

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Orgánica**



**PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE LIGANDO CARBENO  
DESDE COMPLEJOS METAL – CARBENOIDE DEL  
GRUPO 6**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Juan Carlos del Amo Aguado

Bajo la dirección de los doctores

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

María José Mancheño Real

**Madrid, 2003**

**ISBN: 84-669-1862-0**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica



**PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE LIGANDO CARBENO DESDE  
COMPLEJOS METAL-CARBENOIDE DEL GRUPO 6**

**TESIS DOCTORAL**

JUAN CARLOS DEL AMO AGUADO

Madrid, 2003

El trabajo experimental recogido en esta Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Sierra Rodríguez y la Dra. María José Mancheño Real a quienes quiero agradecer, junto a la Dra. Mar Gómez-Gallego, su apoyo, dedicación y esfuerzo para sacar adelante esta tesis doctoral.

También quisiera agradecer a mis compañeros de laboratorio y amigos del departamento su compañía y los buenos ratos pasados así como a todas aquellas personas que realmente me han ayudado y mostrado su apoyo a lo largo de todo este tiempo.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos del Ministerio de Educación y Cultura PB97-0323, del Ministerio de Educación y Cultura y la Comisión Europea 2FD97-0314 y del Ministerio de Ciencia y Tecnología BQU2001-1283 a los que quiero expresar mi agradecimiento. Asimismo, quiero agradecer al Ministerio de Educación y Cultura la concesión de una beca de formación de personal investigador (FPI). Finalmente agradecer a Johnson Matthey PLC la aportación de catalizadores de paladio realizada a nuestro grupo de investigación.

**D. Miguel Ángel Sierra Rodríguez**, Profesor Titular de Química Orgánica, y **Dña. María José Mancheño Real**, Profesor Asociado de Química Orgánica, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria, titulada **PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE LIGANDO CARBENO DESDE COMPLEJOS METAL-CARBENOIDE DEL GRUPO 6**, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid por el Licenciado en Ciencias Químicas **D. Juan Carlos del Amo Aguado**, y autorizan su presentación para ser calificada como Tesis Doctoral.

Madrid, 23 de Abril de 2003

Fdo. Profs. Miguel A. Sierra y María J. Mancheño

Parte de los resultados presentados en esta Memoria se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones:

"Chromium(0)-Carbene Complexes as Carbene Sources: Self-Dimerization and Inter- and Intramolecular C-H insertion Reactions Catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub>".

Miguel A. Sierra, María J. Mancheño, Elena Sáez, Juan C. del Amo.

*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812-6813.

"Pd-Catalysed Inter- and Intramolecular Carbene Transfer from Group 6 Metal-Carbene Complexes".

Miguel A. Sierra, Juan C. del Amo, María J. Mancheño, Mar Gómez-Gallego.

*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851-861.

"Low temperature carbene transfer from alkoxychromium(0) (Fischer) carbene complexes".

Miguel A. Sierra, Juan C. del Amo, María J. Mancheño, Mar Gómez-Gallego.

*Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5435-5438.

"New Pd-Catalyzed Tandem Cyclization Processes on Group 6-bis-Carbene Complexes".

Miguel A. Sierra, Juan C. del Amo, María J. Mancheño, Mar Gómez-Gallego, M. Rosario Torres.

*Chem. Commun.* **2002**, 1842-1843.

"New Rearrangement and Fragmentation Processes of Alkoxyalkynyl (Fischer) Carbene Complexes Induced by Aromatic Diamines".

Miguel A. Sierra, María J. Mancheño, Juan C. del Amo, Israel Fernández, Mar Gómez-Gallego, M. Rosario Torres.

*Organometallics* **2003**, *22*, 384-386.

## Abreviaturas utilizadas en esta Memoria

Ac	acetilo
acac	acetilacetato
anh.	anhidro
Ar	arilo
Bn	bencilo
cat.	catalizador
c.c.f.	cromatografía en capa fina
COD	ciclooctadienilo
Cp	ciclopentadienilo
Cq	carbono cuaternario
dba	dibencilidenacetona
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
eq	equivalente químico
Fc	ferrocenilo
M	mayoritario
m	minoritario
Nu	nucleófilo
t.a.	temperatura ambiente
t	tiempo
THF	tetrahidrofurano
TMS	trimetilsililo

## ÍNDICE

<b>Introducción y objetivos</b> .....	3
<b>I: Estructura y síntesis de complejos metal-carbenoide</b> .....	9
<b>1.1. Aspectos generales</b> .....	9
<b>1.2. Tipos de complejos metal-carbenoide</b> .....	10
<b>1.2.1. Complejos nucleófilos de tipo Schrock</b> .....	11
<b>1.2.2. Complejos electrófilos de tipo Fischer</b> .....	14
<b>1.3. Estructura electrónica de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer</b> .....	14
<b>1.4. Síntesis de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer</b> .....	16
<b>II: Transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide</b> .....	23
<b>2.1. Procesos de dimerización térmica</b> .....	23
<b>2.2. Reacciones de ciclopropanación</b> .....	29
<b>2.3. Reacciones de inserción C-H</b> .....	33
<b>2.4. Reacciones de <math>\beta</math>-eliminación de hidrógeno</b> .....	39
<b>2.5. Procesos de transmetalación de ligando carbeno desde complejos de metales del grupo 6</b> .....	42
<b>2.5.1. Procesos de transmetalación estequiométrica</b> .....	42
<b>2.5.2. Procesos de transmetalación catalíticos</b> .....	47
<b>2.6. Discusión de resultados</b> .....	54
<b>2.6.1. Reactividad de complejos alcóxicarbenoide frente a reactivos de paladio</b> .....	54
➤ <b>Procesos de dimerización intermolecular de ligando carbeno</b> .....	54
➤ <b>Procesos de <math>\beta</math>-eliminación de hidrógeno</b> .....	60

➤ Procesos de dimerización intramolecular de ligando carbeno .....	63
➤ Procesos de inserción C-H intramoleculares .....	66
2.6.2. Desarrollo de procesos catalíticos en cascada.....	71
2.6.3. Procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos aminocarbenoide .....	82
2.6.4. Procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por otros metales de transición .....	86
➤ Procesos de dimerización de ligando carbeno catalizados por Ni y Cu.....	87
➤ Procesos de ciclopropanación e inserción C-H catalizados por metales de transición .....	92
2.7. Parte experimental.....	102
2.8. Conclusiones .....	138
<b>III: Procesos de transferencia de ligando carbeno inducidos fotoquímicamente.....</b>	<b>143</b>
3.1. Antecedentes .....	153
3.3.1. Reactividad fotoquímica de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer.....	143
3.2. Discusión de resultados .....	146
3.3. Parte experimental.....	156
3.3.1. Reacciones fotoquímicas: Procedimiento general.....	156
3.3.2. Reacciones térmicas: Procedimiento general.....	162
3.4. Conclusiones .....	164
<b>IV: Reacciones de adición de nucleófilos y fragmentación.....</b>	<b>167</b>
4.1. Antecedentes .....	167
4.1.1. Reacciones de adición nucleófila .....	167



4.1.2. Procesos de fragmentación de ligando carbeno .....	173
4.2. <b>Discusión de resultados</b> .....	175
4.2.1. Síntesis de complejos bis-carbénicos mediante reacciones de adición nucleófila .....	175
4.2.2. Reordenamiento pentacarbonil(carbeno)cromo(0) → pentacarbonil(isonitrilo) cromo(0) .....	180
4.2.3. Procesos de fragmentación de complejos metal-carbenoide .....	193
4.3. <b>Parte experimental</b> .....	199
4.4. <b>Conclusiones</b> .....	232
<b>V: Parte experimental general</b> .....	235
<b>Anexo I: Datos cristalográficos</b> .....	251
Datos cristalográficos obtenidos para el compuesto <b>156</b> .....	251
Datos cristalográficos obtenidos para el compuesto <b>212b</b> .....	259
<b>Bibliografía</b> .....	273

## **Introducción y objetivos**

## Introducción.

Desde la preparación del primer complejo metal-carbenoide estabilizado por un heteroátomo en 1964 por Fischer y Maasböl,<sup>1</sup> se ha producido un rápido desarrollo de los métodos sintéticos que permiten acceder a una gran variedad de este tipo de compuestos organometálicos, así como de las estrategias empleadas para su aplicación en síntesis orgánica.<sup>2</sup> Una de las características más importantes que presentan estos complejos organometálicos es su capacidad para proporcionar, con el mismo tipo de sustituyentes, un amplio rango de productos mediante la elección adecuada de las condiciones de reacción. En la mayoría de los casos, estas transformaciones pueden efectuarse con una gran selectividad. Reacciones tales como la benzoanelación de Dötz o la generación fotoquímica de cetenas coordinadas a cromo son hoy en día reacciones ya clásicas, que han demostrado el potencial sintético de estos complejos metal-carbenoide. Por el contrario, existen otros aspectos de la química de estos complejos que son poco conocidos. Por ejemplo, hasta el inicio del presente trabajo, no se había estudiado la posibilidad de efectuar reacciones de transferencia catalítica de ligandos carbeno desde complejos metal-carbenoide del grupo 6 (carbenos de tipo

---

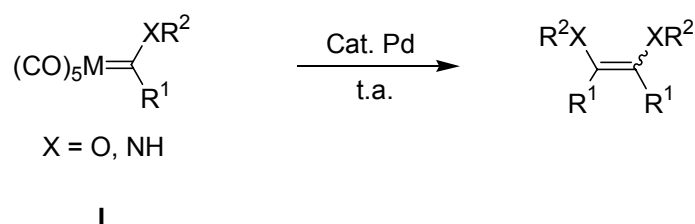
<sup>1</sup> Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

<sup>2</sup> (a) Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "Transition Metal Carbene Complexes", ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1983. (b) Wulff, W. D. En "Comprehensive Organic Synthesis", Trost, B. M., Fleming, I., Eds., Pergamon: New York, 1991; Vol. 5, pp. 1065-1113. (c) Wulff, W. D. En "Comprehensive Organometallic Chemistry II"; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: New York, 1995; Vol. 12, pp. 469-547. (d) Doyle, M. P. En "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds., Pergamon: New York, 1995; Vol. 12, pp. 387-420. (e) Harvey, D. F.; Sigano, D. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271. (f) Aumann, R.; Nienaber, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 163. (g) Hegedus, L. S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105. (h) Wulf, D. F. *Organometallics* **1998**, *17*, 3116. (i) Hegedus, L. S. "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules", 2<sup>a</sup> ed., University Science Books, Sausalito, CA, 1999. (j) Zaragoza Dörwald, F. "Metal Carbenes in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, 1999. (k) Sierra, M. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591. (l) de Meijere, A.; Schirmer, H.; Duetsch, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964. (m) Aumann, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*. (n) Barluenga, J.; Fañanás, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597. (ñ) Herdon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 237. (o) Barluenga, J.; Flórez, J.; Fañanás, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5.

Fischer). Esta aproximación, nos podría permitir generar *in situ* nuevos complejos metal-carbenoide con objeto de modular y dirigir su reactividad hacia una transformación orgánica específica, en función del metal de transición utilizado como catalizador.

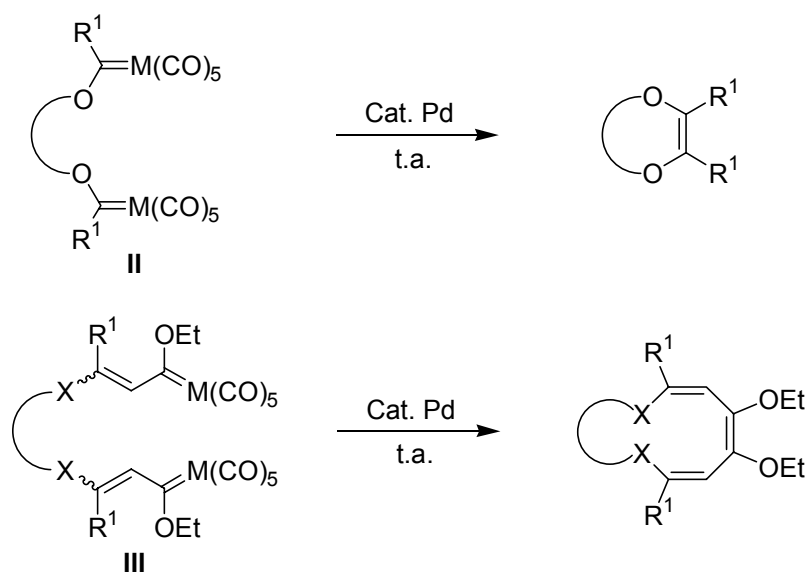
### Objetivos.

El trabajo recogido en esta Memoria tiene como objetivo fundamental el estudio de los procesos de transferencia de ligandos carbeno desde complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, inducidos por cantidades catalíticas de metales de transición. Como reacción para desarrollar esta metodología, hemos elegido la dimerización de los complejos metal-carbenoide de tipo **I** catalizada por reactivos de paladio (Esquema I).



**Esquema I**

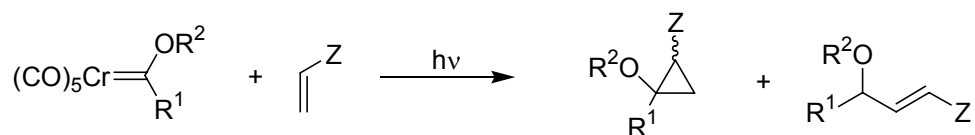
En un segundo objetivo, se extenderá esta metodología a los complejos bis-carbénicos de tipo **II** y **III**. En estos casos, la dimerización intramolecular debe formar compuestos carbo- y heterocíclicos de tamaño medio (Esquema II).

**Esquema II**

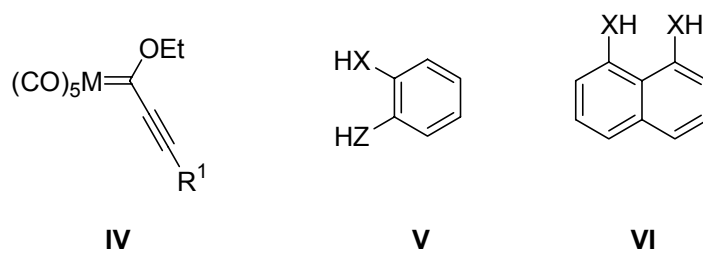
Un tercer objetivo es estudiar la posibilidad de aplicar este tipo de procesos a reacciones en cascada. En estas reacciones se pretende formar varios enlaces carbono-carbono en una sola etapa de reacción, para aumentar de forma notoria la complejidad estructural del producto obtenido en un número mínimo de operaciones sintéticas.

Como objetivo posterior, estudiaremos la posibilidad de inducir la transferencia de ligando carbeno empleando otros metales de transición, tales como níquel y cobre. El empleo de nuevos catalizadores nos podría conducir a reactividades diferentes a las obtenidas mediante catálisis con paladio. Concretamente, se pretende realizar un estudio sistemático del comportamiento de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, **I**, frente a distintos catalizadores de cobre y níquel, en presencia y en ausencia de olefinas.

Paralelamente al desarrollo de los procesos de transferencia catalítica de ligando carbeno, se pretende buscar métodos alternativos para efectuar la transferencia de dichos ligandos en condiciones de reacción suaves. Se estudiará la posible transferencia de carbeno mediante la irradiación con luz visible de varios complejos metal-carbenoide de tipo Fischer en presencia de olefinas electroceptoras (Esquema III).

**Esquema III**

El último objetivo de ese trabajo, en parte consecuencia de los objetivos anteriores, ha sido el estudio de la reactividad de los complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados **IV** con distintos dinucleófilos aromáticos **V** y **VI** (Figura I). Dicho estudio nos ha permitido describir nuevos procesos de reordenamiento y fragmentación del esqueleto del ligando carbeno.

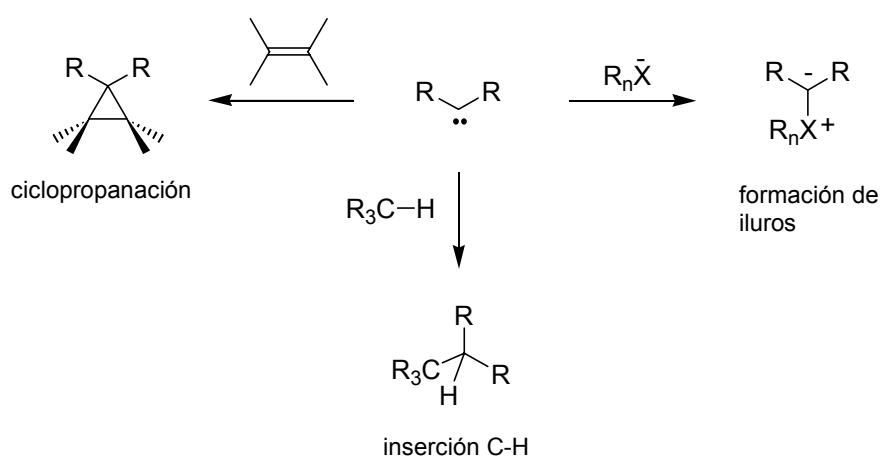
**Figura I**

## **I. Estructura y síntesis de complejos metal-carbenoide**

## 1. Estructura y síntesis de complejos metal-carbenoide.

### 1.1. Aspectos generales.

Un carbeno es una especie carbonada divalente y neutra que sólo dispone de seis electrones en su capa de valencia. Las moléculas que poseen este grupo funcional son extraordinariamente reactivas y su vida media es generalmente muy corta, por lo que se consideran intermedios reactivos. Las reacciones típicas de los carbenos libres son la ciclopropanación, la inserción C-H y la reacción con compuestos que tengan pares de electrones sin compartir para generar iluros (Esquema 1). La reactividad de los carbenos está fuertemente influenciada por las propiedades electrónicas de sus sustituyentes. Estas especies carbénicas se pueden estabilizar de varias formas. Si existe un átomo con un par electrónico sin compartir directamente unido al átomo de carbono carbenoide, el déficit electrónico de éste se compensa en cierta medida por deslocalización electrónica, dando lugar a su estabilización. Una forma general para estabilizar estas especies consiste en su complejación con un metal de transición formando lo que se denomina un complejo metal-carbenoide.



**Esquema 1**



## 1.2. Tipos de complejos metal-carbenoide.

Los complejos de metales de transición con un ligando carbeno en su estructura se denominan complejos metal-carbenoide. Estos complejos se pueden clasificar dentro de varios grupos en función de la naturaleza del metal de transición y del carácter nucleófilo o electrófilo del carbono carbenoide. Tanto las propiedades químicas como la reactividad de un complejo metal-carbenoide dependerán en gran medida de las propiedades electrónicas del fragmento metálico, es decir, de la capacidad del metal para aceptar electrones  $\sigma$  procedentes del carbeno y de su capacidad de retrodonación  $\pi$  a un orbital  $p$  vacío del átomo de carbono carbenoide. De este modo, se pueden considerar cuatro tipos de fragmentos metálicos en función de sus propiedades electrónicas:

- a) Buenos aceptores  $\sigma$  y buenos retrodonadores  $\pi$ ;
- b) Pobres aceptores  $\sigma$  y buenos retrodonadores  $\pi$ ;
- c) Buenos aceptores  $\sigma$  y pobres retrodonadores  $\pi$ ;
- d) Pobres aceptores  $\sigma$  y pobres retrodonadores  $\pi$ .

A la situación a) pertenecen los denominados carbenos de tipo Schrock. Estos compuestos se caracterizan por tener un enlace metal-carbeno fuerte y su átomo de carbono carbenoide es nucleófilo. La situación b) también conduciría a la obtención de carbenos nucleófilos pero con un enlace más débil. Como ejemplos de este tipo de carbenos nucleófilos estarían los catalizadores de Grubbs empleados para la metátesis de olefinas en fase homogénea. La situación c) daría lugar a carbenos electrófilos o incluso de tipo carbocatiónico. Dentro de este grupo se encontrarían los carbenos de tipo Fischer. Por último, en la situación d) la interacción entre el metal y el carbeno sería muy débil dando lugar a carbenos altamente reactivos con un comportamiento similar a los carbenos libres (Figura 1).

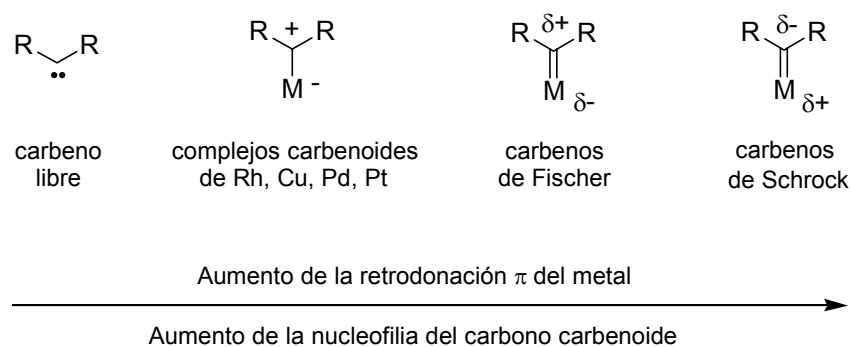


Figura 1

### 1.2.1. Complejos nucleófilos de tipo Schrock.

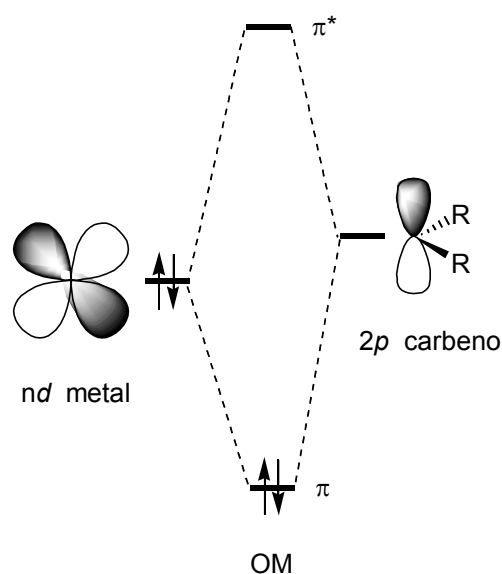
Los complejos metal-carbenoide de tipo Schrock<sup>3</sup> se caracterizan por tener en su estructura un metal de transición temprana (Ta, Zr, Ti, etc.). El metal se encuentra en un alto estado de oxidación (normalmente  $d^0$ ) y está coordinado a ligandos fuertemente dadores, tales como grupos alquilo o ciclopentadienilo (Figura 2). El ligando carbeno suele ser un grupo  $=\text{CH}_2$  y se considera formalmente como un ligando de cuatro electrones dinegativo,  $[\text{H}_2\text{C}::]^{2-}$ . Estos complejos suelen representarse en forma de iluros como  $\text{M}^+-\text{CH}_2^-$ .



Figura 2

<sup>3</sup> (a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98. (b) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158. (c) Para una revisión véase: Stille, J. R., "Transition Metal Carbene Complexes. Tebbe's Reagent and Related Nucleophilic Alkylidenes", en "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds., Pergamon, Oxford, U.K., 1995, Vol. 12, pp. 577-600. (d) Schrock, R. R. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 1.

En los complejos de tipo Schrock existe una fuerte interacción  $\pi$  entre el metal y el ligando carbeno.<sup>4</sup> El fuerte solapamiento entre el orbital  $d$  del metal y el orbital  $2p$  del carbeno permite la transferencia efectiva de electrones desde el metal al carbono carbenoide electrodeficiente. Por este motivo, el átomo de carbono carbenoide de estos complejos presenta un carácter nucleófilo y reaccionará con agentes electrófilos (Figura 3).



**Figura 3**

Dentro del grupo de complejos metal-carbenoide nucleófilos se encuentran los catalizadores de Schrock y de Grubbs utilizados para la metátesis de olefinas (Figura 4). Este tipo de complejos ha tenido una enorme repercusión en síntesis orgánica a lo largo de la última década.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Fleming, I. "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, Chichester, U.K., 1976.

<sup>5</sup> (a) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (b) Schrock, R. R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141. (c) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012. (d) Yet, L. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963. (e) Weatherhead, G. S.; Houser, J. H.; Ford, J. G.; Jamieson, J. Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9553. (f) Aeilts, S. L.; Cefalo, D. R.; Bonitatebus, Jr. P. J.; Houser, J. H.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1452. (g) Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954. (h) Louie, J.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 2153.

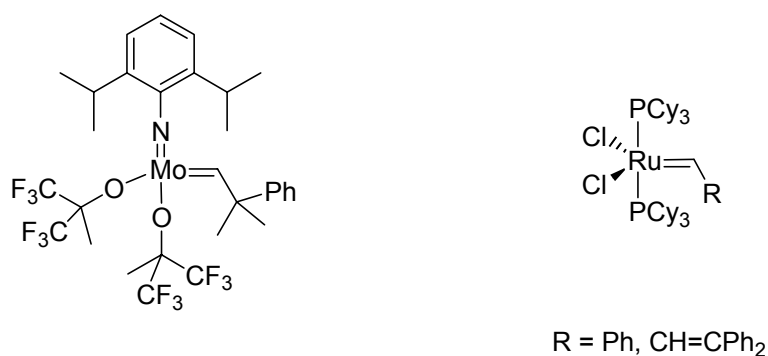


Figura 4

Reacciones tales como la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP),<sup>6</sup> la metátesis cruzada (CM)<sup>7</sup> y sobre todo la metátesis de cierre de anillo (RCM),<sup>8</sup> resultan en la actualidad herramientas indispensables en síntesis orgánica. Esto se debe al desarrollo de nuevas generaciones de estos catalizadores de rutenio para la metátesis de olefinas en fase homogénea.

### 1.2.2. Complejos electrófilos de tipo Fischer.

Los complejos electrófilos de tipo Fischer<sup>2a</sup> contienen en su estructura un metal de transición de los grupos 6 a 8. El metal se encuentra en un bajo estado de oxidación, está coordinado a una serie de ligandos con fuertes propiedades aceptoras de electrones (generalmente grupos CO) y se encuentra directamente unido al carbono carbenoide. En los

<sup>6</sup> (a) Abel, E. W.; Stone, F. G.; Wilkinson, G. "Comprehensive Organometallic Chemistry". Pergamon, Oxford, U.K., 1995, Vol. 12, pág. 1212. (b) Ivin, K. J.; Mol, J. C. "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization". Academic Press, London, 1997. (c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036. (d) Jayaprakash, K. N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1. (e) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565. (f) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.

<sup>7</sup> Algunos ejemplos seleccionados: (a) Diver, S. T.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5106. (b) Schuster, M.; Lucas, N.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **1997**, 823. (c) Brumer, O.; Ruckert, A.; Blechert, S. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441. (d) Cossy, J.; BouzBouz, S.; Hoveyda, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *643*, 216. (e) Kujawa-Welten, M.; Pietraszuk, C.; Marciniak, B. *Organometallics* **2002**, *21*, 840.

<sup>8</sup> (a) Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371. (b) Maier, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2073.

complejos de tipo Fischer el carbono carbenoide es electrófilo y se encuentra estabilizado, adicionalmente, por heteroátomos, tales como O, S o N, directamente unidos a él (Figura 5).

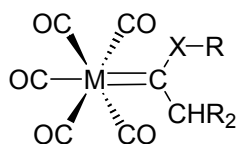


Figura 5

### 1.3. Estructura electrónica de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer.

En los carbenos de tipo Fischer, la unión entre el metal y el ligando carbénico consiste en un enlace dador de tipo  $\sigma$  desde el ligando a un orbital híbrido  $d^2sp^3$  vacío del metal. El enlace se completa por un enlace  $\pi$  débil que se establece por retrodonación desde un orbital  $d$  ocupado del metal al orbital  $p$  del ligando carbeno.<sup>9</sup> La presencia de ligandos electroaceptores CO restringe la capacidad de retrodonación del metal, con lo cual la transferencia de electrones desde el metal al carbeno es menos eficiente que en los carbenos de Schrock. Esto justifica la electrofilia del carbono carbenoide (Figuras 6 y 7).

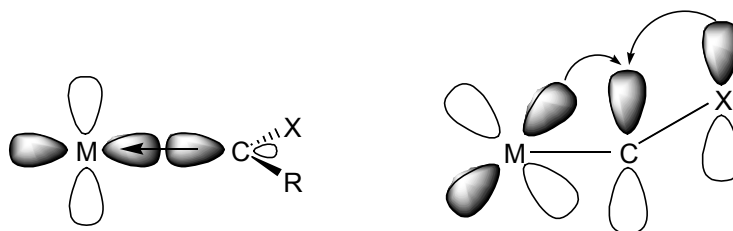


Figura 6

<sup>9</sup> Elschembroich, C.; Salzer, A, "Organometallics: A Concise Introduction", VCH Publishers, New York, 1989, pág. 212.

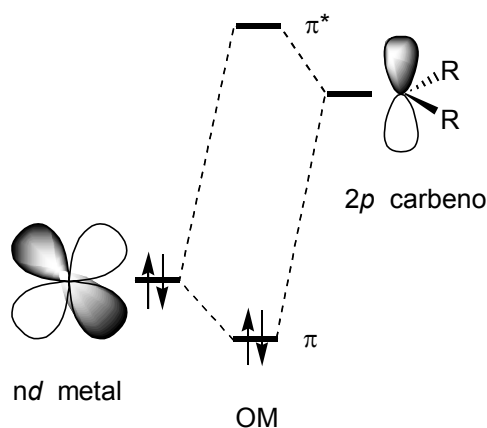


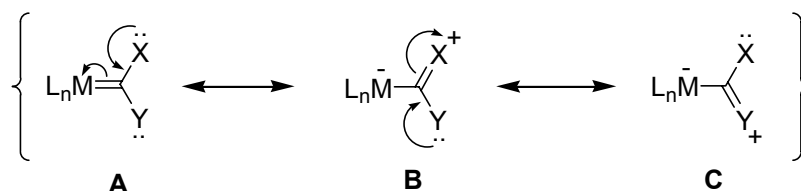
Figura 7

La deficiencia de carga que presenta el átomo de carbono carbenoide se compensa en parte por la cesión electrónica del par de electrones sin compartir del heteroátomo. Por esta razón, la reactividad frente a nucleófilos de los carbenos de tipo Fischer aumenta al disminuir la capacidad de cesión electrónica del heteroátomo (orden de reactividad: O > S > N).

Habitualmente, se considera que el carbono carbenoide posee una hibridación  $sp^2$ , dado que la distancia con sus sustituyentes, en especial con el heteroátomo, es menor que la correspondiente a un enlace sencillo. Las estimaciones realizadas mediante cálculos teóricos, así como las obtenidas experimentalmente por difracción de rayos-X, indican que el orden de enlace entre el átomo carbenoide y el heteroátomo tiene un valor intermedio entre un enlace sencillo y uno doble.<sup>10</sup> Por lo tanto, la estructura de los enlaces M-C-heteroátomo puede describirse como un híbrido de resonancia entre las estructuras **A-C** (Esquema 2). La deslocalización electrónica se observa experimentalmente por la rotación restringida (14-25 Kcal/mol) alrededor del enlace carbono carbenoide-heteroátomo. Adicionalmente, esta

<sup>10</sup> (a) Nakatsuji, H.; Ushio, J.; Han, S.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426. (b) Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 224. (c) Wang, C.-C.; Wang, Y.; Liu, H.-J.; Lin, K.-J.; Chou, L.-K.; Chan, K.-S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8887. (d) Cases, M.; Frenking, G.; Durán, M.; Solá, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4182.

donación desde el heteroátomo al carbono carbenoide se puede correlacionar con los valores de los desplazamientos químicos de  $^{53}\text{Cr}$ -RMN.<sup>11</sup>



Esquema 2

#### 1.4. Síntesis de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer.

El método más general para la preparación de estos compuestos es el descrito por Fischer y Maasböl en 1964.<sup>1</sup> Este método consiste en la reacción entre el correspondiente carbonilo metálico **1** ( $\text{M}(\text{CO})_6$  donde  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) y un reactivo organolítico formándose un complejo aniónico denominado complejo "ate" **2**. La elevada estabilidad que posee este complejo "ate" se debe a la deslocalización de la carga negativa en los cinco ligandos carbonilo  $\pi$ -aceptores restantes. La alquilación del acilmetalato **2** se encuentra dificultada por la fortaleza del par iónico entre el oxígeno y el catión litio.<sup>12</sup> Por este motivo, es necesario usar agentes fuertemente alquilantes tales como sales de trialquiloxonio, sulfato de dimetilo, triflato de metilo o sales de alquildifenilsulfonio.<sup>13</sup> El uso de estos reactivos permite la obtención de los correspondientes complejos alcoxicarbenoideos **3** con excelentes rendimientos (Esquema 3).<sup>14</sup> La alquilación de estos acilmetalatos de litio también se puede realizar con

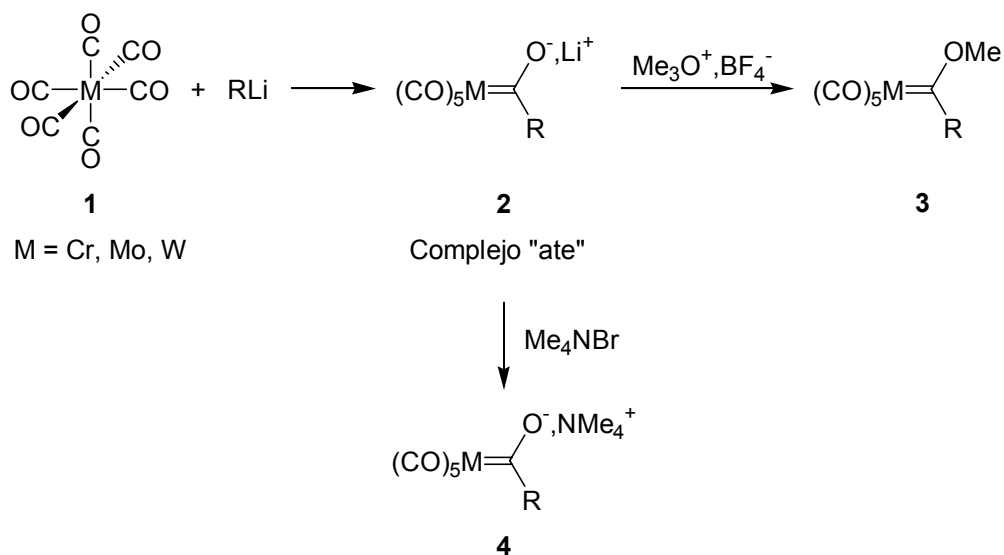
<sup>11</sup> Hafner, A.; Hegedus, L. S.; DeWeck, G.; Hawkins, B.; Dötz, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8413.

<sup>12</sup> Collman, J. P.; Finke, R. G.; Cawse, J. N.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2515.

<sup>13</sup> (a) Nakamura, T.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1994**, 1537. (b) Matsuyama, H.; Nakamura, T.; Iyoda, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4796.

<sup>14</sup> (a) Casey, C. P.; Cyr, C. R.; Boggs, R. A. *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.* **1973**, *3*, 249. (b) Harvey, D. F.; Brown, M. F. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2529.

yoduros de alquilo, permitiendo la incorporación de una mayor variedad de sustituyentes en el resto alcóxido.<sup>15</sup>



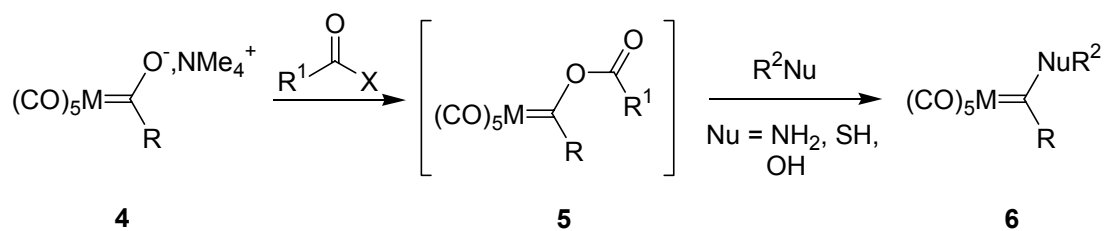
**Esquema 3**

Los complejos "ate" **2** también se pueden aislar como sales estables de amonio. En este caso, se intercambia el ión litio por cationes más voluminosos como el tetrametilamonio. El resultado es un incremento en la reactividad de los acilmetalatos **4** ya que ahora el par iónico es menos fuerte. De este modo, dichos complejos "ate" pueden acilarse fácilmente con haluros de ácidos. Los complejos aciloxicarbenoide **5** así formados son térmicamente inestables y reaccionan con nucleófilos como alcoholes, aminas, o tioles formando nuevos complejos metal-carbenoide diferentemente heterosustituídos **6** (Esquema 4).<sup>16</sup>

<sup>15</sup> Hoye, T. R.; Chen, K.; Vyvyan, J. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 2806.

<sup>16</sup> (a) Schwindt, M. A.; Miller, J. R.; Hegedus, L. S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143. (b) Semmelhack, M. F.; Bozell, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2931.





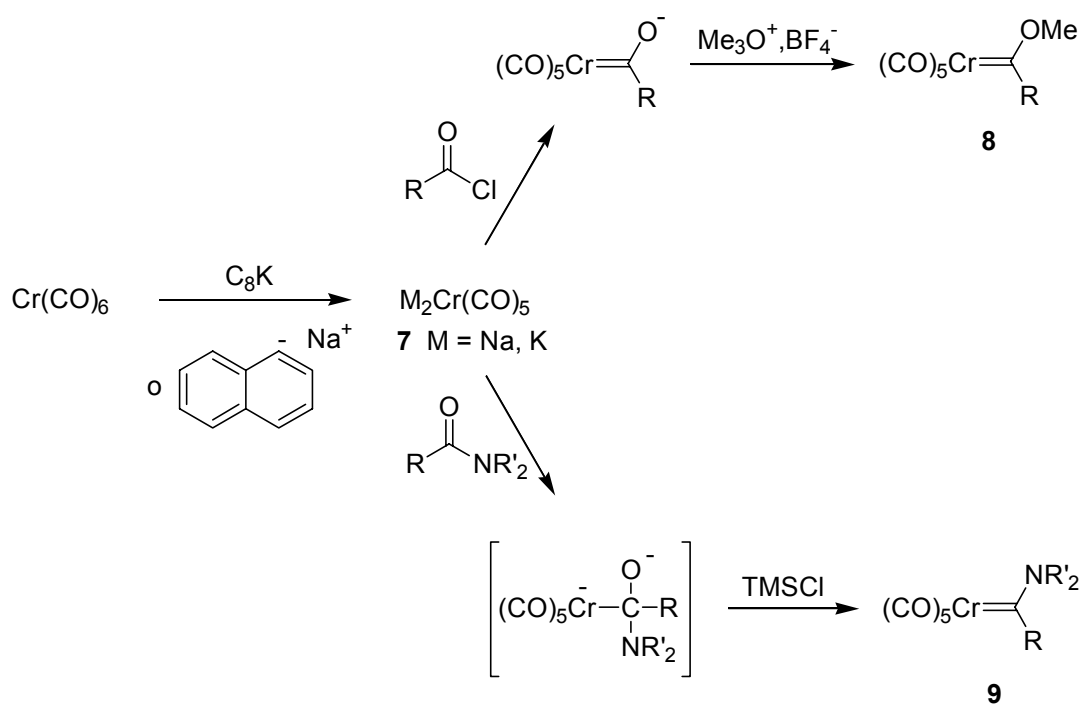
Esquema 4

Aunque la síntesis de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer utilizando agentes organolíticos es la aproximación más comúnmente utilizada para la obtención de estos compuestos, existen otros procedimientos, menos generales, que complementan esta metodología sintética. Entre ellos cabe destacar la condensación del correspondiente pentacarbonilo metálico dianiónico **7** con amidas<sup>17</sup> o haluros de ácidos<sup>18</sup> (Esquema 5). El hexacarbonilcromo(0) se reduce fácilmente al correspondiente dianión **7** mediante la reacción con  $\text{C}_8\text{K}$ <sup>19</sup> o naftalenuro sódico.<sup>14a</sup> El tratamiento de este dianión con cloruros de ácido seguido de *O*-alquilación conduce a los complejos alcoxicromocarbenoides **8** mientras que por reacción con amidas y  $\text{TMSCl}$  se generan los complejos aminocromocarbenoides **9** (Esquema 5).

<sup>17</sup> (a) Inwinkelried, R.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1988**, *7*, 702. (b) Hegedus, L. S.; Schwindt, M. A.; DeLombaert, S.; Inwinkelried, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264.

<sup>18</sup> Semmelhack, M. F.; Lee, G. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1839.

<sup>19</sup> Schwindt, M. A.; Lejon, T.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.



Esquema 5

Otros métodos menos utilizados para la síntesis de estos complejos metal-carbenoide son la reacción entre alcoholes acetilénicos y especies activas de  $\text{Cr(CO)}_5$  generadas fotoquímicamente,<sup>20</sup> y la utilización de reactivos organozíncicos funcionalizados con dichas especies activas de  $\text{Cr(CO)}_5$ .<sup>21</sup>

La síntesis de complejos metal-carbenoide más elaborados se aborda a partir de complejos más sencillos sintetizados por alguno de los métodos anteriormente descritos, aprovechando su reactividad para llevar a cabo las transformaciones químicas necesarias.<sup>2</sup>

<sup>20</sup> (a) Parlier, A.; Rudler, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514. (b) Le Bozec, H.; Cosset, C.; Dixneuf, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 881. (c) Cosset, C.; Del Rio, I.; Le Bozec, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 1938. (d) Cosset, C.; Del Rio, I.; Péron, V.; Windmüller, B.; Le Bozec, H. *Synlett.* **1996**, 435. (e) Péron, V.; Porhiel, E.; Ferrand, V.; Le Bozec, H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 201. (f) Ulrich, K.; Porhiel, E.; Péron, V.; Ferrand, V.; Le Bozec, H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 78.

<sup>21</sup> Stadtmüller, H.; Knochel, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 3836.

## **II. Transferencia catalizada de ligando carbeno**

## 2. Transferencia catalizada de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide.

En este capítulo recogemos los aspectos más representativos de los procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide del grupo 6, tales como las reacciones de dimerización de ligando carbeno, ciclopropanación de olefinas, inserción C-H y  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. Todos estos procesos proporcionan diferentes productos orgánicos con pérdida del fragmento metálico. También se incluyen los procesos de transmetalación de ligando carbeno a los que dan lugar este tipo de complejos y que conducen a la formación de nuevos complejos metal-carbenoide. Aunque los procesos de transmetalación estequiométrica de ligando carbeno entre distintos metales de transición son bien conocidos, los procesos de transferencia de ligando carbeno realizados por metales de transición de forma catalítica desde complejos metal-carbenoide de tipo Fischer no se habían descrito previamente.

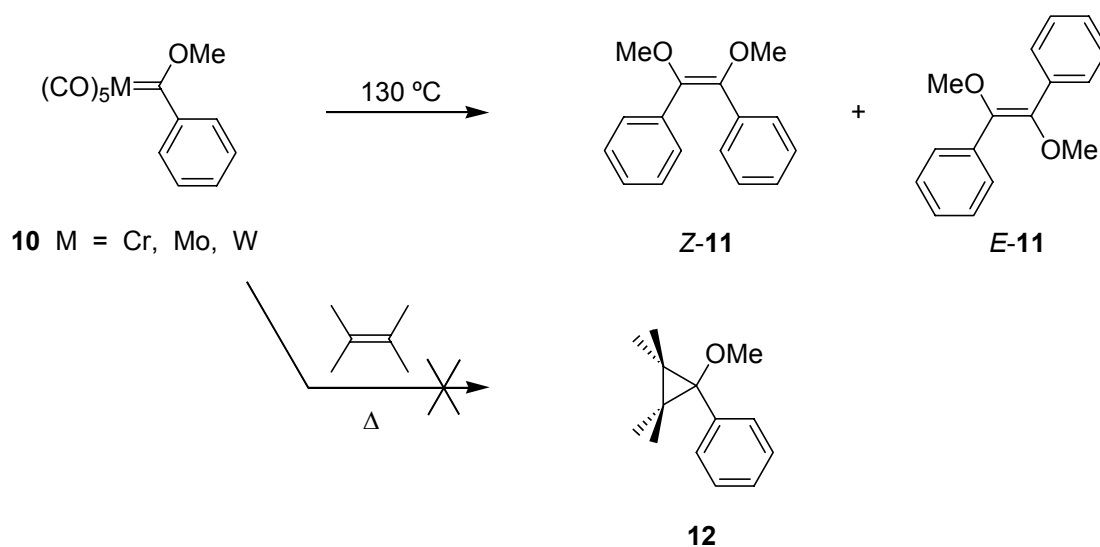
### 2.1. Procesos de dimerización térmica.

