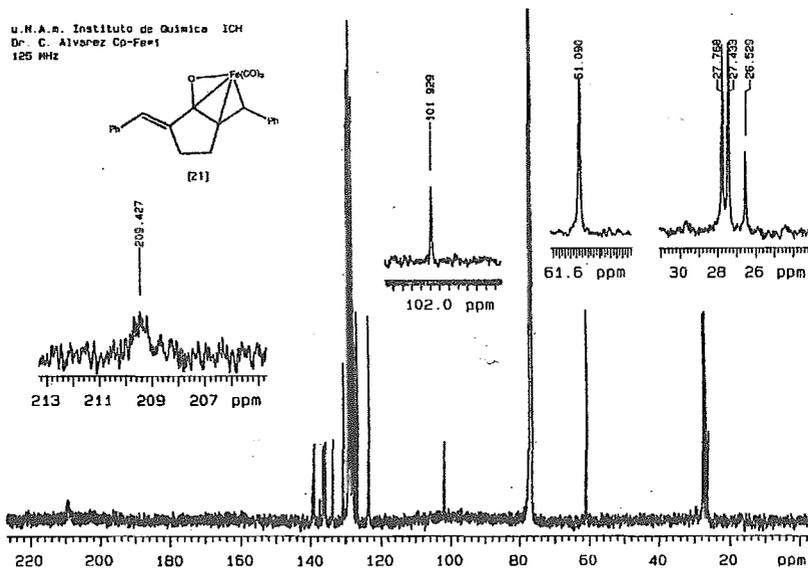
Espectro No. 33. Espectro de infrarrojo del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona [21]

U.N.A.M. Instituto de Química ICH
 Dr. C. Alvarez Co-FeI
 500 MHz



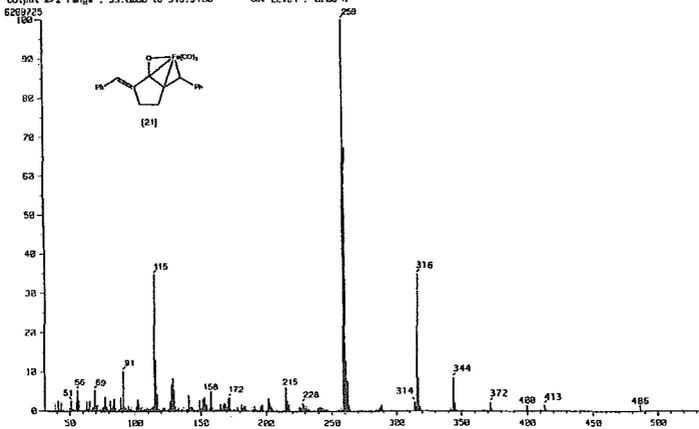
Espectro No. 34. Espectro de RMN¹H del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona [21]

u.N.A.m. Instituto de Químico ICH
 Dr. C. Alvarez Cp-Fes1
 125 MHz

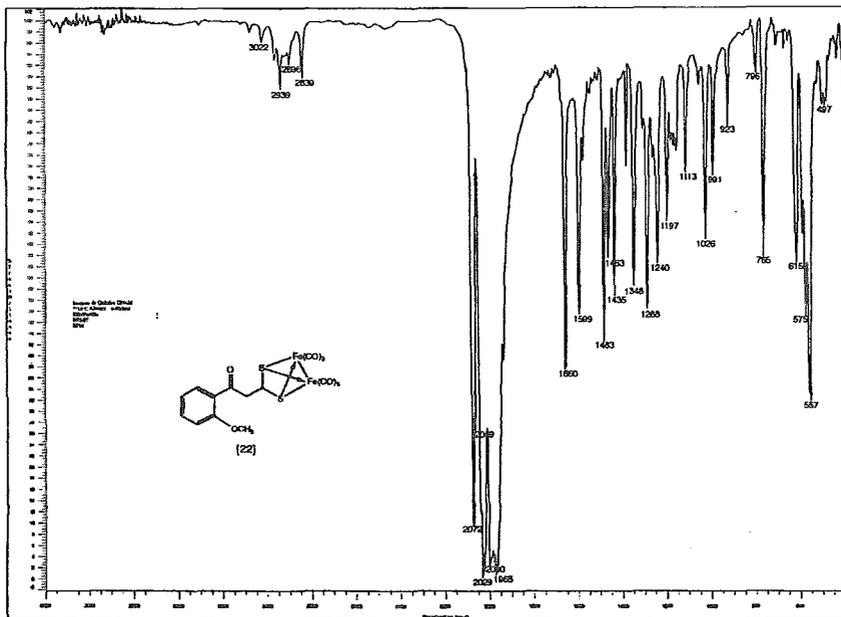


Espectro No. 35. Espectro de RMN¹³C del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona [21]

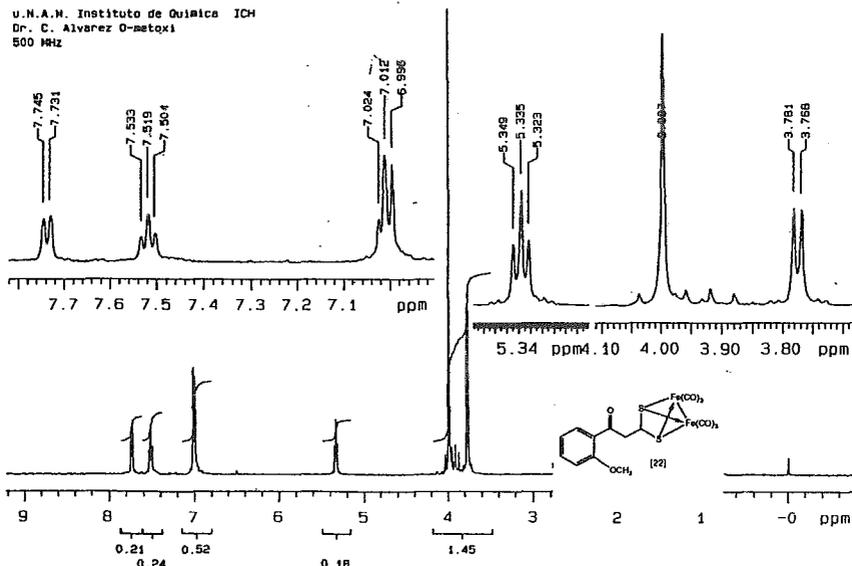
[Mass Spectrum]
 Date : 3-Dec-95 02:53
 Sample : #
 Name : D-Geslino-Alvarez-RCS05
 Inlet : Direct
 Ion Mode : C1+
 Spectrum Type : Regular (PF-Linear)
 RI : 0.62 min Scan# : 116,213
 Temp : 87.8 deg.C
 EI : eV 250,0000 Int. : 339,74
 Output e/z range : 23.0000 to 545.5400
 Cut Level : 8.00 %



Espectro No. 36. Espectro de E.M.-I.E. del complejo tricarbonilhierro de la dibencilidenciclopentanona [21]