La capacidad de los complejos metal-carbenoide de metales de transición del grupo 6 estabilizados por un heteroátomo para actuar como fuente estable de carbenos se ha investigado ampliamente. De hecho, la ciclopropanación de olefinas fue una de las primeras reacciones descritas por Fischer para este tipo de complejos organometálicos.<sup>22</sup> La ruptura del enlace metal-carbeno puede llevarse a cabo por vía térmica, calentando disoluciones de un

---

<sup>22</sup> (a) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273. (b) Dötz, K. H.; Fischer, E. O. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356. (c) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966.

complejo metal-carbenoide a temperaturas próximas a 130 °C.<sup>23</sup> Esta reacción da lugar a la formación de los correspondientes productos de dimerización del ligando carbeno.<sup>24</sup> En este estudio realizado sobre la descomposición térmica de los complejos **10**, se determinó que la proporción de isómeros *Z/E* de **11** dependía del metal presente en el complejo carbenoide. Este resultado indicaba que la reacción estaba promovida por el fragmento metálico, excluyendo la participación de carbenos libres (Esquema 6). Además, cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de olefinas capaces de capturar carbenos libres, tales como el 2,3-dimetil-2-buteno, tan sólo se observó la formación del compuesto dímero **11** sin detectarse el producto de ciclopropanación con la olefina **12**.<sup>24c</sup>

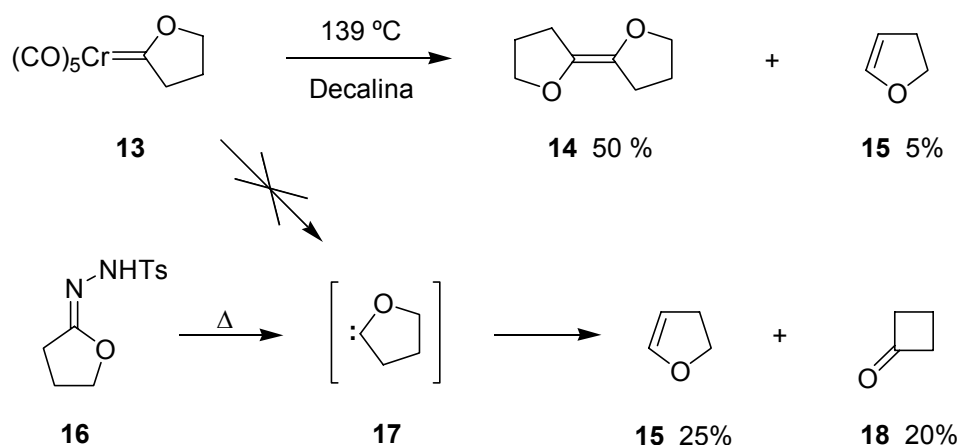


Esquema 6

<sup>23</sup> Los complejos metal-carbenoide del grupo 6 no estabilizados por un heteroátomo son considerablemente menos estables desde un punto de vista térmico. Algunos ejemplos seleccionados: (a) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833. (b) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J.; Bunnell, C. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127. (c) Casey, C. P.; Polichnowski, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097. (d) Fischer, H.; Zeuner, S.; Ackermann, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 685. (e) Fischer, H.; Zeuner, S.; Ackermann, K.; Schmid, J. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1546. (f) Fischer, H.; Jungklaus, H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 105 y referencias allí citadas.

<sup>24</sup> (a) Fischer, E. O.; Heckl, B.; Dötz, K. H.; Müller, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29. (b) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C4-C6. (c) Resultados sin publicar por K. H. Dötz citados en Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofman, P.; Kreissel, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "Transition Metal Carbene Complexes", VCH, Deerfield Beach, FL, 1983, pág. 196.

La termólisis del complejo pentacarbonil[2-oxaciclopentiliden]cromo(0), **13**, a 139 °C aportó una evidencia adicional sobre la no participación de carbenos libres en estas reacciones. En este caso, el producto de reacción mayoritario **14** procede de la dimerización del ligando carbeno y se obtuvo junto con trazas de dihidrofurano **15** (Esquema 7).<sup>25</sup> De manera independiente se generó el carbeno libre 2-oxaciclopentilideno, **17**, por termólisis a partir de la correspondiente tosilhidrazona **16**. La termólisis de este derivado de tosilhidrazona **16** proporcionó el dihidrofurano **15** (25%) y la ciclobutanona **18** (20%).<sup>26</sup> Por lo tanto, la ausencia de derivados de ciclobutanona entre los productos de reacción en la termólisis del complejo **13**, apoya la ausencia de carbenos libres en el medio de reacción (Esquema 7).



Esquema 7

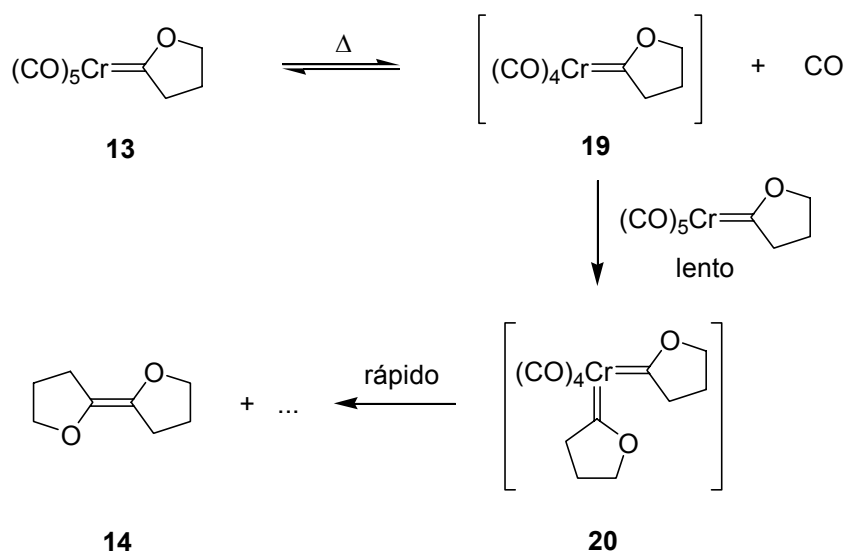
La descomposición térmica de los complejos metal-carbenoide en estado sólido o en disolventes hidrocarbonados saturados se inicia, generalmente, por la disociación de un enlace M-CO (normalmente *cis*) formándose el intermedio insaturado pentacoordinado **19**. La velocidad de disociación depende del metal, de los ligandos presentes en la esfera de

<sup>25</sup> Casey, C. P.; Anderson, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.

<sup>26</sup> Foster, A. M.; Agosta, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5777.

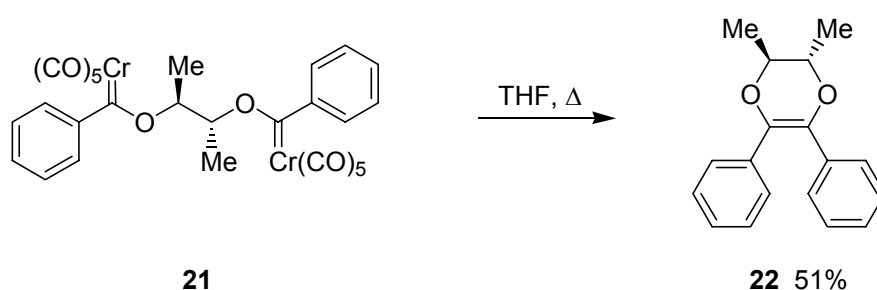
coordinación y de los sustituyentes del carbono carbenoide. El mecanismo del proceso de termólisis del pentacarbonil[2-oxaciclopentiliden]cromo(0), **13**, se dedujo a partir de los resultados obtenidos en una investigación cinética, en la cual se demostró que: 1) la reacción de termólisis es de segundo orden respecto al complejo **13**; 2) la descomposición térmica se inhibe mediante la utilización de altas presiones de monóxido de carbono y 3) la velocidad de intercambio de  $^{13}\text{CO}$  es de primer orden respecto a **13** y del orden de 40 veces más rápida que el proceso de dimerización.<sup>25</sup>

El mecanismo que se propone para este proceso es coherente con estos resultados (Esquema 8). El paso lento de la reacción implica la transferencia del ligando carbeno desde el complejo de partida **13** al intermedio coordinativamente insaturado **19**, para dar lugar a la formación del complejo bis-carbénico **20**, el cual conduce al producto de dimerización **14** por eliminación del fragmento metálico. Hay que tener en cuenta que para que este último proceso tenga lugar, la disposición relativa de los dos ligandos carbeno unidos al fragmento de tetracarbonilcromo debe ser *cis*.



**Esquema 8**

Wulff también observó la formación de productos de dimerización intramolecular durante la descomposición térmica de complejos bis-alcoxi(fenil)cromocarbénico al calentar a 75 °C en THF una mezcla del complejo bis-carbénico **21** y 1,4-difenil-1,3-butadieno, en un intento de obtener el producto de doble anelación de Dötz.<sup>27</sup> La calefacción a 80 °C del complejo **21**, en atmósfera de argón y durante 16 horas, proporcionó el producto de termólisis **22** con un rendimiento del 51%. La formación del producto **22** se debe a un proceso de dimerización intramolecular de los ligandos carbeno inducido térmicamente (Esquema 9).



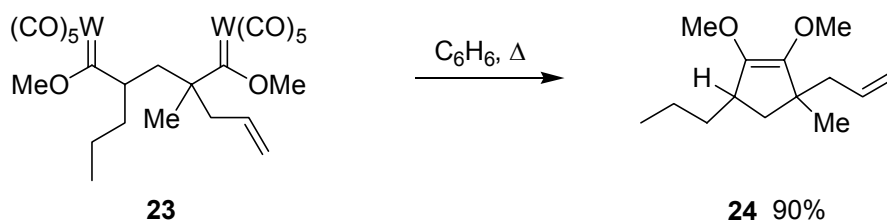
**Esquema 9**

También se han descrito reacciones de acoplamiento intramolecular carbeno-carbeno por calefacción del complejo metal-carbenoide **23**. Así, cuando este complejo se calentó en benceno durante 3 horas dio lugar al derivado de 1,2-dimetoxiciclopenteno **24** (Esquema 10).<sup>28</sup> La formación de este derivado de 1,2-dimetoxiciclopenteno **24** es relevante, puesto que este proceso de dimerización intramolecular representa una nueva ruta general para la obtención de carbociclos de cinco eslabones altamente sustituidos.

<sup>27</sup> Bao, J.; Wulff, W. D.; Fumo, M. J.; Grant, E. B.; Heller, D. P.; Whitcomb, M. C.; Yeung, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166.

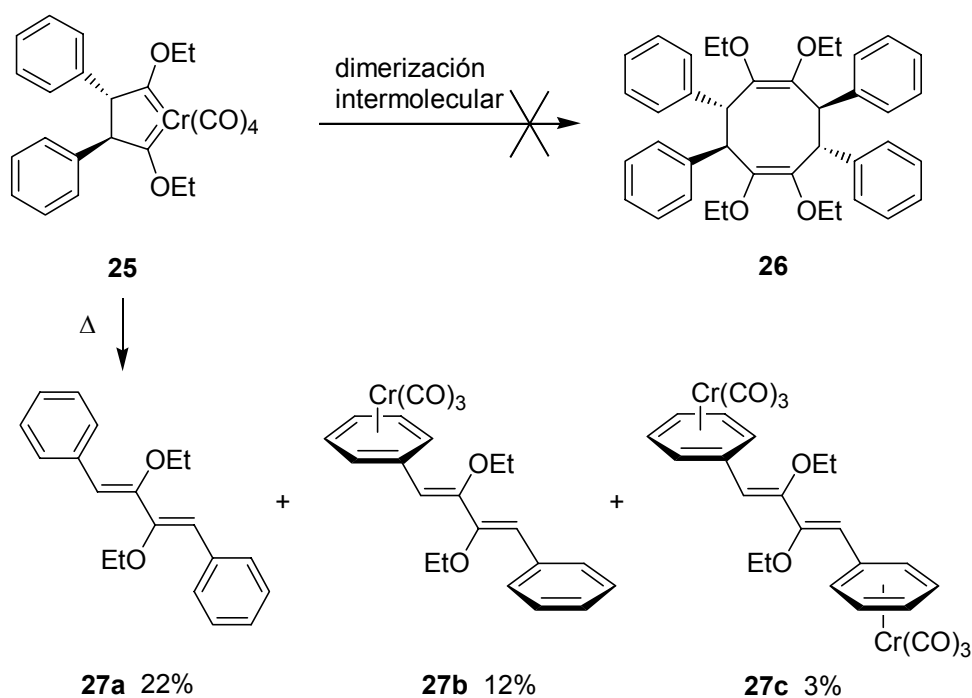
<sup>28</sup> Macomber, D. W.; Hung, M.-H.; Verma, A. G. *Organometallics* **1988**, *7*, 2072.





Esquema 10

Otros ejemplos del comportamiento térmico de los complejos metal-carbenoide son los estudios de pirólisis llevados a cabo por Huy.<sup>29</sup> La calefacción del complejo bis-carbénico **25** a 130 °C no dio lugar al producto de dimerización intermolecular esperable **26**, sino que proporcionó una mezcla de dienos coordinados a metal **27a-c** (Esquema 11).

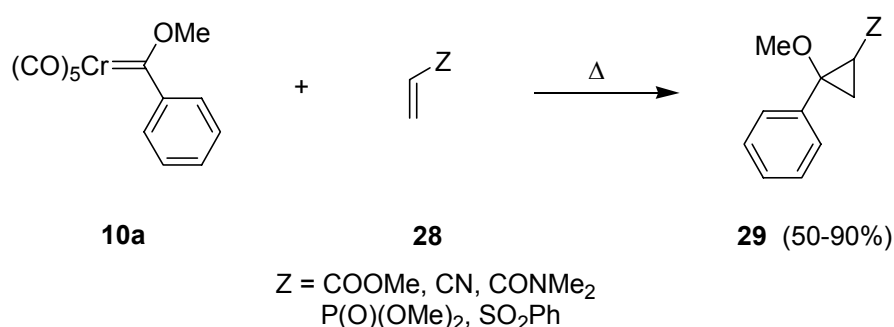


Esquema 11

<sup>29</sup> Huy, H. T.; Lefloch, P.; Louis, J. M.; Fetizon, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 79.

## 2.2. Reacciones de ciclopropanación.

Como se ha indicado anteriormente, una de las primeras reacciones estudiadas de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer fue la reacción de ciclopropanación con olefinas electrófilas.<sup>22</sup> Esta reacción se lleva a cabo calentando mezclas del complejo metal-carbenoide **10a** y olefinas **28**, formándose los productos de ciclopropanación **29** con rendimientos moderados (Esquema 12). Por el contrario, las reacciones intramoleculares de ciclopropanación de alquenos mediante el empleo de complejos de Fischer tienen lugar a temperatura ambiente o incluso a temperaturas más bajas.<sup>30</sup> Esta reacción constituye un buen método para la síntesis de ciclopropanos de tipo dador-aceptor,<sup>31</sup> los cuales han atraído la atención debido a su potencial como intermedios versátiles.<sup>32</sup>



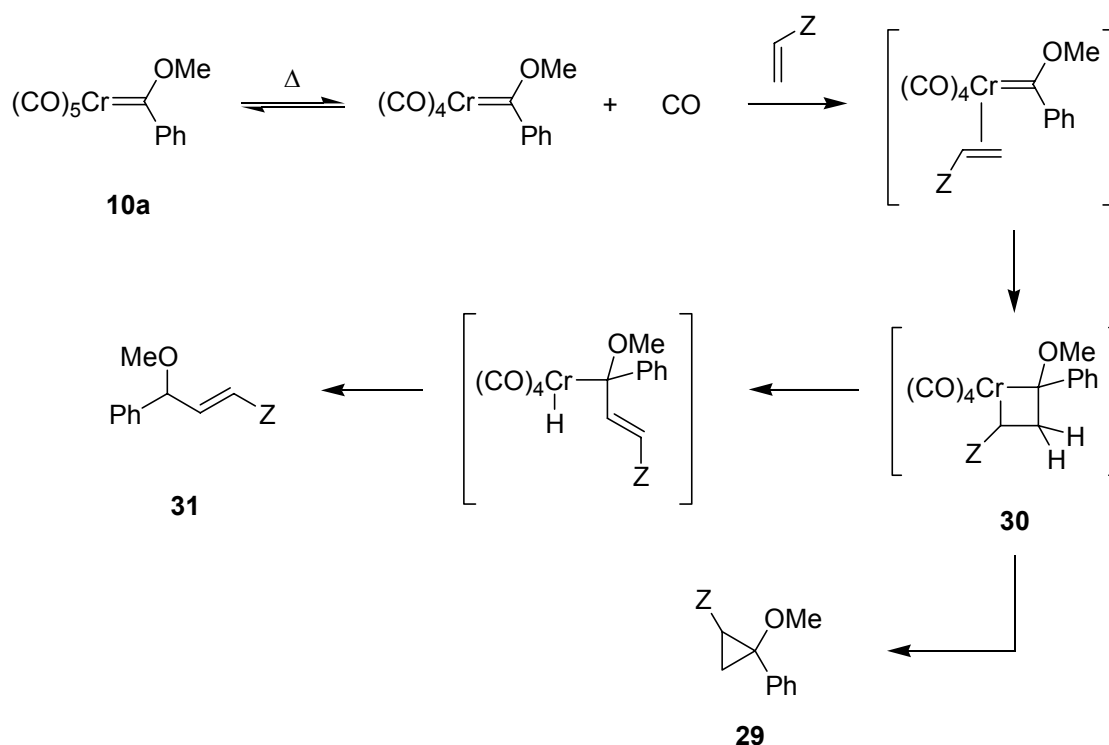
Esquema 12

<sup>30</sup> (a) Toledano, C. A.; Rudler, H.; Daran, J.-C.; Jeannin, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574. (b) Casey, C. P.; Vollendorf, N. W.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754. (c) Casey, C. P.; Shusterman, A. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 736. (d) Casey, C. P.; Hornung, N. L.; Kosar, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908. (e) Söderberg, B. C.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3113. (f) Barluenga, J.; Montserrat, J. M.; Flórez, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1068.

<sup>31</sup> (a) Brookhart, M.; Studebaker, W. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411. (b) Reissig H.-U. en "*Organometallics in Organic Synthesis*"; Werner, H.; Erker, G., Eds.; Springer: Berlin, 1989; Vol. 2, pp. 311-322. (c) Doyle, M. P. En "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*"; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds; Pergamon: Oxford, 1995; Vol.12, pp. 387-420.

<sup>32</sup> (a) Reissig, H.-U. *Top. Curr. Chem.* **1988**, *144*, 73. (b) Ullman, A.; Gruner, M.; Reissig, H.-U. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 187.

Aunque los compuestos cicloproánicos son los productos esperados de la reacción entre carbenos libres y olefinas, hay bastantes evidencias que demuestran que los carbenos orgánicos libres no están implicados en las reacciones de ciclopropanación de los complejos metal-carbenoide.<sup>25</sup> El mecanismo por el cual debe transcurrir el proceso de ciclopropanación se recoge en el Esquema 13.



Esquema 13

La ciclopropanación es un proceso que se inhibe mediante presión de CO en presencia de olefinas electroceptoras. Es necesario proponer entonces la pérdida inicial de un ligando CO para generar una vacante de coordinación mediante la cual el complejo es capaz de coordinarse con el alqueno. Seguidamente, tiene lugar un proceso de cicloadición formal [2+2] entre el alqueno y el enlace metal-carbeno para generar el metalaciclobutano **30**. La posterior eliminación reductora conduce al correspondiente producto de ciclopropanación **29**.

Junto con los productos de ciclopropanación, también se suelen obtener productos de inserción C-H. La formación de los productos de inserción **31** se puede explicar mediante un proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno del metalaciclobutano **30** y posterior eliminación reductora del fragmento metálico (Esquema 13).

Los complejos metal-carbenoide heterosustituídos son menos electrófilos que los correspondientes complejos no estabilizados de tipo metilénico, dialquilcarbenoide o diarilcarbenoide. Por esta razón, la ciclopropanación de olefinas ricas en electrones con dichos complejos heterosustituídos no está tan favorecida como en los complejos no estabilizados,<sup>33,34</sup> motivo por el cual es necesario realizarlas a temperaturas elevadas y a altas presiones de CO.<sup>35</sup>

Los productos de reacción obtenidos en estos procesos dependen de la naturaleza electrónica de las olefinas. De este modo, el empleo de olefinas ricas en electrones heterosustituídas sólo conduce a la obtención de los productos de ciclopropanación **32** cuando el complejo metal-carbenoide de partida es un aciloxi-complejo.<sup>36,37</sup> Este tipo de complejos

---

<sup>33</sup> Para algunas reacciones de ciclopropanación intramolecular de alquenos mediante el empleo de complejos metal-carbenoide no estabilizados generados *in situ*, véase: (a) Parlier, A.; Rudler, H.; Platzter, N.; Fontanille, M.; Soum, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1041. (b) Hoye, T. R.; Suriano, J. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 2044. (c) Harvey, D. F.; Brown, M. F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5559. (d) Harvey, D. F.; Sigano, D. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2268.

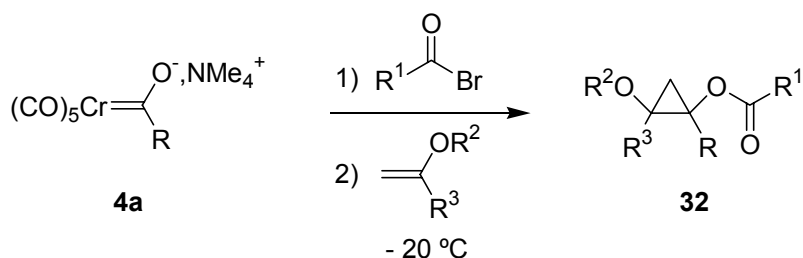
<sup>34</sup> (a) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808. (b) Casey, C. P.; Tuinstra, H. E.; Saeman, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 608. (c) Casey, C. P.; Albin, L. D.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533. (d) Harvey, D. F.; Brown, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7806. (e) Fischer, H.; Hofmann, J. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981. (f) Fischer, H.; Volkland, H.-P.; Stumpf, R. *Anal. Quím. Int. Ed.* **1996**, *92*, 148. (g) Rudler, H.; Audouin, M.; Parlier, A.; Martín-Vaca, B.; Goumont, R.; Durand-Réville, T.; Vaissermann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12045. (h) Gunnoe, T. B.; White, P. S.; Templeton, J. L.; Casarrubios, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3171.

<sup>35</sup> (a) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966. (b) Wulff, W. D.; Yang, D. C.; Murray, C. K. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 137. (c) Barluenga, J.; Aznar, F.; Martín, A.; Vázquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419.

<sup>36</sup> (a) Murray, C. K.; Yang, D. C.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660. (b) Takeda, K.; Sakumura, K.; Yoshii, E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3257.

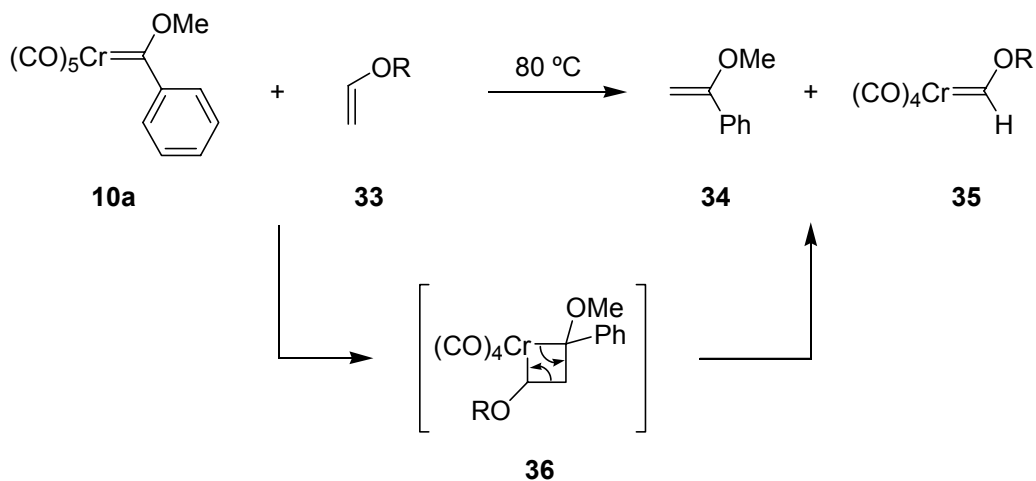
<sup>37</sup> Recientemente se han descritos reacciones de ciclopropanación intramolecular de olefinas empleando complejos aciloxicromocarbenoide, véase: Barluenga, J.; Aznar, F.; Gutiérrez, I.; Martín, J. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2719.

se genera *in situ* mediante la *O*-acilación con haluros de ácidos a partir de la correspondiente sal de tetrametilamonio del acilmetalato **4a** (complejo "ate") (Esquema 14).



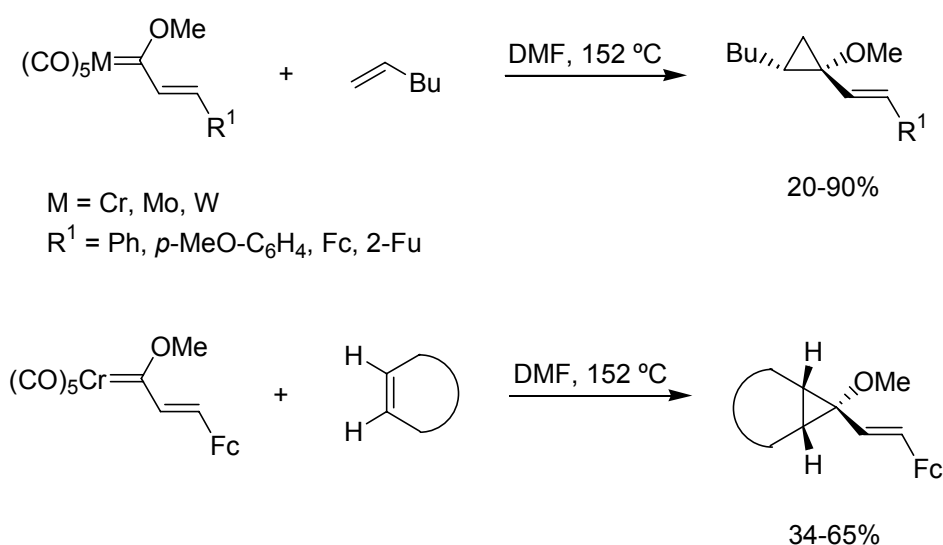
**Esquema 14**

Sin embargo, cuando se emplean complejos metal-carbenoide estables como sustratos de partida en las reacciones con olefinas ricas en electrones **33**, tiene lugar un proceso de metátesis que da lugar a los productos **34** y **35**, lo cual implica la existencia de los metalaciclobutanos **36** como especies intermedias en este tipo de procesos (Esquema 15).



**Esquema 15**

No obstante, Barluenga<sup>38</sup> ha demostrado recientemente que es posible realizar reacciones de ciclopropanación intermolecular con olefinas no electroceptoras mediante la utilización de complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados de tipo Fischer. En este trabajo se recoge un amplio grupo de olefinas que dan lugar al proceso de ciclopropanación mediante el empleo de carbenos de Fischer en reacciones que tienen lugar a temperaturas entre moderadas y altas (Esquema 16).



**Esquema 16**

### 2.3. Reacciones de inserción C-H.

Aunque las reacciones de inserción C-H son procesos característicos de la química de carbenos libres, raramente se han observado en complejos metal-carbenoide estabilizados. En claro contraste, los procesos de inserción de carbenos coordinados de tipo  $\text{L}_n\text{M}=\text{CR}^1\text{R}^2$  en

<sup>38</sup> (a) Barluenga, J.; Fernández-Acebes, A.; Trabanco, A. A.; Flórez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7591. (b) Barluenga, J.; López, S.; Trabanco, A. A.; Fernández-Acebes, A.; Flórez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8145.

enlaces X-H (donde X = Si o Sn) están bien documentados.<sup>39</sup> Los rendimientos de los productos de inserción son sintéticamente útiles sólo cuando se emplean complejos metal-carbenoide no estabilizados por heteroátomos. Estas reacciones de inserción C-H pueden tener lugar de forma tanto inter- como intramolecular.<sup>40</sup>

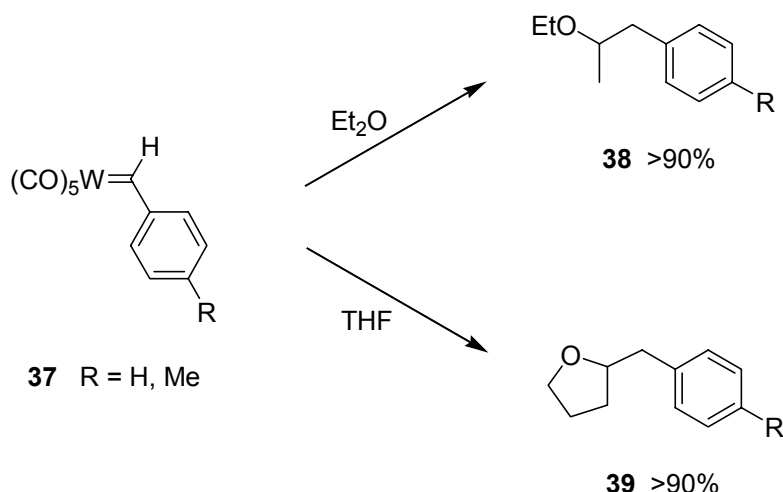
El primer ejemplo de inserción C-H intermolecular de un complejo metal-carbenoide fue descrito por Fischer en 1985 al conseguir la inserción regioespecífica de un ligando carbeno en un enlace C-H en posición  $\alpha$  al átomo de oxígeno de distintos éteres.<sup>41</sup> Así, cuando una disolución en éter dietílico del complejo carbenoide no estabilizado **37** se deja evolucionar desde  $-78$  °C hasta temperatura ambiente, se obtiene el correspondiente producto de inserción del ligando bencilideno en el enlace C-H en posición  $\alpha$  al éter dietílico **38**. Resultados análogos se obtuvieron cuando se empleó THF como disolvente formándose el producto de inserción **39**. En ninguno de los dos casos anteriores se detectaron los productos de inserción C-H en posición  $\beta$  al átomo de oxígeno (Esquema 17). Estos resultados contrastan con los obtenidos en los procesos de inserción de carbenos libres ya que cuando se lleva a cabo la irradiación a  $0$  °C de fenildiazometano en éter dietílico se obtiene el producto de inserción C-H en posición  $\beta$  como producto mayoritario de reacción.<sup>40</sup>

---

<sup>39</sup> (a) Nakamura, E.; Tanaka, K.; Aoki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9715. (b) Mak, C. C.; Tse, M. R.; Chan, K. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3585. (c) Merlic, C. A.; Albaneze, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1007.

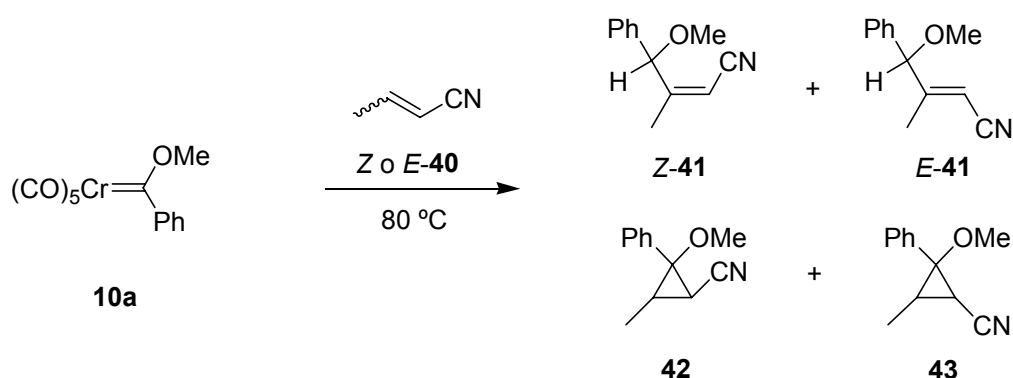
<sup>40</sup> También son pocos los ejemplos de inserciones C-C de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer. Véase: (a) Zora, M.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 248. (b) Zora, M.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1994**, *13*, 3370. (c) Zora, M.; Li, Y.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 4429. (d) Zora, M.; Herdon, J. W.; Li, Y.; Rosi, J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5097. (e) Granados, A. M.; Kreiker, J.; de Rossi, R. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8037.

<sup>41</sup> Fischer, H.; Schmid, J.; Märkl, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 573.



Esquema 17

Reissig describió procesos de inserción C-H en la reacción del complejo pentacarbonil[(fenil)metoxicarbena]cromo(0), **10a**, con *E*- y *Z*-crotononitrilo **40**.<sup>42</sup> En esta reacción, la calefacción del complejo **10a** en presencia de crotononitrilo da lugar al producto de inserción estereoespecífica **41** del ligando carbeno en el enlace  $\beta$  C-H de la olefina con inversión de la configuración del doble enlace, junto con pequeñas cantidades de los correspondientes productos de ciclopropanación **42** y **43** (Esquema 18).

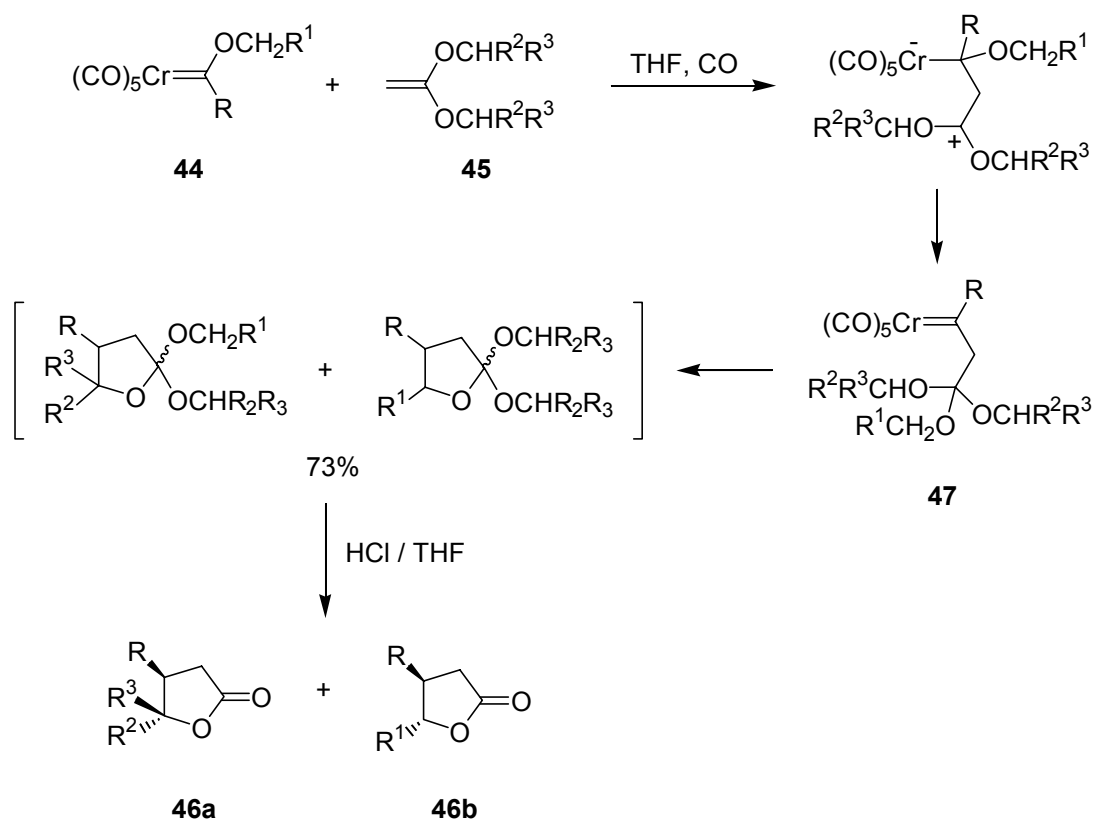


Esquema 18

<sup>42</sup> (a) Reissig, H.-U.; Wienand, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1129. (b) Wienand, A.; Reissig, H.-U. *Organometallics* **1990**, *9*, 3133. (c) Reissig, H.-U.; Buchert, M.; Hoffmann, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605.



La reacción de los complejos de tipo Fischer **44** con los acetales de cetena **45** da lugar a las *trans*-butanolidas-3,4-disustituídas **46a** y **46b** de forma estereoselectiva.<sup>43</sup> En este caso, la inserción C-H se produce en el complejo cromocarbenoide intermedio **47**, no estabilizado por heteroátomos, que se genera *in situ* en el medio de reacción (Esquema 19).



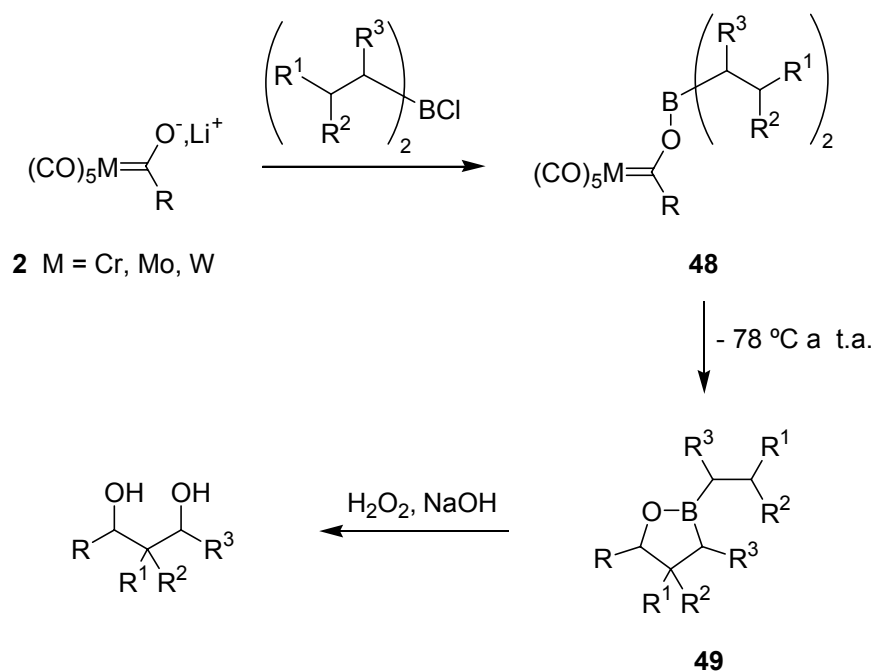
Esquema 19

Barluenga ha descrito reacciones de inserción C-H intramoleculares en la preparación de complejos boroxicarbenoide.<sup>44</sup> Los complejos **48** se transforman en oxaborolanos, vía un proceso de inserción C-H intramolecular. De este modo, el tratamiento de los pentacarbonil(metal)acilatos **2** con dialquileloroborano a baja temperatura forma los

<sup>43</sup> Wang, S. L. B.; Su, J.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10665.

<sup>44</sup> Barluenga, J.; Rodríguez, F.; Vadecard, J.; Bendix, M.; Fañanás, F. J.; López-Ortiz, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6090.

complejos **48**. Al aumentar la temperatura, estos compuestos experimentan la pérdida del fragmento metálico, proporcionando los derivados de oxaborolano **49**. Los compuestos **49** se forman mediante un proceso que implica la inserción del ligando carbeno en el enlace C-H en posición  $\beta$  con respecto al átomo de boro (Esquema 20).



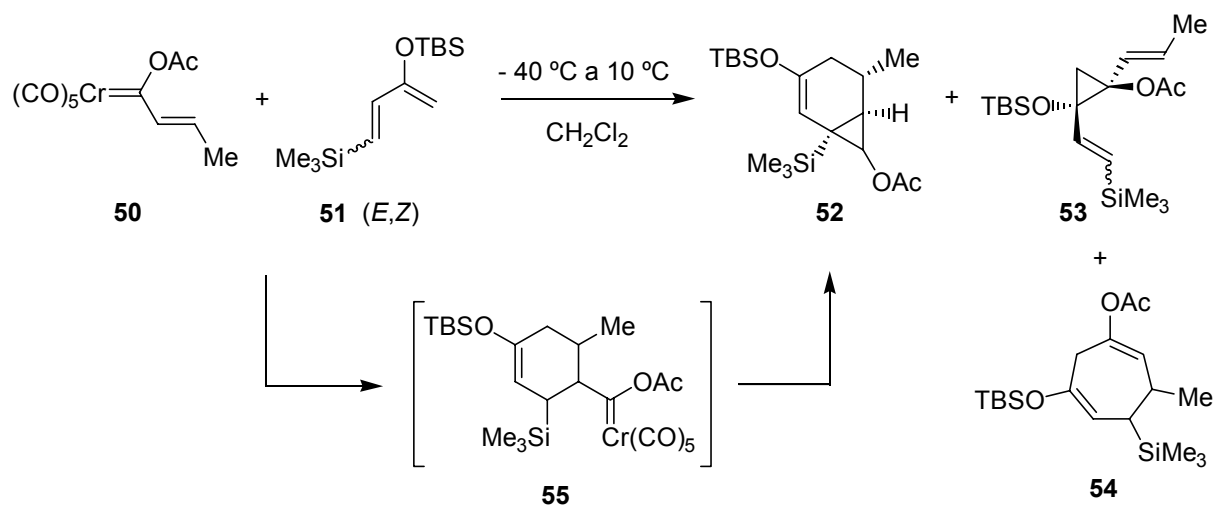
**Esquema 20**

Takeda<sup>45</sup> y Barluenga<sup>46</sup> han descrito simultáneamente otros procesos de inserción C-H intramoleculares. En el ejemplo de Takeda, la reacción entre los complejos acetoxicromocarbenoide **50** y el dienolsililéter **51** conduce a la formación del derivado bicíclico de [4.1.0]heptano **52** junto al correspondiente producto de ciclopropanación **53** y al derivado de acetato de cicloheptadienilo **54**. Este último, se forma por reordenamiento de Cope del derivado ciclopropánico formado. La formación del compuesto bicíclico **52** puede

<sup>45</sup> Takeda, K.; Okamoto, Y.; Nakajima, A.; Yoshii, E.; Koizumi, T. *Synlett*, **1997**, 1181.

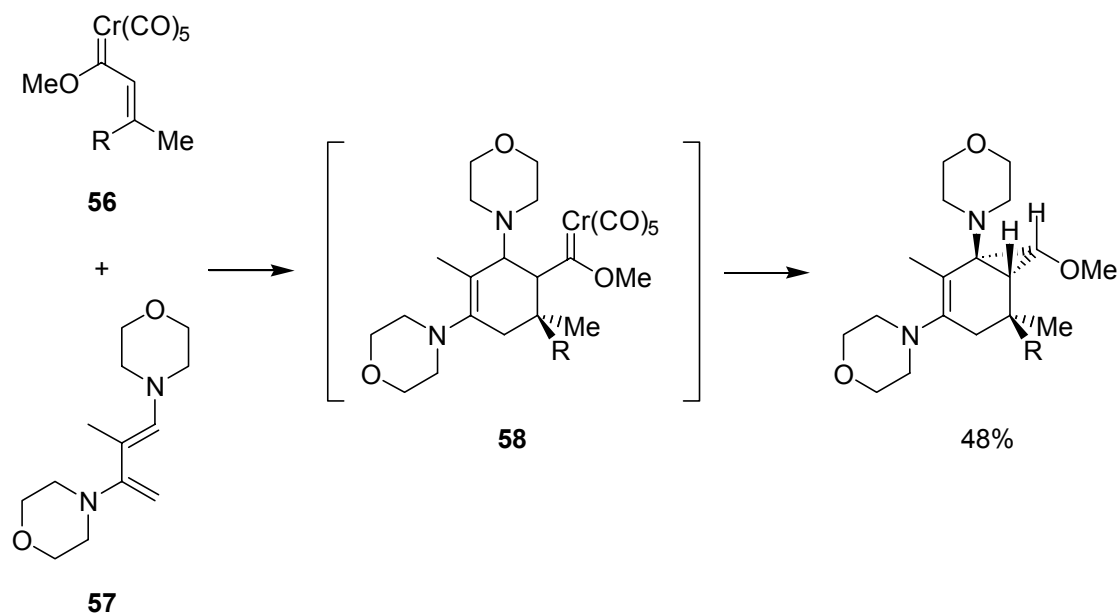
<sup>46</sup> Barluenga, J.; Aznar, F.; Fernández, M. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1629.

explicarse mediante un proceso de inserción intramolecular del carbono carbenoide en el enlace C-H en posición  $\alpha$  al átomo de silicio, en el producto de cicloadición Diels-Alder **55** inicialmente formado, tal y como aparece reflejado en el Esquema 21.