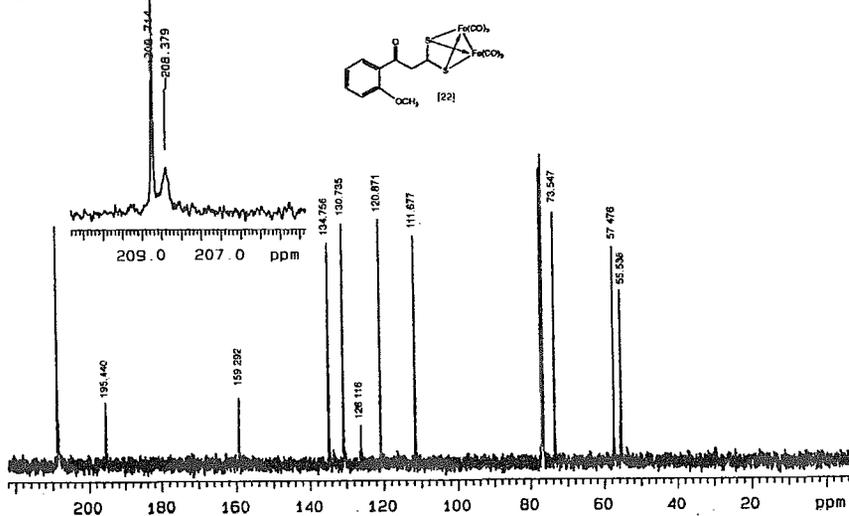


Espectro No. 37. Espectro de Infrarrojo del complejo 1- $[\mu$ -dithio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22]



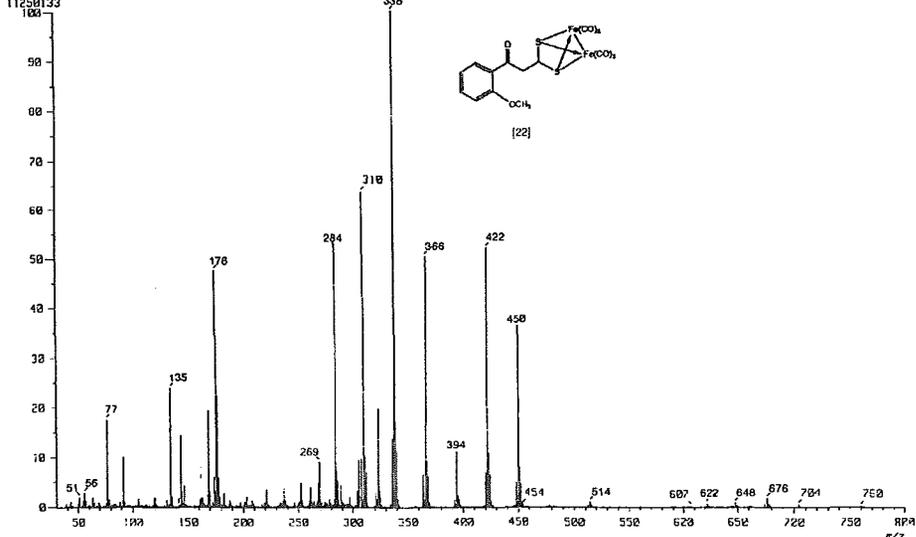
Espectro No. 38. Espectro de RMN¹H del del complejo 1- $[\mu$ -dithio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22]

U.N.A.M. Instituto de Quimica ICH
 Dr. C. Alvarez O-Metoxi
 125 MHz

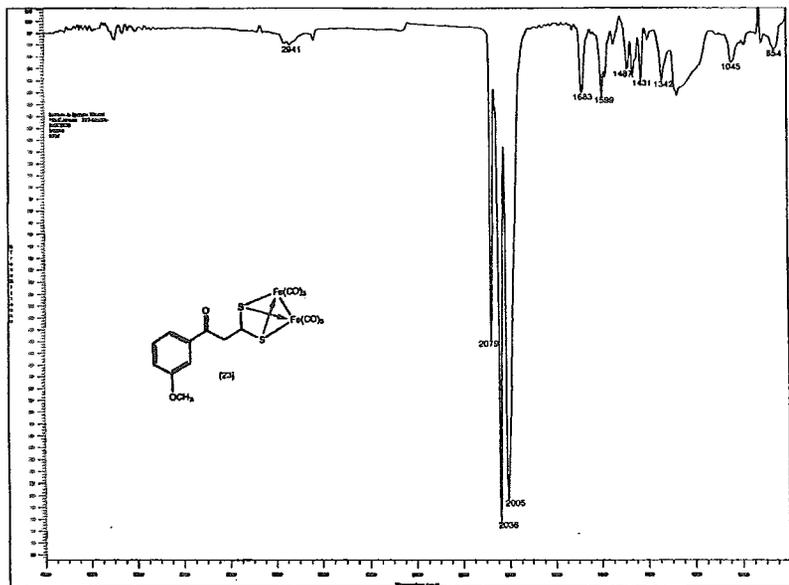


Espectro No. 39. Espectro de RMN¹³C del del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]
 -2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22]

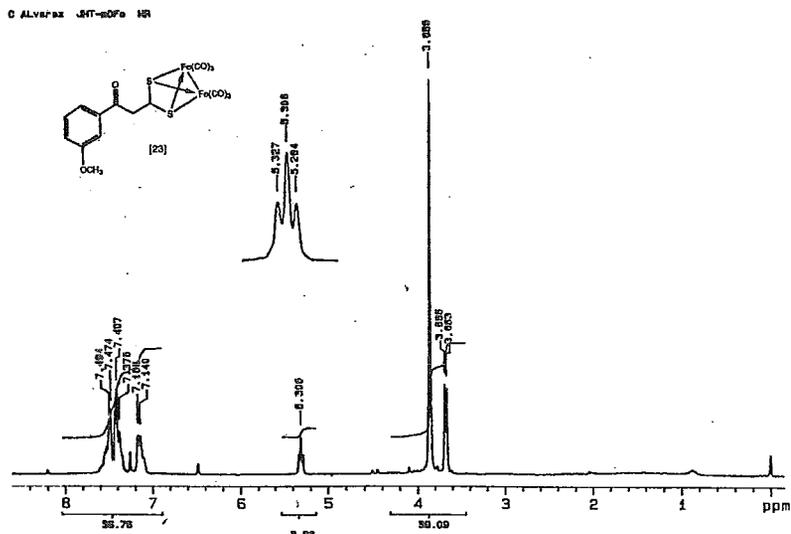
[Mass Spectrum]
 Date : 26-Dec-96 02:13
 Data : o-metoxi
 Sample : *
 Note : Dr-Cecilio-Alvarez-RX505
 Inlet : Reserv. Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (MS-Linear)
 RT : 0.99 min Scan# : (27,28)
 BP : m/z 338.0000 Int. : 1072.32
 Output m/z range : 33.0000 to 880.0000
 Cut Level : 0.20 %
 11250133



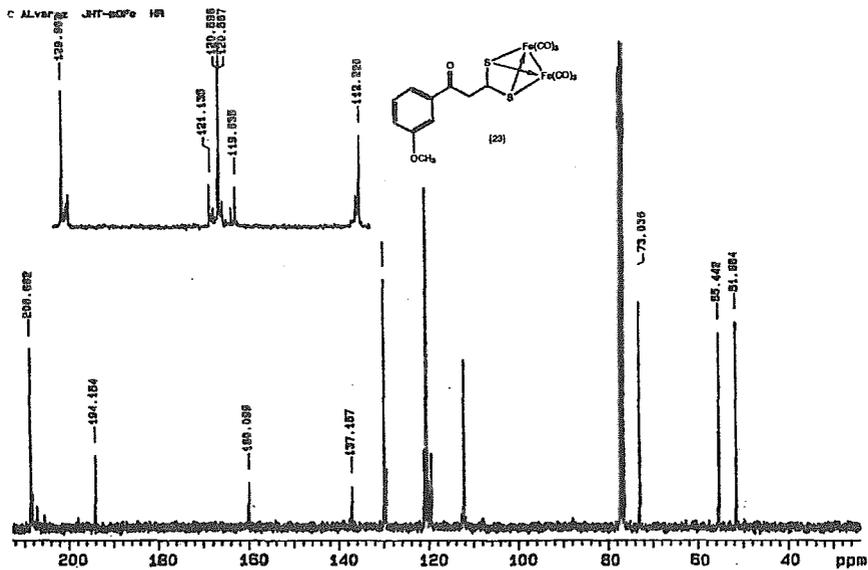
Espectro No. 40. Espectro de E.M.-I.E. del del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]
 -2-(*o*-metoxibenzoil)etano [22]



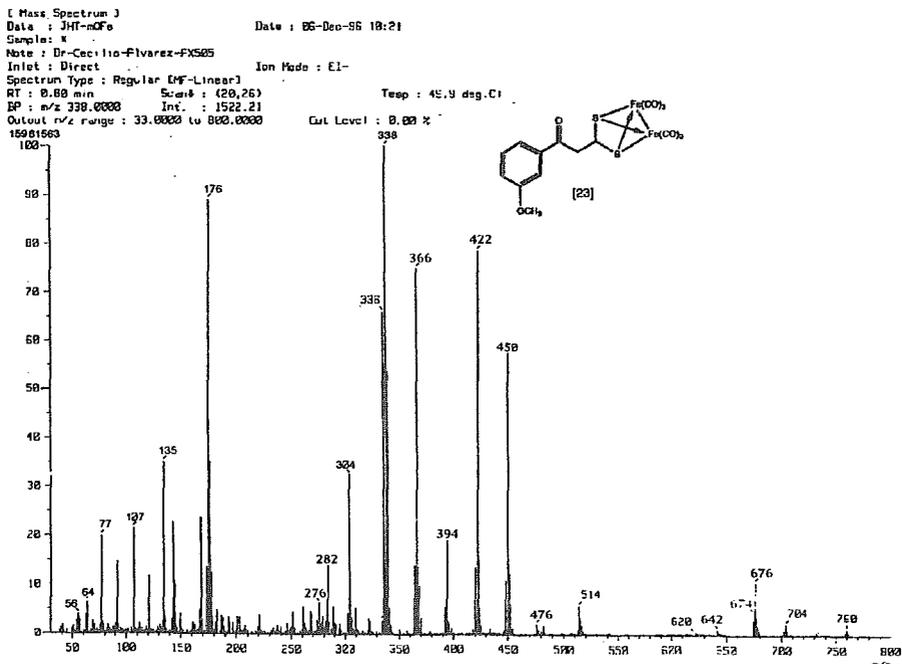
Espectro No. 41. Espectro de Infrarrojo del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23]



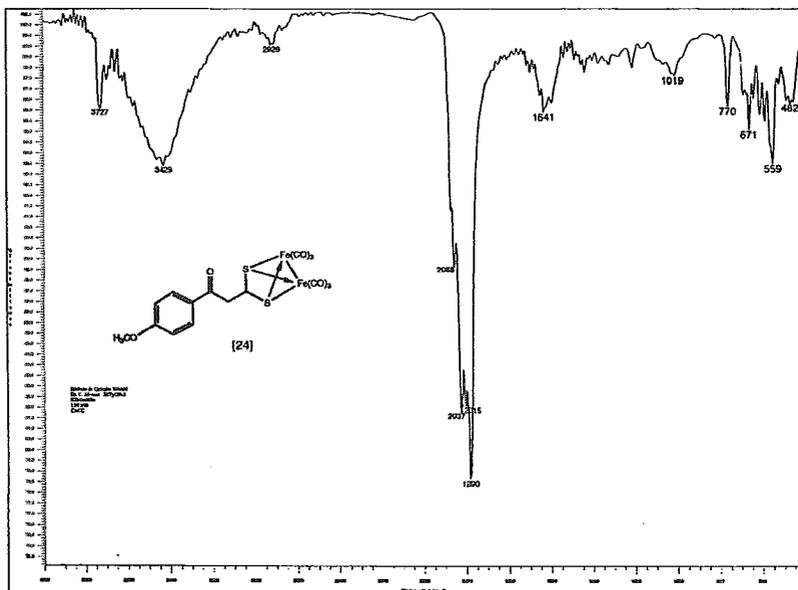
Espectro No. 42. Espectro de RMN¹H del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23]



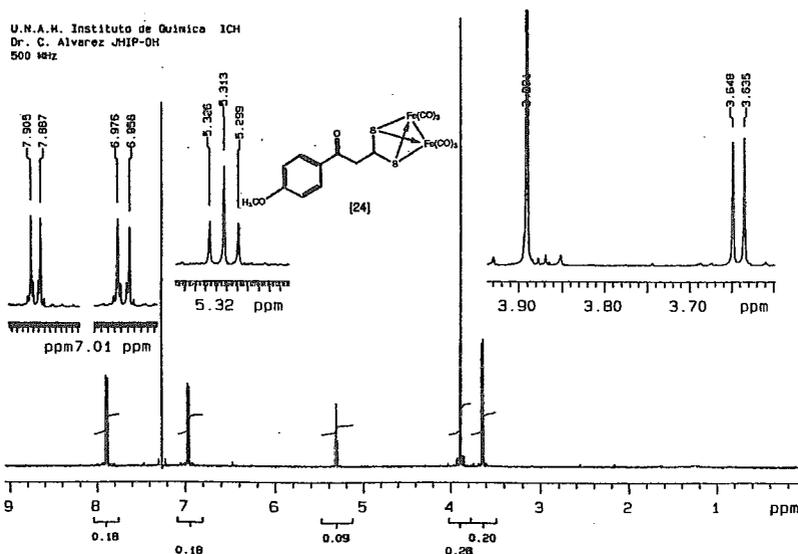
Espectro No. 43. Espectro de RMN¹³C del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23]



Espectro No. 44. Espectro de E.M.-I.E. del del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*m*-metoxibenzoil)etano [23]

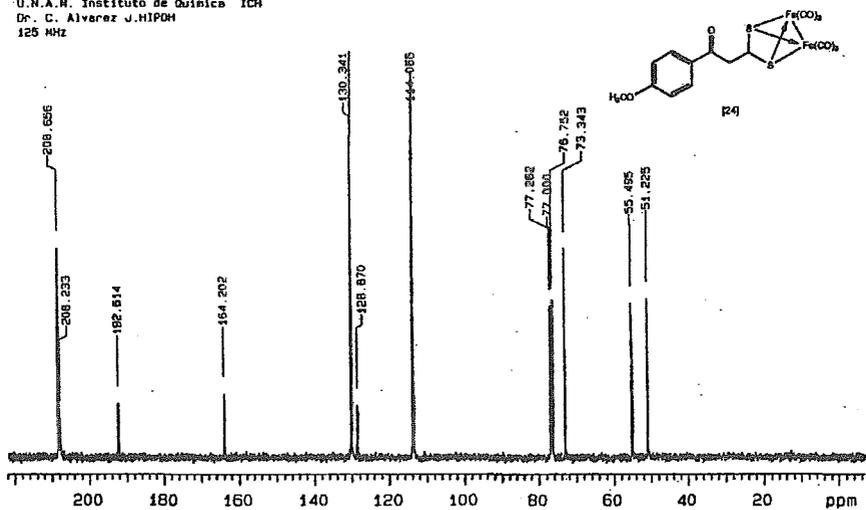


Espectro No. 45. Espectro de Infrarrojo del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*p*-metoxibenzoil)etano [24]