Esquema 21

En el siguiente ejemplo, Barluenga ha descrito inserciones formales en un enlace C-H de manera intramolecular en la reacción entre el complejo metoxicromocarbenoide **56** y el dieno **57**. Dicha inserción tiene lugar en el aducto Diels-Alder **58**, formado como intermedio de reacción (Esquema 22).<sup>46</sup>



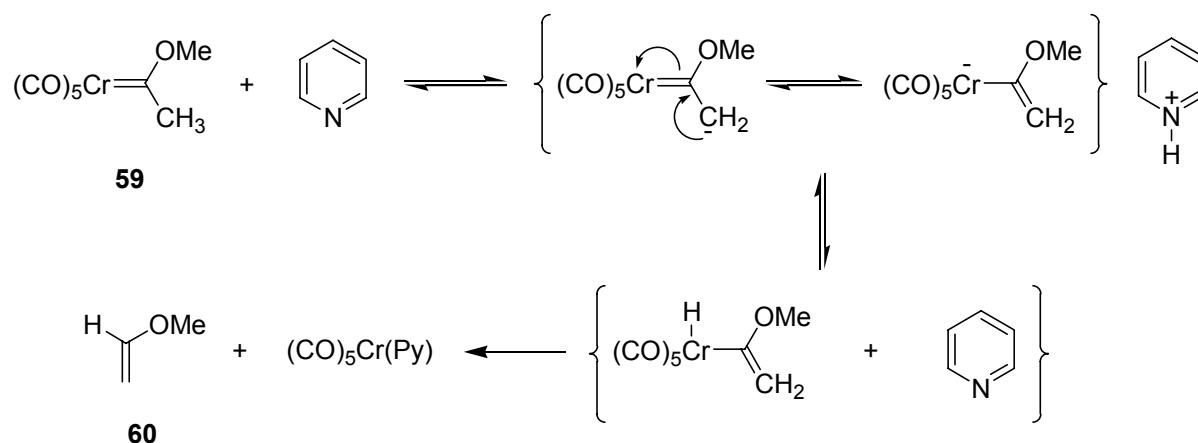
Esquema 22

#### 2.4. Reacciones de $\beta$ -eliminación de hidrógeno.

La reacción entre complejos de tipo Fischer que posean hidrógenos ácidos en posición  $\alpha$  al átomo de carbono carbenoide<sup>47</sup> y aminas terciarias da lugar a éteres vinílicos a través de un proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. La descomposición de estos compuestos en presencia de bases nitrogenadas se inicia por la desprotonación en posición  $\alpha$  del complejo metal-carbenoide **59**. El anión resultante se protona en el enlace metal-carbenoide y el éter vinílico **60** se forma por eliminación reductora del fragmento  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  (Esquema 23).<sup>48</sup>

<sup>47</sup> Algunas referencias seleccionadas sobre la acidez de hidrógenos en posición  $\alpha$  en complejos metal-carbenoide: (a) Casey, C. P. "Metal-Carbene Complexes in Organic Synthesis", en "Transition Metal Organometallics in Organic Sintesis", Vol. 1, Alper H. ed. Academic Press, New York, 1976, pág. 190. (b) Bernasconi, C. F.; Sun, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12526. (c) Bernasconi, C. F.; Leyes, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5169. (d) Bernasconi, C. F.; Sun, W.; García-Río, L.; Yan, K.; Kittredge, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5583. (e) Bernasconi, C. F.; Leyes, A. E.; Ragains, M. L.; Shi, Y.; Wang, H.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632. (f) Bernasconi, C. F.; Ali, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3039. (g) Bernasconi, C. F.; Sun, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2299.

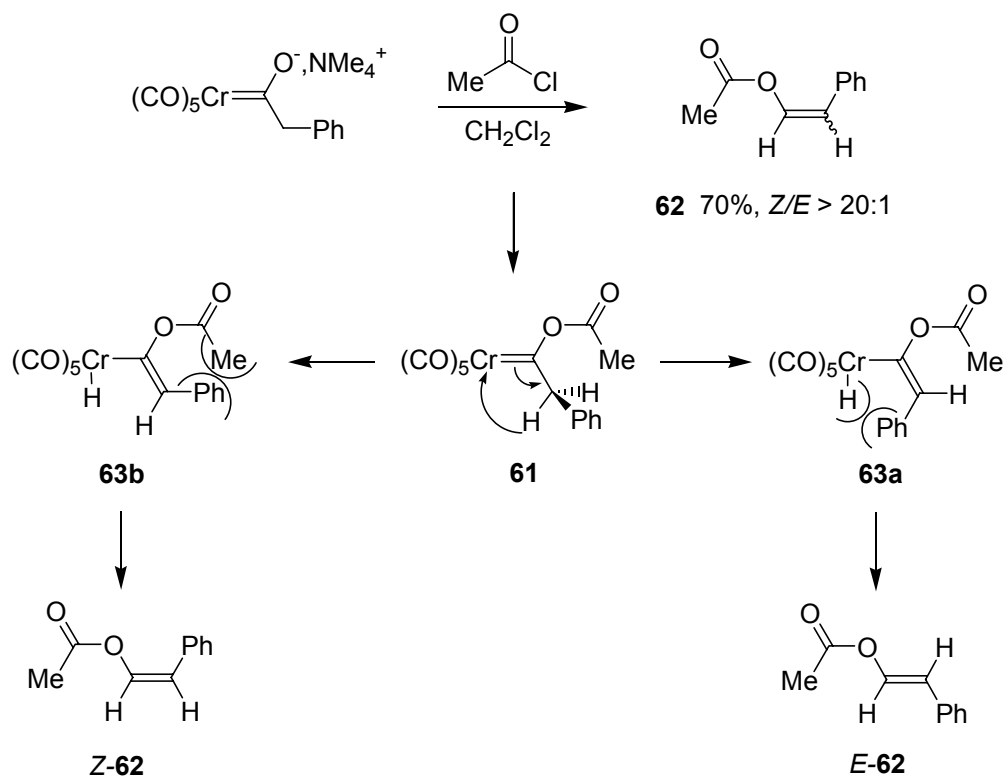
<sup>48</sup> (a) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P15. (b) Fischer, E. O.; Plabst, D. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326.



Esquema 23

Söderberg ha descrito procesos de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno durante la termólisis de complejos (aciloxi)carbenoide.<sup>49</sup> Los complejos (aciloxi)cromocarbenoide **61**, que presentan hidrógenos en posición  $\alpha$  al carbono carbenoide, evolucionan espontáneamente mediante  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, formando mayoritariamente los correspondientes ésteres enólicos *Z*-**62**. El proceso de migración 1,3 de hidrógeno en el aciloxi-complejo **61** da lugar a los hidruros de ( $\sigma$ -alquil)cromo **63a** y **63b**, los cuales presentan dos interacciones estéricas principales, una entre el grupo alquilo y el enlace Cr-H o los ligandos CO en **63a**, y otra entre el grupo alquilo y el grupo éster en **63b**. La eliminación reductora en dichos intermedios conduce preferentemente a la formación del isómero *Z*-**62**, ya que proviene del intermedio estéricamente menos impedido (**63b**) (Esquema 24).

<sup>49</sup> Söderberg, B. C.; Turbeville, M. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 3951.



Esquema 24

## 2.5. Procesos de transmetalación de ligando carbeno desde complejos de metales del grupo 6.

### 2.5.1. Procesos de transmetalación estequiométrica.

Aunque la transmetalación es probablemente uno de los procesos más importantes en química organometálica,<sup>50</sup> la transferencia de un ligando carbeno desde un complejo metal-carbenoide a otro centro metálico no es un proceso frecuente. La dificultad para llevar a cabo dicha transferencia se debe, presumiblemente, a la capacidad de estabilización del ligando carbeno por el nuevo centro metálico sobre el cual tiene lugar la transmetalación.<sup>51</sup>

La aparición de catalizadores de metátesis modificados por ligandos ilidénicos ha promovido, durante los últimos años, numerosos estudios sobre el proceso de transmetalación.<sup>52</sup> Este tipo de ligando es un fuerte  $\sigma$  dador y es capaz de transferirse fácilmente entre distintos núcleos metálicos. De este modo, se ha descrito una gran cantidad de ejemplos en los cuales los complejos de estructura general **64** reaccionan con distintos complejos metálicos transfiriendo el ligando carbeno y dando lugar a complejos bis-ilidénicos (Esquema 25). Como se indica en dicho esquema, es posible efectuar la transferencia de ligandos carbeno de tipo ilidénico desde complejos metálicos del grupo 6 a diversos metales de transición como por ejemplo paladio, platino, cobre, plata, oro y rodio.<sup>53</sup>

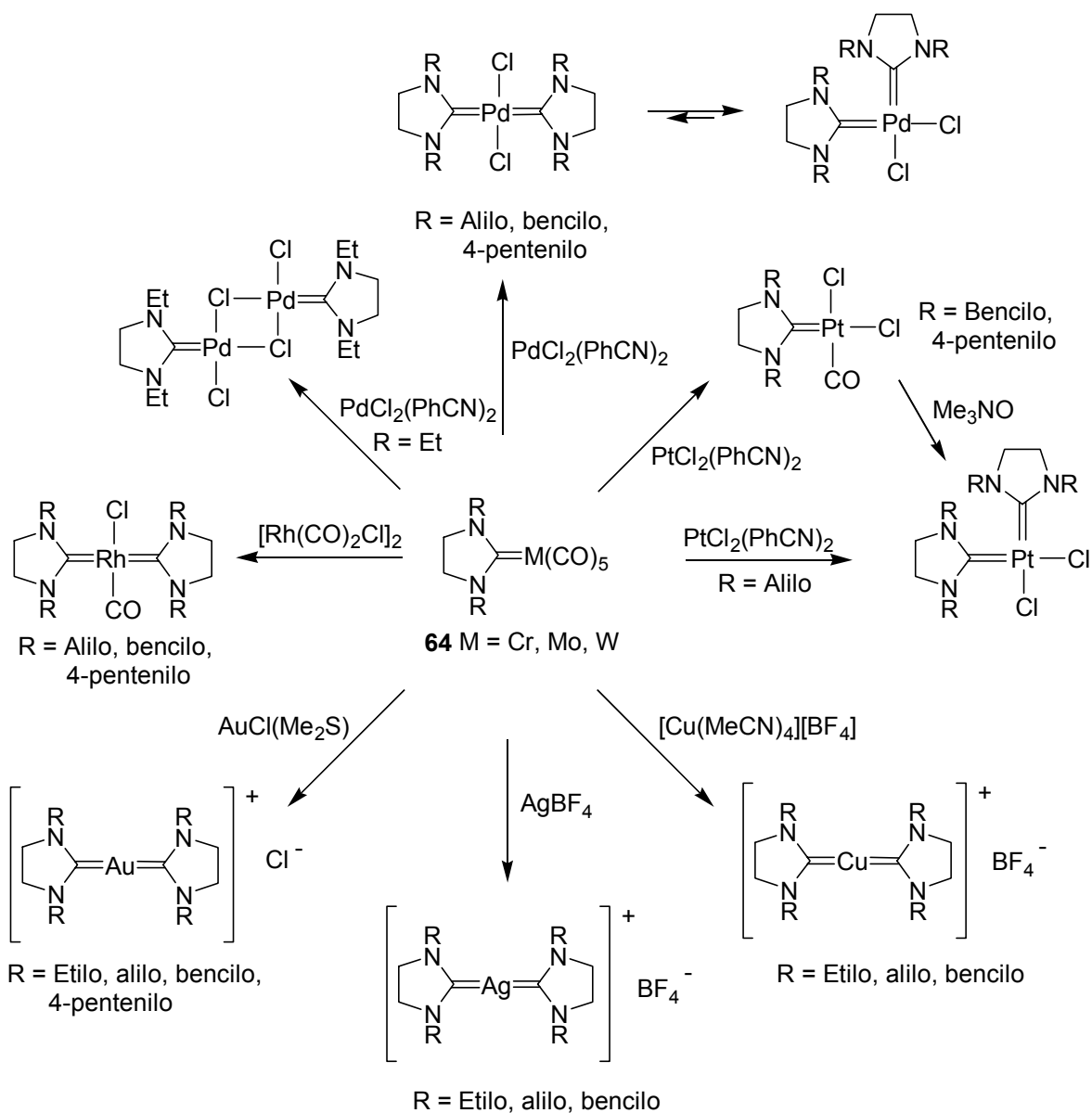
---

<sup>50</sup> Boudier, A.; Bromm, L. O.; Lotz, M.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414.

<sup>51</sup> Liu, S.-T.; Rajender Reddy, K. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.

<sup>52</sup> Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.

<sup>53</sup> Sobre la transmetalación de complejos ilidénicos a Ag(I) y Cu(I), véase: (a) Arduengo III, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405. Sobre la transmetalación a Ag(I), véase: (b) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972. Sobre la transmetalación a Pd(II), Pt(II), Rh(I), Au(I), véase: (c) Liu, S.-T.; Hsieh, T.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 993. (d) Ku, R.-Z.; Huang, J.-C.; Cho, J.-Y.; Kiang, F.-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y.-C.; Lee, K.-J.; Lee, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.

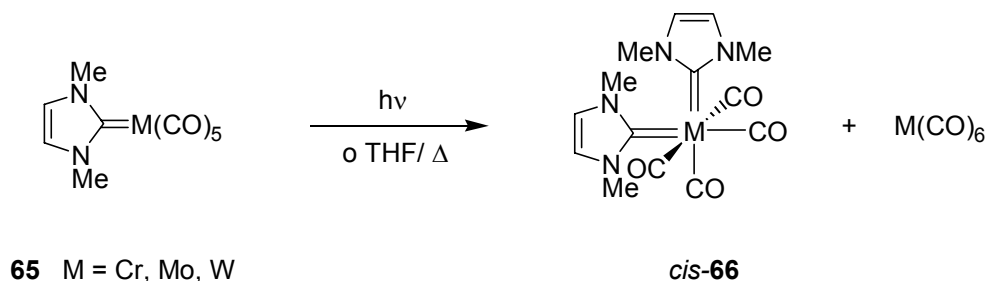


Esquema 25

La transmetalación entre centros metálicos idénticos debe estar implicada en la desproporción, fotoquímica o térmica, de algunos 1,3-dimetilimidazolin-2-ilidenos metálicos. Cuando los complejos **65** se someten a irradiación con luz visible o calefacción prolongada,



se obtienen los correspondientes complejos bis-carbénicos **66** con los ligandos 1,3-dimetilimidazolin-2-ilideno en disposición *cis* (Esquema 26).<sup>54</sup>

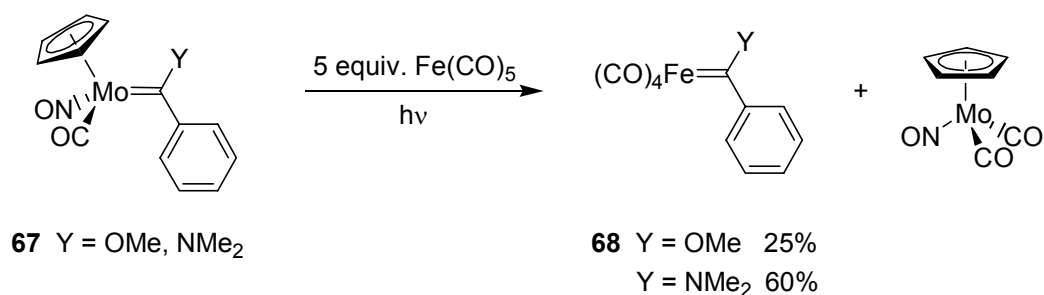


**Esquema 26**

Una forma sencilla de inducir la transmetalación es mediante la irradiación del complejo carbenoide con luz ultravioleta en presencia de un nuevo metal. Fischer describió el primer ejemplo de transferencia fotoquímica de ligando carbeno entre dos metales en el año 1970.<sup>55</sup> La irradiación de los complejos de tipo **67** en presencia de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  genera los nuevos carbenos **68** (Esquema 27). Los autores del trabajo sugieren que la transferencia del ligando carbeno puede ocurrir a través de dos posibles mecanismos; el primero implicaría la participación de carbenos libres, mientras que el proceso alternativo supone la coordinación del complejo **67** a la especie  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , generada fotoquímicamente, seguida de una migración del ligando carbeno desde el molibdeno al hierro.

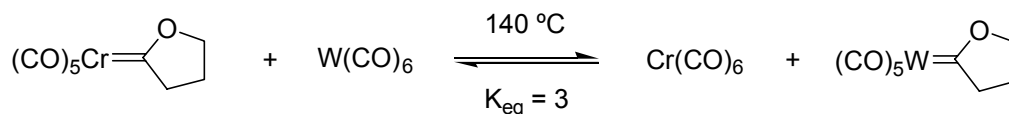
<sup>54</sup> (a) Ofele, K.; Herberhold, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739. (b) Kreiter, C. G.; Öfele, K.; Wieser, G. W. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749.

<sup>55</sup> (a) Fischer, E. O.; Beck, H.-J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 72. (b) Fischer, E. O.; Beck, H.-J. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101. (c) Fischer, E. O.; Beck, H.-J.; Kreiter, C. G.; Lynch, J.; Muller, J.; Winkler, E. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 162.



Esquema 27

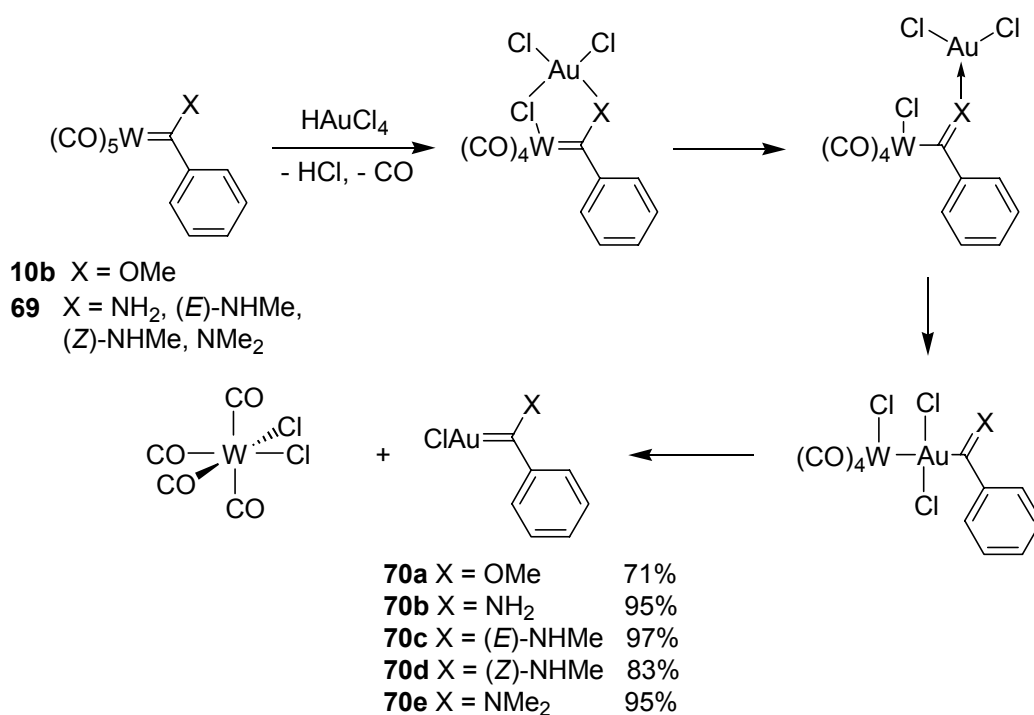
Los ejemplos descritos de transmetalación de ligandos alcoxycarbenoides a otros metales de transición son escasos. Casey<sup>25</sup> ha descrito la transmetalación térmica entre distintos complejos metal-carbenoide del grupo 6. En este proceso se establece un equilibrio entre los reactivos y los productos formados (Esquema 28).



Esquema 28

También se conoce la reacción de los complejos alcoxi- y aminocarbenoide de metales del grupo 6 **10b** y **69** con  $\text{HAuCl}_4$ . Esta reacción conduce a la formación de los complejos carbenoide de  $\text{Au}(\text{I})$  **70a-e** según el mecanismo indicado en el Esquema 29.<sup>56</sup>

<sup>56</sup> (a) Aumann, R.; Fischer, E. O. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1853. (b) Fischer, E. O.; Böck, M.; Aumann, R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3618. (c) Fischer, E. O.; Boeck, M. *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 1159.



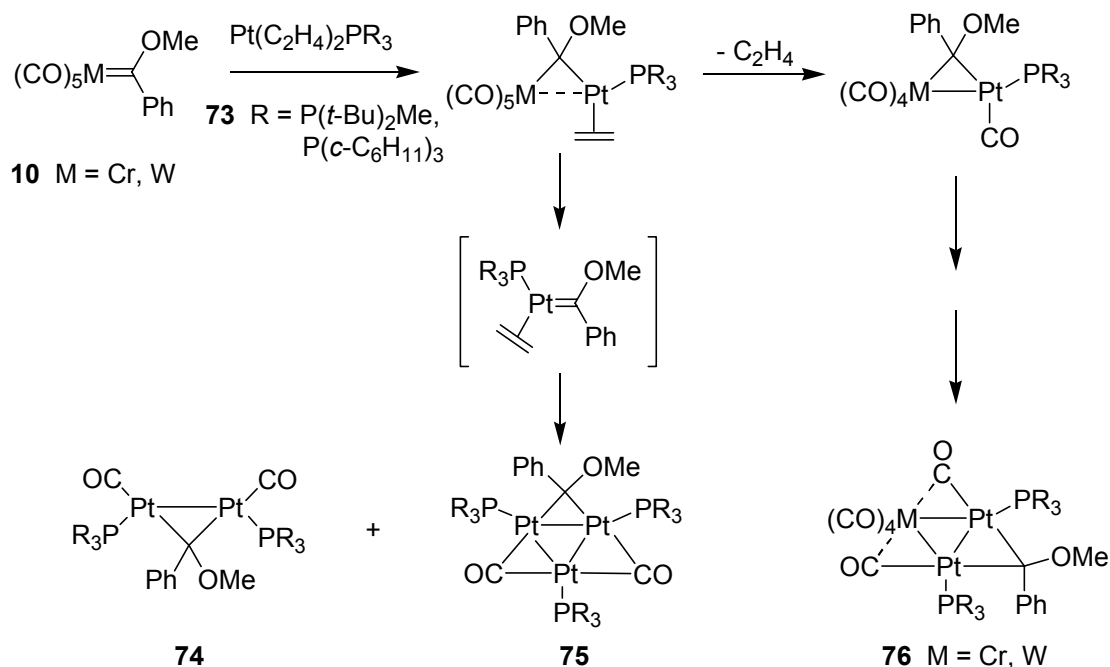
Esquema 29

La formación de complejos polimetálicos por transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide mononucleares es igualmente conocida. Fischer describió la formación de complejos carbenoides trinucleares de níquel  $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}_3]$  **71** obtenidos mediante la reacción fotoquímica entre el complejo  $[\text{MoCp}(\text{CO})\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}]$  **72** y tetracarbonilníquel(0) en disolución de benceno.<sup>55a</sup>

Stone<sup>57</sup> describió la reacción entre complejos alcóxicarbenoide mononucleares del grupo 6 **10** y complejos de platino  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$  **73** para dar lugar a la formación de las especies di- y trimetálicas **74**, **75** y **76** que poseen en su estructura enlaces Pt-M. El ligando carbénico se encuentra unido a los dos metales en forma de puente, dando lugar a un

<sup>57</sup> (a) Ashworth, T. V.; Berry, M.; Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 43. (b) Ashworth, T. V.; Berry, M.; Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1615. (c) Ashworth, T. V.; Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1593. (d) Berry, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1601.

dimetalaciclopropano. En el Esquema 30 aparece recogido un posible curso de reacción propuesto por los autores del trabajo.



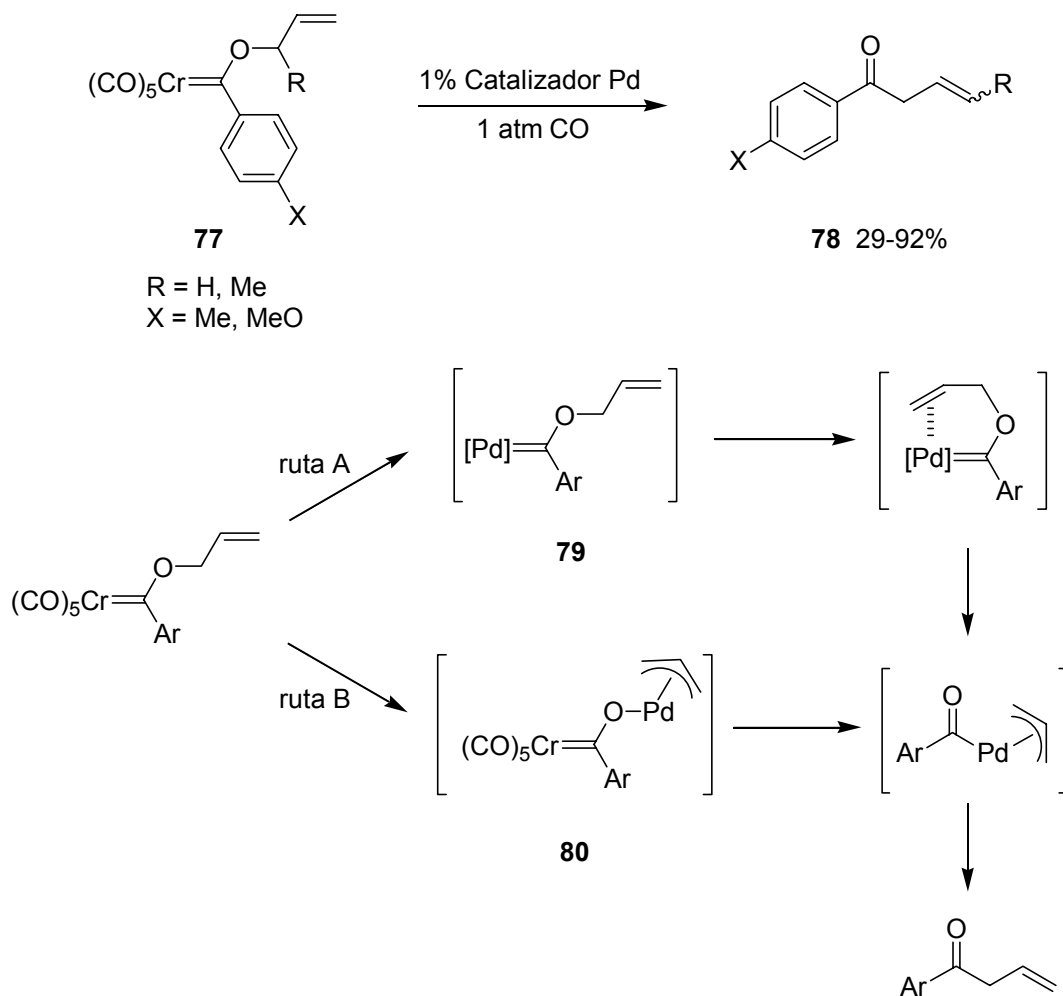
Esquema 30

### 2.5.2. Procesos de transmetalación catalítica.

En los últimos años, se está desarrollando una nueva reactividad de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer mediante la utilización de varios metales de transición en cantidades catalíticas.

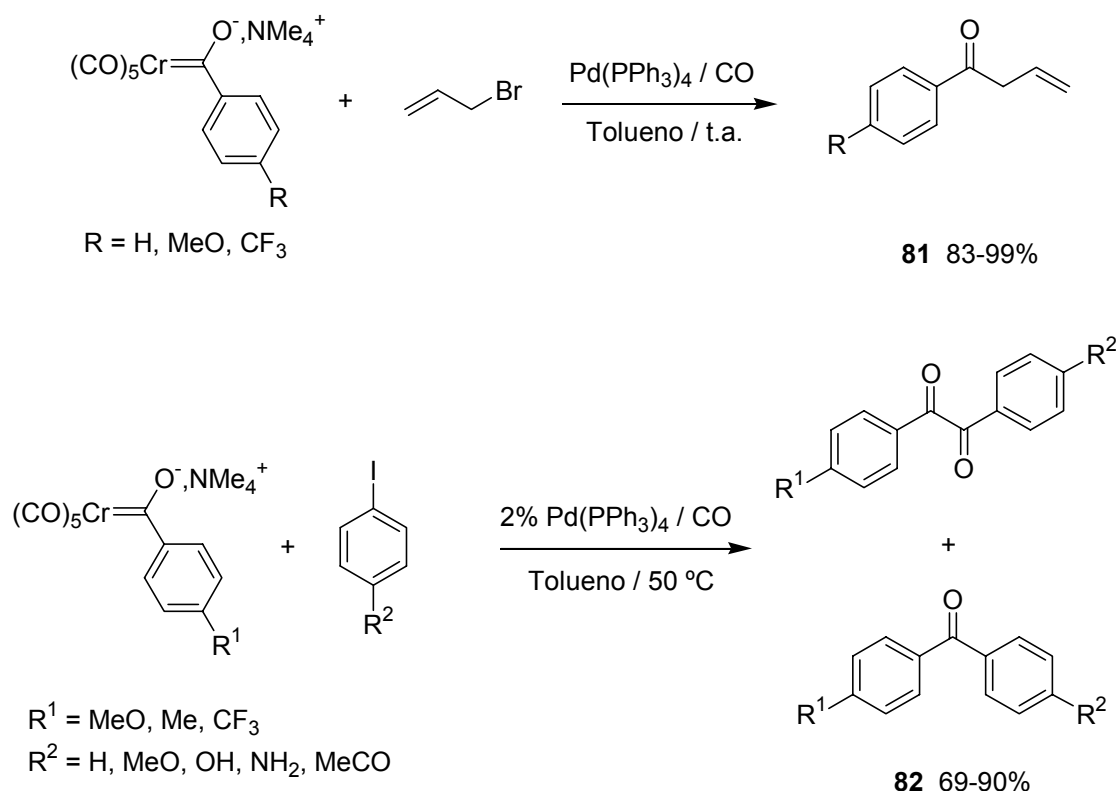
En el año 1999, después de que nuestro grupo de investigación describiera por vez primera los procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por paladio, Narasaka describió un nuevo proceso de transposición en los complejos aliloxicarbenoide **77**, catalizado también por reactivos de Pd(0), que daba lugar a la formación de las cetonas arílicas **78**. Estos complejos aliloxicarbenoide **77** experimentan una transposición de tipo [2,3] ó [1,2] sigmatrópica cuando se tratan con cantidades catalíticas de paladio (1%), en presencia de una

atmósfera de monóxido de carbono. Como posibles mecanismos de reacción, se proponen dos rutas alternativas. La ruta A, que implica la formación de un paladacarbeneo intermedio **79** por transmetalación sobre el complejo cromocarbeneoide y la ruta alternativa B, que supone la formación de un  $\pi$ -alililcromato **80** como especie intermedia de reacción (Esquema 31).



Esquema 31

Posteriormente, Narasaka describió reacciones de acoplamiento de distintos complejos “ate” con bromuros alílicos<sup>58</sup> y con yoduros arílicos<sup>59</sup> utilizando paladio como catalizador y en presencia de monóxido de carbono. En estas condiciones de reacción se obtenían las alil-arilcetonas **81** y las  $\alpha$ -dicetonas **82** como productos de acoplamiento (Esquema 32).



**Esquema 32**

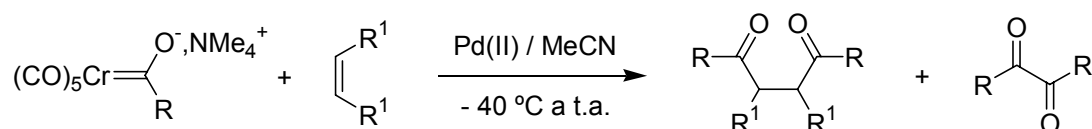
Estos mismos autores también han empleado complejos catiónicos de Pd(II) como catalizadores para llevar a cabo reacciones de doble acilación de alquenos utilizando varios complejos "ate".<sup>60</sup> Estas reacciones tienen lugar a través de un proceso que implica la transferencia del grupo acilo desde el complejo de acilcromo(0) al catalizador de paladio.

<sup>58</sup> Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1999**, 309.

<sup>59</sup> Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **2000**, 168.

<sup>60</sup> Yamane, M.; Ishibashi, Y.; Sakurai, H.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **2000**, 174.

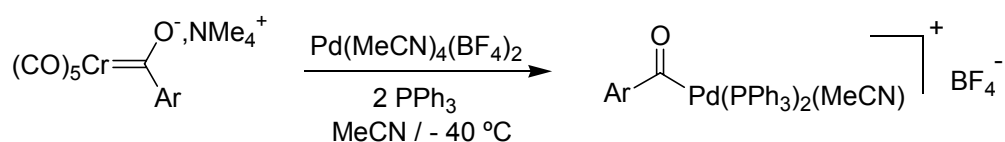
Dicha transferencia se confirma por el aislamiento de la especie intermedia de acilpaladio **83** con un 90% de rendimiento cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de trifenilfosfina (Esquema 33).



R = Me, *n*-Bu, 2-Furilo, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

65-87%

Pd(II) = Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>, Pd(MeCN)<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



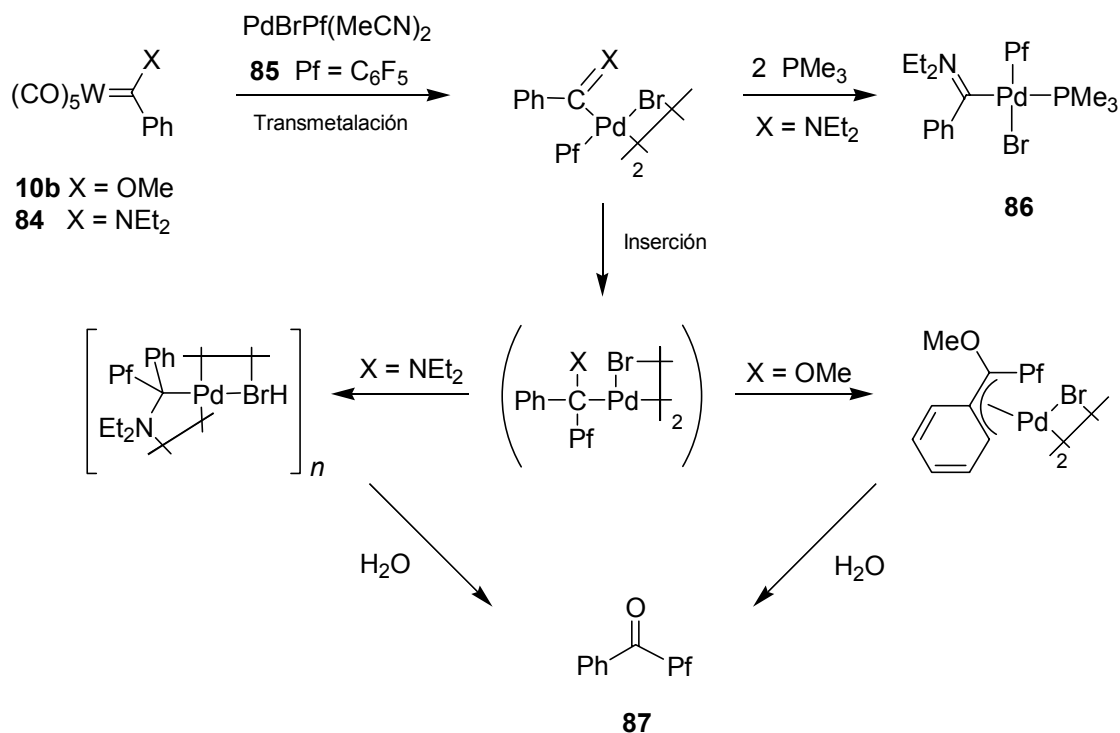
Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**83** 90%

### Esquema 33

Recientemente, Espinet ha descrito el aislamiento y caracterización de un paladacarbeno obtenido por transmetalación a un catalizador de paladio desde un complejo aminocarbenoide.<sup>61</sup> Así, la reacción del complejo aminocarbenoide **84** y el catalizador PdBr(Pf)(MeCN)<sub>2</sub> **85** en presencia de PMe<sub>3</sub> proporcionó el paladacarbeno **86**. La formación de la cetona **87**, obtenida a partir de complejos tanto alcoxi- como aminocarbenoide, debe producirse por transmetalación del PdBr(Pf)(MeCN)<sub>2</sub> al complejo metal-carbenoide de partida, seguida de una inserción migratoria del ligando carbeno en el enlace arilpaladio (Esquema 34).

<sup>61</sup> Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Manrique, R.; Pérez-Mateo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2363.

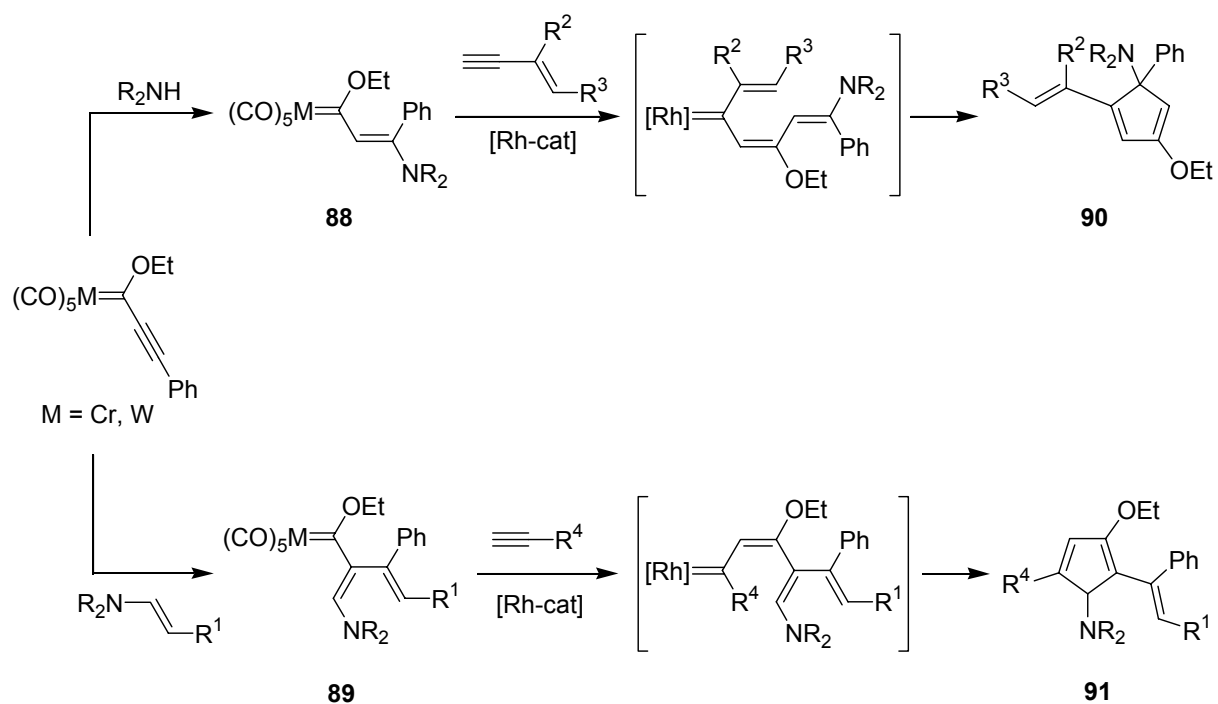


Esquema 34

Aumann ha descrito la formación de diversos vinilciclopentadienos **90** y **91** diferentemente sustituidos, en las reacciones de condensación entre los complejos 4-aminoalcoxicarbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados **88** y **89** con distintos alquinos, en presencia de catalizadores de rodio.<sup>62</sup> Los autores de este trabajo han propuesto la participación de complejos carbenoides de rodio como el paso clave en este tipo de reacciones de condensación. Como catalizadores de rodio se han utilizado RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> y [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (Esquema 35).

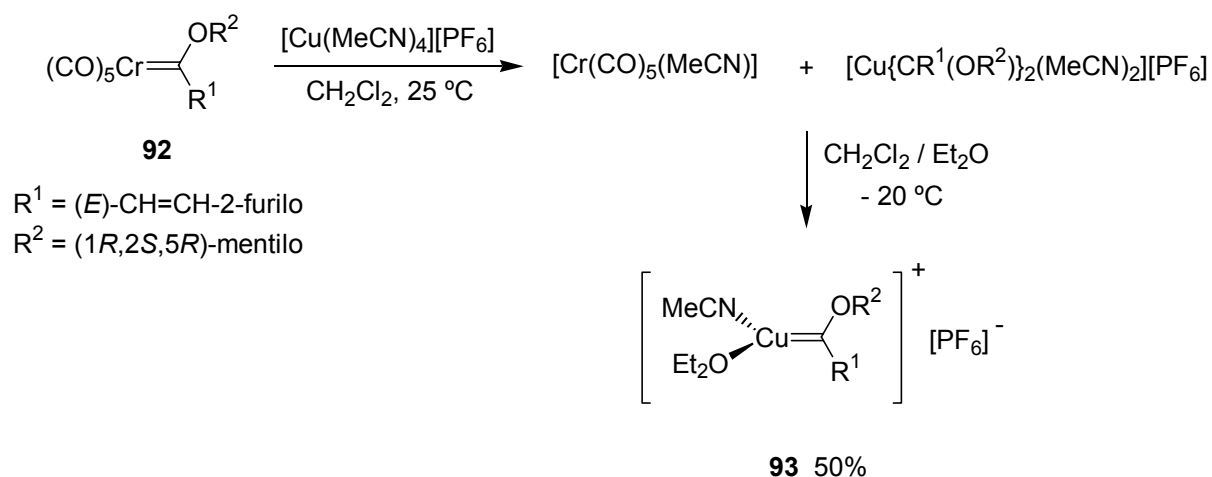
<sup>62</sup> (a) Aumann, R.; Göttker-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545. (b) Aumann, R.; Göttker-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3209. (c) Göttker-Schnetmann, I.; Aumann, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 346. (d) Göttker-Schnetmann, I.; Aumann, R.; Bergander, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 3574.





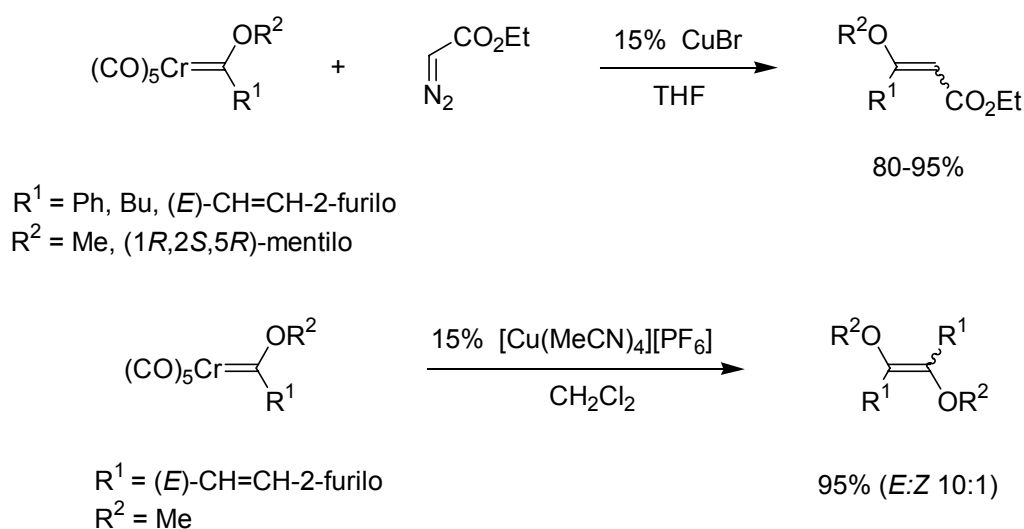
Barluenga ha descrito la transferencia del ligando carbeno desde complejos cromocarbenuide de tipo Fischer a núcleos de Cu(I).<sup>63</sup> El complejo **93** se aisló en la reacción entre los complejos alcocarbenuide **92** y un complejo de Cu(I) mediante un proceso que supone la transferencia del ligando carbeno desde el complejo de cromo al complejo de cobre (Esquema 36).