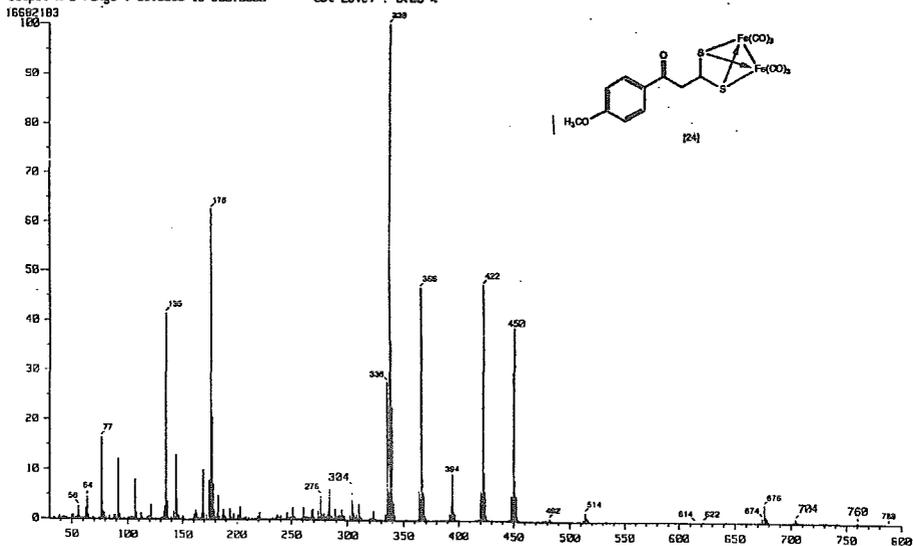
Espectro No. 46. Espectro de RMN¹H del del complejo 1-[μ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(*p*-metoxibenzoil)etano [24]

U.N.A.H. Instituto de Química ICH
 Dr. C. Alvarez J. HIPDH
 125 MHz

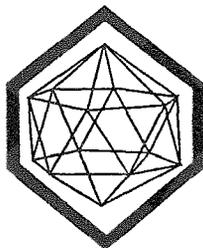


Espectro No. 47. Espectro de RMN¹³C del del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]
 -2-(p-metoxibenzoil)etano [24]

[Mass Spectrum]
 Date : 30-Dec-95 04:37
 Data : PdMeFe
 Sample : #
 Note : Dr-Cecilio-Alvarez-FDS05
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [NF-Linear]
 RT : 1.97 min Scan# : (38,73) Temp : 59.1 deg.C
 BP : m/z 338.0000 Int. : 1598.94
 Output m/z range : 33.0000 to 888.0000
 Cut Level : 9.88 %



Espectro No. 48. Espectro de E.M.-I.E. del del complejo 1-[μ-ditio-bis-(tricarbonilhierro)]
 -2-(p-metoxibenzoil)etano [24]



POLYHEDRON

The International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry

Mail to or contact Home Office:

Ms. Cynthia A. Chisholm
POLYHEDRON JOURNAL
515 Hawthorne Drive
Bloomington, IN 47401, USA
Tel./FAX: 812-339-8757
chisholm@copper.ucs.indiana.edu

Executive Editor North America:

Malcolm H. Chisholm, FRS
Distinguished Professor of Chemistry
Department of Chemistry
Indiana University
Bloomington, Indiana 47405
Tel. (812) 855-6606
FAX (812) 855-7148

January 7, 1997

Dr. Cecilio Alvarez-Toledano
Instituto de Quimica
UNAM, Cto. Exterior
Cd. Universitaria
Coyoacan, 04510, MEXICO, D.F.

Dear Dr. Alvarez-Toledano:

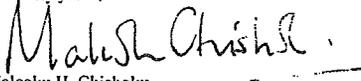
RE: "The Reaction of Lithium Dimethyl Cuprate with...", our Ms. No. 96037.

I shall be pleased to recommend publication of the above subject to the relatively minor corrections/editorial changes noted on the enclosed copy of the manuscript.

In order to expedite publication, please promptly return three suitably revised copies of the above, an electronic version on disk, a set of original figures and drawings and the signed copyright transfer form.

Thank you for submitting your work to *POLYHEDRON*.

Sincerely yours,


Malcolm H. Chisholm

MHC/cc

Enclosures

Published by



PERGAMON PRESS • Oxford • New York • Seoul • Tokyo

**The reaction of lithium dimethyl cuprate with carbonyl iron
 α,β -unsaturated ketone complexes: The structure of a novel
 η^3,η^3 -[(1,6-diphenyl)-3,4-(distyr-1-yl)-1,3,5-hexatriene]-Fe(CO)₂
complex.**

Olivia García-Mellado*

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Depto. de Ciencias Químicas, Sección de Química Orgánica, Av. 1o. de Mayo s/n, Campo 1, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, 54740, Edo. de México.

René Gutiérrez-Pérez

Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Puebla. Av. San Claudio y 14 Sur, Cd. Universitaria, Puebla, Pue.

Cecilio Alvarez-Toledano*, R. Alfredo Toscano, Armando Cabrera

Instituto de Química, UNAM, Cto. Exterior, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D.F.

Abstract: The reaction between η^4 - α,β -unsaturated ketone-Fe(CO)₃ complexes and Me₂CuLi in absence of CO atmosphere yields the corresponding η^4 -vinylketene complexes 2, 4 and 6. The reaction between η^2 -dibenzylideneacetone-Fe(CO)₄ and Me₂CuLi gives a new dimeric complex 8, which was characterized by mass spectrometry, IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and its structure confirmed by single-crystal-X ray analysis.

Key words: Me₂CuLi, ketene, dimeric complex, iron(0).

Introduction

Transition metal complexes of vinylketenes are important intermediates in the synthesis of organic products such as β -lactams¹, aminoacids², phenols³ and heterocyclic compounds⁴. Some stable vinylketenes complexes including those of chromium⁵, cobalt^{6,7}, and iron⁸ have been obtained, characterized and their chemical reactions extensively studied. There are some methods to produce those compounds, for example the η^4 -vinylketenes of iron (0)⁸ complexes have been

prepared by the reaction of the corresponding η^4 -vinylketone of iron (0) compounds with organolithium reagents under a CO atmosphere. In this context, Thomas⁹ found that tricarbonyl complexes of α,β -unsaturated ketones react via a nucleophilic addition pathway with MeMgBr, MeLi and Me₂CuLi leading to 1,4-diketones.

In connection with our investigations on this subject, recently we have reported the synthesis of three new complexes of iron (0) derived from dibenzylideneacetone¹⁰, using the Thomas' method. This gave a η^4 -divinylketene of iron (0) and a new μ -alkylidene complexes, the later representing the stable carbene, like the intermediate suggested by Thomas⁸.

In this work we report the results of the behavior of some η^4 and η^2 complexes of α,β -unsaturated ketone iron (0) towards Me₂CuLi.

Experimental Section

General methods. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Varian 300S spectrometer, using CDCl₃ as solvent and TMS as internal reference. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 283 B or 1420 spectrometer. The electronic impact (EI) ionization mass spectra were acquired on a JEOL JMS-AX505 HA Mass spectrometer operated in the positive ion mode. The acquisition conditions were ion source temperature 230°C, ionization energy 70 eV, emission current 0.14 μ A and ionization current 100 μ A. Melting points were measured using a Mel-Temp II apparatus and are uncorrected. Column chromatography was performed with Merck silica gel (70-230 mesh) using ethyl acetate:hexane in different ratios as eluent. All reagents were obtained from commercial suppliers and used as received. Reactions were performed under nitrogen atmosphere in carefully dried glass-ware. Diethyl ether and benzene were distilled from sodium-benzophenone ketyl under argon atmosphere, and toluene was distilled over sodium wires. Complexes 1, 3, 5, and 7 were prepared by known procedures^{10,11}.