<sup>63</sup> Barluenga, J.; López, L. A.; Löber, O.; Tomás, M.; García-Granda, S.; Álvarez-Rúa, C.; Borge, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392.



Esquema 36

El empleo de sales de cobre(I) en cantidades catalíticas para efectuar reacciones de acoplamiento cruzado entre el ligando carbeno de varios complejos metal-carbenoide y diazoacetato de etilo también ha sido descrito por Barluenga (Esquema 37).<sup>63</sup> Asimismo, la dimerización de ligando carbeno desde complejos carbenoide de tipo Fischer también puede efectuarse mediante el empleo de catalizadores de Cu(I), con excelentes rendimientos, tal y como aparece reflejado en el Esquema 37.



Esquema 37

## 2.6. Discusión de resultados.

### 2.6.1. Reactividad de complejos alcoxycarbenoide frente a reactivos de paladio.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio realizado sobre la reactividad de los complejos alcoxymetal-carbenoide frente a distintos catalizadores de paladio. En función de la estructura del ligando carbeno, del tipo de catalizador empleado y de las condiciones de reacción utilizadas, es posible modular la reactividad de este tipo de complejos. De esta manera, pueden obtenerse diversos productos de reacción a través de diferentes procesos que implican la dimerización de ligando carbeno, la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno o la inserción C-H, tanto inter- como intramolecular.

#### ➤ Procesos de dimerización intermolecular de ligando carbeno.

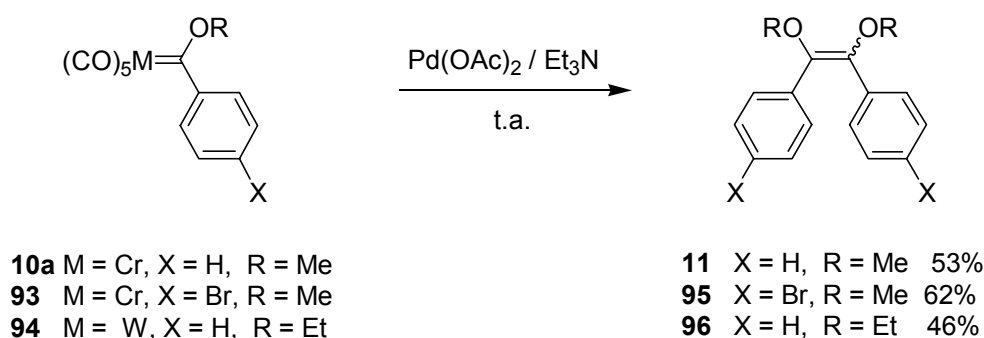
Como ya se indicó en los antecedentes de esta Memoria, es posible realizar la dimerización de ligando carbeno a partir de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer mediante la calefacción de dichos complejos a altas temperaturas.<sup>24</sup> El primer objetivo de este trabajo era estudiar la posibilidad de llevar a cabo esta transferencia de ligando carbeno en condiciones de reacción suaves.

Los primeros ensayos realizados para determinar la viabilidad de dichos procesos, se llevaron a cabo, en nuestro grupo de trabajo, haciendo reaccionar los complejos pentacarbonil[(aril)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a** y **93**, con cantidades catalíticas de  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  a diferentes temperaturas.<sup>64</sup> En estos experimentos preliminares se observó que la dimerización del ligando carbeno ocurría a temperaturas cercanas a 100 °C. Debido a las altas

---

<sup>64</sup> Sierra, M. A.; Casarrubios, L.; Domínguez, G. Resultados sin publicar.

temperaturas necesarias para lograr la dimerización del ligando carbeno, este método no presentaba una clara ventaja sobre el proceso no catalizado. Pensamos entonces en usar catalizadores de paladio como reactivos para efectuar la transferencia de carbeno. Como sustrato se eligió el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**. La reacción a temperatura ambiente de dicho complejo en presencia de un 10% de Pd(OAc)<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N y THF como disolvente condujo a la formación de una mezcla de isómeros *E/Z* de 1,2-dimetoxidifenileno **11** en proporción 2:1. El rendimiento obtenido, tras purificación por cromatografía flash en gel de sílice, fue del 53%. Resultados similares se obtuvieron para los complejos **93** y **94** que dieron lugar a los correspondientes productos de dimerización **95** y **96** con rendimientos del 62% y 46% respectivamente (Esquema 38).



**Esquema 38**

Para optimizar este proceso de dimerización de ligando carbeno se modificaron: 1) la cantidad de catalizador; 2) el disolvente; 3) la temperatura; 4) el tipo de catalizador y 5) el metal presente en complejo metal-carbenoide empleado como sustrato. Asimismo, se hicieron diversos ensayos usando diferentes aditivos.

En la Tabla 1 se recogen los distintos experimentos realizados sobre los complejos **10a**, **93** y **94**. Tal y como se puede observar en dicha tabla, la utilización de cantidades de catalizador bajas (2%) supone un aumento del tiempo de reacción. En estas condiciones el

rendimiento es similar al obtenido empleando mayores cantidades de catalizador (10%), aunque se observa un aumento de la selectividad de la reacción a favor del isómero *E* (Tabla 1, entrada 2).

La adición de aditivos tales como trifenilfosfina, trifenilarsina o trifenilestilbina no afecta al resultado global de la reacción (Tabla 1, entradas 3-5).

La reacción es relativamente poco sensible al disolvente. Así, no se observa una variación apreciable en la proporción de isómeros *E/Z* de los productos de reacción, aunque los tiempos de reacción aumentan cuando se emplean disolventes menos polares (Tabla 1, entradas 7-11). En cambio, sí que se produce un aumento sensible del rendimiento de la reacción, junto con una disminución del tiempo necesario para completar la misma cuando se utiliza acetonitrilo (Tabla 1, entrada 10).

La temperatura no parece tener efecto alguno sobre la naturaleza de los productos formados ni sobre la proporción de isómeros de los mismos (Tabla 1, entrada 6). Sin embargo, una disminución de la misma (t.a.  $\rightarrow$  0 °C) exige tiempos de reacción más largos.

La utilización de catalizadores de paladio diferentes del Pd(OAc)<sub>2</sub> también proporciona los productos de dimerización deseados. Así, distintos catalizadores de Pd(II) y Pd(0), incluyendo paladio sobre carbono, condujeron eficientemente a la dimerización del complejo **10a** (Tabla 1, entradas 12-15). La proporción de la mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto de dimerización se mantiene constante (2:1) cuando la reacción se efectúa con un catalizador de Pd(0) como el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, en lugar del sistema catalítico Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N. De nuevo, un descenso en la cantidad de catalizador produjo un aumento en el tiempo de reacción necesario para consumir el complejo de partida (Tabla 1, entradas 16-18).

**Tabla 1.** Estudio de los procesos de dimerización de los complejos metal-carbenoide **10a**, **93** y **94**.

Entrada	Comp.	Catalizador (%) <sup>a</sup> /Aditivo	Disolv.	Temp.	Tiempo de Reacc. (h) <sup>b</sup>	Dímeros E/Z <sup>c</sup>	Rdto. (%)
1	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	1	2:1	53
2	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	12	4:1	58
3	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N /PPh <sub>3</sub> (30%) <sup>a</sup>	THF	t.a.	0.75	2.5:1	65
4	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N /AsPh <sub>3</sub> (30%) <sup>a</sup>	THF	t.a.	1.5	3.6:1	72
5	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N /SbPh <sub>3</sub> (30%) <sup>a</sup>	THF	t.a.	3	2:1	52
6	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	THF	0 °C	2	2.5:1	48
7	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	Hexano	t.a.	20	2.4:1	50
8	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	t.a.	4	2.2:1	63
9	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> O	t.a.	8	2.6:1	57
10	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	MeCN	t.a.	0.25	2:1	94
11	10a	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	t.a.	1.5	2.2:1	68
12	10a	Pd(C) (5%)	THF	t.a.	21	5.1:1	49
13	10a	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CHCl <sub>3</sub> (5%)	THF	t.a.	5	2.1:1	80
14	10a	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	1.25	2.7:1	64
15	10a	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (5%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	0.75	2:1	72
16	93	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	1	2:1	62
17	93	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (3%)	THF	t.a.	2.5	2:1	55
18	93	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.6%)	THF	t.a.	18	2:1	40
19	94	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10%)/Et <sub>3</sub> N	THF	t.a.	5	1:1	46

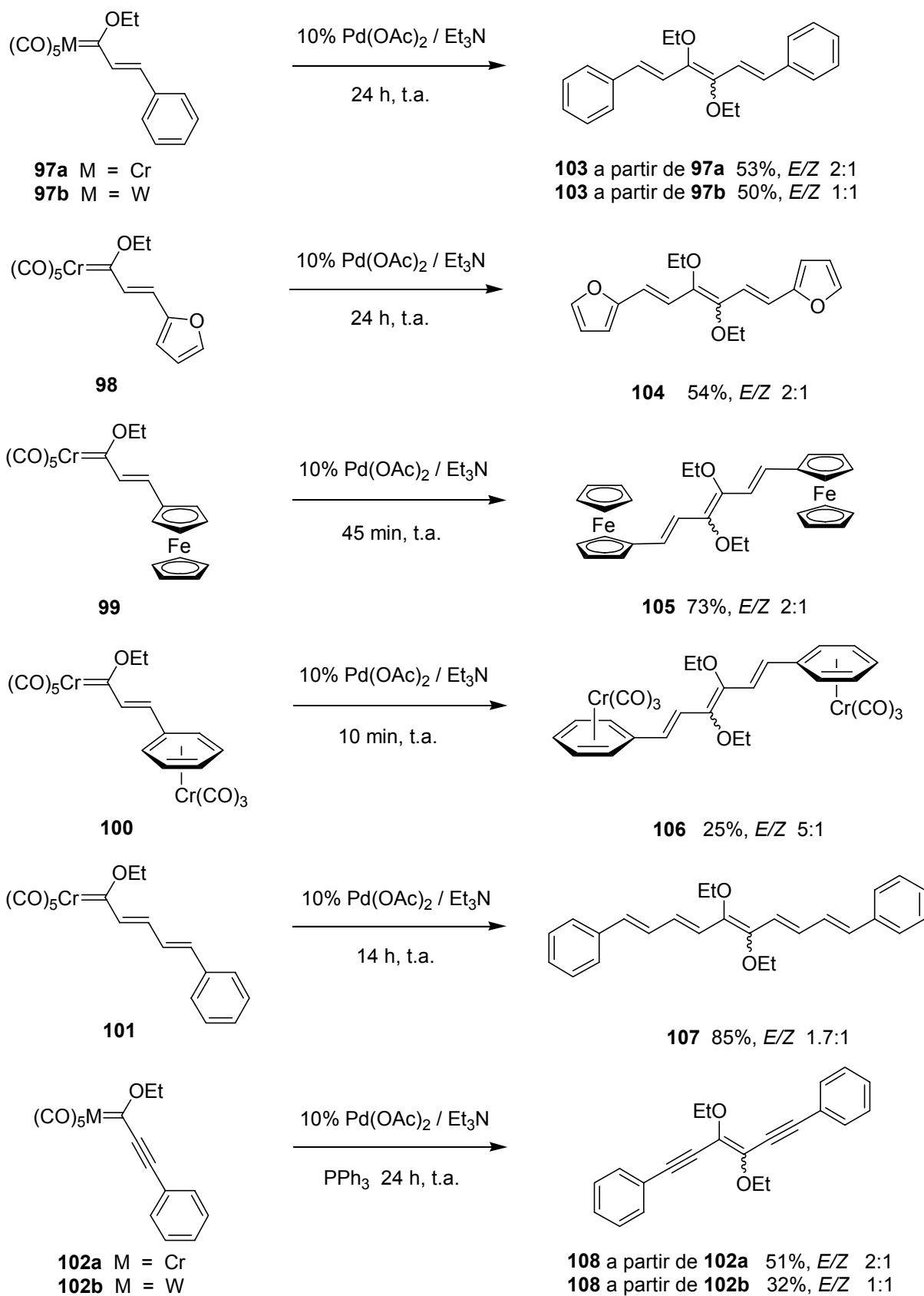
<sup>a</sup> Referido al complejo metal-carbenoide.

<sup>b</sup> Las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina hasta la desaparición completa del complejo de partida.

<sup>c</sup> Determinado mediante integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi en los espectros <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción. Cada experimento se repitió al menos 2 veces y el valor dado es la media de ambos experimentos.

Por último, con respecto a la naturaleza del sustrato de partida, los catalizadores de paladio dimerizaron eficientemente los complejos carbenoides tanto de cromo(0) como de wolframio(0). Así, el complejo de wolframio(0) **94** reacciona con Pd(OAc)<sub>2</sub> en presencia de Et<sub>3</sub>N, formando el correspondiente dímero **96** con un 46% de rendimiento. En este caso, la proporción de isómeros *E/Z* obtenida (1:1) fue distinta a la obtenida para el complejo análogo de cromo(0) (*E/Z* 2:1), lo cual indica que la proporción de isómeros del producto final depende del metal presente en el complejo de partida (Tabla 1, entrada 19).

La elevada eficiencia de estos procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por paladio nos llevó a pensar en la posibilidad de obtener diferentes sistemas poliénicos conjugados. Para ello, bastaría con usar distintos complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados como productos de partida. Cuando se trataron los complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados **97-102** con el sistema catalítico Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N en las condiciones estándar de reacción (10% de catalizador/temperatura ambiente) se obtuvieron en todos los casos los correspondientes derivados poliénicos **103-108** con rendimientos entre moderados y buenos (Esquema 39). La inestabilidad de algunos de los productos obtenidos en estas reacciones hace que el rendimiento disminuya sensiblemente en ciertos casos.



Esquema 39



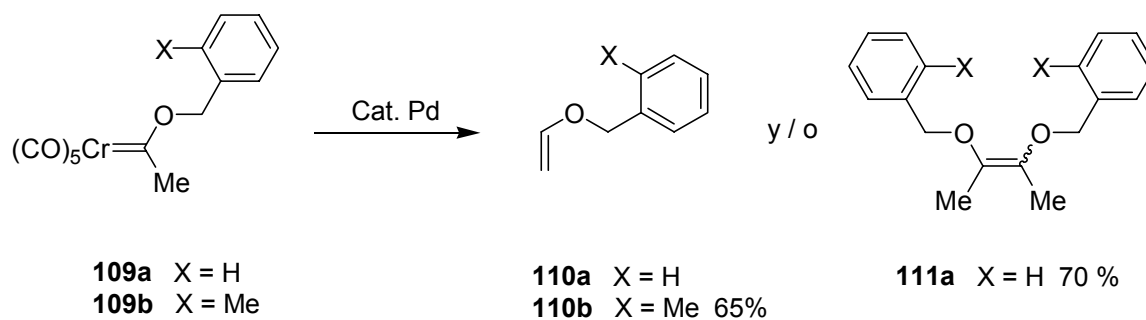
La reacción de dimerización de ligandos carbeno  $\alpha,\beta$ -insaturados es compatible con la presencia de otros centros metálicos en los complejos de partida, tales como grupos ferrocenilo y  $\eta^6$ -arenocromotricarbonilo (compuestos **105** y **106**). Este hecho permite preparar sistemas poliénicos conjugados con centros metálicos en ambos extremos del sistema conjugado. El compuesto **105** se isomeriza fácilmente desde una mezcla de isómeros inicial en proporción *E/Z* 1:12 a una mezcla final *E/Z* de 2:1 durante su purificación mediante cromatografía flash en columna de gel de sílice. Por otro lado, el trieno **106** descompone parcialmente durante su purificación por cromatografía flash en columna, obteniéndose tan sólo un 25% del producto puro. Este método puede aplicarse también a la síntesis de polienos, tales como el compuesto **107**, que se obtuvo con un 85% de rendimiento a partir del complejo cromocarbenoide **101**.

La obtención de sistemas endiínicos mediante esta metodología también es viable. Así, el compuesto **108** se obtuvo a partir del complejo **102a** con un 51% de rendimiento. En este caso es necesario utilizar  $\text{PPh}_3$  como aditivo para mejorar el rendimiento de la reacción. Por último, los complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados de wolframio(0) **97b** y **102b**, también fueron reactivos frente a los catalizadores de paladio empleados. En ambos casos se obtuvieron los mismos productos que con los análogos de cromo(0) (Esquema 39).

#### ➤ **Procesos de $\beta$ -eliminación de hidrógeno.**

Los resultados expuestos hasta ahora demuestran que la naturaleza del catalizador de paladio no influye en los productos de reacción obtenidos. Sin embargo, esto deja de ser cierto cuando el complejo metal-carbenoide de partida tiene grupos alquilo unidos al átomo de carbono carbenoide. En estos casos, la presencia de hidrógenos ácidos<sup>39</sup> en posición  $\alpha$  con respecto al carbono carbenoide permite que se produzcan procesos competitivos de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. Como resultado se pueden obtener, en principio, mezclas de

productos de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno **110** y de dimerización **111** (Esquema 40). Por ello, se llevó a cabo un estudio sobre la influencia del catalizador en este tipo procesos para investigar la posibilidad de obtener uno u otro tipo de productos a voluntad. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.



**Esquema 40**

Tal y como puede apreciarse en la Tabla 2, la naturaleza del catalizador es decisiva para la formación de los productos de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. Los complejos alquilcarbenoide **109a** y **109b** conducen a la formación exclusiva de los éteres vinílicos **110a** y **110b**, respectivamente, cuando se hacen reaccionar con el sistema catalítico Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N (Tabla 2, entradas 1 y 2). Sólo en estas condiciones de reacción, el proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno compite favorablemente con el proceso de dimerización del ligando carbeno. El empleo de otros catalizadores de paladio tales como Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> o Pd(C) (sistemas de Pd(0)) da lugar al correspondiente producto de dimerización del ligando carbeno **111a** de forma exclusiva (Tabla 2, entradas 5-7). La utilización de los sistemas catalíticos Pd(II)/Et<sub>3</sub>N (exceptuando el Pd(OAc)<sub>2</sub>) conduce a mezclas de reacción en las cuales el compuesto mayoritario es el producto de dimerización junto con pequeñas cantidades del producto de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno (Tabla 2, entradas 3 y 4).

**Tabla 2.** Reactividad de los complejos metal-carbenoide alquil-sustituidos **109** frente a diferentes catalizadores de paladio.

Entrada	Compuesto	Catalizador (10%) <sup>a</sup> /Aditivo	Tiempo de reacc. (h) <sup>b</sup>	Proporción <b>110/111</b> <sup>c</sup>	<b>111</b> E/Z <sup>d</sup>	Rdto. (%)
1	<b>109a</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	1	100:0	–	– <sup>e</sup>
2	<b>109b</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	1	100:0	–	65
3	<b>109a</b>	PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	1	8:92	1.1:1	78
4	<b>109a</b>	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	3	5:95	1.3:1	72
5	<b>109a</b>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CHCl <sub>3</sub>	5	0:100	1.9:1	76
6	<b>109a</b>	Pd(C)	20	0:100	1.3:1	70
7	<b>109a</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	20	0:100	1.1:1	87

<sup>a</sup> Referido al complejo metal-carbenoide.

<sup>b</sup> Las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina hasta la desaparición completa del complejo de partida.

<sup>c</sup> Determinado por análisis de los espectros <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción.

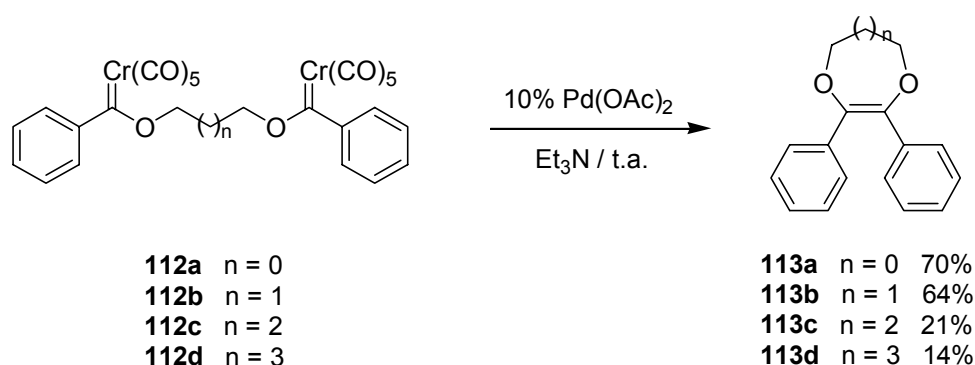
<sup>d</sup> Determinado mediante la integración de las señales correspondientes a los grupos metilo. Cada experimento se repitió al menos dos veces y el valor dado es la media de ambos experimentos.

<sup>e</sup> El compuesto **110a** resultó ser inestable. Véase parte experimental.

El proceso de β-eliminación de hidrógeno inducido por bases para formar éteres vinílicos es una reacción bien conocida de los complejos metal-carbenoide del grupo 6 que presentan sustituyentes alquílicos.<sup>48</sup> Podría pensarse que la formación de los éteres **110** tuviera lugar sin la participación del catalizador de paladio, únicamente por la acción de la Et<sub>3</sub>N presente en el medio de reacción. Para excluir esta posibilidad, se realizó un ensayo en blanco agitando a temperatura ambiente y durante un periodo de 3 horas una disolución del complejo **109b** en THF en presencia de Et<sub>3</sub>N pero en ausencia de catalizador de paladio. En estas condiciones, se recuperó inalterado el complejo de partida. Por tanto, la reacción de β-eliminación de hidrógeno debe ocurrir mediante la participación del catalizador de paladio.

➤ **Procesos de dimerización intramolecular de ligando carbeno.**

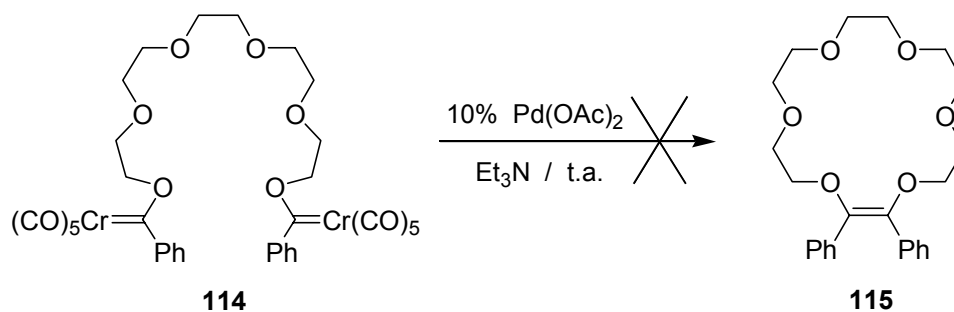
Teniendo en cuenta los resultados anteriores, nos planteamos estudiar la posibilidad de efectuar la dimerización de complejos metal-carbenoide de manera intramolecular con el objetivo de obtener compuestos cíclicos. De este modo, se llevó a cabo el estudio de la reactividad de una serie de complejos bis[pentacarbonil(alcoxi)(fenil)carbeno]dicromo(0), **112a-d**, en la que se varió la longitud de la cadena alquílica que conecta ambas unidades cromocarbénicas. Cuando estos complejos bis-carbénicos se hicieron reaccionar en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N en las condiciones habituales de reacción, se obtuvieron los éteres enólicos cíclicos **113a-d** (Esquema 41).



**Esquema 41**

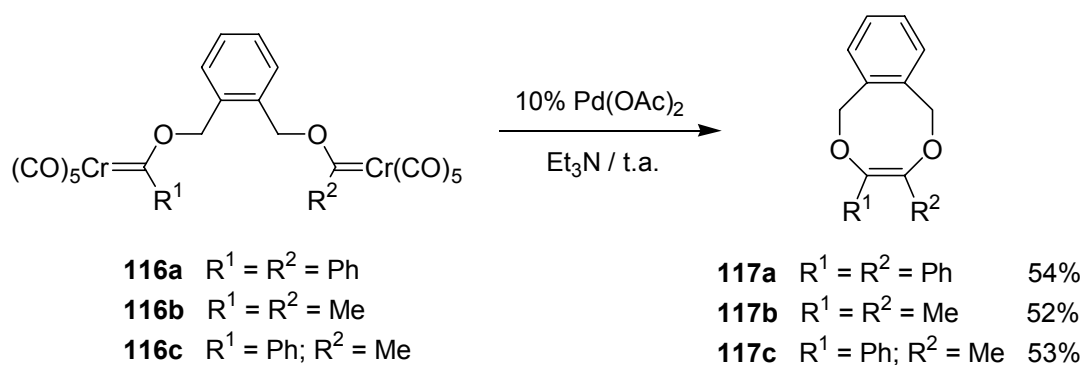
El rendimiento de esta reacción de dimerización intramolecular disminuye sensiblemente a medida que aumenta el tamaño del ciclo formado, siendo máximo para el anillo de seis eslabones y mínimo para el de nueve. Paralelamente, también se observó un incremento de la formación de materiales poliméricos de estructura desconocida. Por tanto, a medida que aumenta la distancia entre ambos ligandos carbenoide la efectividad de la reacción disminuye, probablemente al aumentar la polimerización intermolecular. Así, la

reacción del complejo bis-carbénico **114** frente al sistema catalítico Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N en las condiciones habituales, no condujo a la obtención del derivado de éter corona-6 **115**. Únicamente se obtuvieron mezclas del producto de oxidación junto con material de naturaleza polimérica (Esquema 42).



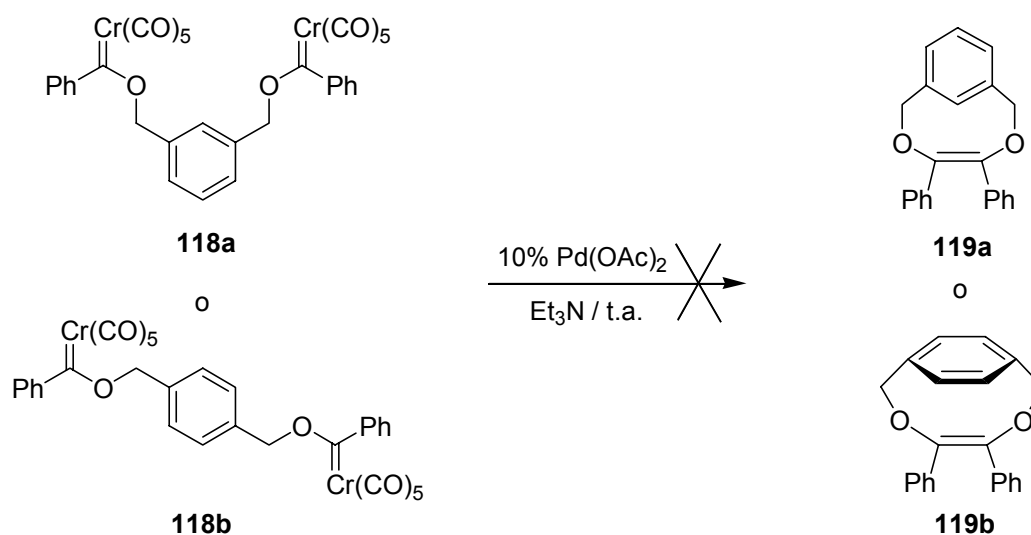
Esquema 42

Los complejos **116a-c**, cuyos núcleos metálicos se encuentran unidos mediante un grupo *o*-xilileno, también dieron lugar a los correspondientes éteres enólicos bicíclicos **117a-c**, por tratamiento con el sistema catalítico Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N en las condiciones estándar de reacción (Esquema 43). Es destacable que a pesar de utilizar como catalizador el sistema Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N en estas reacciones, no se detectó en ningún caso la formación de productos derivados de un proceso de β-eliminación de hidrógeno.



Esquema 43

Dada la generalidad de esta reacción, estudiamos su aplicación a la síntesis de compuestos ciclofánicos. En este caso se usaron como sustratos complejos bis-carbénicos con centros metálicos separados mediante anillos aromáticos *meta*- y *para*-disustituidos. Sin embargo, cuando se ensayó la reactividad de los complejos **118a** y **118b** en las condiciones de reacción anteriormente indicadas, no se obtuvieron los correspondientes productos de ciclación ciclofánicos **119a** y **119b** sino que tan sólo dieron lugar a mezclas complejas de productos de oxidación del ligando carbeno y materiales poliméricos de naturaleza indeterminada (Esquema 44).

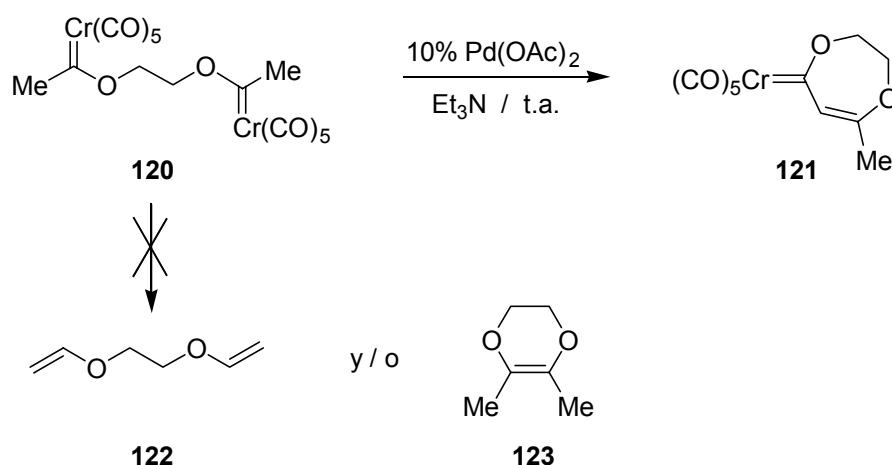


Esquema 44

A la vista de estos resultados, parece claro que el proceso de dimerización intermolecular de ligandos carbeno se encuentra más dificultado a medida que aumenta la tensión del anillo que se va a formar (compuestos ciclofánicos **119a-b**), y cuanto mayor es la distancia que separa ambos fragmentos carbenoides (macrociclo **115**).

➤ **Procesos de inserción C-H intramoleculares.**

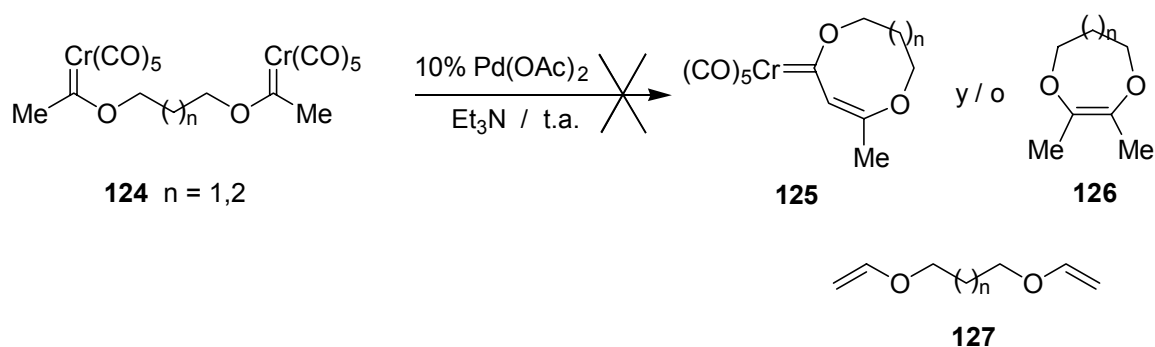
A pesar de que, como se ha mencionado anteriormente, una de las reacciones clásicas de los carbenos es la inserción en enlaces C-H, hasta el momento no habíamos observado la formación de este tipo de productos en el estudio de la reactividad de los complejos de tipo Fischer frente a distintos catalizadores de paladio. Sin embargo, la reacción del complejo bis-carbénico **120** con un 10% de Pd(OAc)<sub>2</sub> proporcionó un nuevo complejo metal-carbenoide identificado como el complejo de estructura cíclica **121** (Esquema 45). La formación de este producto se puede explicar mediante un proceso de inserción C-H de uno de los ligandos carbeno sobre el grupo metilo en posición  $\alpha$  a la otra unidad carbenoide. En dicha reacción no se observó la formación del producto de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, **122**, ni del producto de dimerización intramolecular, **123**.



**Esquema 45**

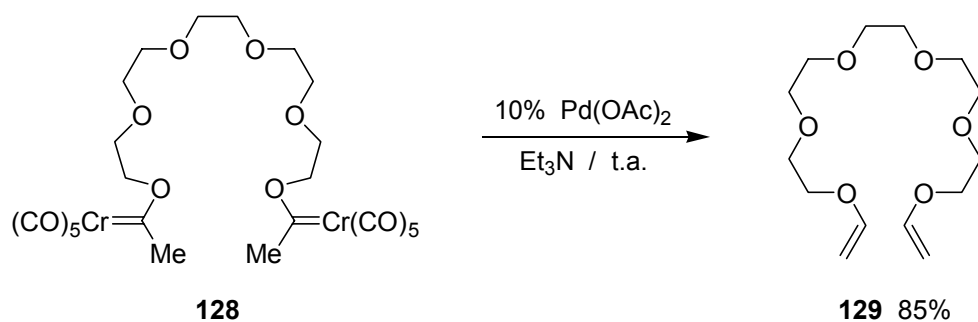
El ejemplo anterior constituye un caso particular de reactividad de los complejos alquilcarbenoide, ya que cuando la reacción se quiso extender a los complejos bis-carbénicos análogos **124** ( $n = 1, 2$ ), en los cuales se fue aumentando la longitud de la cadena alifática que

una ambas unidades carbenoides, tan sólo se obtuvieron mezclas complejas de productos sin identificar. En ningún caso se observó la formación de productos de inserción C-H **125**, dimerización intramolecular **126** ó de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno **127** (Esquema 46).



Esquema 46

No obstante, cuando la distancia que separa ambas unidades carbenoides es bastante más grande, como en el caso del complejo bis-carbénico **128**, el proceso de inserción C-H se inhiben por completo, obteniéndose el producto de doble  $\beta$ -eliminación **129** con buen rendimiento (85%) (Esquema 47).



Esquema 47

Los resultados obtenidos en las reacciones catalizadas por paladio pueden explicarse mediante un ciclo catalítico en el cual el ligando carbeno se transmetalada desde el complejo

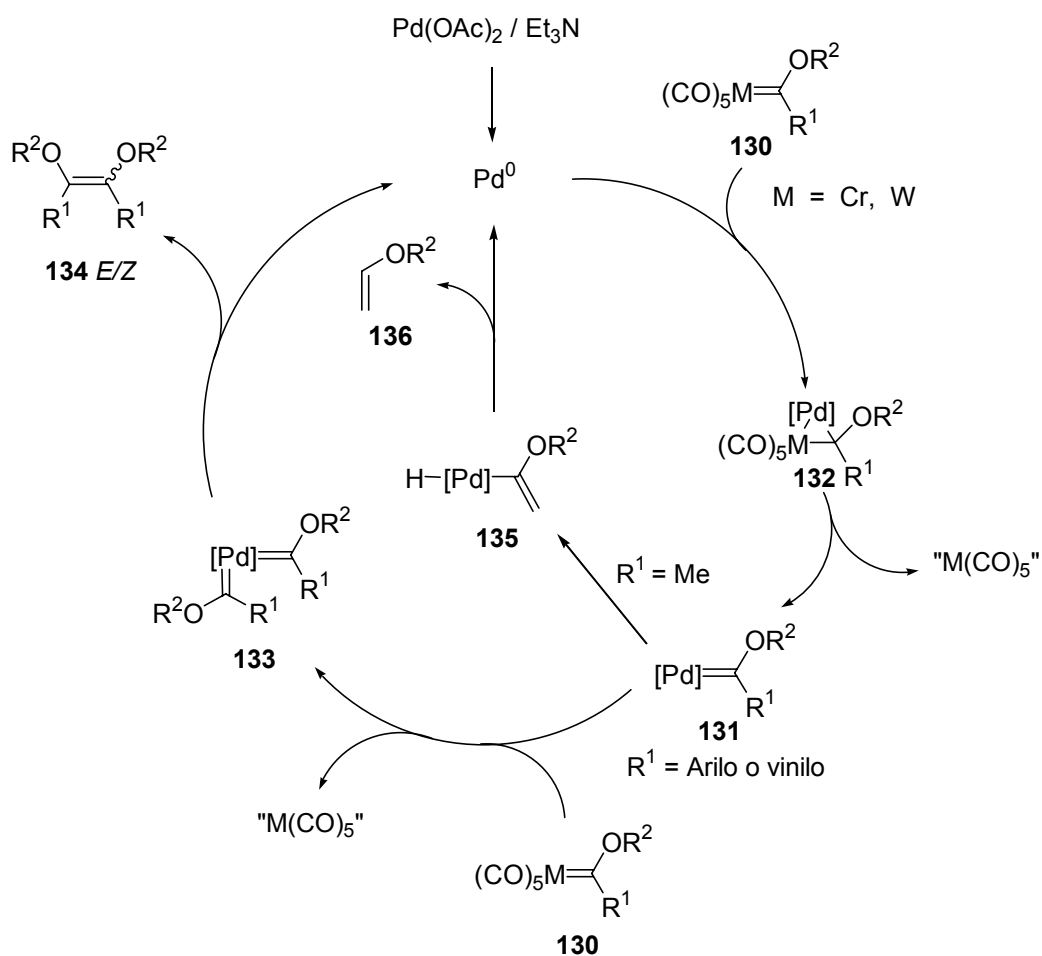


carbenoide **130** al catalizador de paladio. Esta reacción origina un nuevo complejo Pd-carbeno **131**, probablemente a través del intermedio ciclopropanico heterobimetálico **132**. Este intermedio **132** evolucionaría al Pd-carbeno **131** por extrusión de la unidad pentacarbonilmetal  $M(CO)_5$  ( $M = Cr, W$ ).<sup>65,66</sup> Asumiendo la formación inicial del complejo Pd-carbeno **131**, la naturaleza de los productos de reacción estaría definida por la evolución de este Pd-carbeno **131** (Esquema 48). Así, para los complejos metal-carbenoide arílicos o  $\alpha,\beta$ -insaturados, que carecen de hidrógenos ácidos en posición  $\alpha$  con respecto al carbono carbenoide, el complejo Pd-carbeno **131** evolucionaría al bis-Pd-carbeno **133** mediante transmetalación sobre un nuevo complejo metal-carbenoide. Este intermedio **133**, por posterior eliminación de Pd(0), conduciría a la formación de los éteres enólicos observados **134** como mezcla de isómeros *E/Z*. Por otro lado, si el Pd-carbeno **131** posee hidrógenos en posición  $\alpha$ , éste puede evolucionar a través de una ruta diferente. En este caso, se puede producir una transferencia de hidruro al centro metálico para formar un nuevo complejo Pd-hidruro **135**. Este proceso puede competir favorablemente con la incorporación del segundo ligando carbeno en función del catalizador de paladio empleado. Por último, el intermedio **135** evolucionaría por eliminación reductora formando los correspondientes éteres vinílicos **136** y regenerando el catalizador de Pd(0) (Esquema 48).

---

<sup>65</sup> Existen evidencias de la formación de complejos Pd-carbeno intermedios, los cuales fueron inicialmente propuestos por Busacca para explicar la reacción de Stille anómala del  $\alpha$ -(tributylestannil)acrilato de metilo. Busacca, C. A.; Swestock, J.; Johnson, R. E.; Bailey, T. R.; Musza, L.; Rodger, C. A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7553.

<sup>66</sup> Como se ha indicado, recientemente Espinet y Albéniz han confirmado experimentalmente la existencia de estos Pd-carbenos como intermedios en las reacciones entre carbenos de Fischer y catalizadores de paladio mediante el aislamiento y caracterización por rayos-X de un amino-paladacarbeno. Véase referencia 61.

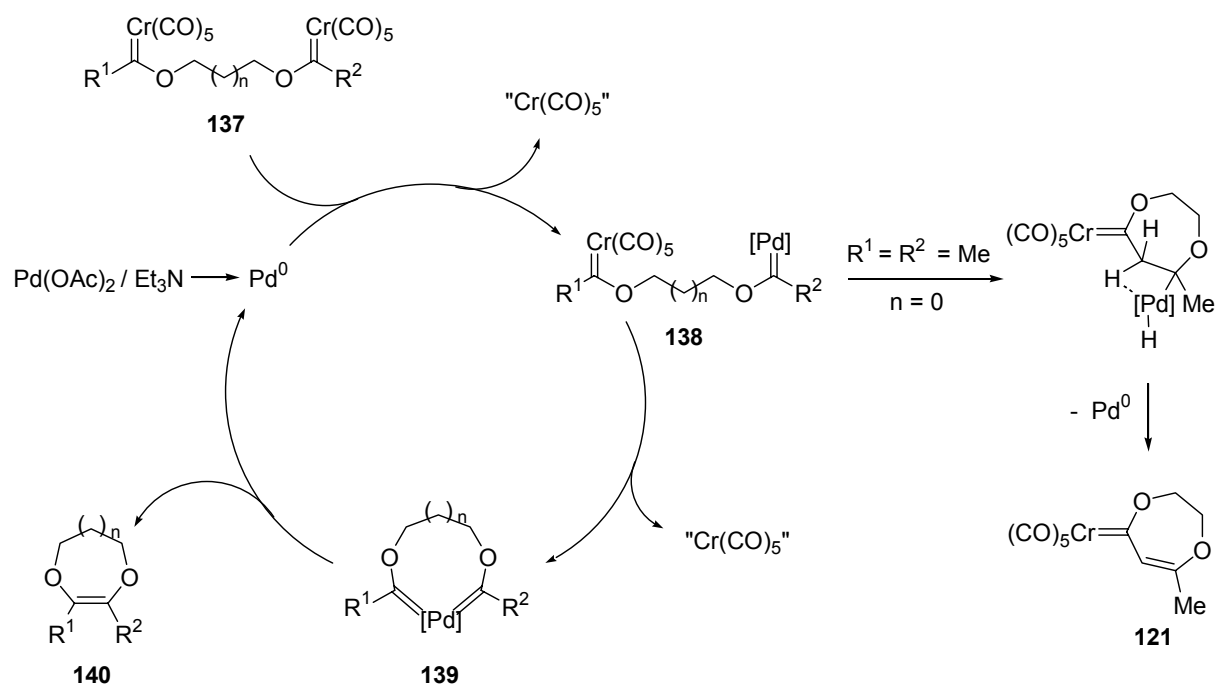


Esquema 48

Para los complejos bis-carbénicos **137** debe ocurrir un proceso análogo al descrito en el esquema anterior. La transmetalación sobre una de las dos unidades carbénoides del complejo **137** formaría el complejo heterobimetálico bis-Cr-Pd-carbeno **138**. En estos casos, la segunda transmetalación debe ocurrir de forma intramolecular, dando lugar al complejo bis-Pd-carbeno cíclico **139**. Este intermedio, que tiene unidos ambos ligandos carbeno mediante una cadena alifática o un resto *o*-xilileno, experimentaría una eliminación de Pd(0) conduciendo a la formación de los éteres cíclicos **140** observados (Esquema 49).

La reactividad experimentada por el complejo bis-carbénico **120** se puede explicar mediante una variante de este curso de reacción. En este caso, el complejo heterobimetálico

bis-Cr-Pd-carbeneo **138** experimentaría una inserción C-H intramolecular para dar lugar al complejo cíclico **121** mediante la eliminación reductora de Pd. La clara inclinación de los complejos **116b** y **116c** para dar la reacción de dimerización intramolecular, en vez de experimentar el proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, puede deberse a un efecto conformacional. En estos casos, la doble transmetalación para formar el Pd-carbeneo bimetálico **138** debe estar más favorecida por el efecto "pinza" del grupo *o*-xilileno.<sup>67</sup> El complejo resultante tiene ambos ligandos carbeneo unidos al átomo de Pd, por lo que el metalacilo formado debe ser incapaz de adoptar la conformación *sin* requerida para que tenga lugar el proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, conduciendo así a los productos de dimerización intramolecular **140** (Esquema 49).



Esquema 49

<sup>67</sup> Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books: Mill Valley, California, 1987.

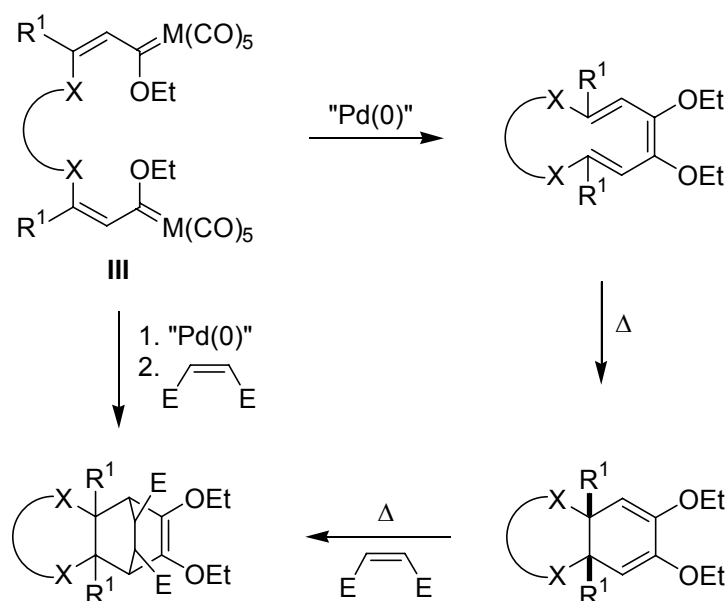
Evidentemente, la doble transmetalación debe estar más desfavorecida para anillos más grandes. En estos casos, el proceso de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno compite favorablemente con el de dimerización intramolecular en complejos de tipo alquilcarbenoide. Esta hipótesis está apoyada por la reactividad que presenta el complejo **128** (véase Esquema 47). Cuando este complejo se trata con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_3\text{N}$ , proporciona el producto de doble  $\beta$ -eliminación **129** con buen rendimiento (85%). Los compuestos macrocíclicos resultantes de un proceso de dimerización intramolecular no se detectaron en los crudos de reacción. En este caso, la presencia simultánea de dos ligandos carbeno sobre el mismo átomo de paladio debe estar entrópicamente muy desfavorecida. Por tanto, el producto de doble  $\beta$ -eliminación debe originarse a partir de la eliminación sobre diferentes centros de Pd (Esquema 49).

### 2.6.2. Desarrollo de procesos catalíticos en cascada.

Continuando con nuestro estudio de los procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, sintetizamos una serie de complejos bis-carbénicos de estructura general **III**, en los cuales X representa un heteroátomo como puede ser oxígeno, azufre o nitrógeno, con objeto de estudiar su reactividad frente a varios catalizadores de paladio. Pensamos que estos complejos de tipo bis-carbénico podrían ser capaces de dar lugar a nuevos procesos en cascada o ciclaciones tipo tándem, tales como cierres electrocíclicos o reacciones de Diels-Alder intermoleculares con dienófilos, lo cual nos permitiría acceder a estructuras sofisticadas en un solo paso de reacción (Esquema 50).<sup>68</sup>

---

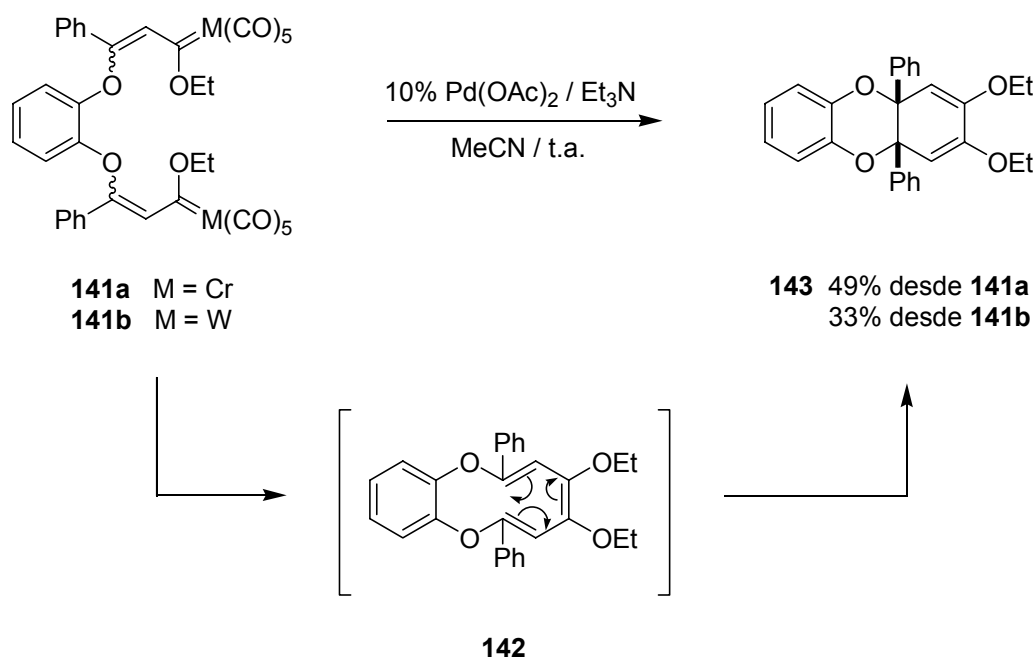
<sup>68</sup> Sobre una revisión reciente a cerca de procesos en cascada catalizados por paladio, véase: de Meijere, A.; von Zezschwitz, P.; Nüske, H.; Stulgies, B. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 129 y referencias allí citadas.



Esquema 50

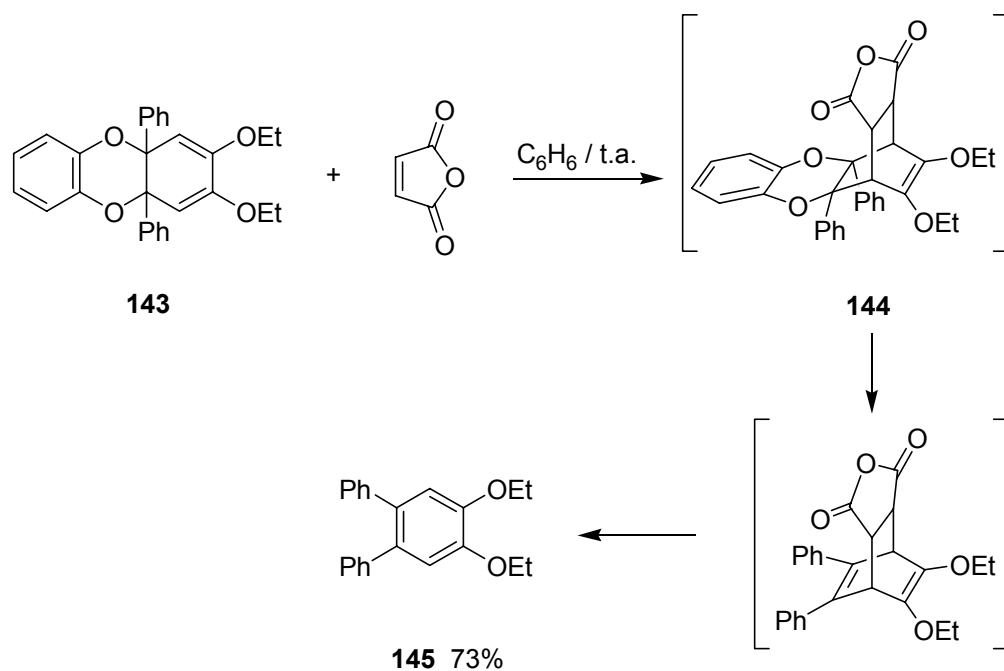
La síntesis de los complejos bis-carbénicos **III** se realizó mediante reacciones de adición nucleófila sobre complejos alqunilcarbenoide y se encuentra recogida en el capítulo IV de esta Memoria.

El estudio de la reactividad de estos complejos bis-carbénicos se inició con los complejos **141a** y **141b** derivados de la adición de catecol (1,2-dihidroxibenceno) sobre los correspondientes complejos alqunilcarbenoide. Cuando estos complejos bis-carbénicos de cromo(0) y wolframio(0) se tratan con el sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_3\text{N}$  a temperatura ambiente, en una disolución de acetonitrilo, forman el triciclo **143**. Dicho producto **143** deriva del correspondiente producto de dimerización intramolecular **142** a través de un cierre electrocíclico espontáneo (Esquema 51).



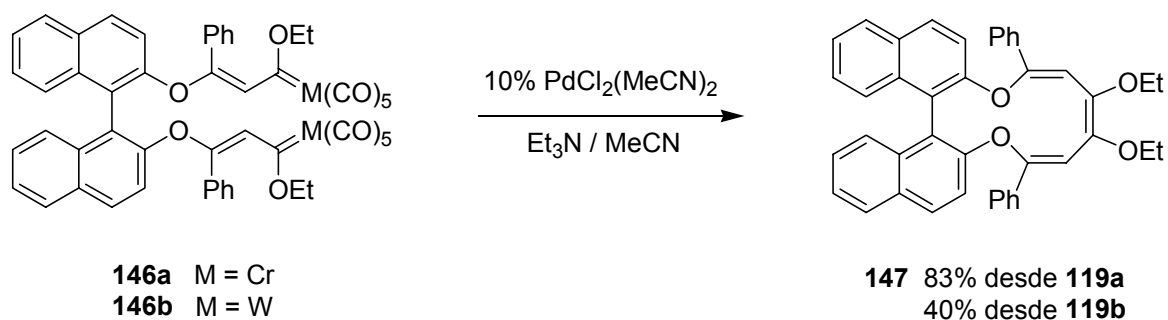
Esquema 51

El compuesto **143** es un dieno rico en electrones y debe ser, por tanto, adecuado para llevar a cabo reacciones de Diels-Alder en presencia de dienófilos. Por ello hicimos reaccionar el dieno **143** con anhídrido maleico en disolución de benceno y a temperatura ambiente. Sin embargo, en estas condiciones no se llegó a aislar el aducto Diels-Alder **144** esperado, sino el 1,2-dietoxi-3,4-difenilbenceno **145** con buen rendimiento (73%) (Esquema 52). Este producto no debe proceder de la evolución del compuesto **143** por extrusión del fragmento de catecol ya que éste ha resultado ser estable en las condiciones de reacción utilizadas. Entonces, podría pensarse que el compuesto **145** procede del aducto Diels-Alder **144**, en el cual se produciría la extrusión de catecol seguida de una reacción retro-Diels-Alder en el intermedio diénico formado para proporcionar el producto **145**.



Esquema 52

Cuando se inhibe la etapa de cierre electrocíclico mediante el empleo de los complejos bis-carbénicos **146a** y **146b**, análogos a los complejos **141**, capaces de lugar al proceso de dimerización intramolecular, pero no al de electrociclación posterior, se aísla con buenos rendimientos el compuesto cíclico de dimerización intramolecular **147** (Esquema 53).



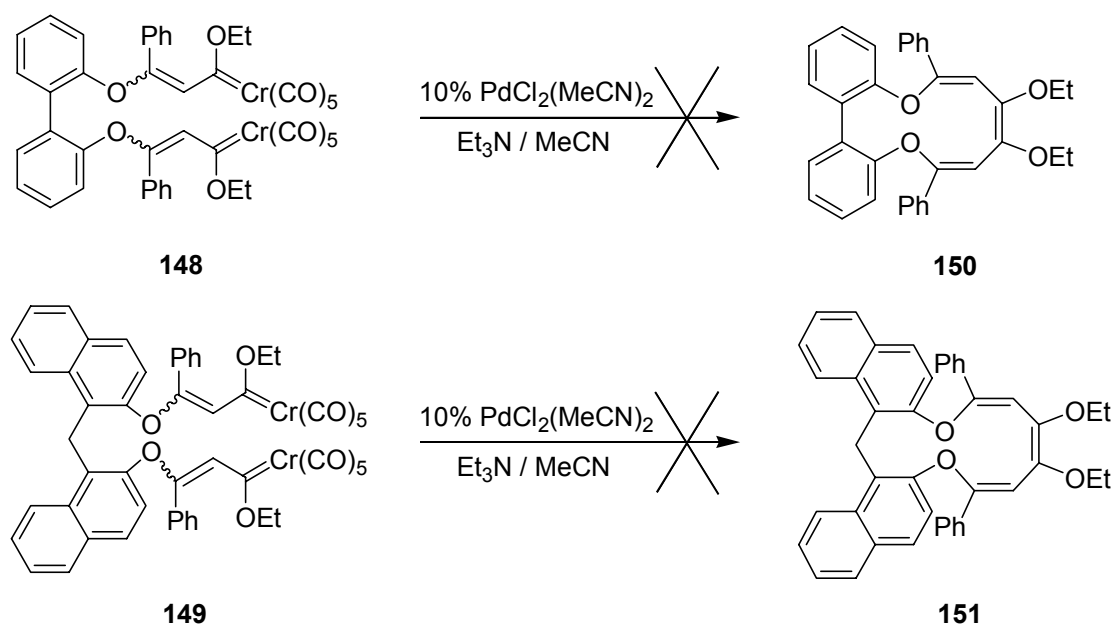
Esquema 53

El ciclohexatrieno **147** obtenido resultó ser térmicamente muy estable. La calefacción de este compuesto en xileno durante varias horas no condujo al correspondiente producto de

electrociclación, recuperándose el producto de partida inalterado. Este resultado se puede explicar asumiendo que el grupo binaftilo en el ciclohexatrieno **147** debe impedir que este compuesto adquiriera una conformación adecuada para permitir el proceso de cierre electrocíclico.

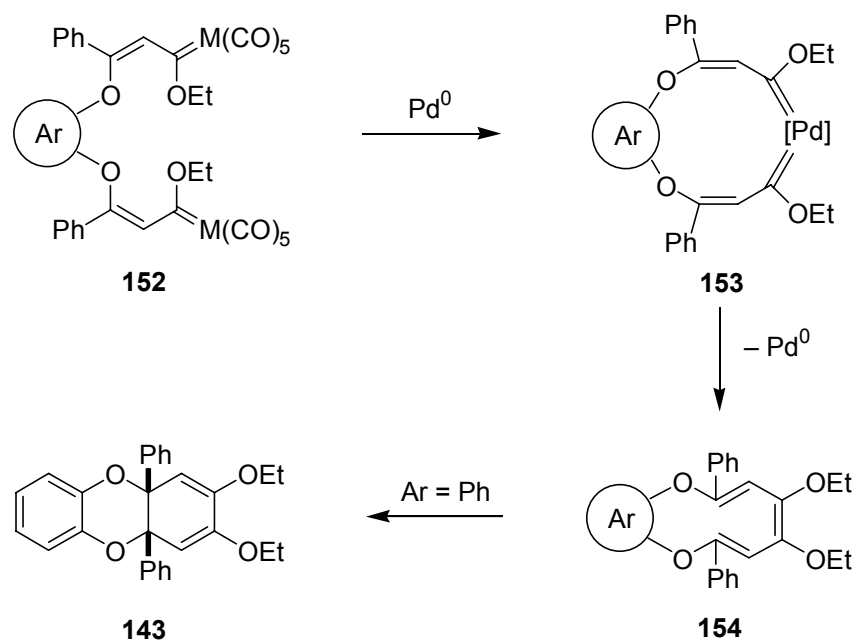
Por tanto, esta reacción de dimerización intermolecular se podría aplicar a la obtención de trienos cíclicos de tamaño medio análogos al compuesto **147**. Sin embargo, hasta el momento, el tratamiento de los complejos bis-carbénicos **148** y **149** en las mismas condiciones de reacción que las empleadas para los complejos **146** no condujo a los productos de dimerización deseados **150** y **151**. En todos los casos, se obtuvieron mezclas complejas de productos de reacción que no pudieron identificarse. Estos resultados pueden, en principio, justificarse por la presencia de mezclas de isómeros inseparables (*E,E/E,Z/Z,Z*) en los complejo bis-carbénicos **148** y **149** empleados como sustratos de reacción y cuya disposición no es la adecuada para que tenga lugar el proceso de ciclación. Por ello, se establece una competencia entre el proceso de dimerización intramolecular y el proceso de dimerización intermolecular. Este último debe de estar más favorecido y compite favorablemente con la formación del compuesto cíclico (Esquema 54). Por el contrario, la síntesis de los complejos **146**, con un grupo binaftilo, da lugar a la obtención de un único isómero (*Z,Z*). En este caso, la disposición de los ligandos carbeno es la adecuada para dar lugar al proceso de dimerización intramolecular, obteniéndose el compuesto cíclico **147** con buen rendimiento.





Esquema 54

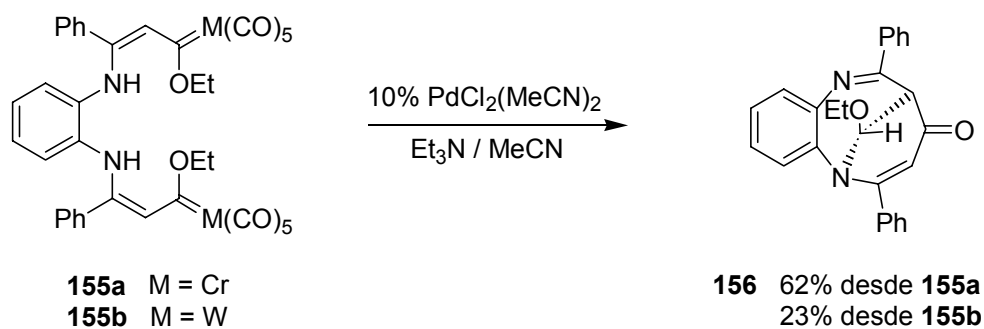
El curso de reacción propuesto para estos procesos (Esquema 55) es análogo al presentado anteriormente para explicar los procesos de dimerización intramoleculares de los complejos bis-alcóxycarbonyl **137** (véase Esquema 49). El proceso transcurriría mediante una doble transmetalación de cromo(0) o wolframio(0) a paladio en los complejos **152** para formar el bis-Pd-carbeno cíclico **153**. Este intermedio **153** evolucionaría mediante eliminación de Pd(0) conduciendo al ciclohexatrieno **154** (estable con un sustituyente 1,1'-binaftilo). La posterior electrociclación del producto **154** formaría el dieno **143** (Esquema 54).



Esquema 55

Con objeto de extender la reacción a nuevos complejos bis-carbénicos y determinar la compatibilidad de este método con sustratos que presentaran distintos heteroátomos en su estructura, estudiamos la reactividad de los complejos **155a** y **155b**. Cuando estos complejos, obtenidos como un único isómero de configuración *Z,Z*, se trataron con el catalizador  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2/\text{Et}_3\text{N}$ , a temperatura ambiente, se obtuvo un nuevo compuesto orgánico. La estructura de este compuesto no correspondía ni al producto de dimerización intramolecular análogo a **147** ni a un compuesto análogo al dieno **143**, derivado de un posible cierre electrocíclico. El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de este nuevo compuesto, en lugar de presentar una señal singlete correspondiente a un grupo CH vinílico análoga a la que presentan los compuestos **143** ( $\delta = 4.59$  ppm) ó **147** ( $\delta = 4.79$  ppm), presentaba tres nuevas señales ( $\delta = 5.49$  (s),  $5.29$  (d,  $J = 2.5$  Hz),  $4.62$  (d,  $J = 2.5$  Hz) ppm). Además, el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de este compuesto presentaba una señal asignable a un grupo C=O conjugado ( $\delta = 190.4$  ppm). Mediante cristalización por difusión se pudo obtener

un monocristal que fue analizado por difracción de rayos-X obteniéndose de forma inequívoca la estructura del compuesto **156** (Esquema 56, Figura 8).



Esquema 56

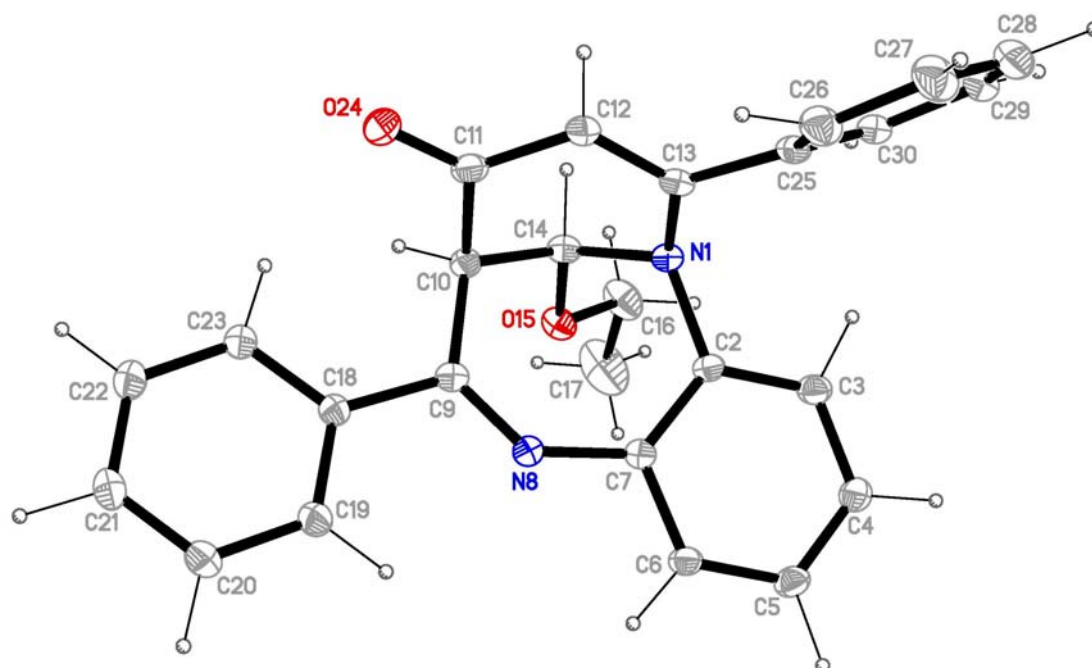
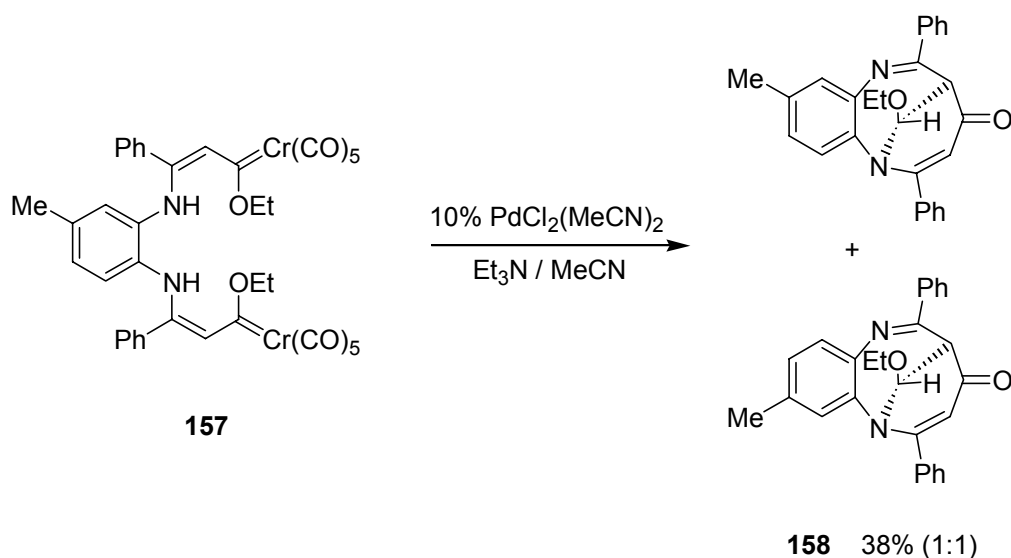


Figura 8

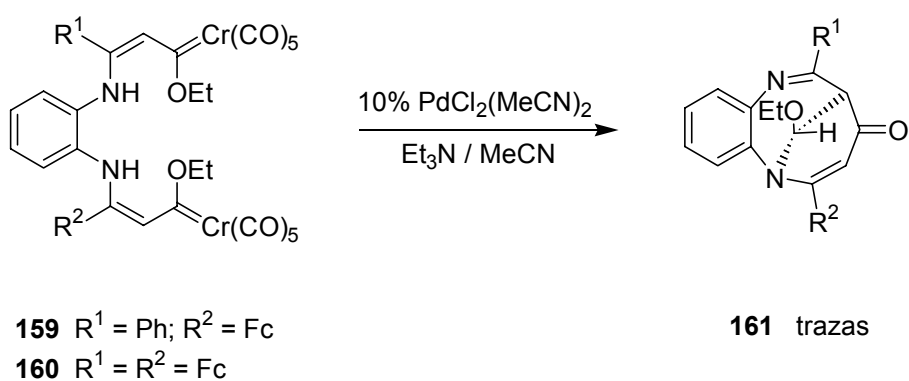
De forma análoga, cuando la reacción se efectúa sobre el sustrato bis-carbénico no simétrico **157**, obtenido a partir de 3,4-diaminotolueno, se obtiene el correspondiente

compuesto tricíclico **158** como una mezcla de regioisómeros en proporción 1:1 y con un rendimiento global del 38% (Esquema 57).



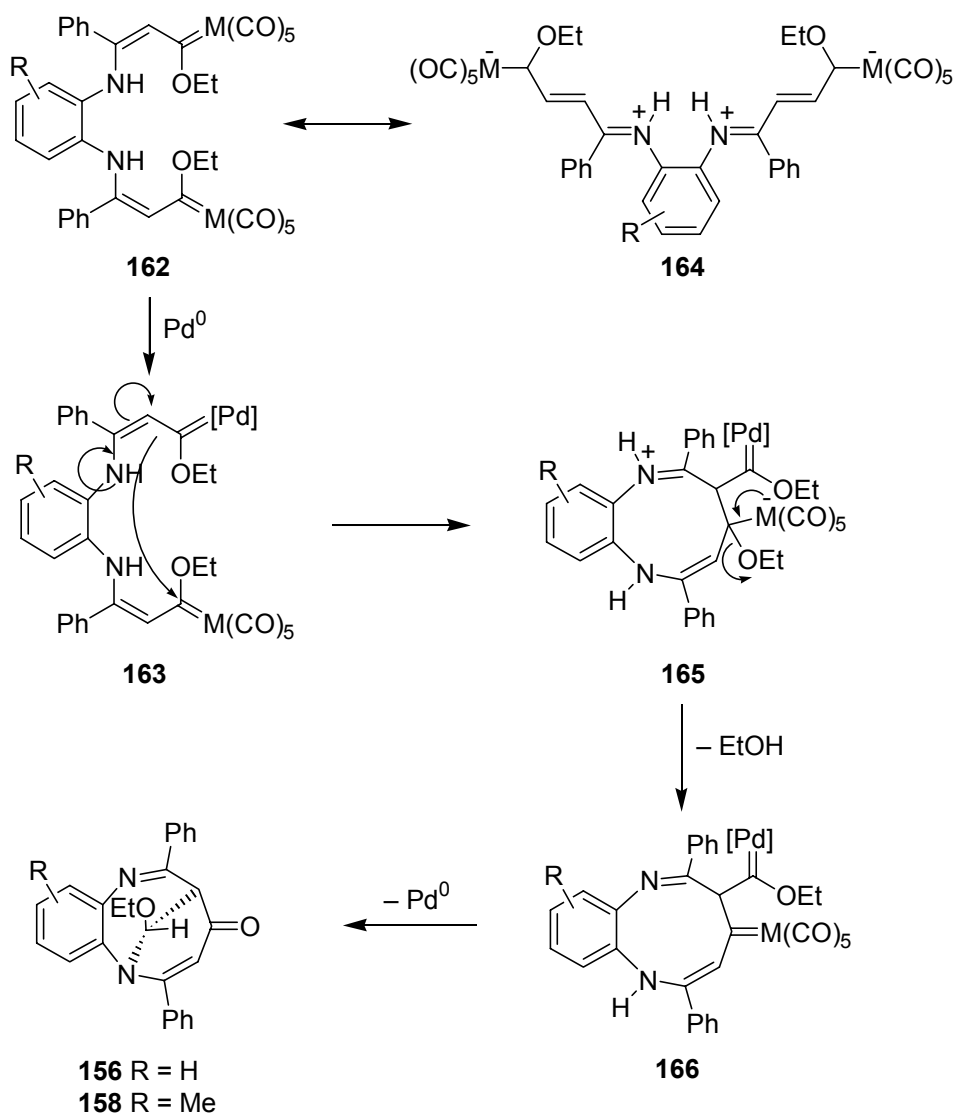
**Esquema 57**

Ensayos preliminares para extender esta reacción a sustratos que presentasen distintos sustituyentes como los complejos **159** y **160** que contienen sustituyentes fenilo-ferrocenilo o dos grupos ferrocenilo respectivamente sobre el doble enlace sólo condujeron a la obtención de mezclas complejas de reacción en las cuales tan sólo se observaron trazas del producto tricíclico **161** en los crudos de reacción (Esquema 58).



**Esquema 58**

La formación de los derivados tricíclicos **156** y **157** se puede explicar mediante el siguiente curso de reacción (Esquema 59).

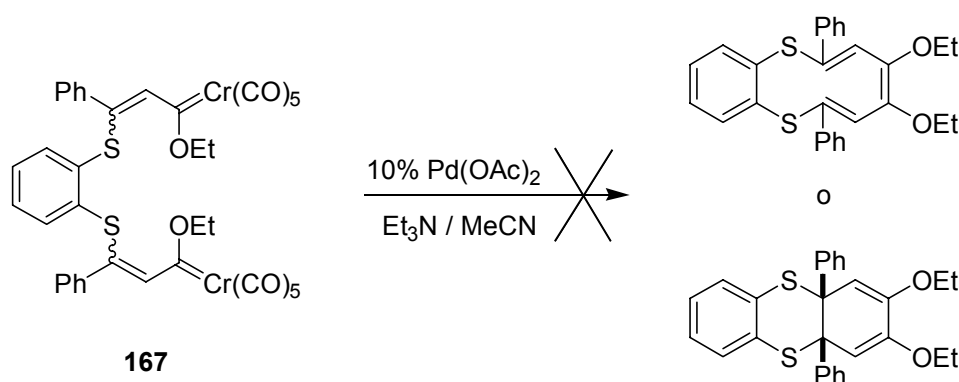


**Esquema 59**

En este caso, el proceso se iniciaría con la transmetalación de cromo(0) o wolframio(0) a paladio sobre uno de los ligandos carbeneo para formar el intermedio **163**. El carbono en posición  $\beta$  del grupo enamino del complejo de partida **162** no es lo suficientemente nucleófilo como para atacar al otro carbono carbeneoide (probablemente debido a la participación de

formas resonantes tales como **164**). No obstante, el Pd-carbeno **163** debe tener su capacidad electroceptora fuertemente disminuida, lo cual es esperable para metales de transición tardía sin ligandos electroceptores,<sup>67</sup> haciendo que dicho carbono enamínico sea lo suficientemente nucleófilo para atacar al carbono carbenoide presente en dicho intermedio y formar la especie intermedia **165**. La posterior pérdida de etanol daría origen al nuevo intermedio bis-carbénico heterobimetálico **166**. Finalmente, tendría lugar la inserción del Pd-carbeno sobre el grupo NH. La eliminación de Pd(0) y posterior oxidación de fragmento metálico conduciría a la obtención de los compuestos cíclicos observados **156** y **158**. Los resultados anteriores muestran que la reactividad de los complejos bis-carbénicos de estructura tipo **III** depende del heteroátomo.

Para concluir este estudio, se comprobó la reactividad del complejo bis-carbénico **167** frente a los catalizadores de paladio. El complejo **167** no reaccionó con Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N (Esquema 60). Únicamente se observó la formación del producto de oxidación del complejo de partida tras prolongados tiempos de reacción.



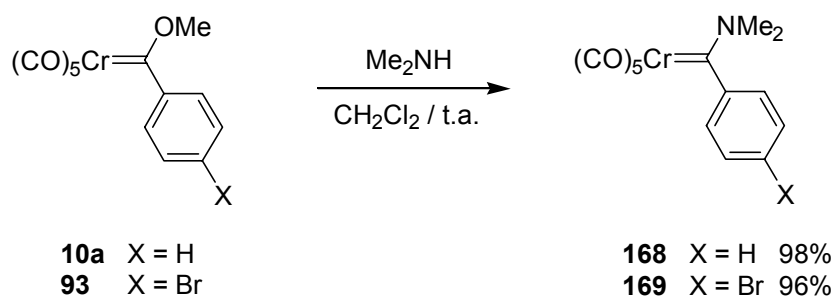
**Esquema 60**

De nuevo, puede explicarse la ausencia de reactividad del complejo **167** porque éste se obtiene como una mezcla de isómeros *E,E*/*Z,Z*/*E,Z*, al igual que ocurría en los complejos

derivados de bifenoles **148** y **149**. Las mezclas de isómeros obtenidas no deben tener una estructura apta para que tenga lugar el proceso de dimerización intramolecular.

### 2.6.3. Procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos aminocarbenoide.

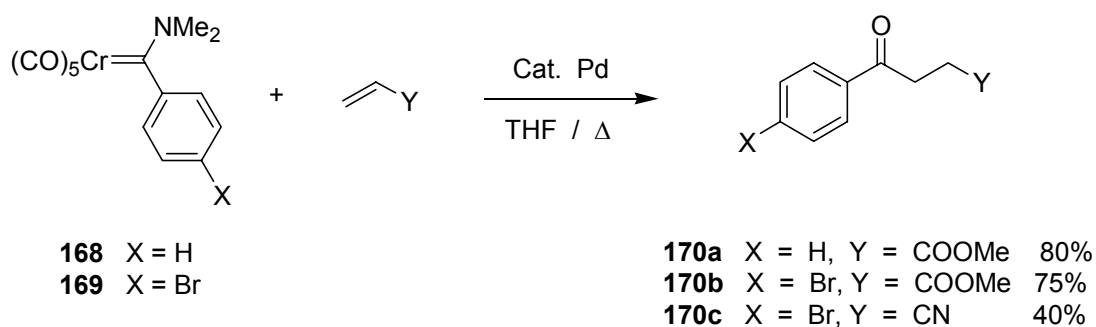
A continuación, decidimos estudiar la reactividad de los complejos de tipo aminocromocarbenoide frente a los catalizadores de paladio. En este caso, se usaron los complejos pentacarbonil[*(N,N*-dimetilamino)(fenil)carbeno]cromo(0), **168**, y pentacarbonil[*(p*-bromofenil)(*N,N*-dimetilamino)carbeno]cromo(0), **169**. Estos compuestos se obtienen fácilmente por reacción de los correspondientes complejos alcoxicarbenoide **10a** y **93** con *N,N*-dimetilamina (Esquema 61).<sup>17a</sup>



Esquema 61

El complejo pentacarbonil[*(p*-bromofenil)(*N,N*-dimetilamino)carbeno]cromo(0), **169**, permaneció inalterado después de 78 horas de reacción a temperatura ambiente cuando se trata con Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N. En un intento de forzar las condiciones de reacción, se elevó la temperatura, lo que condujo a la obtención de *p*-bromobenzaldehído y *p*-bromobenzamida como productos de reacción, después de prolongados tiempos de reacción. Estos resultados indican claramente que la dimerización catalítica de complejos aminocarbenoide está dificultada. Puesto que dicho proceso de dimerización no tiene lugar, ensayamos la reacción

de transferencia de ligando carbeno utilizando olefinas electrodeficientes como aceptores de carbenos en el medio de reacción. La reacción del complejo **168** con acrilato de metilo, utilizando como catalizador un 2% de Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N a reflujo de THF, condujo a la formación del  $\gamma$ -cetoéster **170a** con un rendimiento del 80%. Análogamente, la reacción del complejo **169** con acrilato de metilo utilizando un 10% de Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N o un 2% de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y con acrilonitrilo en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N formó el  $\gamma$ -cetoéster **170b** (75%) y el  $\gamma$ -cetonitrilo **170c** (40%) respectivamente. Junto con los productos **170b** y **170c** se detectaron pequeñas cantidades de *p*-bromobenzamida y *p*-bromobenzaldehído (Esquema 62, Tabla 3).



## Esquema 62

**Tabla 3.** Reactividad de los complejos aminocarbenoides **168** y **169** frente a olefinas electroceptoras.

Entrada	Complejo	Olefina	Sistema Catalítico	Cantidad Catalizador	Tiempo de Reacc. (h)	<b>170</b> Rdto. (%)
1	<b>168</b>		Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	2%	4	80
2	<b>169</b>		Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2%	8	75
3	<b>169</b>		Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	10%	8	75
4	<b>169</b>		Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	2%	8	40



Se ha descrito que  $\gamma$ -cetoésteres análogos a **170** se pueden obtener por calefacción de mezclas de pentacarbonil[(*N,N*-dimetilamino)(metil)carbeno]cromo(0) y diferentes olefinas.<sup>69</sup> Para descartar que la formación de los productos **170** tuviera lugar sin la participación del catalizador de paladio, se calentaron a reflujo de THF los complejos aminocarbenoides **168** y **169** en presencia de acrilato de metilo o acrilonitrilo pero en ausencia del catalizador. Como resultado de estos experimentos, se obtuvieron los correspondientes productos de oxidación de los complejos aminocarbenoides de partida junto con los  $\gamma$ -cetoésteres **170** en proporción 4:1 después de 48 horas de reacción. Por el contrario, cuando se llevó a cabo la reacción catalizada, se obtuvieron mayoritariamente los productos de  $\beta$ -inserción intermolecular **170**, junto con pequeñas cantidades de productos de oxidación y empleando tiempos de reacción mucho más cortos (8 horas). Estos resultados ponen de manifiesto la participación de intermedios de paladio en los procesos de inserción C-H intermolecular de ligandos aminocarbenoides en olefinas desactivadas. Es destacable que en ningún caso se observaron los productos derivados del acoplamiento de tipo Heck sobre el complejo **169** aunque se ha descrito que los sustratos orgánicos análogos al complejo **169** dan lugar a productos de acoplamiento con altos rendimientos,<sup>70</sup> en condiciones de reacción análogas a las empleadas en nuestro caso.<sup>71</sup>

El proceso de transferencia de ligandos carbeno catalizado por paladio en estos complejos aminocarbenoides parece ocurrir sólo cuando hay un aceptor de carbenos presente en el medio de reacción. Para explicar la formación de los productos de inserción **170** se propone en primer lugar la transmetalación de cromo a paladio seguida de un proceso de

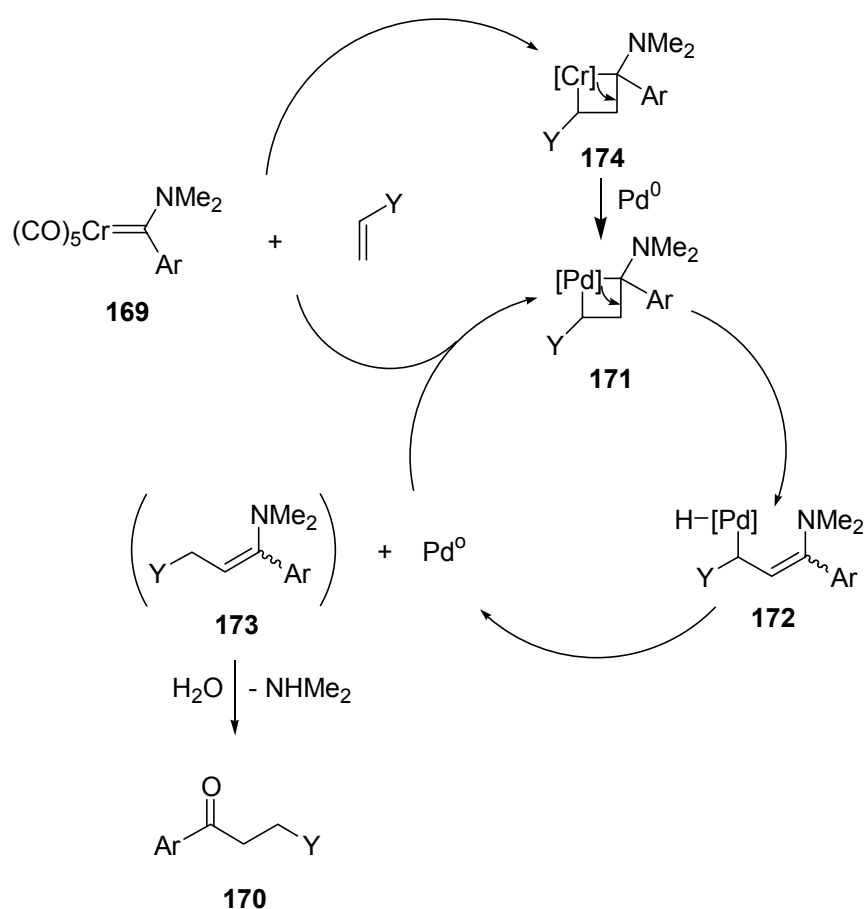
---

<sup>69</sup> Sierra, M. A.; Soderberg, B.; Lander, P. A.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3769.

<sup>70</sup> Heck, R. F. *Organic Reactions* **1982**, *27*, 345.

<sup>71</sup> Fischer ha descrito acoplamientos de tipo Stille entre diversos complejos etinilcarbenoide de cromo(0) y wolframio(0) y yoduros organometálicos: (a) Hartbaum, C.; Roth, G.; Fischer, H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 479. (b) Hartbaum, C.; Mauz, E.; Roth, G.; Weissenbach, K.; Fischer, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 2619.

cicloaddición [2+2] entre el intermedio de Pd-carbeno y la olefina aceptora para formar el intermedio **171** (Esquema 63). A continuación, la apertura de dicho Pd-ciclobutano **171** seguida de transferencia de un hidrógeno  $\beta$  al centro metálico de paladio generaría el intermedio **172**. La posterior eliminación reductora de Pd(0) formaría la enamina **173** que por hidrólisis durante la elaboración del crudo de reacción conduciría a los  $\gamma$ -cetoderivados **170** obtenidos experimentalmente (Esquema 63).<sup>72</sup>



Esquema 63

<sup>72</sup> Los compuestos **173** se han detectado algunas veces como productos minoritarios en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los crudos de reacción.

Una alternativa a este proceso sería la transmetalación de cromo a paladio desde el cromociclobutano **174**, formado inicialmente por ciclación de tipo [2+2] entre el complejo aminocromocarbenoide y la olefina. El Pd-ciclobutano **171** evolucionaría de la misma forma que se ha indicado en el mecanismo anterior (Esquema 63). Mediante este nuevo curso de reacción podría explicarse la ausencia de reactividad de los complejos aminocromocarbenoideos cuando no hay aceptores de carbenos presentes.<sup>73</sup>

Por tanto, de los resultados obtenidos de los procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por paladio a partir de complejos de tipo aminocarbenoide, podemos concluir que éstos únicamente tienen lugar en presencia de olefinas pobres en electrones. La olefina desempeña un papel fundamental para que la reacción se produzca, ya que el catalizador solo no parece ser capaz de dar lugar al proceso de transmetalación. Este hecho se debe, probablemente, al menor carácter electrófilo del carbono carbenoide en los complejos de tipo aminocarbenoide. Por lo tanto, se proponen dos rutas alternativas para la primera etapa de dicho proceso de inserción puesto que no podemos precisar en qué momento se produce el proceso de transmetalación Cr-Pd.

#### **2.6.4. Procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por otros metales de transición.**

Una vez estudiada la reactividad de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer frente a distintos catalizadores de paladio, llevamos a cabo estas reacciones en presencia de

---

<sup>73</sup> Un mecanismo alternativo al reflejado en el Esquema 63 consideraría la formación de un Pd-aminocarbeno intermedio (análogo al intermedio **131**, Esquema 48) y posterior ciclopropanación de la olefina. Así, el compuesto **173** se formaría tras la apertura del anillo ciclopropánico. La formación con bajos rendimientos de productos análogos a **173** en la reacción entre el pentacarbonil[(fenil)(pirrolidinil)carbeno]cromo(0) y acrilonitrilo a reflujo de ciclooctano (140 °C) ha sido explicada por Reissig mediante la apertura de anillo de los aminociclopropanos propuestos como intermedios (véase: Wienand, A.; Reissig, H.-U. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2315). Sin embargo, debido a que los complejos aminocarbenoide empleados son estables a reflujo de THF durante horas y a la ausencia completa de productos de dimerización en estas reacciones, dicho mecanismo alternativo resulta poco admisible en nuestro caso.

otros metales de transición, concretamente níquel y cobre. Este estudio se ha dirigido principalmente a realizar tanto reacciones de dimerización de ligando carbeno como reacciones de ciclopropanación de olefinas catalizadas por dichos metales, tal y como se detalla a continuación.