Reaction of lithium dimethylcuprate with tricarbonyl(η^4 -vinylketone)iron (0): formation of complexes 2, 4, 6. The preparation of complex 2 is representative of the procedure used for 4 and 6. Methyl lithium (6.8 cm³, 1.4 M in Et₂O) was added to a suspension of cuprous iodide (0.91 g, 4.8 mmol) in anhydrous diethyl ether (250 cm³) at -78°C under nitrogen and the mixture was stirred by mechanical shaking for 15 min at -78°C and allowed to heat at -23°C for 45 min. The resulting clear and pale yellow solution was cooled at -78°C and treated with a solution of complex 1 (0.90 g 2.4 mmol) in anhydrous diethyl ether (100 cm³) and the mixture was stirred at -78°C for

3.5 h. The resulting dark green solution was quenched with $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ aqueous solution (50 cm^3) at -20°C and allowed to warm at room temperature. The reaction mixture was extracted with diethyl ether, then dried with Na_2SO_4 anhydrous. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was chromatographed on silica-gel. Elution with hexane:ethyl acetate first gave the complex **9** in less 1% yield, then **2** (0.10g, 11%) as a yellow solid (m.p.: 143°C , dec.) and finally dibenzylideneacetone (0.240 g, 42%). The yields for complexes **4** and **6** were 9% and 10% and their melting point are 137°C and 111°C respectively. The complexes **2**, **4**, **6** were identified by comparison of its ^1H , ^{13}C -NMR, EI-MS and IR spectra with literature values^{8,10}.

Reaction of lithium dimethylcuprate with tetracarbonyl(dibenzylideneacetone) iron (0): formation of complex 8. A solution of **7** (0.96 g, 2.4 mmol) in diethyl ether (100 cm^3) was treated as above with lithium dimethyl cuprate (prepared with MeLi 6.8 cm^3 , 1.4 M in Et_2O and CuI 0.91 g, 4.8 mmol). Silica-gel chromatography gave complex **8** (0.31 g, 24 %) as an orange solid; m.p.: 150°C (dec); IR (KBr) 1992 cm^{-1} , 1978 cm^{-1} , 1937 cm^{-1} , 1915 cm^{-1} , (M-CO); ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7.5 - 7.25 ppm (m, 20 H, Ar), 6.65 ppm (d, 2H, $J = 16 \text{ Hz}$, $\text{CCH}=\underline{\text{C}}\text{HPh}$); 6.15 ppm (d, 2H, $J = 16 \text{ Hz}$, $\text{CCH}=\underline{\text{C}}\text{HPh}$); 5.75 ppm (d, 2H, $J = 10 \text{ Hz}$, $\text{Fe}(\text{CCH}=\underline{\text{C}}\text{H})\text{Ph}$); 3.25 ppm (d, 2H, $J = 10 \text{ Hz}$, $\text{Fe}(\text{CCH}=\underline{\text{C}}\text{H})\text{Ph}$). ^{13}C NMR(50 MHz, CDCl_3) δ 214 ppm (M-CO); 142-124 ppm (Ar, C=C); 94 ppm ($\text{Fe}(\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H})\text{Ph}$); 88 ppm ($\text{Fe}(\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH})\text{Ph}$); 61 ppm ($=\text{HC}-\underline{\text{C}}-(\text{CH}=\text{Fe})$). EI-MS 548 m/z (M^+), 492 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 436 for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}$.

Formation of complex 8 from complex 2 or the complex 9. A solution of complex **2** (0.25 g, 0.60 mmol) in benzene (50 cm^3) was refluxed for 24 h. The solution was evaporated under vacuum and the reaction mixture chromatographed on silica-gel with hexane:ethyl acetate to give **8** (0.03 g, 17%). Complex **9** (0.10 g, 0.20 mmol) was dissolved in toluene (50 cm^3) and was heated for 72 h. The solution was treated as above to give complex **8** (0.008 g, 8%).

X-ray data collection, structure solution and refinements for 8. The single crystals of complex **8** were grown by slow evaporation from a hexane:dichlorometane solution to 0°C as orange plates. A crystal summary is given in Table 2. The crystal dimensions were 0.60 X 0.44 X 0.06 mm. Intensity data were collected on a Siemens P4/PC diffractometer equipped with Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) using variable scan speed in range 4.00 to $60.0^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω , scan range (ω) 1.20° , and selected the

background/scan ratio to 50%. The data were corrected Lp and a semiempirical Face-indexed absorption correction was applied.

The structure was solved by Direct Methods (SIR92)¹² and refined by Full-Matrix Least-Squares using the Siemens SHELXTL PLUS (PC version)¹² program, which gave final discrepancy indices $R = 4.71\%$, $wR = 5.48\%$ ($w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0008 F^2]$) with 1874 ($F > 4.0 \sigma(F)$) observed reflections. Atomic coordinates have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre.

Results and Discussion

The complex **1** was treated with 2 eq lithium dimethylcuprate to give complex **2** as an air-stable yellow solid with 11 % yield, μ -alkylidene complex **9**¹⁰ in less 1% yield and dibenzylideneacetone in 42 % yield. Complex **2** was identified on the basis of their spectroscopic data (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and mass spectrometry) as the tricarbonyl(η^4 -divinylketene)iron(0) complex previously reported. Complex **3** and **5** under similar conditions also led to the isolation of compounds **4** and **6** in 9 % and 10 % yields respectively (Scheme 1). The spectroscopic data correspond to those reported in the literature⁸.

The mechanism for the formation of η^4 -vinylketene can be thought to be similar to that proposed by Thomas⁸, with the key metal acyl intermediate, suffering an acyl elimination instead of the acyl group migration to a β -carbon of ligand. Vinylcarbene then undergoes carbonylation, taking the CO from the decomposition of tricarbonyl(η^4 -dibenzylideneacetone)iron(0) to generate in this way the η^4 -vinylketene of iron (Scheme 2).

When the tetracarbonyl(η^2 -vinylketone)iron(0) complex **7** was treated with 2 eq of lithium dimethylcuprate in the aforementioned conditions, the reaction product was an air-stable orange crystalline compound in 24 % yield. The structure was established by spectroscopic and confirmed by X-ray crystal analysis as a new dimeric complex of iron(0) **8** similar to one complex previously reported by Alvarez *et al*¹³ (Scheme 3).

Complex **8** exhibits in the IR spectrum $\nu(\text{CO})$ frequencies of high intensity at 1992, 1978, 1937, 1915 cm^{-1} which correspond to M-CO bond, and no ketone carbonyl frequency was found. The mass spectrum shows M^+ at 548 m/z , and a signal with significant relative intensity at 492 m/z corresponding to M-2CO fragment, in 436 m/z appears a fragment which belongs to $\text{C}_{34}\text{H}_{28}$, all ions suggest that two $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ units are coupled through carbon-carbon bond formation. The ¹H-NMR spectrum showed the aromatic protons between δ 7.5 and 7.1 ppm, at δ 6.65 and 6.15 ppm ($J = 16$ Hz), as

two doublets coupled, which belongs to the free double bond, at high field displayed at δ 5.75 and 3.25 ppm as two doublets ($J = 10$ Hz) owing to coordinated double bond. The proton counting $^1\text{H-NMR}$ spectrum suggests that the formed complex must be in a high symmetrical arrangement. This fact was confirmed by the simplicity of the ^{13}C NMR spectrum which exhibits a resonance for a terminal CO at δ 214 ppm, resonance for phenyl groups and free double bonds between δ 142 and 124 ppm (9 peaks) and three signals at δ 94, 89 and 61 ppm which correspond to coordinated double bonds and quaternary carbon atom.