### ➤ Procesos de dimerización de ligando carbeno catalizados por Ni y Cu.

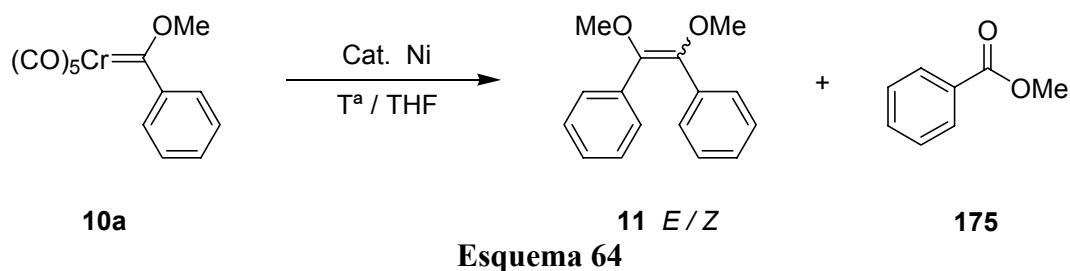
La primera parte de este estudio se dirigió a determinar la capacidad de varios reactivos de níquel y cobre frente a distintos complejos metal-carbenoide para efectuar la dimerización de ligando carbeno. El níquel es un metal de transición capaz de realizar procesos catalíticos de forma eficiente.<sup>74</sup> Este metal de transición podría ser un buen candidato para efectuar el proceso de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide, de forma análoga a los catalizadores de paladio. Por otro lado, el cobre es capaz de transferir eficientemente ligandos carbeno en reacciones de ciclopropanación.<sup>75</sup>

La viabilidad de este tipo de procesos se determinó utilizando como sustrato el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**. Para ello, se realizó una amplia batería de ensayos sobre este complejo cromocarbenoide utilizando como catalizadores distintos reactivos de níquel. Como productos de reacción se obtuvieron el correspondiente producto de dimerización del ligando carbeno **11**, como mezcla de isómeros *E/Z*, junto con cantidades variables, en algunos casos, de benzoato de metilo **175** (producto de oxidación del complejo de partida) (Esquema 64). En la Tabla 4 aparecen reflejados todos los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes catalizadores de níquel.

---

<sup>74</sup> (a) New Developments in Organonickel Chemistry. *Tetrahedron Symposium-in-Print*, N° 69; Lipshutz, B. H.; Luh, T.-Y., Eds.; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1021.

<sup>75</sup> (a) Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *98*, 945. (b) Lipshutz, B. H. *Synthesis* **1987**, 325.

**Tabla 4.** Reactividad de complejo carbenoide **10a** frente a distintos catalizadores de níquel.

Entrada	Complejo	Sistema Catalítico	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rdto. (%) <b>11 (E/Z)</b>	Rdto. (%) <b>175<sup>a</sup></b>
1	<b>10a</b>	10% Ni(acac) <sub>2</sub>	t. a.	60	trazas	69%
2	<b>10a</b>	10% Ni(acac) <sub>2</sub>	50	14	94% (6:1)	0
3	<b>10a</b>	10% Ni(OAc) <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	50	14	84% (4.2:1)	0
4	<b>10a</b>	2% Ni(OAc) <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	50	21	78% (4.3:1)	0
5	<b>10a</b>	10% Ni/C <sup>a</sup> , <i>n</i> -BuLi, PPh <sub>3</sub>	t.a.	88	0	78%
6	<b>10a</b>	10% Ni/C <sup>a</sup>	t.a.	88	no reacciona <sup>c</sup>	-
7	<b>10a</b>	10% NiCl <sub>2</sub> , <i>n</i> -BuLi, PPh <sub>3</sub>	t.a.	192	<b>11</b> (1:1) <sup>d</sup>	(5) <sup>d</sup>
8	<b>10a</b>	10% NiCl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub>	t.a.	336	0	81%
9	<b>10a</b>	100% NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 2 PPh <sub>3</sub> /Zn(0)	t.a.	16	89% (1:1.3)	

<sup>a</sup> Concentración: 0.24 mmol de Ni/g de C.<sup>76</sup>

<sup>b</sup> Las reacciones se realizaron utilizando THF como disolvente. Las proporciones de isómeros *E/Z* indicadas se obtuvieron por integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi del crudo de reacción. Los rendimientos corresponden a productos aislados tras purificación por cromatografía en columna.

<sup>c</sup> Se recuperó un 75% del complejo de partida **10a**.

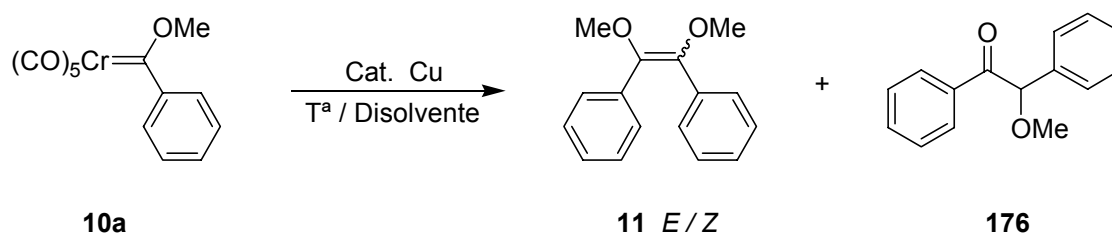
<sup>d</sup> Proporción molar entre el producto de dimerización (como mezcla de isómeros *E/Z*) y el producto de oxidación obtenida mediante integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi del crudo de reacción.

<sup>76</sup> La preparación del Ni(II) sobre carbono se realizó según el método descrito en la bibliografía. Véase: (a) Lipshutz, B. H.; Blomgren, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5819. (b) Lipshutz, B. H.; Tasler, S.; Chrisman, W.; Spliethoff, B.; Tesche, B. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1177. (c) Tasler, S.; Lipshutz, B. H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1190.

En la tabla anterior podemos observar cómo la eficacia de la reacción varía en función del catalizador de níquel utilizado. Así, el empleo de Ni(OAc)<sub>2</sub> o acetilacetato de níquel(II) conduce a los productos de la dimerización del ligando carbeno con buenos rendimientos sólo cuando la reacción se efectúa a 50 °C. Cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente resulta menos eficaz, dando lugar al producto de oxidación del complejo carbenoide (Tabla 4, entradas 1-4). Por otro lado, la utilización de catalizadores en fase heterogénea como el níquel soportado sobre carbono (Ni(C)) no conduce a los productos de dimerización (Tabla 4, entradas 5-6), lo cual contrasta con los resultados obtenidos con Pd(C) que sí proporciona estos productos (Tabla 1, entrada 12). Finalmente, la utilización de NiCl<sub>2</sub> como catalizador tampoco resultó eficaz para realizar este tipo de procesos de transferencia de ligando carbeno (Tabla 4, entradas 7 y 8). Sin embargo, el sistema NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/2PPh<sub>3</sub>/Zn(0) proporcionó buenos resultados en la dimerización del complejo **10a** (Tabla 4, entrada 9).

A la vista de estos resultados, la dimerización de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer catalizada por níquel es menos eficiente que cuando se utiliza paladio como catalizador, ya que precisa temperaturas más elevadas (50 °C vs. t.a.) y tiempos de reacción más largos (14 horas vs. 1 hora).

Paralelamente al estudio realizado con catalizadores de níquel, llevamos a cabo un estudio análogo utilizando diferentes catalizadores de cobre. De nuevo, tomamos como sustrato para todos los ensayos el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**. Los resultados obtenidos del estudio de la reactividad de este complejo con distintos compuestos de cobre (tanto de Cu(I) y Cu(II) como cobre metálico) se encuentran reflejados en la Tabla 5. En todos los casos se obtuvieron los productos de dimerización **11** junto con cantidades variables de la cetona **176**, procedente de la hidrólisis del éter enólico **11** y el producto de oxidación **175** (Esquema 65).



Esquema 65

Tabla 5. Reactividad de complejo carbenoide **10a** frente a distintos catalizadores de cobre.

Entrada	Complejo	Sistema Catalítico	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rdto. (%) <b>11 (E/Z):176</b>	Rdto. (%) <b>175</b>
1	<b>10a</b>	10% CuCN	t. a.	16	86% (5.6:1.4):1	0
2	<b>10a</b>	10% Cu(acac) <sub>2</sub>	t. a.	72	(1:1.2):(1.2) <sup>a</sup>	(5.8) <sup>a</sup>
3	<b>10a</b>	10% Cu(acac) <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub>	t. a.	48	12% (1:1) :51%	0
4	<b>10a</b>	10% Cu(acac) <sub>2</sub>	50	14	<b>11</b> (1:1.4) <sup>a</sup>	(3.4) <sup>a</sup>
5	<b>10a</b>	10% Cu(0)	t. a.	96	<b>176</b> 43%	26%
6	<b>10a</b>	10% Cu(0)	40	21	<b>11</b> 88% (1:1.2)	0
7	<b>10a</b>	10% Cu(Th-COO)	t. a.	6	(1:4.8):1 <sup>a</sup>	(1.4) <sup>a</sup>
8	<b>10a</b>	10% Cu(Th-COO)	50	5	<b>11</b> 68% (1:2.9)	trazas
9	<b>10a</b>	–	50	21	0	70

<sup>a</sup> Proporción molar entre el producto de dimerización (como mezcla de isómeros *E/Z*) y el producto de oxidación obtenida mediante integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi del crudo de reacción.

En la tabla anterior podemos observar cómo la utilización de un 10% de cianuro de cobre(I) proporciona los productos de dimerización con buenos rendimientos (Tabla 5, entrada 1). Sin embargo, el empleo de otros catalizadores de cobre, tales como CuI y los triflatos de Cu(I) y Cu(II) al 10% (no recogidos en la tabla anterior), condujeron sólo a la formación de trazas de los productos de dimerización tras prolongados tiempos de reacción. La utilización de acetilacetonato de Cu(II) como catalizador tampoco produce de forma eficaz los correspondientes dímeros, ni a temperatura ambiente ni a 50 °C. En ambos casos se forman cantidades apreciables del producto de oxidación del complejo de partida (Tabla 5, entradas 2 y 4). Sin embargo, este catalizador proporcionó buenos resultados cuando se empleó PPh<sub>3</sub> como aditivo. En estas condiciones, se obtuvo el producto **176**, derivado de la hidrólisis del éter enólico **11**, junto con los productos de dimerización **11** (Tabla 5, entrada 3). Por otro lado, la reacción también procede con rendimientos aceptables cuando se utiliza 2-tienilcarboxilato de Cu(I), pero en este caso se requieren temperaturas próximas a 50 °C (Tabla 5, entrada 8). Los mejores resultados de todos los casos ensayados se obtuvieron cuando la reacción se efectuó con cobre metálico al 10% y a una temperatura de 40 °C, proporcionando la mezcla de isómeros *E/Z* de forma exclusiva con buen rendimiento (Tabla 5, entrada 6).

Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores de cobre empleados, tales como el cianuro de cobre, el cobre metálico o el sistema Cu(acac)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>, resultan eficaces para efectuar los procesos de dimerización de ligandos carbeno.

Finalmente, para comprobar que efectivamente la formación de los productos de dimerización tiene lugar de forma catalítica, se realizaron diversos ensayos de control calentando el complejo **10a**, en las mismas condiciones de reacción pero en ausencia del catalizador. Como resultado de estos experimentos, se obtuvo exclusivamente el producto de oxidación del complejo (Tabla 5, entrada 9). Este resultado confirma que los productos de



dimerización obtenidos en los ensayos a mayor temperatura no derivan de un proceso térmico sino que su formación es debida a un proceso de transmetalación y posterior dimerización del ligando carbeno catalizado por cobre.

➤ **Procesos de ciclopropanación e inserción C-H catalizados por metales de transición.**

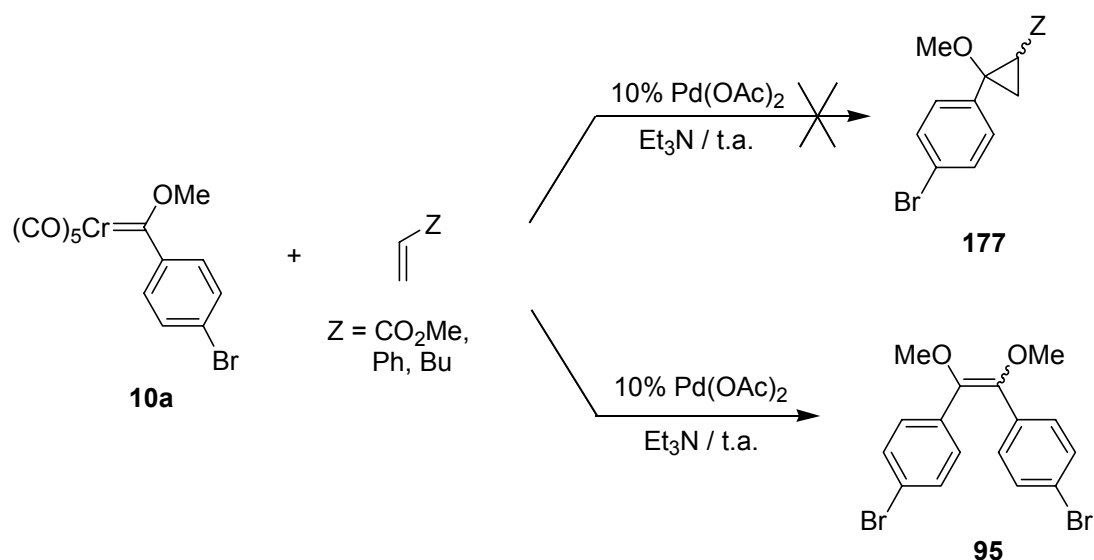
Teniendo en cuenta los resultados anteriores que demuestran la posibilidad de transferir eficientemente el ligando carbeno desde complejos de metales del grupo 6 usando catalizadores, nos planteamos la posibilidad de utilizar estos procesos para efectuar reacciones de ciclopropanación de olefinas a temperatura ambiente.

• **Catálisis con paladio.**

Comenzamos nuestro estudio utilizando la catálisis de paladio, ya que ésta había demostrado ser el método más eficaz para llevar a cabo reacciones de dimerización de ligando carbeno. De este modo, estudiamos la reactividad del complejo cromocarbenoide **93** con distintas olefinas, tales como acrilato de metilo, estireno y 1-hexeno, en presencia de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_3\text{N}$  como sistema catalítico. Dichas reacciones se efectuaron empleando un exceso de olefina con respecto al complejo metal-carbenoide (5:1). Sin embargo, en todas las condiciones de reacción ensayadas, únicamente se obtuvieron los productos de dimerización del ligando carbeno **95** sin detectarse la presencia de los productos de ciclopropanación **177** en los crudos de reacción (Esquema 66).<sup>77</sup> Por tanto, el paladio no parece ser eficaz para transferir ligandos carbeno desde complejos de Fischer en reacciones de ciclopropanación, puesto que la reacción de dimerización compite favorablemente con la reacción de transferencia de carbeno sobre la olefina.

---

<sup>77</sup> Se ha descrito que el complejo **10a** reacciona con acrilato de metilo a reflujo de ciclohexano proporcionando el correspondiente ciclopropano. Véase referencia 73.



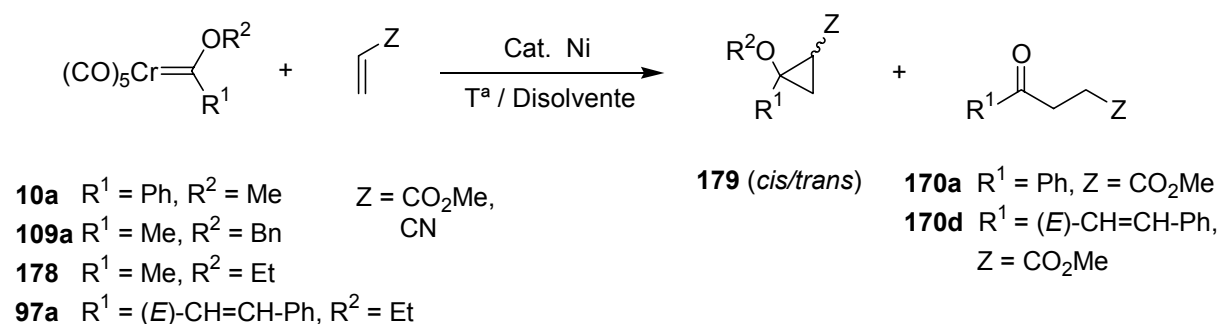
Esquema 66

#### • Catálisis con níquel.

En segundo lugar, estudiamos la reactividad de los catalizadores de níquel frente a diferentes complejos alcoxicromocarbénidos y olefinas pobres en electrones. Como catalizadores se eligieron  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ ,<sup>78</sup>  $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ ,<sup>78</sup>  $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3)_4$ ,<sup>78</sup> Ni-Raney<sup>79</sup> y  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ . Estas reacciones produjeron mezclas de ciclopropanos y los productos de inserción C-H (Esquema 67). Los resultados obtenidos y las condiciones de reacción utilizadas aparecen recogidos en la Tabla 6.

<sup>78</sup> Estos catalizadores de níquel se preparan mediante reacción entre niqueloceno y la correspondiente fosfina o fosfito según se describe en la bibliografía. Véase: Leadbeater, N. E. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7539.

<sup>79</sup> Ni-Raney en suspensión acuosa.

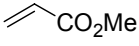
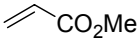
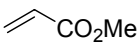
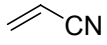
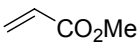
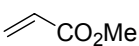
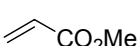
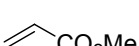

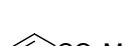





### Esquema 67

Como puede apreciarse en la Tabla 6, la reacción entre distintos complejos carbenoides con acrilato de metilo y Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador depende fuertemente de la naturaleza de los sustituyentes del complejo carbenoide. Mientras que para el complejo **10a**, la reacción de ciclopropanación transcurre con excelente rendimiento (Tabla 6, entrada 1), el complejo **109a**, en las mismas condiciones, no reacciona, proporcionando tan sólo el producto de oxidación del complejo de partida tras prolongados tiempos de reacción (Tabla 6, entrada 2). Por otro lado, el complejo **178** permanece prácticamente inalterado en esas mismas condiciones de reacción (Tabla 6, entrada 3). Estos resultados indican que la reacción catalizada por níquel tiene lugar únicamente para complejos aril-carbenoides. Adicionalmente, el complejo **10a** también reacciona con acrilonitrilo formando los ciclopropanos **179** (Tabla 6, entrada 4).

La reacción entre el complejo **10a** y acrilato de metilo con otros catalizadores de níquel, tales como Ni(PCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o Ni(P(O*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, es menos eficiente. En estos casos se observa la oxidación parcial del complejo de partida y los correspondientes ciclopropanos se obtienen con bajos rendimientos, como mezcla de isómeros *cis/trans* (1:1) (Tabla 6, entradas 5 y 6). El menor carácter σ dador de los ligandos coordinados al níquel puede explicar esta menor reactividad.

**Tabla 6.** Reacciones entre complejos metal-carbenoides y olefinas electroceptoras catalizadas por níquel.

Entrada	Comp.	Olefina <sup>a</sup>	Sistema Catalítico	Tiempo (h)	Rdto. (%) <b>179</b> ( <i>cis/trans</i> )	Rdto. (%) <b>170</b>	Rdto. (%) (%) Oxid.
1	10a	 CO <sub>2</sub> Me	5% Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	24	91% (29:20)	(1)	0
2	109a	 CO <sub>2</sub> Me	5% Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	96	0	0	93
3	178	 CO <sub>2</sub> Me	5% Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	96	no reacciona <sup>b</sup>	0	0
4	10a	 CN	5% Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	96	76% (1.3:1)	0	0
5	10a	 CO <sub>2</sub> Me	20% Ni(PCl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	72	(1:1) <sup>d</sup>	0	(2.6) <sup>d</sup>
6	10a	 CO <sub>2</sub> Me	10% Ni(P(O <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	48	(1:1) <sup>d</sup>	0	(2.4) <sup>d</sup>
7	10a	 CO <sub>2</sub> Me	15% Ni(COD) <sub>2</sub>	6	95% (1.7:1)	0	0
8	109a	 CO <sub>2</sub> Me	15% Ni(COD) <sub>2</sub>	45	75% (6:4)	(1)	0
9	10a	 CO <sub>2</sub> Me	5% NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 2 PPh <sub>3</sub> /Zn(0)	20	87%(1:1) <sup>d</sup>	(1) <sup>d</sup>	trazas
10	10a	 CO <sub>2</sub> Me	100% NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 2 PPh <sub>3</sub> /Zn(0)	16	(1:1) <sup>d</sup>	(21) <sup>d</sup>	trazas
11	10a	 CO <sub>2</sub> Me	Ni-Raney	18	0	56% <sup>c</sup>	0
12	109a	 CO <sub>2</sub> Me	Ni-Raney	96	no reacciona <sup>b</sup>	0	0
13	97a	 CO <sub>2</sub> Me	Ni-Raney	24	0	49% <sup>c</sup>	0

<sup>a</sup> Se emplearon 5 moles de olefina por cada mol de complejo metal-carbenoide.

<sup>b</sup> Se recuperó el complejo de partida inalterado.

<sup>c</sup> Se obtuvo el producto de inserción de forma exclusiva.

<sup>d</sup> Proporción molar entre el producto del producto de ciclopropanación (como mezcla de isómeros *cis/trans*) y el producto de oxidación obtenida mediante integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi del crudo de reacción.

La reacción de ciclopropanación es general y transcurre con buenos rendimientos cuando se utiliza  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  como catalizador. Empleando este catalizador se obtuvieron los correspondientes ciclopropanos tanto para complejos aril- como alquilcromocarbenuidos (Tabla 6, entradas 7 y 8).

Por otro lado, es posible controlar la formación de los productos de inserción C-H en función del catalizador empleado. Así, cuando se utiliza el sistema  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/2 \text{PPh}_3/\text{Zn}(0)$ ,<sup>80</sup> la reacción entre el complejo **10a** y acrilato de metilo conduce a mezclas de los productos de ciclopropanación y de inserción C-H en distintas proporciones según la cantidad de catalizador utilizada (Tabla 6, entradas 9 y 10). El empleo de cantidades catalíticas (5%) proporciona mezclas de productos de ciclopropanación e inserción C-H en proporción 2:1. Cuando se usan cantidades estequiométricas de reactivo, la proporción se invierte a favor del producto de inserción C-H (1:10.5).

Es interesante que un metal reductor como el Ni-Raney permite la obtención exclusiva de los productos de inserción C-H para los complejos **10a** y **97a**, con rendimientos aceptables en ambos casos (Tabla 6, entradas 11 y 13). Sin embargo, el complejo metilcarbenuide **109a** resultó inerte frente a este catalizador. Dicho complejo **109a** se recuperó prácticamente inalterado después de 4 días de reacción (Tabla 6, entrada 12).

De los resultados anteriores podemos concluir que el  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  y el  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  son catalizadores eficaces para llevar a cabo reacciones de ciclopropanación de olefinas con grupos electroceptores. Sin embargo, mientras que el catalizador  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  es efectivo únicamente con complejos metal-carbenuide de tipo arílico, el  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  es capaz de efectuar dicha reacción tanto con complejos aril-carbenuide como alquil-carbenuide. Por otro lado, se






---

<sup>80</sup> La especie catalíticamente activa que se forma en estas condiciones de reacción es  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]$ . Para la utilización de dicho sistema en cantidades catalíticas véase: (a) Zembayashi, M.; Tamao, K.; Yoshida, J.-I.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089. Para la utilización en cantidades estequiométricas véase: (b) Kende, A. S.; Liebeskind, L. S.; Braitsch, D. M. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3375.

puede obtener de forma exclusiva el producto de inserción C-H del ligando carbeno en el carbono  $\beta$  de la olefina electrodeficiente mediante la utilización de Ni-Raney, o de forma mayoritaria utilizando el sistema  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/2\text{PPh}_3/\text{Zn}(0)$  en condiciones estequiométricas.

Dada la eficiencia del  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  y el  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  como catalizadores para la ciclopropanación de olefinas pobres en electrones, estudiamos a continuación la transferencia de carbeno a olefinas neutras. En este caso, estudiamos la reactividad del complejo carbenoide **10a** frente a 1-hexeno utilizando  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/2\text{PPh}_3/\text{Zn}(0)$  y  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  como catalizadores. En la Tabla 7 se recogen los experimentos realizados y los resultados obtenidos en estas reacciones.

**Tabla 7.** Reacciones entre el complejo **10a** y 1-hexeno catalizadas por níquel.

Entrada	Complejo	Olefina <sup>a</sup>	Sistema Catalítico	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rdto. (%) <sup>b</sup> 11 (E/Z)	Rdto. (%) Oxid.
1	10a	 Bu	5% $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	t.a.	120	(3.6:1) <sup>c</sup>	(27) <sup>c</sup>
2	10a	 Bu	10% $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	50	24	(3.5:1) <sup>c</sup>	(7) <sup>c</sup>
3	10a	 Bu	100% $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 2 $\text{PPh}_3/\text{Zn}(0)/\text{CO}$	t.a.	20	(1:1) <sup>c</sup>	(1) <sup>c</sup>
4	10a	 Bu	15% $\text{Ni}(\text{COD})_2$	t.a.	24	96% (4.6:1)	0
5	10a	 Bu	20% $\text{Ni}(\text{COD})_2$	68	6	97% (5:1)	0

<sup>a</sup> Se emplearon 5 moles de olefina por cada mol de complejo metal-carbenoide.

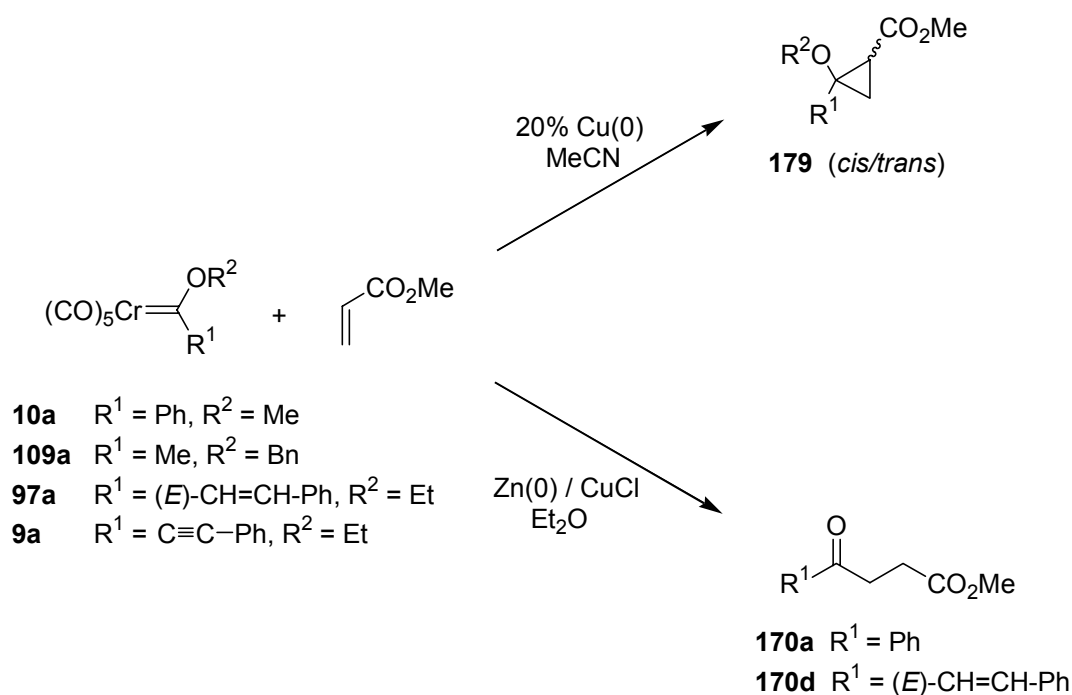
<sup>b</sup> En estos casos se obtuvieron exclusivamente los productos de dimerización del ligando carbeno.

<sup>c</sup> Proporción molar entre el producto de dimerización (como mezcla de isómeros E/Z) y el producto de oxidación obtenida mediante la integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción.

La reacción entre el complejo **10a** y 1-hexeno condujo en todos los casos estudiados a la obtención del producto de dimerización del ligando carbeno **11**. Cuando se empleó  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  como catalizador, los dímeros **11** se obtuvieron de forma exclusiva y con excelentes rendimientos. Resultados similares se obtuvieron utilizando  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador o el sistema  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/2\text{PPh}_3/\text{Zn}(0)$  en cantidades estequiométricas. En estos casos, se obtuvieron cantidades apreciables del producto de oxidación del complejo de partida. En ninguno de los casos se detectaron los productos de ciclopropanación o de inserción C-H en los crudos de reacción. A la vista de estos resultados, se puede concluir que si bien se produce la transmetalación de Cr-Ni, los nuevos intermedios Ni-carbeno no son lo suficientemente electrófilos para reaccionar con olefinas neutras. En este caso se produce una nueva reacción de transmetalación y la dimerización del ligando carbeno.

• **Catálisis con cobre.**

El último grupo de catalizadores investigado para este tipo de procesos fueron los derivados de cobre. En función del catalizador de cobre empleado, se pueden obtener los productos de ciclopropanación **179** o bien los de inserción C-H **170** de forma exclusiva (Esquema 68). En la Tabla 8 se recogen las condiciones de reacción empleadas y los resultados obtenidos.



## Esquema 68

**Tabla 8.** Reactividad de complejos metal-carbenoide con acrilato de metilo frente a cobre metálico.

Entrada	Complejo	Olefina <sup>a</sup>	Sist. Catalítico <sup>b</sup>	Temp. (°C)	Tiempo (h)	<b>179</b> ( <i>cis/trans</i> )	Rdto. (%)
1	<b>10a</b>		20% Cu(0)	t.a.	48	(1:1.6)	58
2	<b>10a</b>		20% Cu(0)	40	24	(1:2)	76
3	<b>97a</b>		20% Cu(0)	t.a.	96	trazasc	-
4	<b>109a</b>		20% Cu(0)	t.a.	24	<b>11</b> ( <i>E/Z</i> 1:2)	-

<sup>a</sup> Se emplearon 5 moles de olefina por cada mol de complejo metal-carbenoide.

<sup>b</sup> El cobre metálico en polvo se preparó mediante reducción de sulfato de cobre(II) en disolución acuosa con zinc metálico en polvo. Véase: Brewster, R. Q.; Groening, T. *Org. Syn. Coll.* Vol. 2, 1943, pág. 446. Las reacciones se llevaron a cabo en acetonitrilo como disolvente.

<sup>c</sup> Como producto de reacción mayoritario se obtuvo el producto de oxidación del complejo de partida.



Como puede apreciarse en la tabla anterior, el cobre metálico en polvo como catalizador forma los productos de ciclopropanación sólo si se emplea el complejo arílico **10a**. La reacción tiene lugar tanto a temperatura ambiente como a 40 °C, si bien el rendimiento mejora al aumentar la temperatura (Tabla 8, entradas 1 y 2). Sin embargo, el complejo **97a** sólo genera trazas del producto ciclopropánico junto al producto de oxidación tras prolongados tiempos de reacción (Tabla 8, entrada 3). Por otro lado, el complejo alquílico **109a**, da lugar a los productos de dimerización del ligando carbeno sin detectarse la formación de ciclopropanos (Tabla 8, entrada 4). Es extremadamente interesante la variación de la reactividad de los complejos carbenoide del grupo 6 frente al cobre metálico dependiendo de su estructura. Lo cierto es, que en estos momentos sólo podemos adelantar la hipótesis de que al aumentar la estabilidad del carbenoide de cobre intermedio por la acción de los sustituyentes arílicos, se obtienen los productos de ciclopropanación, mientras que los intermedios menos estables descomponen.

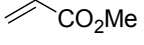
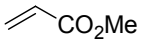
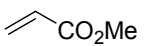
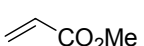
Por último, estudiamos la reactividad de los complejos metal-carbenoide frente al sistema Zn(0)/CuCl,<sup>81</sup> teniendo en cuenta que este sistema se había utilizado con éxito para llevar a cabo reacciones de ciclopropanación de olefinas a partir de dihaluros de metileno (método de Simmons y Smith).<sup>82</sup> Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 9.

---

<sup>81</sup> Rawson, R. J.; Harrison, I. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2057.

<sup>82</sup> Para los primeros trabajos de ciclopropanación de olefinas empleando este método, véase: (a) Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323. (b) Simmons H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.

**Tabla 9.** Reactividad de varios complejos metal-carbenoide frente al par zinc-cobre en presencia de acrilato de metilo.

Entrada	Complejo	Olefina <sup>a</sup>	Sist. Metálico <sup>b</sup>	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Producto	Rdto. (%)
1	<b>10a</b>	 CO <sub>2</sub> Me	Zn(0)/CuCl	t.a.	24	<b>170a</b>	80%
2	<b>97a</b>	 CO <sub>2</sub> Me	Zn(0)/CuCl	t.a.	24	<b>170b</b>	63%
3	<b>109a</b>	 CO <sub>2</sub> Me	Zn(0)/CuCl	t.a.	168	no reacciona <sup>c</sup>	-
4	<b>102a</b>	 CO <sub>2</sub> Me	Zn(0)/CuCl	t.a.	192	no reacciona <sup>d</sup>	-

<sup>a</sup> Se emplearon 5 moles de olefina por cada mol de complejo metal-carbenoide.

<sup>b</sup> Para la preparación del sistema par zinc-cobre, véase referencia 71a: Rawson, R. J.; Harrison, I. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2057. Las reacciones se realizaron empleando Et<sub>2</sub>O como disolvente.

<sup>c</sup> El complejo de partida resultó inerte en estas condiciones de reacción, oxidándose tras prolongados tiempos de reacción.

<sup>d</sup> El complejo de partida **102a** se recuperó prácticamente inalterado.

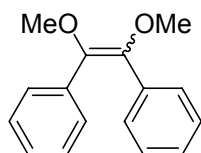
La utilización del par zinc-cobre como agente de transferencia del ligando carbeno no conduce a los productos de ciclopropanación sino a los productos de inserción C-H **170**, con buenos rendimientos para los complejos **10a** y **97a** (Tabla 9, entradas 1 y 2). Sin embargo, los complejos **109a** y **102a** resultaron inertes frente a estas condiciones de reacción. En el caso del complejo **109a** se produjo la oxidación del complejo de partida mientras que el complejo **102a** se recupera prácticamente inalterado tras prolongados tiempos de reacción (Tabla 9, entradas 3 y 4). Evidentemente el par Zn/Cu es el reactivo de elección para producir la inserción C-H desde complejos arílicos y vinílicos.

## 2.7. Parte experimental.

### Método general para las reacciones de dimerización intermolecular.

En un matraz de 10 mL de capacidad, equipado con un agitador magnético, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se disuelve el correspondiente complejo alcóxycarbénico en THF anhidro (4 mL de THF/mmol de carbeno). A continuación se añade el catalizador (10% de Pd(OAc)<sub>2</sub>) y Et<sub>3</sub>N (1.1 mmol/mmol de carbeno). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante el tiempo indicado en cada caso. El disolvente se elimina a presión reducida, el residuo resultante se disgrega en AcOEt (10 mL x 3) y se filtra a través de un lecho de Celita en una placa filtrante del n° 3. El disolvente se elimina a vacío obteniéndose una mezcla de isómeros *E/Z* separables por cromatografía flash empleando como eluyente mezclas de hexano/AcOEt.

### *Z* y *E*-1,2-difenil-1,2-dimetoxieteno, **11**.<sup>83</sup>



Según el método general se hacen reaccionar 312 mg (1 mmol) del complejo **10a** con 22 mg (0.1 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.15 mL (1.1 mmol) de Et<sub>3</sub>N para obtener, tras una hora de reacción, 249 mg de un crudo que contiene Cr(CO)<sub>6</sub> y una mezcla de isómeros *E/Z* en proporción 2:1. La posterior cromatografía en columna flash sobre gel de sílice empleando una mezcla de hexano/AcOEt (10:1) como eluyente proporciona 22 mg (18%) del isómero *Z*-**11** y 42 mg (35%) del isómero *E*-**11** como sólidos blancos. El rendimiento global de la reacción tras la purificación por cromatografía en columna flash fue del 53%.

### Isómero *Z*-**11**.

<sup>1</sup>H-RMN            δ = 7.61 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, ArH), 7.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, ArH), 7.25 (t, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) *J* = 7.3 Hz, 2H, ArH), 3.33 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>83</sup> Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 963.

<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 145.1$ (C=C), $134.0$ (C <i>ipso</i> ), $128.2$ , $128.1$ , $127.7$ (CH aromáticos), (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	$58.5$ (OCH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CHCl <sub>3</sub> )	$1640$ , $1265$ cm <sup>-1</sup> .	

---

**Isómero E-11.**

---

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 7.07$ (s, 10H, ArH), $3.52$ (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ).	
(CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)		
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 143.2$ (C=C), $134.6$ (C <i>ipso</i> ), $129.9$ , $128.0$ , $127.6$ (C y CH (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz) aromáticos), $58.2$ (OCH <sub>3</sub> ).	
<b>IR</b> (CHCl <sub>3</sub> )	$1600$ , $1250$ cm <sup>-1</sup> .	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :	C: 79.97; H: 6.71.
	Encontrado:	C: 80.25; H: 6.95.

➤ **Dimerización de ligando carbeno del complejo 10a utilizando diferentes disolventes:**

• **Hexano:** A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de hexano, se obtuvieron 10 mg (50%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.4:1) después de 20 horas de reacción.

• **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se obtuvieron 13 mg (68%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.2:1) después de 1.5 horas de reacción.

• **MeCN:** A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de MeCN, se obtuvieron 18 mg (94%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2:1) tras 15 minutos de reacción.

• **Benceno:** A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de benceno, se obtuvieron 12 mg (63%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.2:1) después de 4 horas de reacción.

• **Et<sub>2</sub>O:** A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de Et<sub>2</sub>O, se obtuvieron 11 mg (57%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.6:1) después de 8 horas de reacción.

➤ **Dimerización de ligando carbeno del complejo 10a usando diferentes aditivos:**

• **PPh<sub>3</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol), Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) y PPh<sub>3</sub> (13 mg, 0.048 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 12 mg (65%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.5:1) tras 45 minutos de reacción.

• **AsPh<sub>3</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol), Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) y AsPh<sub>3</sub> (15 mg, 0.048 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 14 mg (72%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (3.6:1) después de 1.5 horas de reacción.

• **SbPh<sub>3</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol), Et<sub>3</sub>N (17 mg, 0.17 mmol) y SbPh<sub>3</sub> (17 mg, 0.048 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 10 mg (52%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2:1) después de 3 horas de reacción.

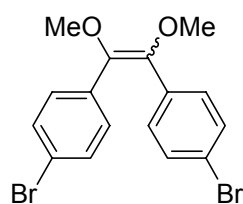
➤ **Dimerización de ligando carbeno del complejo 10a usando otros catalizadores:**

• **Pd sobre carbono, 5%**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y Pd(C) (17 mg, 0.008 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 10 mg (49%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (5.1:1) después de 21 horas de reacción.

• **PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (2 mg, 0.008 mmol) y Et<sub>3</sub>N (18 mg, 0.18 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 14 mg (72%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2:1) después de 45 minutos de reacción.

• **PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6 mg, 0.008 mmol) y Et<sub>3</sub>N (18 mg, 0.18 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 12 mg (64%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.7:1) después de 75 minutos de reacción.

• **Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (100 mg, 0.32 mmol) y Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (17 mg, 0.016 mmol) en 2 mL de THF, se obtuvieron 31 mg (80%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (2.1:1) tras 5 horas de reacción.

**Z y E-1,2-bis(p-bromofenil)-1,2-dimetoxieteno, 95.**

Se hacen reaccionar 392 mg (1 mmol) del complejo **93** con 22 mg (0.1 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.15 mL (1.1 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 1.5 horas de reacción se obtienen 170 mg de una mezcla de isómeros *E/Z* en proporción 2:1 y Cr(CO)<sub>6</sub>. Tras destilación a vacío se obtuvieron 120 mg (62%) de un sólido blanco que se identificó como una mezcla de isómeros *Z/E* (1:2) **95** que pudieron separarse por cromatografía flash en columna (hexano/AcOEt 10:1) recuperándose 32 mg (16%) del isómero *Z-95* y 72 mg (37%) del isómero *E-95*.

**Isómero Z-95.**

<sup>1</sup>H-RMN δ = 7.48 (m, 8H, ArH), 3.29 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

<sup>13</sup>C-RMN δ = 144.7 (C=C), 132.6 (C *ipso*), 131.4, 128.3 (CH aromáticos), 121.8 (C *ipso*), 58.5 (OCH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

IR (CHCl<sub>3</sub>) 1600, 1259 cm<sup>-1</sup>.

**Isómero E-95.**

<sup>1</sup>H-RMN δ = 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 6.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 3.51 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

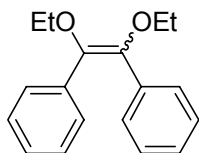
<sup>13</sup>C-RMN δ = 142.7 (C=C), 133.4 (C *ipso*), 131.4, 131.3 (CH aromáticos), 121.9 (C *ipso*), 58.5 (OCH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

IR (CHCl<sub>3</sub>) 1630, 1260 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C: 48.27; H: 3.54; Br: 40.14.

Encontrado: C: 48.43; H: 3.28; Br: 39.76.

**Z y E-1,2-dietoxi-1,2-difeniletano, 96.**<sup>84</sup>

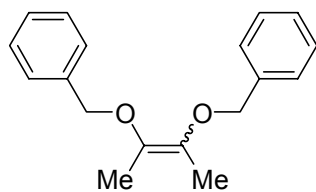
Según el método general se hacen reaccionar 150 mg (0.33 mmol) del complejo **94** con 7 mg (0.033 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 36 mg (0.36 mmol) de Et<sub>3</sub>N para obtener, tras 5 horas de reacción, 120 mg de un crudo que contiene W(CO)<sub>6</sub> y una mezcla de isómeros *E/Z* en proporción 1:1. Tras eliminar el W(CO)<sub>6</sub> mediante cromatografía en columna (hexano/AcOEt 10:1), se obtuvieron 21 mg (46%) de un sólido blanco identificado como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1) **96**.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta$  = 7.74 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H, ArH), 7.32 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 4H, ArH), 7.21 (t, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $J$  = 7.2 Hz, 2H, ArH), 7.09 (s, 10H, ArH), 3.71 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.49 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.25 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta$  = 144.1 (C=C), 142.6 (C=C), 135.4 (C *ipso*), 134.7 (C *ipso*), 129.8, (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) 128.3, 127.9, 127.8, 127.5, 127.3 (CH aromáticos), 66.4 (OCH<sub>2</sub>), 65.9 (OCH<sub>2</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 1665, 1599, 1551, 1259 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>: C: 80.56; H: 7.51.  
Encontrado: C: 80.41; H: 7.65.

**Z y E-1,2-dibenciloxi-1,2-dimetiletano, 111a.**

Según el método general se hacen reaccionar 100 mg (0.31 mmol) del complejo **109a** con 66 mg (0.031 mmol) de paladio sobre carbono (5%) en 2 mL de THF. Después de 20 horas de reacción se obtuvieron 28 mg (70%) del compuesto **111a** como una mezcla de isómeros *E/Z* en proporción 1.3:1. La posterior purificación del compuesto **111a** no se pudo llevar a cabo debido a su inestabilidad.

<sup>84</sup> (a) Merz, A.; Tomahogh, R. *J. Chem. Research, Synopses*. **1977**, *11*, 273. (b) Hansen, P.-E. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. I* **1980**, *8*, 1627.

$^1\text{H-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 7.40\text{-}7.23$ (m, 20H, ArH), 4.71 (s, 4H, $\text{OCH}_2$ ), 4.56 (s, 4H, $\text{OCH}_2$ ), 1.77 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 137.9$ (Cq), 137.3 (Cq), 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5 (C y CH aromáticos), 71.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CH}_3$ ).
IR ( $\text{CCl}_4$ )	1608, 1587, 1261 $\text{cm}^{-1}$ .

➤ **Dimerización del complejo 109a usando distintos catalizadores de paladio.**

•  **$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ :** A partir de una mezcla del complejo carbenoide **109a** (50 mg, 0.15 mmol) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (17 mg, 0.015 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 18 mg (87%) del compuesto **111a** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1.1:1) después de 20 horas de reacción.

•  **$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ :** A partir de una mezcla del complejo carbenoide **109a** (50 mg, 0.15 mmol) y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (16 mg, 0.015 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 15 mg (76%) del compuesto **111a** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1.9:1) tras 5 horas de reacción.

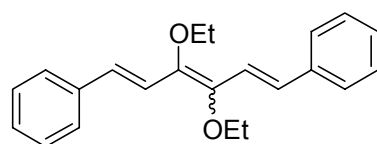
•  **$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ :** A partir de una mezcla del complejo carbenoide **109a** (50 mg, 0.15 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (11 mg, 0.015 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 14 mg (72%) del compuesto **111a** después de 3 horas de reacción como una mezcla de isómeros *E/Z* (1.3:1) y un 5% del compuesto **110a**.

•  **$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ :** A partir de una mezcla del complejo carbenoide **109a** (50 mg, 0.15 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (4 mg, 0.015 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (17 mg, 0.17 mmol) en 1 mL de THF, se obtuvieron 16 mg (78%) del compuesto **111a** después de una hora de reacción como una mezcla de isómeros *E/Z* (1.1:1) y un 8% del compuesto **110a**.

---

***E,Z,E* y *E,E,E*-3,4-dietoxi-1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno, 103.**

---



a) Se hacen reaccionar 176 mg (0.5 mmol) del carbeno **97a** con 11 mg (0.05 mmol) de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  y 0.08 mL (0.55 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$  a temperatura ambiente. Después de 24 h se obtienen 90 mg de un sólido marrón oscuro que se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano/ $\text{AcOEt}$  20:1) obteniéndose 42 mg (53%) de un aceite denso amarillo identificado como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **103**. La proporción entre el isómero mayoritario



y el minoritario obtenida fue 2:1 sin ser posible determinar cuál de los dos isómeros *Z* o *E* es el mayoritario.

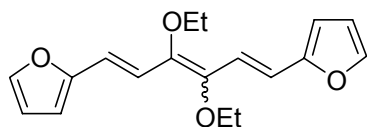
**b)** Siguiendo un procedimiento análogo se hicieron reaccionar 100 mg (0.21 mmol) del carbeno **97b** con 5 mg (0.021 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 23 mg (0.23 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 15 horas de reacción se obtuvieron 60 mg de un sólido marrón cuya purificación por cromatografía en columna (hexano/AcOEt 20:1) proporcionó 17 mg (50%) de una mezcla de isómeros inseparables *E/Z* del compuesto **103** en proporción (1:1).

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.42 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 8H, M + m, ArH), 7.31-7.16 (m, 12H, M + m, ArH), 7.07 (d, <i>J</i> = 16.1 Hz, 2H, M, CH=CH-Ph), 6.99 (d, <i>J</i> = 15.5 Hz, 2H, m, CH=CH-Ph), 6.81 (d, <i>J</i> = 15.5 Hz, 2H, m, CH=CH-Ph), 6.72 (d, <i>J</i> = 16.1 Hz, 2H, M, CH=CH-Ph), 3.97 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H, M, OCH <sub>2</sub> ), 3.84 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H, m, OCH <sub>2</sub> ), 1.36 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, m, CH <sub>3</sub> ), 1.34 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, M, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 147.9 (O-C=C-O), 145.7 (O-C=C-O), 137.3, 128.6, 128.3, 128.0, 127.6, 127.5, 126.7, 126.6 (C y CH aromáticos), 120.4, 119.2 (CH=CH), 69.5 (OCH <sub>2</sub> ), 67.9 (OCH <sub>2</sub> ), 15.8 (CH <sub>3</sub> ), 15.7 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CHCl <sub>3</sub> )	1637, 1597, 1495, 1446, 1227, 1196 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> : C: 82.46; H: 7.55. Encontrado: C: 82.63; H: 7.81.

---

***E,Z,E* y *E,E,E*-3,4-dietoxi-1,6-bis(2-furil)-1,3,5-hexatrieno, 104.**

---



Se hacen reaccionar 150 mg (0.44 mmol) del carbeno **98** con 10 mg (0.044 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.07 mL (0.48 mmol) de Et<sub>3</sub>N a temperatura ambiente. Pasadas 24 horas se obtienen 80 mg de un sólido marrón oscuro que se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 20:1)

proporcionando 37 mg (54%) de un sólido marrón oscuro que se identificó como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **104**. La proporción entre el isómero mayoritario y el minoritario obtenida fue 2:1.

<sup>1</sup>H-RMN  
(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

δ = 7.33 (m, 4H, M + m, furilo), 6.93 (d, *J* = 15.3 Hz, 4H, CH=, m), 6.92 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H, CH=, M), 6.57 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H, CH=, M), 6.49 (d, *J* = 15.3 Hz, 2H, CH=, m), 6.34 (m, 4H, M + m, furilo), 6.24 (m, 4H, M + m, furilo), 3.92 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>, M), 3.81 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>, m), 1.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>, m), 1.30 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>, M).

<sup>13</sup>C-RMN  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

δ = 153.6 (Cq), 147.8 (O-C=C-O), 145.6 (O-C=C-O), 142.4, 142.1, 119.1, 117.9, 115.7, 115.3, 111.8, 109.1, 108.8 (CH furilo y CH), 69.5 (OCH<sub>2</sub>), 67.8 (OCH<sub>2</sub>), 15.7 (2 CH<sub>3</sub>).

IR (KBr)

1599, 1261, 1229 cm<sup>-1</sup>.

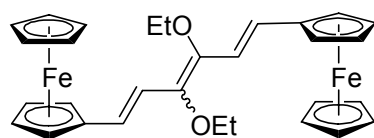
Análisis elemental

Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>: C: 71.98; H: 6.71.  
Encontrado: C: 72.15; H: 6.82.

---

### *E,Z,E* y *E,E,E*-3,4-dietoxi-1,6-bis-ferrocenil-1,3,5-hexatrieno, **105**.

---



Se hacen reaccionar 230 mg (0.5 mmol) del complejo carbenoide **99** con 11 mg (0.05 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.08 mL (0.55 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Tras 45 minutos agitando a temperatura ambiente, se obtienen 140 mg de un sólido marrón oscuro que se identifica como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **105**. La proporción de isómeros obtenida entre el isómero mayoritario M y el minoritario m fue de 12:1. Tras purificación en columna sobre gel de sílice empleando mezclas de hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se apreció la isomerización parcial del isómero mayoritario presente en el crudo de reacción obteniéndose 31 mg (23%) del isómero M y 67 mg (50%) del isómero m como sólidos cristalinos de color marrón rojizo (rendimiento global = 73%).

**Isómero mayoritario M:**

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 6.53$  (d,  $J = 15.4$  Hz, 2H, CH=CH-Fc), 6.44 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2H, CH=CH-Fc), 4.36 (m, 4H, CH Fc), 4.21 (m, 4H, CH Fc), 4.07 (s, 10H, Cp), 3.92 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 144.2$  (O-C=C-O), 125.9 (=CH), 118.3 (=CH), 83.7 (Cq Fc), 69.2 (CH Fc), 69.0 (CH Fc), 67.7 (OCH<sub>2</sub>), 66.9 (Cp), 15.8 (CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr)** 1560, 1265, 1215 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C: 67.19; H: 6.01.

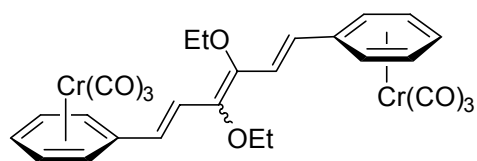
Encontrado: C: 67.32; H: 6.19.

**Isómero minoritario m:**

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 6.62$  (d,  $J = 15.9$  Hz, 2H, CH=CH-Fc), 6.44 (d,  $J = 15.9$  Hz, 2H, CH=CH-Fc), 4.38 (m, 4H, CH Fc), 4.22 (m, 4H, CH Fc), 4.05 (s, 10H, Cp), 3.81 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.36 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 146.1$  (O-C=C-O), 126.2 (CH=CH-Fc), 117.3 (CH=CH-Fc), 83.6 (Cq Fc), 69.3 (CH Fc), 69.2 (CH Fc), 69.1 (OCH<sub>2</sub>), 67.0 (Cp), 15.8 (CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr)** 1622, 1221 cm<sup>-1</sup>.

***E,Z,E* y *E,E,E*-3,4-dietoxi-1,6-bis((tricarbonilcromo)fenil)-1,3,5-hexatrieno, 106.**

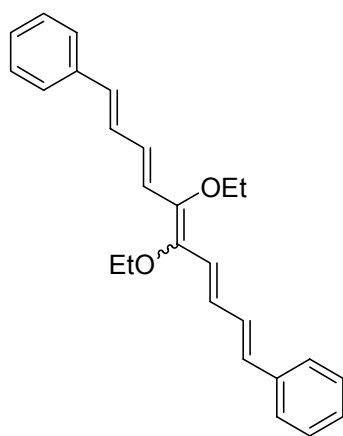
Se hacen reaccionar 105 mg (0.21 mmol) del carbeno **100** con 5 mg (0.021 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.04 mL (0.32 mmol) de Et<sub>3</sub>N a temperatura ambiente. Pasados 10 minutos se obtienen 80 mg de un sólido marrón oscuro que se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 9:1) proporcionando 15 mg (25%) de un sólido rojo que se identificó como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **106**. La proporción entre el isómero mayoritario y el minoritario obtenida fue 5:1 sin ser posible determinar cuál de los dos isómeros *Z* o *E* es el mayoritario.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 6.88 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, 2H, CH=CH-Ar, m), 6.75 (d, <i>J</i> = 15.1 Hz, 2H, CH=CH-Ar, M), 6.35 (d, <i>J</i> = 15.1 Hz, 2H, CH=CH-Ar, M), 6.26 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, 2H, CH=CH-Ar, m), 5.44 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 8H, ArH, M + m), 5.37 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 8H, ArH, M + m), 5.22 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 4H, ArH, M + m), 3.93 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> , M), 3.80 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> , m), 1.30 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 12H, CH <sub>3</sub> , M + m).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 232.9 (CO), 145.6 (O-C=C-O), 125.4, 122.9 (CH=CH), 105.6 (C <i>ipso</i> ), 92.8, 91.1, 91.0 (CH aromáticos), 68.1 (OCH <sub>2</sub> ), 15.7 (CH <sub>3</sub> ). Las señales correspondientes al isómero minoritario no se detectaron.
IR (KBr)	1973, 1904, 1551, 1217 cm <sup>-1</sup> .

---

***E,E,Z,E,E* y *E,E,E,E,E-5,6*-dietoxi-1,10-difenil-1,3,5,7,9-decapenteno, 107.**

---



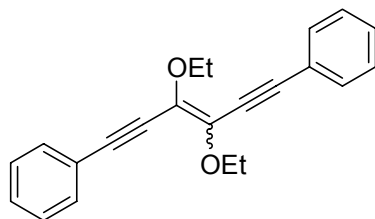
Siguiendo el procedimiento general se hicieron reaccionar 150 mg (0.4 mmol) del complejo carbenoide **101** con 9 mg (0.04 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 44 mg (0.44 mmol) de Et<sub>3</sub>N a temperatura ambiente durante 14 horas. El crudo de reacción fue disuelto en hexano y filtrado a través de Celita obteniéndose 63 mg (85%) de un sólido amarillo identificado como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **107** en proporción (1.7:1). El compuesto **107** resultó ser demasiado inestable para su posterior purificación y todos los datos espectroscópicos de la mezcla se obtuvieron inmediatamente después de su obtención. El correcto microanálisis de la muestra no pudo ser obtenido.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.36-7.11 (m, 22H, ArH y CH, M + m), 6.93-6.83 (m, 4H, CH, M + m), 6.79-6.48 (m, 10H, ArH y CH, M + m), 3.91 (q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> , M), 3.78 (q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> , m), 1.33 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> , m), 1.30 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> , M).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 148.1 (O-C=C-O), 146.0 (O-C=C-O), 137.5, 133.2, 132.8, 129.3, 129.2, 129.0, 128.6, 127.4, 126.4, 126.3, 124.7, 123.6,

118.8 (CH, C y CH aromáticos), 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 67.9 (OCH<sub>2</sub>), 15.8 (CH<sub>3</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr) 1626, 1599, 1581, 1215 cm<sup>-1</sup>.

### 3,4-dietoxi-1,6-difenil-1,5-hexadiin-3-eno, **108**.



a) Se hacen reaccionar 150 mg (0.43 mmol) del complejo carbenoide **102a** con 10 mg (0.043 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 34 mg (0.013 mmol) de PPh<sub>3</sub> y 48 mg (0.48 mmol) de Et<sub>3</sub>N a temperatura ambiente. Después de 16 horas de reacción se obtienen 110 mg de un aceite marrón oscuro identificado como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **108** en proporción (2:1). La posterior purificación del crudo de reacción por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 20:1) permitió la separación de 35 mg (51%) del isómero mayoritario.

b) Siguiendo un procedimiento análogo se hicieron reaccionar 150 mg (0.31 mmol) del complejo carbenoide **102b** con 7 mg (0.031 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 34 mg (0.34 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 15 horas de reacción se obtuvieron 150 mg de un sólido marrón cuya posterior purificación por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 20:1) proporcionó 16 mg (32%) de una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **108** en proporción (1:1).

#### Isómero mayoritario M:

<sup>1</sup>H-RMN δ = 7.43-7.36 (m, 4H, ArH), 7.29-7.23 (m, 6H, ArH), 4.12 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.31 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN δ = 131.3 (O-C=C-O), 131.0, 128.8, 128.4 (CH aromáticos), 122.8 (C *ipso*), 97.5 (C≡C), 82.9 (C≡C), 66.1 (OCH<sub>2</sub>), 15.4 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr) 2201 (C≡C), 1577, 1256, 1198 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C: 83.51; H: 6.37.

Encontrado: C: 83.41; H: 6.32.

**Isómero minoritario m:**

<sup>1</sup>H-RMN  $\delta = 7.43-7.36$  (m, 4H, ArH),  $7.29-7.23$  (m, 6H, ArH),  $4.04$  (q,  $J = 7.0$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>),  $1.30$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).  
(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

**Método general para las reacciones de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno.**

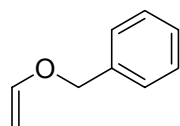
El procedimiento seguido para la obtención de éteres vinílicos es análogo al empleado en los procesos de dimerización intermolecular, utilizando para estos casos como sustratos de reacción complejos alcoxicromocarbénoides con hidrógenos ácidos en posición  $\alpha$  al átomo de carbeno y Pd(OAc)<sub>2</sub> como catalizador.

En un matraz de 10 mL de capacidad, equipado con un agitador magnético, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se disuelve el correspondiente alcoxicarbeno en THF anhidro (4 mL de THF/mmol de carbeno). A continuación se añaden el catalizador (10% de Pd(OAc)<sub>2</sub>) y Et<sub>3</sub>N (1.1 mmol/mmol de carbeno). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante varias horas hasta consumir el complejo de partida. El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo resultante se disgrega en AcOEt (10 mL x 3) y se filtra a través de un lecho de Celita en una placa filtrante del n° 3. El disolvente se elimina a vacío obteniéndose como crudo de reacción un aceite ligeramente amarillento que se purifica por destilación a vacío.

---

**Bencilvinil éter, 110a.**<sup>85</sup>

---



Tal y como se ha indicado en el método general se hacen reaccionar 326 mg (1 mmol) de pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno] cromo(0), **109a**, disueltos en 4 mL de THF anhidro con 22 mg (0.1 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.15 mL (1.1 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 1.5 horas de reacción y tras eliminar el disolvente a presión reducida, se obtuvieron 230 mg de un crudo de reacción que contenía una mezcla del enol éter vinílico **110a** y Cr(CO)<sub>6</sub>. El compuesto **110a** resultó altamente inestable y no se pudo purificar.

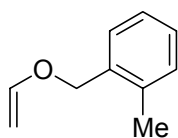
---

<sup>85</sup> Mikawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 110.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 7.29-7.25$  (m, 5H, ArH), 6.48 (dd,  $J = 14.4$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1H, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) CH=CH<sub>2</sub>), 4.71 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 (d,  $J = 14.4$  Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub> *trans*), 3.98 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub> *cis*).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 151.5$  (CH=CH<sub>2</sub>), 136.7 (C *ipso*), 128.4, 127.7, 127.4 (CH aromáticos), 87.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 69.9 (OCH<sub>2</sub>).

**(*o*-Metilbencil)vinil éter, 110b.**



Se hacen reaccionar 340 mg (1.0 mmol) de pentacarbonil[(metil)-(*o*-metilbenciloxi)carbeno]cromo(0), **109b**, disueltos en 4 mL de THF anhidro con 22 mg (0.1 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.15 mL (1.1 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 45 minutos de reacción y tras eliminar el disolvente a presión reducida, se obtuvieron 230 mg de un crudo de reacción que contenía una mezcla del enol éter vinílico **110b** y Cr(CO)<sub>6</sub>. El compuesto **110b** se purificó por destilación a vacío obteniéndose 96 mg (65%) de un aceite incoloro.

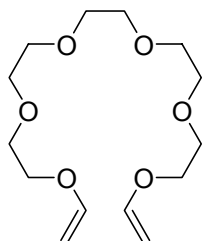
**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 7.27-7.12$  (m, 4H, ArH), 6.50 (dd,  $J = 14.0$  Hz,  $J = 7.0$ , 1H, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) CH=CH<sub>2</sub>), 4.66 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.25 (d,  $J = 14.0$  Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub> *trans*), 4.01 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub> *cis*), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 151.7$  (CH=CH<sub>2</sub>), 136.7 (C *ipso*), 134.7 (C *ipso*), 130.3, 128.6, 128.4, (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) 125.9 (CH aromáticos), 87.1 (CH=CH<sub>2</sub>), 68.5 (OCH<sub>2</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr) 1645, 1620, 1500, 1250 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O: C: 81.04; H: 8.16.

Encontrado: C: 81.32; H: 8.38.

**(Pentaetilenglicol)divinil éter, 129.**<sup>86</sup>

Según el método general se hacen reaccionar 150 mg (0.22 mmol) del bis-carbeno **128** con 5 mg (0.022 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.04 mL (0.24 mmol) de Et<sub>3</sub>N a temperatura ambiente. Tras 3 horas de reacción se obtiene una mezcla de Cr(CO)<sub>6</sub> y un aceite ligeramente amarillento que se identifica como el éter divinílico **129**. El Cr(CO)<sub>6</sub> se elimina disolviendo el crudo de reacción en MeOH frío y posterior filtración obteniéndose 54 mg (85%) del compuesto **129** puro como un aceite ligeramente amarillo.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 6.42$  (dd,  $J = 14.3$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.10 (d,  $J = 14.3$  Hz, 2H, CH=CH<sub>2</sub> *trans*), 3.93 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H, CH=CH<sub>2</sub> *cis*), 3.77 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.58 (s, 12H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 151.7$  (CH=CH<sub>2</sub>), 86.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>), 70.6 (CH<sub>2</sub>O), 69.2 (CH<sub>2</sub>O), 67.2 (CH<sub>2</sub>O).

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 1614, 1549, 1244, 1205, 1126 cm<sup>-1</sup>.

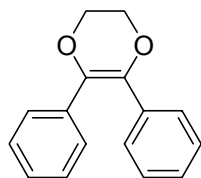
**Análisis elemental** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>: C: 57.91; H: 9.03.  
Encontrado: C: 58.02; H: 9.20.

**Método general para las reacciones de dimerización intramolecular.**

El método general empleado para llevar a cabo la síntesis de los compuestos recogidos a continuación es análogo al descrito con anterioridad para los procesos de dimerización intermolecular pero utilizando en este caso los complejos bis-alcoxicarbenoides **112** como sustratos de reacción.

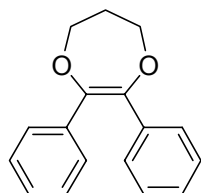
<sup>86</sup> Mathias, L. J.; Canterbury, J. B.; South, M. J. *Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, *20*, 473.



**5,6-Difenil-2,3-dihidro-[1,4]dioxino, 113a.**<sup>87</sup>

Según el método general se hacen reaccionar 359 mg (0.58 mmol) del complejo bis-carbénico **112a** disuelto en 5 mL de THF anhidro con 13 mg (0.058 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.09 mL (0.63 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Tras 2 horas de reacción a temperatura ambiente se obtienen 210 mg de un crudo de reacción que se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de hexano/Et<sub>2</sub>O (6:1). De este modo se obtienen 96 mg (70%) de un sólido blanco cristalino que se identificó como el compuesto **113a**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	δ = 7.17-7.15 (m, 4H, ArH), 7.10-7.08 (m, 6H, ArH), 4.25 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> ).
(CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	δ = 135.3 (O-C=C-O), 134.6, 128.9, 127.8, 127.4 (C y CH aromáticos),
(CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	65.1 (OCH <sub>2</sub> ).
<b>IR (KBr)</b>	1634, 1597, 1288, 1107 cm <sup>-1</sup> .
<b>P.f.</b>	93-94 °C
<b>MS (E.I.), m/z (%)</b>	238 (M <sup>+</sup> , 7), 149 (40), 105 (100), 91 (15), 77 (36).
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> : C: 80.65; H: 5.92.
	Encontrado: C: 80.93; H: 6.13.

**2,3-Difenil-6,7-dihidro-5H-[1,4]dioxepino, 113b.**<sup>84a</sup>

Según el método general se hacen reaccionar 197 mg (0.31 mmol) del complejo bis-carbénico **112b** con 7 mg (0.031 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.05 mL (0.34 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 45 minutos a temperatura ambiente se obtienen 150 mg como crudo de reacción que tras cromatografía en columna flash sobre gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (10:1) proporciona 50 mg (64%) de un sólido blanco cristalino que se identifica como el compuesto **113b**.

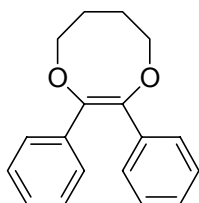
<sup>87</sup> Summerbell, R. K.; Berger, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 633.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 7.18-7.12$ (m, 4H, ArH), $7.09-7.03$ (m, 6H, ArH), $4.43$ (t, $J = 6.1$ Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> ), $2.14$ (qt, $J = 6.1$ Hz, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 141.7$ (O-C=C-O), $136.6$ (C <i>ipso</i> ), $129.5$ , $127.7$ , $127.4$ (CH aromáticos), $69.9$ (OCH <sub>2</sub> ) $30.1$ (C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>IR (KBr)</b>	$1616, 1261, 1101$ cm <sup>-1</sup> .
<b>P.f.</b>	$118-119$ °C.
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> : C: 80.93; H: 6.39. Encontrado: C: 81.02; H: 6.51.

---

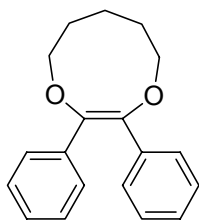
**2,3-Difenil-5,6,7,8-tetrahidro-[1,4]dioxocino, 113c.**


---



Según el método general se hacen reaccionar 245 mg (0.38 mmol) del complejo bis-carbénico **112c** con 9 mg (0.038 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.06 mL (0.42 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 2 horas a temperatura ambiente se obtienen 150 mg como crudo de reacción que tras cromatografía en columna flash sobre gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (20:1) proporciona 21 mg (21%) de un sólido blanco cristalino que se identifica como el compuesto **113c**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 7.18-7.14$ (m, 4H, ArH), $7.10-7.05$ (m, 6H, ArH), $4.29$ (s. ancho, 4H, OCH <sub>2</sub> ), $1.90$ (s. ancho, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 141.7$ (O-C=C-O), $136.8$ (C <i>ipso</i> ), $129.3$ , $127.8$ , $127.3$ (CH aromáticos), $72.0$ (OCH <sub>2</sub> ), $27.9$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).
<b>IR (KBr)</b>	$1616, 1277, 1086, 1068$ cm <sup>-1</sup> .
<b>P.f.</b>	$102-104$ °C.
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> : C: 81.17; H: 6.81. Encontrado: C: 81.25; H: 6.95.

**2,3-Difenil-6,7,8,9-tetrahidro-5H-[1,4]dioxonino, 113d.**

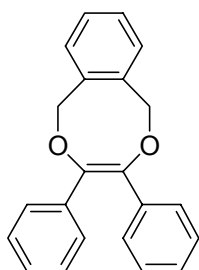
Según el método general se hacen reaccionar 245 mg (0.38 mmol) del complejo bis-carbénico **112d** con 9 mg (0.038 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.06 mL (0.42 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 2 horas a temperatura ambiente se obtienen 150 mg como crudo de reacción que tras cromatografía en columna sobre gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (20:1) proporciona 14 mg (14%) de un sólido blanco cristalino que se identifica como el compuesto **113d**.

**<sup>1</sup>H-RMN** δ = 7.17-7.13 (m, 4H, ArH), 7.10-7.06 (m, 6H, ArH), 4.21 (t, *J* = 5.1 Hz, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** δ = 142.1 (O-C=C-O), 136.5 (C *ipso*), 129.5, 127.8, 127.3 (CH aromáticos), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 29.4 (OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.9 (OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**IR (KBr)** 1549, 1275, 1254, 1084 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>: C: 81.40; H: 7.19.  
Encontrado: C: 81.65; H: 7.26.

**3,4-Difenil-1,6-dihidro-benzo[*f*][1,4]dioxacino, 117a.**

Según el método general se hacen reaccionar 100 mg (0.14 mmol) del complejo bis-carbénico **116a** disuelto en 1.5 mL de THF anhidro con 3 mg (0.014 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.02 mL (0.15 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 2 horas a temperatura ambiente se obtienen 70 mg como crudo de reacción que tras cromatografía en columna flash sobre gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (20:1) proporciona 24 mg (54%) de un sólido blanco cristalino que se identifica como el compuesto **117a**.

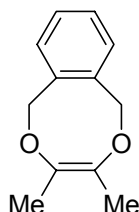
**<sup>1</sup>H-RMN** δ = 7.27-7.22 (m, 2H, ArH), 7.13-7.10 (m, 2H, ArH), 7.04-7.00 (m, 6H, (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) ArH), 6.96-6.91 (m, 4H, ArH), 5.25 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** δ = 139.8 (O-C=C-O), 136.0 (C *ipso*), 135.4 (C *ipso*), 129.5, 129.2, (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) 128.7, 127.7, 127.4 (CH aromáticos), 72.4 (OCH<sub>2</sub>).

**IR (KBr)** 1641, 1261, 1063 cm<sup>-1</sup>.

<b>P.f.</b>	89-90 °C.	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> :	C: 84.05; H: 5.77.
	Encontrado:	C: 84.30; H: 5.94.

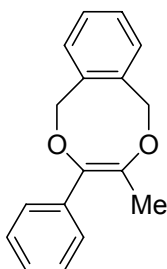
### 3,4-Dimetil-1,6-dihidro-benzo[f][1,4]dioxacino, 117b.



Según el método general se hacen reaccionar 150 mg (0.26 mmol) del complejo bis-carbénico **116b** disuelto en 2 mL de THF anhidro con 6 mg (0.026 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.04 mL (0.29 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente se obtienen 130 mg como crudo de reacción que tras ser cromatografiado en columna flash sobre gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (20:1) proporciona 26 mg (52%) de un sólido blanco cristalino que se identificó como el compuesto **117b**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	δ = 7.25-7.21 (m, 2H, ArH), 7.16-7.09 (m, 2H, ArH), 5.11 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> ), (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	1.55 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	δ = 136.3 (O-C=C-O), 133.7 (C <i>ipso</i> ), 128.9, 128.3 (CH aromáticos), (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	72.1 (OCH <sub>2</sub> ), 15.7 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR (KBr)</b>	1689, 1618, 1236, 1174 cm <sup>-1</sup> .	
<b>P.f.</b>	58-60 °C.	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :	C: 75.76; H: 7.42.
	Encontrado:	C: 75.87; H: 7.61.

### 3-Fenil-1,6-dihidro-4-metil-benzo[f][1,4]dioxacino, 117c.



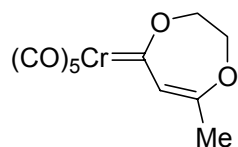
Según el método general se hacen reaccionar 150 mg (0.24 mmol) del complejo bis-carbénico **116c** disuelto en 2 mL de THF anhidro con 5 mg (0.024 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.04 mL (0.26 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente se obtienen 120 mg como crudo de reacción que tras ser cromatografiado en columna flash sobre gel de sílice con mezcla hexano/AcOEt (20:1) proporciona 32 mg (53%) de un aceite denso ligeramente amarillo que se identificó como el compuesto **117c**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 7.26-7.08$ (m, 9H, ArH) 5.34 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.97 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> ), (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz) 1.65 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 139.7$ (O-C(Ph)=C-O), 137.6 (O-C(Me)=C-O), 135.6 (C <i>ipso</i> ), 135.1 (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz) (C <i>ipso</i> ), 134.5 (C <i>ipso</i> ), 131.0, 128.7, 128.2, 127.9, 127.3, 127.1 (CH aromáticos), 72.8 (OCH <sub>2</sub> ), 71.8 (OCH <sub>2</sub> ), 17.3 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR (CCl<sub>4</sub>)</b>	1697, 1450, 1269, 1164 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> : C: 80.93; H: 6.39. Encontrado: C: 81.15; H: 6.49.

---

### Pentacarbonil[(6-metil-2,5-dioxa-6-ciclohepteniliden)carbeno]cromo(0), **121**.

---



De forma análoga al procedimiento empleado para los procesos de dimerización intramolecular se hicieron reaccionar 170 mg (0.34 mmol) del complejo bis-carbénico **120** con 7 mg (0.03 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 0.05 mL (0.33 mmol) de Et<sub>3</sub>N. Tras 20 minutos de reacción se obtuvieron 73 mg de un crudo de reacción que tras cromatografía en columna flash en hexano proporcionó 41 mg (40%) de un sólido rojo oscuro identificado como el complejo monocarbénico **121**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 6.98$ (s, 1H, C=CH), 4.76 (s. ancho, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.31 (s ancho, 2H, (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) CH <sub>2</sub> O), 2.02 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 302.4$ (Cr=C), 224.6 (CO <i>trans</i> ), 217.6 (CO <i>cis</i> ), 156.4 (=C-O), (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz) 119.1 (CH=), 77.7 (OCH <sub>2</sub> ), 73.4 (CH <sub>2</sub> O), 23.0 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR (CCl<sub>4</sub>)</b>	2080, 1990, 1940, 1560, 1280, 1195 cm <sup>-1</sup> .

### Procedimiento general para las ciclaciones catalizadas por Pd.

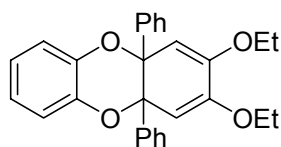
Una disolución del correspondiente complejo alcoxycarbenoide en MeCN (4 mL/mmol) se coloca en un matraz flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón (3 veces). Entonces se añade el catalizador, Pd(OAc)<sub>2</sub> o PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (0.1 mmol, 10%) y Et<sub>3</sub>N (1.1 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta la desaparición del producto de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida en un rotavapor y el residuo se disuelve en AcOEt y se filtra sobre un lecho de Celita en una placa

filtrante. Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 20:1).

---

### Síntesis del compuesto 143.

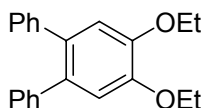
---



**a)** A partir de una mezcla del complejo bis-cromocarbenoide **141a** (300 mg, 0.37 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (8 mg, 0.037 mmol) y Et<sub>3</sub>N (41 mg, 0.41 mmol) tras 2 horas de reacción se obtuvieron 230 mg de un crudo de reacción como un sólido marrón. La purificación por cromatografía flash proporcionó 77 mg (49%) de un sólido blanco identificado como el compuesto **143**.

**b)** A partir de una mezcla del complejo bis-carbénico de wolframio **141b** (200 mg, 0.19 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (4 mg, 0.19 mmol) y Et<sub>3</sub>N (21 mg, 0.20 mmol) tras 3 horas de reacción se obtuvieron 190 mg de un crudo de reacción como un sólido marrón. La purificación por cromatografía flash proporcionó 26 mg (33%) del compuesto **143** como un sólido blanco.

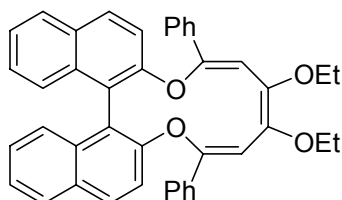
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.11-6.73 (m, 14H, ArH), 4.79 (s, 2H, C=CH), 3.75 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 1.29 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 152.0 (Cq), 145.5 (Cq), 138.9 (C <i>ipso</i> ), 127.8, 127.5, 127.1, 120.9, 116.3 (CH aromáticos), 102.4 (CH), 83.4 (Cq), 63.7 (OCH <sub>2</sub> ), 14.0 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1616, 1603, 1493, 1273 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> : C: 78.85; H: 6.14.
	Encontrado: C: 79.06; H: 6.32.

**1,2-Dietoxi-4,5-difenilbenceno, 145.**

**a)** A partir de una mezcla del complejo bis-carbénico **141a** (100 mg, 0.12 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (3 mg, 0.012 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (14 mg, 0.14 mmol) y anhídrido maleico (24 mg, 0.25 mmol) después de 24 horas y posterior purificación del crudo de reacción por cromatografía flash en columna se obtienen 20 mg (52%) del compuesto **145** como un sólido blanco.

**b)** A partir de una mezcla del dieno **143** (48 mg, 0.11 mmol) y anhídrido maleico (11 mg, 0.11 mmol) en 2 mL de benceno a temperatura ambiente y después de 48 horas, se obtuvieron 50 mg de crudo de reacción cuya purificación por cromatografía en columna flash proporcionó 26 mg (73%) del compuesto **145** como un sólido blanco.

<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)	$\delta = 7.14\text{-}7.02$ (m, 10H, ArH), 6.87 (s, 2H ArH), 4.10 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2$ ), 1.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 147.9$ (Cq), 141.5 (Cq), 133.1 (C <i>ipso</i> ), 129.9, 127.8, 126.1, 120.9, 115.8 (CH aromáticos), 64.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	1630, 1601, 1520, 1485, 1236 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>P.f.</b>	176-178 $^\circ\text{C}$ (descompone).
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C: 82.99; H: 6.96. Encontrado: C: 83.16; H: 6.78.

**Síntesis del compuesto ciclohexatrieno 147.**

**a)** A partir del complejo bis-carbénico de cromo(0) **146a** (100 mg, 0.11 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (3 mg, 0.01 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.10 mg, 0.11 mmol), después de 9 horas de reacción se obtuvieron 50 mg (83%) del compuesto **147** como un aceite ligeramente amarillento. Este compuesto descompone sensiblemente cuando se sometió a purificación por cromatografía flash sobre gel de sílice.

**b)** A partir de una mezcla del complejo bis-carbénico de

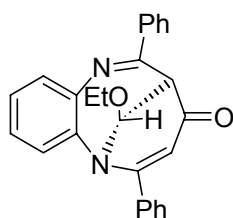
wolframio(0) **146b** (250 mg, 0.20 mmol), PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (5 mg, 0.02 mmol) y Et<sub>3</sub>N (22 mg, 0.22 mmol), tras 22 horas de reacción se obtuvieron 230 mg de crudo de reacción. La purificación por cromatografía flash en gel de sílice proporcionó 48 mg (40%) del compuesto **147**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 8.00 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 7.55-7.40 (m, 6H, ArH), 6.97 (m, 4H, ArH), 6.75 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 4H, ArH), 6.40 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 4.59 (s, 2H, C=CH), 3.55 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 0.75 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 162.1 (Cq), 152.4 (Cq), 135.3 (Cq), 134.7 (C <i>ipso</i> ), 134.4 (C <i>ipso</i> ), 131.6, 129.9, 128.5, 128.2, 128.0, 127.7, 127.3, 127.2, 126.7, 126.4, 125.8, 125.1, 124.0, 123.8 (C y CH aromáticos), 101.3 (CH), 63.6 (OCH <sub>2</sub> ), 15.6 (CH <sub>3</sub> ).
IR (CCl <sub>4</sub> )	1612, 1593, 1508, 1217, 1088 cm <sup>-1</sup> .

---

### Síntesis del compuesto tricíclico **156**.

---



**a)** A partir del complejo bis-carbénico de cromo(0) **155a** (150 mg, 0.19 mmol), PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (5 mg, 0.019 mmol) y Et<sub>3</sub>N (21 mg, 0.21 mmol), después de 24 horas se obtuvieron 90 mg de crudo de reacción. Dicho crudo de reacción se disolvió en una mezcla de hexano: AcOEt (1:1) y se expuso a la acción directa de la luz solar hasta la obtención de una disolución decolorada. La posterior purificación por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice (hexano:AcOEt 7:1) proporcionó 45 mg (62%) de un sólido blanco identificado como el compuesto **156**. Mediante recristalización por difusión en mezcla de disolventes pentano:AcOEt se pudo obtener un monocristal para su análisis por difracción de rayos-X.

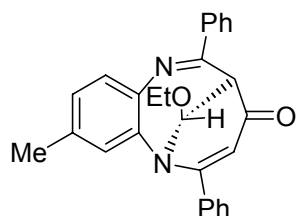
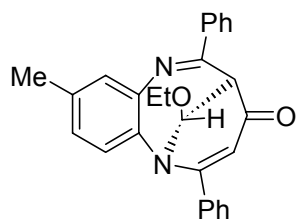
**b)** A partir del complejo bis-carbénico de wolframio(0) **155b** (300 mg, 0.28 mmol), PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (7 mg, 0.028 mmol) y Et<sub>3</sub>N (31 mg, 0.31 mmol), después de 30 horas de reacción y posterior



cromatografía flash en gel de sílice se obtuvieron 24 mg (23%) del compuesto **156** como un sólido blanco.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 8.20 (m, 2H, ArH), 7.71 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H, ArH), 7.40-7.14 (m, 10H, ArH), 6.97 (m, 1H, ArH), 5.49 (s, 1H, C=CH), 5.29 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H, CH), 4.62 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H, CH), 3.73 (m, 1H, OCH <sub>2</sub> ), 3.57 (m, 1H, OCH <sub>2</sub> ), 0.79 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 190.4 (C=O), 162.7 (C=N), 158.1 (Cq), 145.6, 139.8, 135.9, 135.6, 133.5, 130.4, 130.0, 129.8, 129.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.2 (C y CH aromáticos), 108.4 (CH), 83.9 (CH), 64.3 (OCH <sub>2</sub> ), 58.3 (CH), 14.2 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1664, 1618, 1576, 1560, 1219, 1099 cm <sup>-1</sup> .
<b>P. f.</b>	180-182 °C (descompone).
<b>MS</b> (E.I.), <i>m/z</i> (%)	394 (M <sup>+</sup> , 100), 365 (33), 349 (39), 337 (43), 321(75), 296 (64), 295 (88), 219 (30), 77 (36).
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : C: 79.16; H: 5.62; N: 7.10. Encontrado: C: 79.35; H: 5.87; N: 6.92.

### Síntesis del compuesto tricíclico **158**.



A partir del complejo bis-carbénico **157** (250 mg, 0.30 mmol), PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (8 mg, 0.03 mmol) y Et<sub>3</sub>N (34 mg, 0.33 mmol), después de 16 horas de reacción se obtuvieron 150 mg de crudo de reacción. Dicho crudo de reacción se disolvió en una mezcla de hexano: AcOEt (1:1) y se expuso a la acción directa de la luz solar hasta la obtención de una disolución decolorada. La posterior purificación por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano:AcOEt 7:1) proporcionó 46 mg (38%) de un sólido blanco identificado como una mezcla de regioisómeros en proporción 1:1 del compuesto **158**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 8.24-8.17 (m, 4H, ArH), 7.53-7.26 (m, 18H, ArH), 7.05-6.94 (m, 3H, ArH), 6.76 (m, 1H, ArH), 5.49 (s, 1H, CH), 5.48 (s, 1H, CH),
---	---

5.29 (m, 2H, CH), 4.59 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H, CH) 3.73 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.56 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN  
(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta = 190.8$  (C=O), 163.1, 163.0, 158.0, 156.8, 145.5, 143.5, 140.2, 137.6, 137.5, 136.3, 134.2, 133.5, 130.6, 130.0, 129.9, 129.7, 129.2, 129.1, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9 (C y CH aromáticos), 108.8 (CH), 108.5 (CH), 84.1 (CH), 84.0 (CH), 64.3 (2OCH<sub>2</sub>), 58.4 (CH), 58.3 (CH), 20.9 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (2CH<sub>3</sub>).

IR (CCl<sub>4</sub>) 1655, 1620, 1558, 1375, 1215, 1099 cm<sup>-1</sup>.

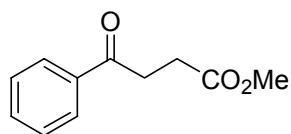
### Método general para las reacciones de $\beta$ inserción C-H intermolecular a partir de complejos aminocarbenoides.

En un matraz flameado a vacío, enfriado bajo corriente de argón y provisto de agitador magnético, se disuelve el complejo aminocarbenoide en THF anhidro. A continuación, se adicionan a temperatura ambiente las cantidades de Pd(OAc)<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N y olefina indicadas en cada caso y la mezcla de reacción se refluxe a 70 °C de 4 a 8 horas dependiendo de cada caso. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se disuelve en AcOEt y se filtra sobre un lecho de Celita. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice o bien por destilación a vacío.

---

#### 4-Fenil-4-oxo-butanoato de metilo, 170a.<sup>88</sup>

---



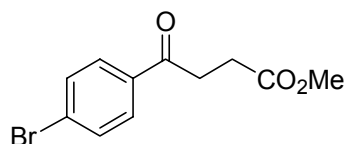
Según el método general se hacen reaccionar 250 mg (0.76 mmol) del complejo **168**, 3 mg (0.015 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.21 mL (1.5 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 0.35 mL (3.8 mmol) de acrilato de metilo en 12 mL de THF. Después de 4 horas de reacción se obtuvieron 160 mg de un residuo que tras destilación a vacío proporcionó 116 mg (80%) de un aceite identificado como el compuesto **170a**.

---

<sup>88</sup> (a) Kloetzel, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1708. (b) Dauben, W. G.; Tilles, H. *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 785.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.92 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, ArH), 7.51-7.35 (m, 3H, ArH), 3.64 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.26 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.70 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 198.1 (C=O), 173.5 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 136.6 (C <i>ipso</i> ), 133.3, 128.7, 128.1 (CH aromáticos), 51.9 (OCH <sub>3</sub> ), 33.5 (CH <sub>2</sub> ), 28.1 (CH <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (CHCl <sub>3</sub> )	1735, 1685 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> : C: 68.74; H: 6.29. Encontrado: C: 68.62; H: 6.02.

#### 4-(*p*-Bromofenil)-4-oxo-butanoato de metilo, **170b**.<sup>89</sup>

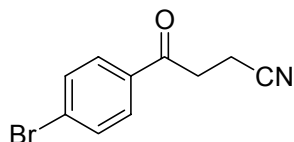


**a)** Según el método general se hacen reaccionar 200 mg (0.5 mmol) del complejo **169**, 2 mg (0.009 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.15 mL (1.0 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 0.23 mL (2.5 mmol) de acrilato de metilo en 12 mL de THF. Después de 8 horas de reacción se obtuvieron 120 mg de un residuo que tras destilación a vacío proporcionó 101 mg (75%) de un aceite identificado como el compuesto **170b**.