The structure of this complex **8** was finally assessed by an X-ray diffraction study. Its ORTEP projection is shown in Figure 1 whereas the bond distances (\AA) and the bond angles (deg) are gathered in Table 1. In the crystal, the whole molecule lies on special position with local C_2 symmetry, as result the organic ligand comprise two nearly coplanar moieties connected through the bond C3-C3' and making a dihedral angle of 104° between the two halves.

Inspection of the bond lengths and angles reveals the presence of an allylic system (C1-C2-C3)¹⁴ and a formal C=C double bond (C4-C5) on each half. Phenyl rings (C6 to C11 and C12 to C17) are slightly twisted (34 and 28° , respectively, towards the same side, from the mean plane calculated through C1 to C5).

The coordination polyhedron can be best described as a tetrahedron with two CO groups and two allyl moieties coordinated to the iron atom. The most important feature of complex **8** is the coordination of the C_3H_4 unit as a bis chelating (π -allyl) ligand to $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ^{15,16}.

On the other hand the same dimeric complex **8** was obtained in 17% yield when η^4 -vinylketene of iron **2** was refluxed in benzene during 24 h, and complex **8** was also produced in 8% yield when a solution of complex **9** was refluxed in toluene during 72 h (scheme 4).

Formation of complex **8** in all these cases can be explained via the Thomas' intermediate^{17,18,19}: this carbene probably undergoes a coupling reaction leading to dimeric complex **8** either via free carbene or complex carbene **10** with loss of a $\text{Fe}(\text{CO})_4$ unit²⁰ (Scheme 5).

Conclusion

In conclusion, in this work we found that reaction of η^4 - α,β -unsaturated ketone- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complexes with Me_2CuLi proceeded in absence of CO atmosphere to afford the corresponding η^4 -vinylketene complexes in low yields instead of

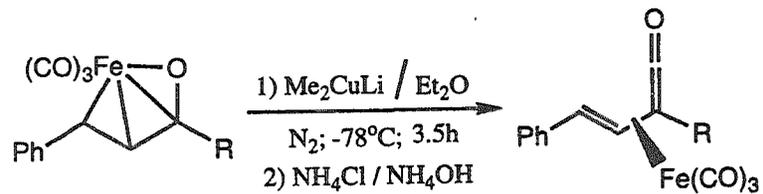
generating the 1,4-diketone. Also noteworthy was the formation of a new dimeric complex when Me_2CuLi reacts with η^2 -dibenzylideneacetone- $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

Acknowledgments. The authors gratefully acknowledge to DGAPA-UNAM-IN204395 for financial support and to Rocío Patiño Maya, Javier Flores and Isabel Chávez for technical assistance.

References

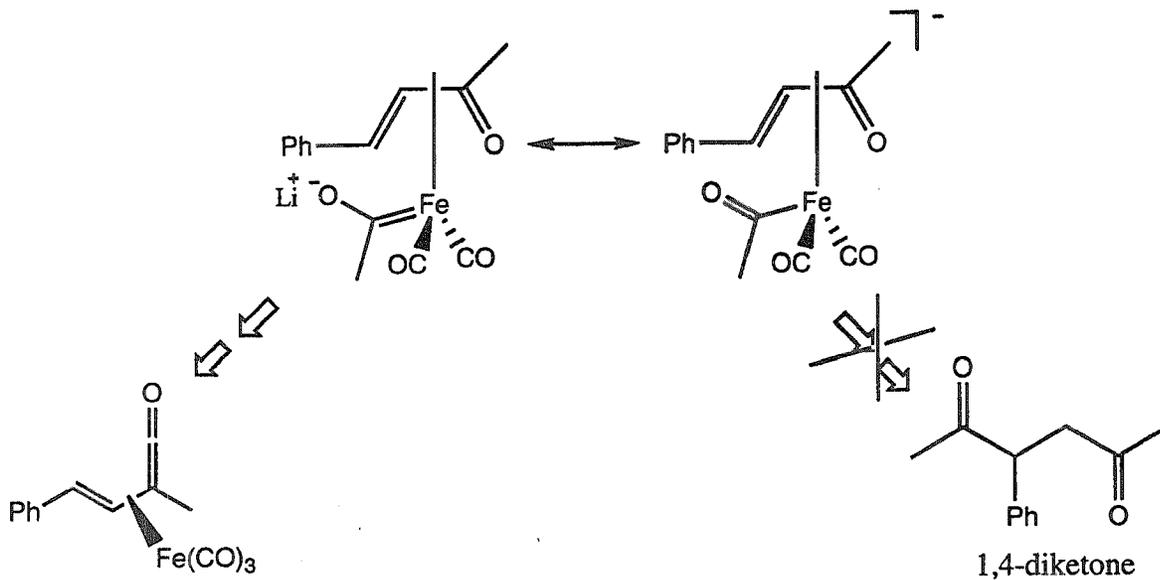
1. L. S. Hegedus, R. Imwinkelreid, M. Alarid-Sargent, D. Drorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1109.
2. L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. Delombert, R. Imwinkelreid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2264.
3. G. Morris, S. P. Saberi, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 209.
4. A. C. Reduto dos Reis, L. S. Hegedus, *Organometallics*, 1995, **14**, 1585.
5. (a) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8615; (b) B. A. Anderson, J. Bao, T. A. Branvold, C. A. Challener, W. D. Wulff, Y.-C. Xu, A.L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10671.
6. (a) W. D. Wulff, S.R. Gilberton, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 520; (b) M. A. Huffman, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8617.
7. M. A. Huffman, L. S. Liebeskind, W.T. Pennington, *Organometallics*, 1992, **11**, 255.
8. N. W. Alcock, C. J. Richards, S. E. Thomas, *Organometallics*, 1991, **10**, 231.
9. (a) S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 226. (b) T. N. Dank, D. Rakshit, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. (I)*, 1988, 2091.
10. (a) A. C. Cano C., N. Zuñiga-Villareal, C. Alvarez T., R. A. Toscano, M. Cervantes, A. Díaz, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **464**, C23; (b) S. Bernès, R. A. Toscano, A. C. Cano, O. García Mellado, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **489**, 15.
11. A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2031.
12. G. M. Sheldrich, *SHELXTLS/PC User's Manual*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, (1990).
13. C. Alvarez-Toledano, A. C. Cano, R. A. Toscano, A. Parlier, H. Rudler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1993, **130**, 601.
14. J.-B. Chen, G.-X. Lei, M.-C. Shao, X.-J. Xu, Z.-Y. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1296, and references therein.
15. R. B. King, C. A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2408.

16. A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kristaya, G. A. Shechembelov, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **14**, 395.
17. I. Bkonche-Waksman, J. S. Ricci, T. F. Koetzle, J. Weichmann, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1492.
18. W. A. Heirman, J. Gimeno, J. Wichman, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **231**, C69.
19. G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. in Organomet. Chem.*, 1988, **28**, 1.
20. N. W. Alcock, C. J. Richards, S. E. Thomas, *Organometallics*, 1992, **11**, 154.