**b)** Análogamente, a partir del complejo **169** (150 mg, 0.37 mmol), 9 mg (0.007 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y 0.17 mL (1.86 mmol) de acrilato de metilo se obtuvieron, tras destilación a vacío del crudo de reacción, 75 mg (75%) del compuesto **170b**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.78 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.54 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H, ArH), 3.64 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.21 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.70 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 197.2 (C=O), 173.3 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 135.3 (C <i>ipso</i> ), 132.0, 129.6 (CH aromáticos), 128.5 (C <i>ipso</i> ), 52.0 (OCH <sub>3</sub> ), 33.4 (CH <sub>2</sub> ), 28.0 (CH <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (CHCl <sub>3</sub> )	1735, 1690 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>3</sub> : C: 48.73; H: 4.09; Br: 29.47. Encontrado: C: 48.44; H: 4.34; Br: 29.18.

<sup>89</sup> Lutz, R. E.; Scott, G. W. *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 284.

**4-(*p*-Bromofenil)-4-oxo-butanonitrilo, 170c.**<sup>90</sup>

Según el método general se hacen reaccionar 400 mg (1.0 mmol) del complejo **169**, 4 mg (0.02 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.3 mL (1.98 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 262 mg (4.95 mmol) de acrilonitrilo en 12 mL de THF. Después de 8 horas de reacción el residuo se purifica por cromatografía en columna flash con mezcla hexano/AcOEt (10:1) proporcionando 94 mg (40%) de un sólido identificado como el compuesto **170c**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.76 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.58 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, ArH), 3.29 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.71 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 194.4 (C=O), 134.3 (C <i>ipso</i> ), 132.3, 129.5, (CH aromáticos), 129.3 (C <i>ipso</i> ), 119.1 (CN), 34.3 (CH <sub>2</sub> ), 11.8 (CH <sub>2</sub> ).
IR (KBr)	2260 (CN), 1680 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>3</sub> : C: 50.45; H: 3.39; N: 5.88; Br: 33.56. Encontrado: C: 50.22; H: 3.57; N: 6.13; Br: 33.22.

**Método general para los procesos de dimerización de ligando carbeno catalizados por níquel.**

En un matraz de 10 mL de capacidad, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**, y la cantidad del correspondiente catalizador de níquel y los aditivos indicados en cada caso. La mezcla resultante se disuelve en THF anhidro y desgasificado mediante ciclos de congelación-descongelación (3 veces), y se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina a vacío y el producto se cromatografía en columna flash de gel de sílice.

<sup>90</sup> Stetter, H.; Schreckenberger, M.; Knott, E. B. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1190.

➤ **Dimerización del complejo 10a con diferentes catalizadores de níquel:**

• **Ni(acac)<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de Ni(acac)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 15 mg (69%) del producto de oxidación **175** junto con trazas del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* después de 60 horas de reacción. La misma reacción se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C obteniéndose 18 mg (94%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (6:1) después de 14 horas de reacción.

• **Ni(OAc)<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de Ni(OAc)<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O (4 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF anhidro y a una temperatura de 50 °C, se obtuvieron 16 mg (84%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (4.2:1) después de 14 horas de reacción. La misma reacción se llevó a cabo utilizando un 2% de catalizador obteniéndose 15 mg (78%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (4.3:1) después de 21 horas de reacción.

• **Ni(II)/C**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (100 mg, 0.32 mmol), 10% de Ni(II)/C (133 mg, 0.032 mmol), *n*-BuLi (40 µL, 1.6M) y PPh<sub>3</sub> (34 mg, 0.13 mmol) en 2 mL de THF anhidro y a temperatura ambiente, se obtuvieron 54 mg (78%) del compuesto de oxidación **175** después de 88 horas de reacción. De forma análoga, a partir de una mezcla del complejo **10a** (100 mg, 0.32 mmol) y 10% de Ni(II)/C (133 mg, 0.032 mmol) en 2 mL de THF anhidro y a temperatura ambiente se recuperaron 75 mg (75%) del producto de partida **10a** tras 88 horas de reacción.

• **NiCl<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), 10% de NiCl<sub>2</sub> (13 mg, 0.1 mmol), *n*-BuLi (120 µL, 1.6M) y PPh<sub>3</sub> (52 mg, 0.2 mmol) en 6 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 120 mg de una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1) **11** y del producto de oxidación **175** en proporción (2:5) después de 192 horas de reacción. De forma análoga, a partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), 10% de NiCl<sub>2</sub> (13 mg, 0.1 mmol) y PPh<sub>3</sub> (52 mg, 0.2 mmol) en 6 mL de THF y a temperatura ambiente se obtuvieron 110 mg (81%) de un sólido blanco correspondiente al producto de oxidación **175** después de 336 horas de reacción.

**Método general para los procesos de dimerización de ligando carbeno catalizados por Ni[PPh<sub>3</sub>]<sub>3</sub>.**

En un matraz de 25 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón se deposita NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (419 mg, 0.64 mmol), PPh<sub>3</sub> (336 mg, 1.28 mmol) y Zn(0) en

polvo (42 mg, 0.64 mmol). A continuación se adicionan 5 mL de DMF anhidra y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos (la disolución cambia de color pasando de azul claro a rojo intenso). Entonces se adiciona el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]-cromo(0), **10a**, (200 mg, 0.64 mmol) disuelto en 2 mL de DMF y la mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente hasta la desaparición del complejo de partida (16 horas, comprobado por c.c.f.). A la suspensión resultante se le añade AcOEt y se lava repetidas veces con agua. La fase orgánica se extrae y se seca sobre sulfato magnésico. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se cromatografía en columna flash de gel de sílice para obtener 68 mg (89%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1.3).

### **Método general para los procesos de dimerización de ligando carbeno catalizados por cobre.**

En un matraz de 10 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón se deposita la cantidad indicada del complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]-cromo(0), **10a**, y las cantidades correspondientes del catalizador de cobre y los aditivos empleados. La mezcla resultante se disuelve en THF anhidro y desgasificado y se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en un rotavapor y el producto se cromatografía en columna flash de gel de sílice.

### **Reacción del complejo 10a con diferentes catalizadores de cobre.**

• **CuI**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de CuI (3 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 20 mg del producto de oxidación **175** junto con trazas de los dímeros **11** y del producto de hidrólisis **59** después de 168 horas de reacción. La misma reacción se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C obteniéndose 19 mg de una mezcla del producto de oxidación **175** y junto con trazas del compuesto **11** después de 40 horas de reacción.

• **CuCN**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y CuCN (2 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de MeCN y a temperatura ambiente, se obtuvieron 17 mg de una

mezcla del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* y (4:1) y del compuesto de hidrólisis **176** en proporción (7:1) después de 21 horas de reacción.

- **CuOTf**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (100 mg, 0.32 mmol) y 10% de CuOTf (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (8 mg, 0.032 mmol) en 2 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 18 mg del producto de oxidación **175** junto con trazas de los dímeros **11** y del producto de hidrólisis **176** después de 168 horas de reacción.

- **Cu(OTf)<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (150 mg, 0.48 mmol) y 10% de Cu(OTf)<sub>2</sub> (17 mg, 0.048 mmol) en 3 mL de THF y a temperatura ambiente se obtuvieron 60 mg del compuesto oxidación **175** junto con trazas de los productos **11** y **176** después de 94 horas de reacción.

- **Cu(acac)<sub>2</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de Cu(acac)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 16 mg de una mezcla del producto de dimerización **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1.2) y del producto de oxidación **175** después de 72 horas de reacción. La misma reacción se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C obteniéndose 17 mg del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* y del producto de hidrólisis **176** en proporción (1.4:1.8:1) después de 14 horas de reacción. Análogamente, a partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol), 10% de Cu(acac)<sub>2</sub> (4 mg, 0.016 mmol) y trifenilfosfina (13 mg, 0.048 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 2 mg (12%) del producto de dimerización **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1) y 9 mg (51%) del producto de hidrólisis **176** después de 72 horas de reacción.

- **Cu(0)**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol) y 10% de Cu(0) en polvo (3 mg, 0.05 mmol) en 3 mL de MeCN y a una temperatura ambiente, se obtuvieron 24 mg (43%) del producto de hidrólisis **176** y 18 mg (26%) del compuesto **175** después de 96 horas de reacción. De forma análoga, a partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de Cu(0) en polvo (1 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de MeCN y a una temperatura de 40 °C, se obtuvieron 17 mg (88%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:1.2) después de 21 horas de reacción.

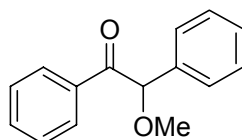
- **Cu(2-ThCOO)**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (50 mg, 0.16 mmol) y 10% de 2-tienilcarboxilato de Cu(I) (3 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 16 mg de una mezcla del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* del compuesto **176** y del producto de oxidación **175** en proporción (1:4.8:1:1.4) después de 29 horas de reacción. De manera análoga, a partir de una mezcla del complejo **10a**

(50 mg, 0.16 mmol) y 10% de 2-tienilcarboxilato de Cu(I) (3 mg, 0.016 mmol) en 1 mL de THF y a temperatura de 50 °C, se obtuvieron 13 mg (68%) del compuesto **11** como una mezcla de isómeros *E/Z* (1:2.9) después de 5 horas de reacción.

---

**2-metoxi-1,2-difeniletanona, 176.**

---



<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.93-7.89 (m, 2H, ArH), 7.46-7.21 (m, 8H, ArH), 5.44 (s, 1H, CH), 3.38 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 197.1 (C=O), 136.0 (C <i>ipso</i> ), 135.0 (C <i>ipso</i> ), 133.2, 129.0, 128.8, 128.5, 128.4, 127.6 (CH aromáticos), 86.6 (CH), 57.4 (OCH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1701, 1680, 1448, 1198 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> : C: 79.62; H: 6.24. Encontrado: C: 79.43; H: 6.41.

**Método general para los procesos catalizados por Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ni(PCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o Ni(P(O*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.**

En un matraz de 10 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita NiCp<sub>2</sub> y 4 equivalentes de PPh<sub>3</sub> o P(O*i*-Pr)<sub>3</sub>. La mezcla resultante se calienta a 80 °C con agitación y bajo atmósfera de argón durante 15 minutos. En el caso de PCl<sub>3</sub>, la mezcla se disuelve en pentano desgasificado y se calienta a 30 °C durante 15 minutos. Tras lo cual, se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y entonces se adicionan el correspondiente complejo alcoxycarbenoide y 5 moles de la olefina por cada mol de complejo utilizado disueltos en THF anhidro y desgasificado mediante ciclos de congelación-descongelación (3 veces). La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.



• **Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**: **a)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), acrilato de metilo (430 mg, 5.0 mmol), 5% de niqueloceno (10 mg, 0.05 mmol) y trifenilfosfina (52 mg, 0.2 mmol) disueltos en 5 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 188 mg (91%) de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (58:40) **179** y el producto de inserción **170a** en proporción (98:2) después de 24 horas de reacción.

**b)** A partir de una mezcla del complejo **109a** (163 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol), 5% de niqueloceno (5 mg, 0.025 mmol) y trifenilfosfina (26 mg, 0.1 mmol) disueltos en 3 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 70 mg (93%) del producto de oxidación **175** después de 96 horas de reacción.

**c)** A partir de una mezcla del complejo **178** (264 mg, 1 mmol), acrilato de metilo (430 mg, 5.0 mmol), 5% de niqueloceno (10 mg, 0.05 mmol) y trifenilfosfina (52 mg, 0.2 mmol) disueltos en 5 mL de THF y a temperatura ambiente, se recuperaron 200 mg (76%) del complejo de partida **178** inalterado después de 96 horas de reacción.

**d)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), acrilonitrilo (265 mg, 5.0 mmol), 5% de niqueloceno (10 mg, 0.05 mmol) y trifenilfosfina (52 mg, 0.2 mmol) disueltos en 5 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 132 mg (76%) de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1.5:1) **179** y del producto de hidrólisis **176** en proporción (10:1) después de 96 horas de reacción.

**e)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), 1-hexeno (420 mg, 5.0 mmol), 5% de niqueloceno (10 mg, 0.05 mmol) y trifenilfosfina (52 mg, 0.2 mmol) disueltos en 5 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 120 mg de una mezcla de productos de dimerización *E/Z* (3.6:1) **11** y del producto de oxidación **175** en proporción (4.6:27) después de 120 horas de reacción.

**f)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), 1-hexeno (420 mg, 5.0 mmol), 10% de niqueloceno (19 mg, 0.1 mmol) y trifenilfosfina (105 mg, 0.4 mmol) disueltos en 5 mL de THF y a 50° C de temperatura ambiente, se obtuvieron 235 mg de una mezcla de productos de dimerización *E/Z* (3.5:1) **11** y del producto de oxidación **175** en proporción (4.5:7) después de 24 horas de reacción.

• **Ni(PCI<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 5.0 mmol), 5% de niqueloceno (5 mg, 0.03 mmol) y tricloruro de fósforo (14 mg, 0.1 mmol) disueltos en 3 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 70 mg de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (50:50) **179** y el producto de oxidación **175** en proporción (2:2.6) después de 72 horas de reacción.

• **Ni(P(Oi-Pr)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**: A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 5.0 mmol), 10% de niqueloceno (10 mg, 0.05 mmol) y triisopropoxido de fósforo (44 mg, 0.2 mmol) disueltos en 3 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 80 mg de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (50:50) **179** y el producto de oxidación **175** en proporción (2:2.4) después de 48 horas de reacción.

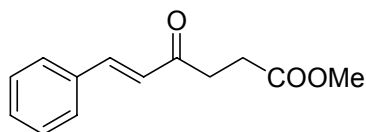
### **Método general para los procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por Ni-Raney.**

En un matraz de 10 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita el correspondiente complejo alcoxycarbenoide, 5 moles de acrilato de metilo por cada mol de complejo utilizado. La mezcla resultante se disuelve en etanol y se añade 1 mL de una suspensión acuosa de Ni-Raney. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). La mezcla resultante se filtra en un filtro de pliegues y se lava con etanol. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

**a)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (100 mg, 0.32 mmol), acrilato de metilo (140 mg, 1.6 mmol) y Ni-Raney (1 mL) y a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 18 horas de reacción, 34 mg (56%) de un aceite incoloro identificado como el compuesto de inserción **170a**.

**b)** A partir de una mezcla del complejo **109a** (163 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol) y Ni-Raney (1 mL) y a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 4 días de reacción, 190 mg de una mezcla del producto de partida y productos no identificados.

**c)** A partir de una mezcla del complejo **97a** (175 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol) y Ni-Raney (1 mL) y a temperatura ambiente se obtuvieron, después de 24 horas de reacción y purificación por cromatografía flash, 53 mg (49%) de un sólido blanco identificado como el compuesto de **170d**.

**4-Oxo-6-fenil-5-hexenoato de metilo, 170d.**

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.53 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CH), 7.49 (m, 2H, ArH) 7.33 (m, 3H, ArH), 6.70 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CH), 3.64 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.96 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.64 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 197.9 (C=O), 173.3 (COO), 142.9, 134.4, 130.5, 128.9, 128.3, 125.8 (C aromáticos y CH), 51.8 (OCH <sub>3</sub> ), 35.2 (CH <sub>2</sub> ), 27.9 (CH <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1742, 1695, 1672, 1614, 1165 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> : C: 71.54; H: 6.47. Encontrado: C: 71.78; H: 6.75.

**Método general para los procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por Ni(COD)<sub>2</sub>.**

En un tubo de Schlenk flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita la cantidad indicada de Ni(COD)<sub>2</sub>. A continuación, se añaden el complejo metal-carbenoide y la correspondiente olefina disueltos en THF anhidro y desgasificado mediante ciclos de congelación-descongelación (3 veces). La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

**a)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (175 mg, 0.56 mmol), acrilato de metilo (240 mg, 2.8 mmol) y 15% de Ni(COD)<sub>2</sub> (14 mg, 0.08 mmol) disueltos en 2 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 110 mg (95%) de un aceite incoloro identificado como una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1.7:1) **179** después de 6 horas de reacción.

**b)** A partir de una mezcla del complejo **109a** (215 mg, 0.66 mmol), acrilato de metilo (284 mg, 3.3 mmol) y 15% de Ni(COD)<sub>2</sub> (17 mg, 0.10 mmol) disueltos en 3 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 109 mg (75%) de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1.4:1) **179** y del producto de inserción **170e** en proporción (12:1) después de 45 horas de reacción.

c) A partir de una mezcla del complejo **10a** (152 mg, 0.52 mmol), 1-hexeno (218 mg, 2.6 mmol) y 15% de Ni(COD)<sub>2</sub> (13 mg, 0.08 mmol) disueltos en 2 mL de THF y a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 24 horas de reacción, 60 mg (96%) de un sólido blanco identificado como una mezcla de dímeros *E/Z* (4.6:1) **11**.

d) A partir de una mezcla del complejo **10a** (187 mg, 0.6 mmol), 1-hexeno (252 mg, 3 mmol) y 20% de Ni(COD)<sub>2</sub> (20 mg, 0.12 mmol) disueltos en 3 mL de THF y a reflujo, se obtuvieron, tras 6 horas de reacción, 70 mg (97%) de un sólido blanco identificado como una mezcla de dímeros *E/Z* (5:1) **11**.

### **Método general para los procesos de transferencia de ligando carbeno catalizados por Ni[PPh<sub>3</sub>]<sub>3</sub>.**

En un matraz de 25 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita el NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> y Zn(0) en polvo. Seguidamente se le añade DMF anhidra y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos (la disolución cambia de color pasando de azul claro a rojo intenso). Entonces se añade el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**, y la olefina disueltos en DMF. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). A la suspensión resultante se le añade AcOEt y se lava repetidas veces con agua. La fase orgánica se extrae, se seca sobre sulfato magnésico y filtra sobre un filtro de pliegues. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

a) A partir de una mezcla del complejo **10a** (312 mg, 1.0 mmol), acrilato de metilo (430 mg, 5.0 mmol), 5% de NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (33 mg, 0.05 mmol), PPh<sub>3</sub> (105 mg, 0.4 mmol) y Zn(0) en polvo (65 mg, 1.0 mmol) disueltos en 5 mL de DMF y a temperatura ambiente, se obtuvieron 180 mg (87%) de una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1:1) **179** y del producto de inserción **176** en proporción (2:1) después de 20 horas de reacción.

### **Método general para los procesos catalizados por Cu(0) en presencia de acrilato de metilo.**

En un matraz de 10 mL de capacidad flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se deposita el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**, y la cantidad indicada en cada caso de cobre metálico en polvo. Entonces se añade MeCN anhidro

y desgasificado mediante ciclos de congelación-descongelación (3 veces). La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

**a)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol) y 20% de Cu(0) en polvo (6 mg, 0.1 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 48 horas de reacción y posterior oxidación de crudo de reacción, 60 mg (58%) de un aceite incoloro identificado como una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1:1.6) **179** y el compuesto de oxidación **175** en proporción (2.6:1).

**b)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol) y 20% de Cu(0) en polvo (6 mg, 0.1 mmol) a 40 °C de temperatura, se obtuvieron, después de 24 horas de reacción, 78 mg (76%) de un aceite incoloro identificado como una mezcla de ciclopropanos *cis-trans* (1:2) **179** y el compuesto de oxidación **175** en proporción (3.9:1).

**c)** A partir de una mezcla del complejo **97a** (50 mg, 0.14 mmol), acrilato de metilo (61 mg, 0.71 mmol) y 20% de Cu(0) en polvo (2 mg, 0.03 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 96 horas de reacción, 20 mg (81%) de una mezcla del producto de oxidación **175** y trazas de los productos de ciclopropanación **179**.

**d)** A partir de una mezcla del complejo **109a** (100 mg, 0.31 mmol), acrilato de metilo (132 mg, 1.5 mmol) y 20% de Cu(0) en polvo (4 mg, 0.06 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 24 horas de reacción, 80 mg de una mezcla de productos de dimerización **111a** (*E/Z* 1:2).

### **Método general para los procesos catalizados por el sistema Zn(0)/Cu(I) en presencia de acrilato de metilo.**

En un matraz de 10 mL de capacidad, provisto de un micro refrigerante, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se depositan el zinc en polvo y el cloruro de Cu(I). Se añade Et<sub>2</sub>O anhidro y la mezcla resultante se calienta a reflujo durante 1 hora. Seguidamente, se deja enfriar y se añade el complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**, y la cantidad indicada de acrilato de metilo. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón a la temperatura indicada en

cada caso hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo resultante se disuelve en AcOEt y se filtra en placa a través de un lecho de Celita. El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

**a)** A partir de una mezcla del complejo **10a** (156 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol), Zn(0) en polvo (65 mg, 1.0 mmol) y CuCl (99 mg, 1.0 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 24 horas de reacción y posterior purificación de crudo de reacción, 77 mg (80%) del correspondiente producto de inserción **170a**.

**b)** A partir de una mezcla del complejo **97a** (176 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol) Zn(0) en polvo (65 mg, 1.0 mmol) y CuCl (99 mg, 1.0 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 24 horas de reacción, 69 mg (63%) de un sólido blanco identificado como el compuesto de inserción **170d** junto con trazas de ciclopropanos *cis-trans* **179**.

**c)** A partir de una mezcla del complejo **109a** (163 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol), Zn(0) en polvo (65 mg, 1.0 mmol) y CuCl (99 mg, 1.0 mmol) a temperatura ambiente, se obtuvieron, después de 168 horas de reacción, 100 mg de un sólido amarillo identificado como una mezcla del compuesto de oxidación **175** y del complejo de partida **109a**.

**d)** A partir de una mezcla del complejo **102a** (175 mg, 0.5 mmol), acrilato de metilo (215 mg, 2.5 mmol), Zn(0) en polvo (65 mg, 1.0 mmol) y CuCl (99 mg, 1.0 mmol) a temperatura ambiente, después de 192 horas de reacción, se recuperaron 170 mg del complejo de partida **102a** prácticamente inalterado.

## 2.8. Conclusiones.

- ▶ Hemos demostrado cómo se pueden realizar procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide de tipo Fischer en condiciones suaves de reacción. Dicha transferencia se puede efectuar mediante la participación de diversos metales de transición tardía, incluyendo paladio, níquel y cobre como catalizadores.
- ▶ De todos ellos, el paladio ha demostrado ser el catalizador más efectivo dando lugar a procesos de dimerización del ligando carbeno,  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, inserciones C-H tanto inter- como intramoleculares y procesos en cascada, en función de la estructura del complejo metal-carbenoide utilizado como sustrato de reacción.
- ▶ Respecto a la utilización de otros metales de transición alternativos para catalizar estos procesos de transferencia, hemos visto como algunos catalizadores de níquel y cobre son capaces de llevar a cabo reacciones de dimerización de ligandos carbeno aunque, en general, resultan menos eficaces que los de paladio.
- ▶ Con la elección adecuada del catalizador se puede obtener los productos de ciclopropanación o bien los de inserción C-H utilizando catalizadores de níquel o cobre. Así, para la obtención de ciclopropanos utilizaríamos  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  o  $\text{Cu}(0)$  y para obtener los productos de inserción C-H de forma exclusiva emplearíamos Ni-Raney o el par zinc-cobre.

En la siguiente tabla se recoge un estudio comparativo de los distintos procesos a los que dan lugar los complejos metal-carbenoide estudiados en función de sistema catalítico más adecuado para llevar a cabo dicha transformación:

Proceso	Pd		Ni		Cu	
	Catalizador	$(\text{CO})_5\text{M}=\begin{matrix} \text{XR}^2 \\ \text{C} \\ \text{R}^1 \end{matrix}$	Catalizador	$(\text{CO})_5\text{M}=\begin{matrix} \text{XR}^2 \\ \text{C} \\ \text{R}^1 \end{matrix}$	Catalizador	$(\text{CO})_5\text{M}=\begin{matrix} \text{XR}^2 \\ \text{C} \\ \text{R}^1 \end{matrix}$
Dimerización	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo, alquilo, etc	Ni(acac) <sub>2</sub> Ni(AcO) <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O/50°C	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo, alquilo	CuCN, Cu(0)/40°C	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo
β-eliminación	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	X = O R <sup>1</sup> = Alquilo	–	–	–	–
Inserción C-H	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Et <sub>3</sub> N	X = N R <sup>1</sup> = Arilo	Ni-Raney	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo, vinilo	Zn(0)/CuCl	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo, vinilo
Ciclopropanación	–	–	Ni(COD) <sub>2</sub> Ni[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo, alquilo	Cu(0)	X = O, R <sup>1</sup> = Arilo



### **III. Transferencia fotoquímica de ligando carbeno**

### 3. Procesos de transferencia de ligando carbeno inducidos fotoquímicamente.

Tal y como hemos visto, se pueden efectuar, de forma eficiente, procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide del grupo 6 en presencia de distintos metales de transición como catalizadores. En este capítulo se estudiará la viabilidad de la transferencia fotoquímica de carbeno como método alternativo a la utilización de metales de transición.

#### 3.1. Reactividad fotoquímica de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer.<sup>91</sup>

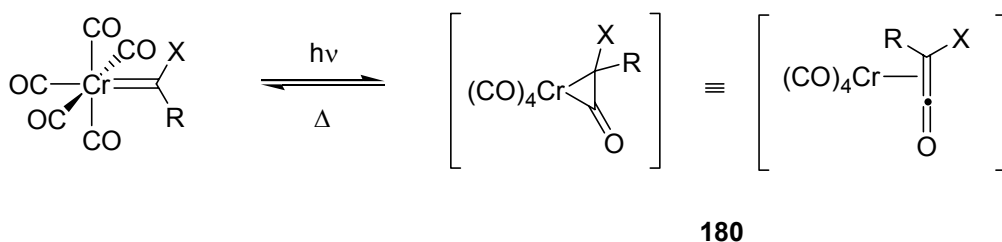
Los complejos metal-carbenoide del grupo 6 son compuestos coloreados que presentan una absorción en el espectro UV-visible en el intervalo de 350-450 nm, debida a una banda de transferencia de carga metal-ligando (MLTC).<sup>92</sup> Cuando un complejo metal-carbenoide de tipo Fischer se irradia con luz visible tiene lugar la inserción reversible de uno de los ligandos CO *cis* en el enlace metal-carbeno, formándose una metalaciclopropanona **180** equivalente a una especie ceténica coordinada al metal (Esquema 69).<sup>93</sup>

---

<sup>91</sup> Para una revisión sobre la reactividad fotoquímica de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, véase: (a) Hegedus, L. S. En "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*", Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds., Pergamon, Oxford, U.K., 1995, Vol. 12, pp. 549-576. (b) Hegedus, L. S. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4105.

<sup>92</sup> Foley, H. C.; Strubinger, L. M.; Targos, T. S.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.

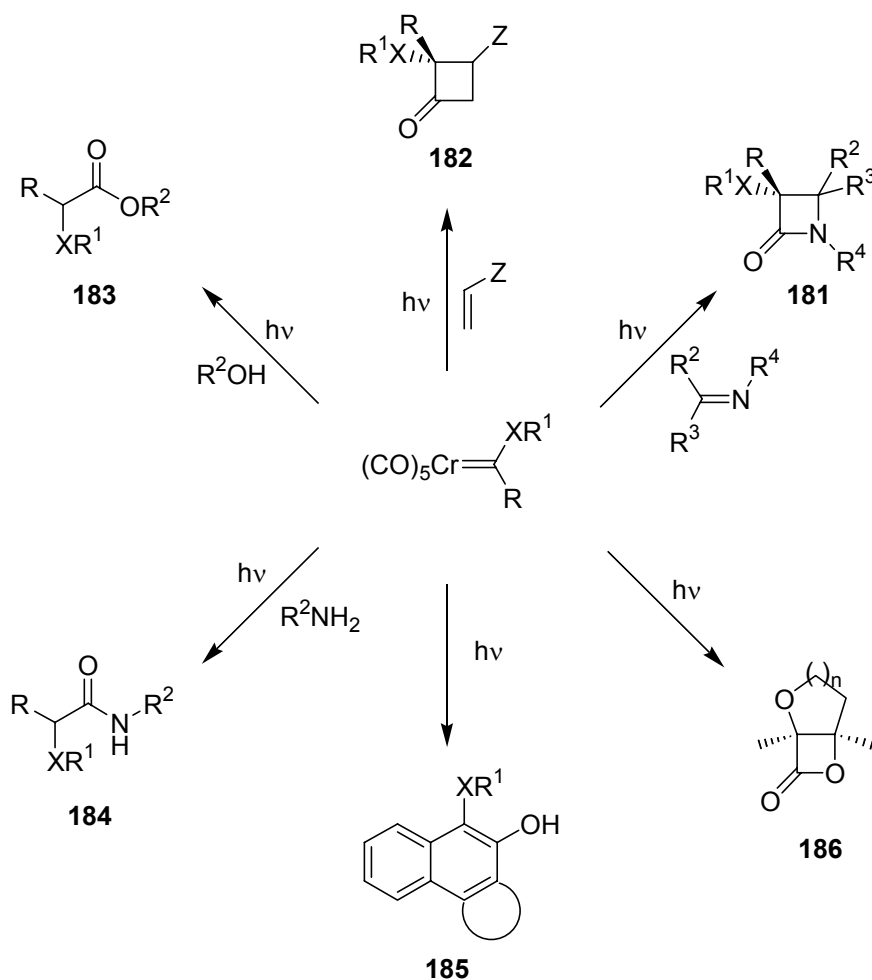
<sup>93</sup> (a) Hegedus, L. S.; DeWeck, G.; D'Andrea, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2122. (b) Geoffroy, G. L.; Bassner, S. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 1. (c) Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lecea, B.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11509. (d) Fernández, I. Tesis doctoral en curso.



Esquema 69

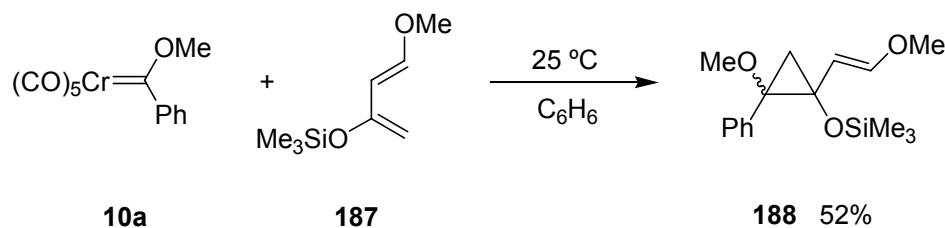
Desde el punto de vista sintético, la generación fotoquímica de estas cetenas coordinadas al metal es muy útil ya que permite la formación de alcoxi-, amino- y tiocetenas ricas en electrones que no son fáciles de obtener por otras rutas convencionales. De esta forma se han preparado  $\beta$ -lactamas **181**,<sup>94</sup> ciclobutanonas **182**,<sup>95</sup>  $\alpha$ -aminoácidos **183**,<sup>96</sup> péptidos **184**,<sup>97</sup> compuestos aromáticos **185**,<sup>98</sup> y lactonas **186**<sup>99</sup> en procesos más eficientes que los derivados de la metodología sintética clásica (Esquema 70).

- 
- <sup>94</sup> (a) Hegedus, L. S.; Imwinkelried, R.; Alarid-Sargent, M.; Dvorak, D.; Satoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109. (b) Hegedus, L. S.; Montgomery, J.; Narukawa, Y.; Snustad, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5784. (c) Narukawa, Y.; Juneau, K. N.; Snustad, D. C.; Miller, D. B.; Hegedus, L. S. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5453.
- <sup>95</sup> (a) Sierra, M. A.; Hegedus, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2335. (b) Soderberg, B. C.; Hegedus, L. S.; Sierra, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364. (c) Hegedus, L. S.; Bates, R. W.; Söderberg, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 923.
- <sup>96</sup> Hegedus, L. S.; Schwindt, M. A.; DeLombaert, S.; Imwinkelried, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264.
- <sup>97</sup> Miller, J. R.; Pulley, S. R.; Hegedus, L. S.; DeLombaert, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5602.
- <sup>98</sup> Merlic, C. A.; Xu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7418.
- <sup>99</sup> Colson, P. J.; Hegedus, L. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4972.



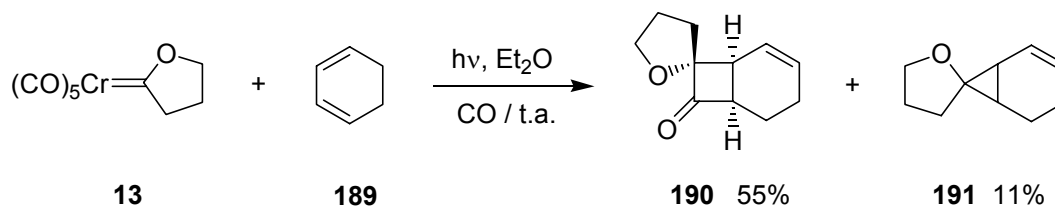
Aunque como se ha indicado, la transferencia de ligando carbeno no catalizada ocurre a temperaturas elevadas, existe un precedente en el que mediante el empleo de carbenos de tipo Fischer se efectúa una reacción de ciclopropanación intermolecular a temperatura ambiente. La reacción entre el complejo **10a** y el dieno de Danishefsky **187** en disolución de benceno a temperatura ambiente proporciona el ciclopropano vinílico **188** con un rendimiento del 52% después de 5 días de reacción (Esquema 71).<sup>100</sup>

<sup>100</sup> Wulff, W. D.; Yang, D. C.; Murray, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653.



Esquema 71

Por otro lado, tan sólo se conoce un ejemplo de ciclopropanación fotoquímica de olefinas inducido por la luz.<sup>101</sup> Hegedus describió la reactividad fotoquímica del complejo alcoxycarbenoide **13** frente a 1,3-ciclohexadieno **189** en presencia de monóxido de carbono y a temperatura ambiente, obteniendo la ciclobutanona **190** como producto mayoritario de reacción (55%) junto con el subproducto **191** (11%).<sup>95b</sup> Este compuesto **191** deriva de un proceso de ciclopropanación del ligando carbeno sobre el doble enlace del 1,3-ciclohexadieno (Esquema 72).



Esquema 72

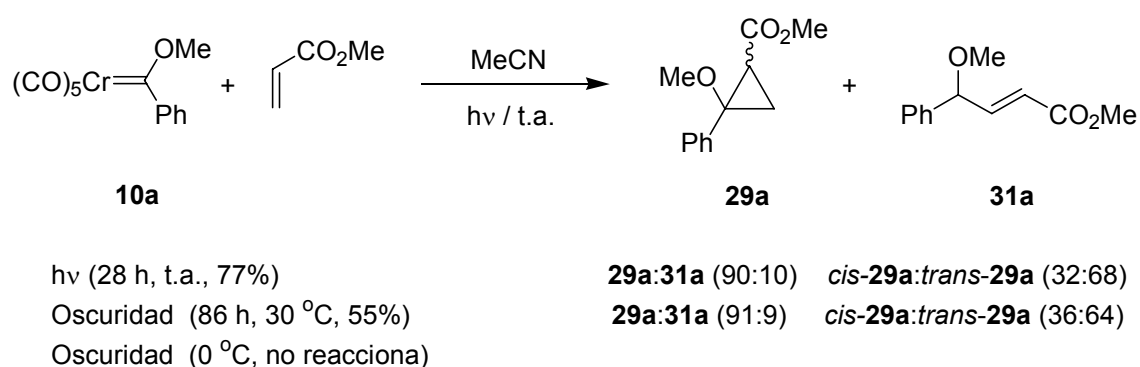
### 3.2. Discusión de resultados.

Conocidos los escasos precedentes indicados anteriormente, estudiamos la reactividad fotoquímica de varios complejos aloxicromocarbenoide en presencia de olefinas pobres en electrones. El complejo pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **10a**, reacciona

<sup>101</sup> La inserción C-H fotoquímica de acilmetalatos sobre distintas olefinas también se ha descrito: Söderberg, B. C.; York, D. C.; Hoye, T. R.; Rehberg, G. H.; Suriano, J. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 4501.

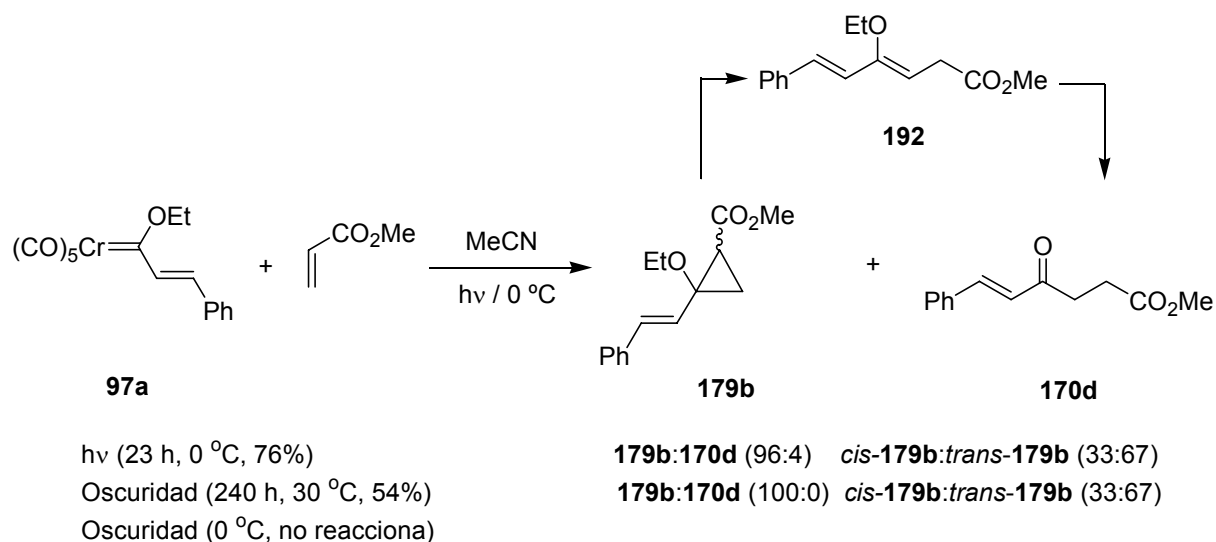
cuando se irradia en presencia de acrilato de metilo a temperatura ambiente proporcionando la mezcla de ciclopropanos *cis:trans* **29a** (32:68) y el producto de inserción C-H **31a** con un rendimiento del 77% (Esquema 73). La reacción fotoquímica entre el complejo **10a** y acrilato de metilo también ocurre a una temperatura de 0 °C, si bien requiere tiempos de reacción más largos.

Para descartar que la formación de los productos de ciclopropanación **29a** e inserción C-H **31a** tuviera un origen térmico, el complejo carbenoide **10a** se hizo reaccionar con acrilato de metilo a 30 °C y en ausencia de luz. En estas condiciones se obtuvieron también una mezcla de los ciclopropanos **29a** y el producto de inserción **31a**. Sin embargo, esta reacción requirió tiempos de reacción mucho mayores y proporcionó rendimientos más bajos. Así, mientras que en condiciones fotoquímicas el complejo **10a** conduce a la mezcla de los ciclopropanos **29a** y el producto de inserción C-H **31a** con un 77% de rendimiento, tras 28 horas de reacción, el mismo proceso efectuado mediante calefacción a 30 °C, necesitó 86 horas para completarse y transcurrió con un rendimiento del 55%. Adicionalmente, el complejo **10a** se recupera inalterado tras ocho días de reacción cuando la reacción se realiza a una temperatura de 0 °C en ausencia de luz (Esquema 73).



Esquema 73

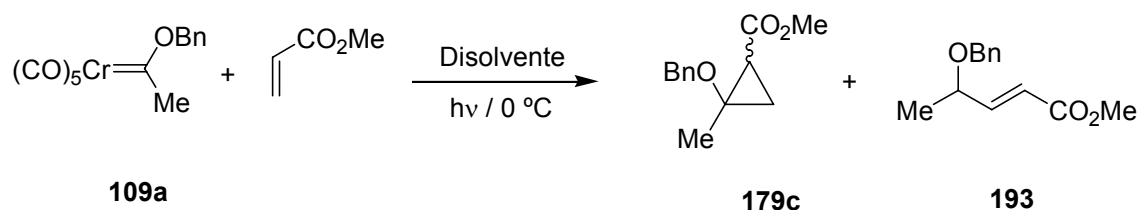
De forma análoga, el complejo cromocarbenoide **97a** reaccionó con acrilato de metilo, en presencia de luz a 0 °C, proporcionando una mezcla de ciclopropanos **179b** *cis:trans* (33:67) y el  $\gamma$ -cetoéster **170d** en una proporción de 96:4 (Esquema 74). Cuando el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash en gel de sílice, la proporción del  $\gamma$ -cetoéster **170d** aumenta hasta un 29%. Este hecho se puede explicar asumiendo que la formación de compuesto **170d** se produce a expensas de los ciclopropanos **179b**, mediante la apertura del anillo ciclopropánico sufrida durante el proceso de cromatografía a través del intermedio **192**.<sup>102</sup> Por otro lado, hay que destacar que la reacción del complejo **97a** con acrilato de metilo, a una temperatura de 30 °C en la oscuridad, requiere tiempos de reacción mucho más largos que la reacción fotoquímica (240 horas *vs.* 23 horas) conduciendo a una proporción análoga de los ciclopropanos *cis:trans* **179b**. Además, si la reacción se realiza a 0 °C y en ausencia de luz, el complejo **97a** se recupera inalterado tras 8 días de reacción. Por tanto, parece evidente la eficacia de la reacción fotoquímica frente a la térmica.



### Esquema 74

<sup>102</sup> (a) La apertura del anillo ciclopropánico puede tener lugar en condiciones ácidas. Véase referencia 42b. (b) Las reacciones de apertura de anillo de vinilciclopropanos tanto en condiciones térmicas como fotoquímicas también se ha descrito. Véase: Hudlicky, T.; Reed, J. W. En "Comprehensive Organic Synthesis"; Trost, B. M., Fleming, I. Eds.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 5, pág. 899.

La reacción fotoquímica del complejo pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]-cromo(0), **109a**, a 0 °C durante 3 horas en presencia de un exceso de acrilato de metilo y en MeCN como disolvente, formó los ciclopropanos *cis:trans* **179c** en proporción 2:98 junto con 4-benciloxi-2-pentenoato de metilo **193**. Este último producto deriva de un proceso de inserción C-H del ligando carbeno en el carbono β de la olefina. La proporción **179c/193** fue de 49:51 (Esquema 75). Las mezclas de ciclopropanos *cis:trans* se separaron y caracterizaron y su estereoquímica se asignó por comparación con productos análogos recogidos en la bibliografía.<sup>103</sup>



**Esquema 75**

Nuevamente, para descartar que la formación de los productos de ciclopropanación e inserción C-H tuvieran un origen térmico, se efectuó un experimento paralelo de control en ausencia de luz. Para ello, la reacción indicada en el Esquema 75 se llevó a cabo en idénticas condiciones de reacción que la reacción fotoquímica (0 °C, MeCN como disolvente) pero en ausencia total de luz. Después de 6 horas de reacción se recuperó el complejo de partida **109a** inalterado. Además, cuando la reacción se efectúa mediante calefacción a 30 °C tan sólo se obtiene una mezcla del complejo de partida sin reaccionar y benzoato de metilo (producto de oxidación del complejo de partida) tras 86 horas de reacción. En ningún caso se observó la formación de los productos de ciclopropanación o de inserción C-H en el crudo de reacción.

<sup>103</sup> (a) Reichelt, I.; Reissig, H.-U. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3895. (b) Véase referencia 42b.



Estos experimentos demuestran que la luz promueve los procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos alcóxicarbenoide.

A continuación se estudió la influencia de la polaridad del disolvente en el resultado de la reacción entre el complejo **109a** y acrilato de metilo.<sup>104</sup> Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Efecto de la polaridad del disolvente sobre la reactividad del complejo **109a** con acrilato de metilo.<sup>a</sup>

Entrada	Disolvente	Tiempo <sup>b</sup> (h)	<b>179c/193</b> <sup>c</sup>	<b>179c</b> ( <i>cis:trans</i> ) <sup>c</sup>	Rdto. (%) <sup>d</sup>
1	Pentano	7	56:44	45:55	69
2	Benceno	5	54:46	51:49	57
3	Tolueno	3	49:51	30:70	98
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	59:41	33:77	87
5	Et <sub>2</sub> O	6	46:54	20:80	73
6	MeCN	3	49:51	2:98	39

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: [**109a**] = 10<sup>-2</sup> M; T = 0 °C, 5 equivalentes de acrilato de metilo con respecto al complejo carbenoide.

<sup>b</sup> Hasta la desaparición completa de la mancha correspondiente al complejo de partida **109a** determinada por cromatografía en capa fina.