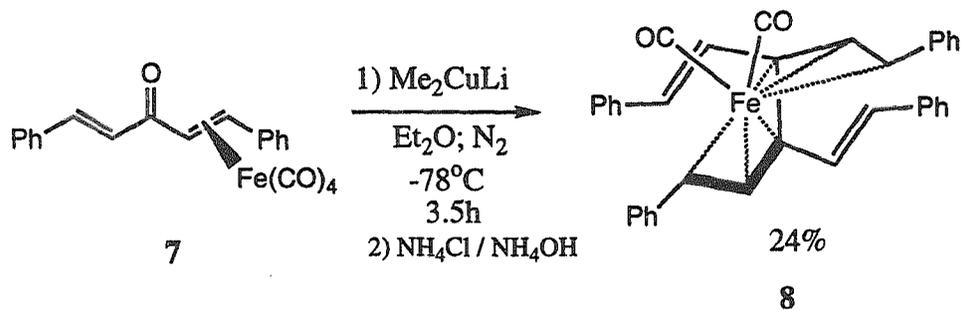


	R	Yield (%)
1		2
2	11	
3		4
4	9	
5		6
6	10	

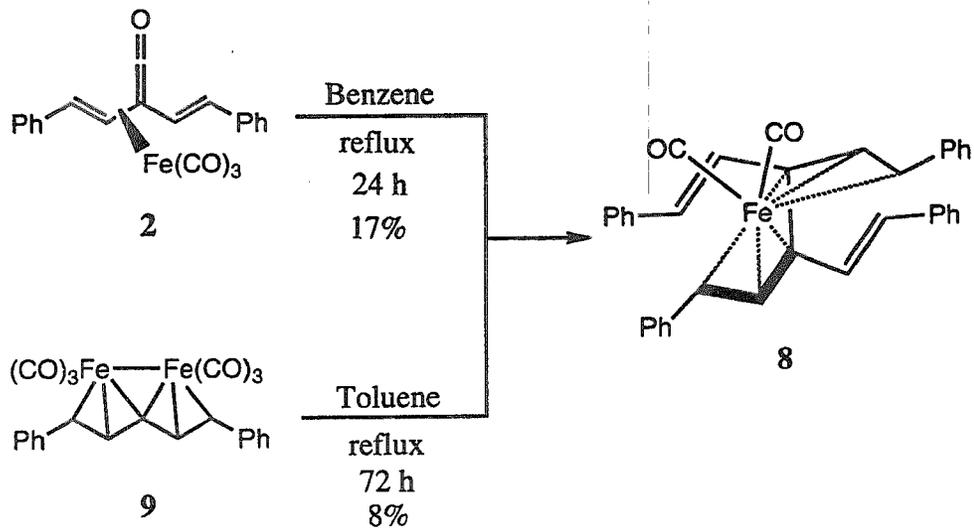
Scheme 1



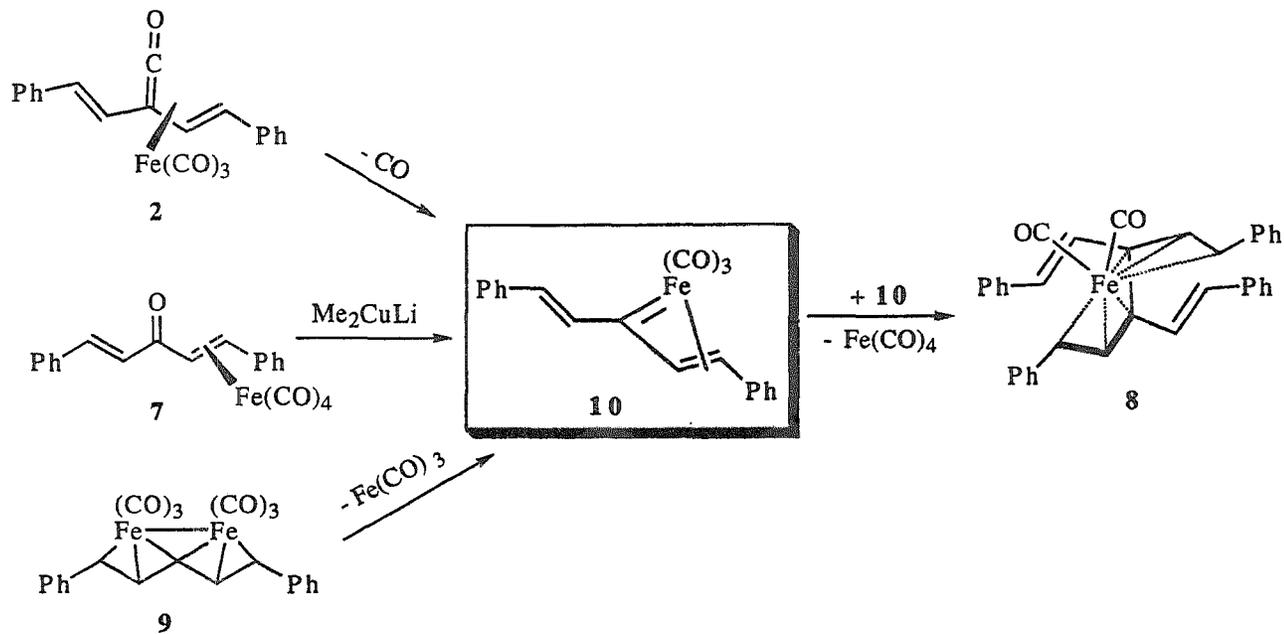
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

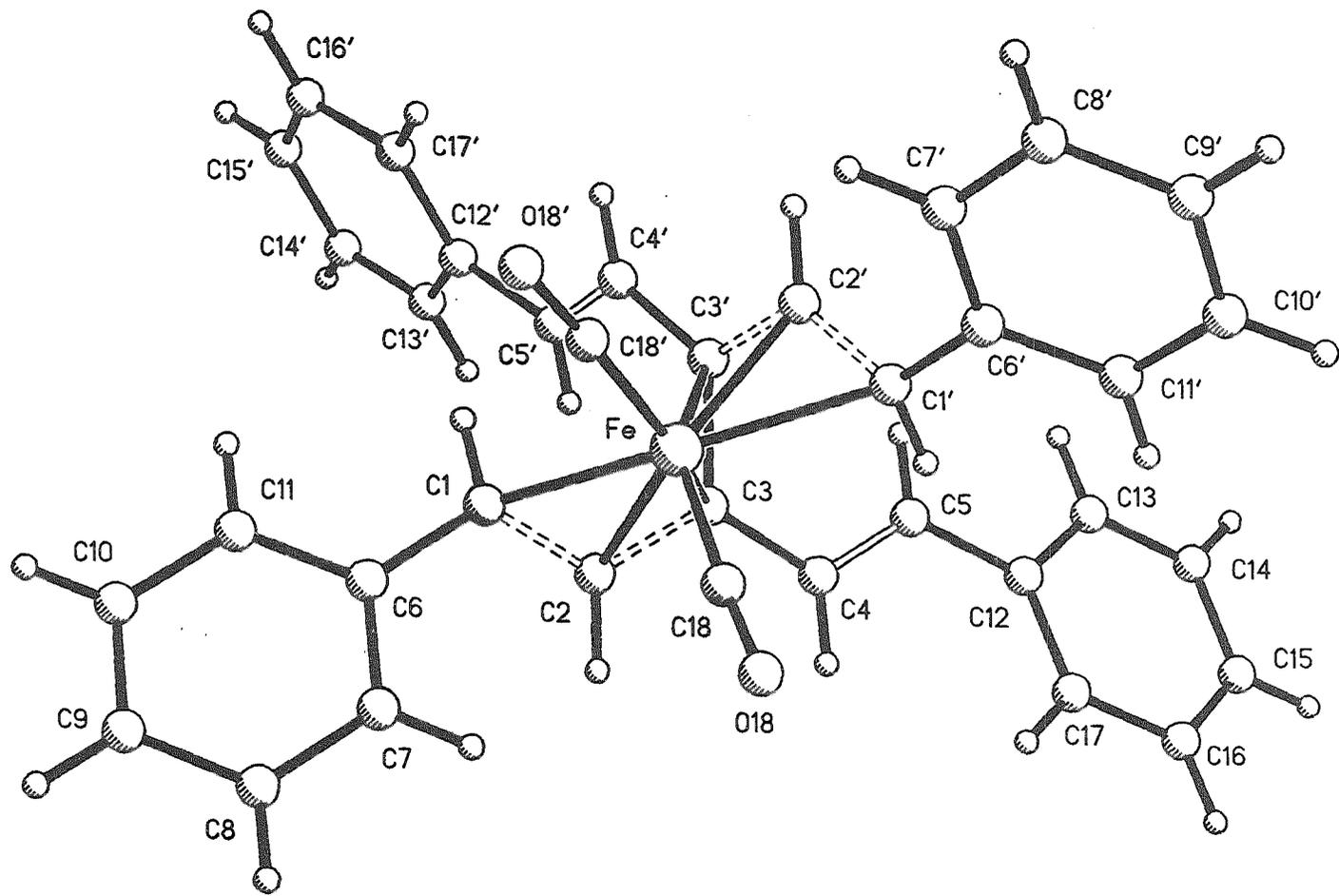


Table 1. Bond lengths (Å) and angles (deg) for C₃₄H₂₈Fe(CO)₂ (8)

Fe-C(1)	2.157 (3)	Fe-C(2)	2.085 (3)
Fe(1)-C(3)	2.081 (4)	Fe(1)-C(18)	1.771 (4)
C(1)-H(1)	0.951 (44)	C(1)-C(2)	1.415 (5)
C(1)-C(6)	1.473 (5)	C(2)-H(2)	0.967 (42)
C(2)-C(3)	1.409 (5)	C(3)-C(4)	1.452 (5)
C(3)-C(3')	1.500 (6)	C(4)-H(4)	0.917 (44)
C(4)-C(5)	1.337 (5)	C(5)-H(5)	0.885 (43)
C(5)-C(12)	1.466 (6)	C(6)-C(7)	1.385 (6)
C(6)-C(11)	1.380 (6)	C(7)-C(8)	1.383 (7)
C(8)-C(9)	1.387 (9)	C(9)-C(10)	1.347 (9)
C(10)-C(11)	1.377 (8)	C(12)-C(13)	1.400 (6)
C(12)-C(17)	1.386 (6)	C(13)-C(14)	1.372 (7)
C(14)-C(15)	1.365 (8)	C(15)-C(16)	1.367 (8)
C(16)-C(17)	1.393 (7)	C(18)-O(18)	1.143 (6)
C(1)-Fe-C(2)	38.9 (1)	C(1)-Fe-C(3)	71.2 (1)
C(2)-Fe-C(3)	39.5 (1)	C(1)-Fe-C(18)	108.2 (2)
C(1)-Fe-C(1')	152.8 (2)	C(2)-Fe-C(1')	120.5 (1)
C(3)-Fe-C(1')	83.3 (1)	C(18)-Fe-C(1')	90.4 (2)
C(1)-Fe-C(2')	120.5 (1)	C(2)-Fe-C(2')	110.0 (2)
C(3)-Fe-C(2')	72.6 (1)	C(18)-Fe-C(2')	129.2 (2)
C(1)-Fe-C(3')	83.3 (1)	C(2)-Fe-C(3')	72.6 (1)
C(3)-Fe-C(3')	42.2 (2)	C(18)-Fe-C(3')	149.7 (2)
C(1)-Fe-C(18')	90.4 (2)	C(2)-Fe-C(18')	129.7 (2)
C(3)-Fe-C(18')	149.7 (2)	C(18)-Fe-C(18')	94.5 (3)
Fe-C(1)-C(2)	67.8 (2)	Fe-C(1)-C(6)	125.9 (3)
C(2)-C(1)-C(6)	121.6 (3)	Fe-C(2)-C(1)	73.3 (2)
Fe-C(2)-C(3)	70.1 (2)	C(1)-C(2)-C(3)	121.9 (3)
Fe-C(3)-C(2)	70.4 (2)	Fe-C(3)-C(4)	127.6 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.8 (3)	Fe-C(3)-C(3')	68.9 (1)
C(2)-C(3)-C(3')	116.0 (3)	C(4)-C(3)-C(3')	122.1 (3)
C(3)-C(4)-C(5)	123.5 (3)	C(4)-C(5)-C(12)	126.8 (3)
C(1)-C(6)-C(7)	123.3 (4)	C(1)-C(6)-C(11)	119.4 (4)
C(7)-C(6)-C(11)	117.2 (4)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3 (4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7 (5)	C(8)-C(9)-C(10)	119.5 (6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8 (5)	C(6)-C(11)-C(10)	121.5 (5)
C(5)-C(12)-C(13)	120.0 (4)	C(5)-C(12)-C(17)	122.6 (4)
C(13)-C(12)-C(17)	117.4 (4)	C(12)-C(13)-C(14)	121.5 (4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8 (5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.3 (3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.6 (5)	C(15)-C(16)-C(17)	119.8 (5)
C(12)-C(17)-C(16)	120.8 (4)	Fe-C(18)-O(18)	176.9 (4)

Table 2. Crystal data and refinement for complex 8

Formula	$C_{36}H_{28}FeO_2$
M_w	548.4
Crystal system	Monoclinic
Space group	C_2/c
a (Å)	24.422(3)
b (Å)	9.202(2)
c (Å)	12.833(2)
β (deg)	95.15(2)
V (Å ³)	2872.3
Z	4
D_c (Mg/m ³)	1.268
F (000)	1144
Diffractometer	Siemens P4/PC
Radiation	MoK α
Scan type	ω -2 θ
Scan range (deg)	$3 < 2\theta < 50$
Data collected	2591
Data used(Criterion)	1874 ($F > 4\sigma(F)$)
R(R_w)(%)	4.71 (5.48)

Table S3. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficient ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for complex 8

	x	y	z	U(eq)
Fe	10000	889 (1)	7500	35 (1)
C(1)	9138 (1)	1441 (4)	7305 (3)	41 (1)
C(2)	9445 (1)	2190 (4)	6590 (3)	39 (1)
C(3)	9918 (1)	2999 (4)	6923 (2)	39 (1)
C(4)	10248 (2)	3706 (4)	6183 (3)	42 (1)
C(5)	10644 (2)	4670 (4)	6464 (3)	46 (1)
C(6)	8686 (2)	451 (4)	6946 (3)	46 (1)
C(7)	8685 (2)	-382 (5)	6047 (3)	60 (1)
C(8)	8237 (2)	-1231 (6)	5707 (4)	83 (2)
C(9)	7777 (3)	-1245 (7)	6268 (5)	97 (3)
C(10)	7776 (2)	-443 (8)	7145 (5)	96 (3)
C(11)	8225 (2)	388 (6)	7492 (3)	69 (2)
C(12)	11033 (2)	5308 (5)	5788 (3)	47 (1)
C(13)	11337 (2)	6541 (5)	6117 (3)	56 (1)
C(14)	11712 (2)	7150 (6)	5513 (4)	70 (2)
C(15)	11797 (2)	6545 (6)	4570 (4)	73 (2)
C(16)	11513 (2)	5334 (6)	4221 (4)	69 (2)
C(17)	11127 (2)	4720 (5)	4825 (3)	57 (1)
C(18)	10130 (2)	-417 (5)	6539 (3)	53 (1)
O(18)	10238 (2)	-1255 (5)	5933 (3)	97 (2)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor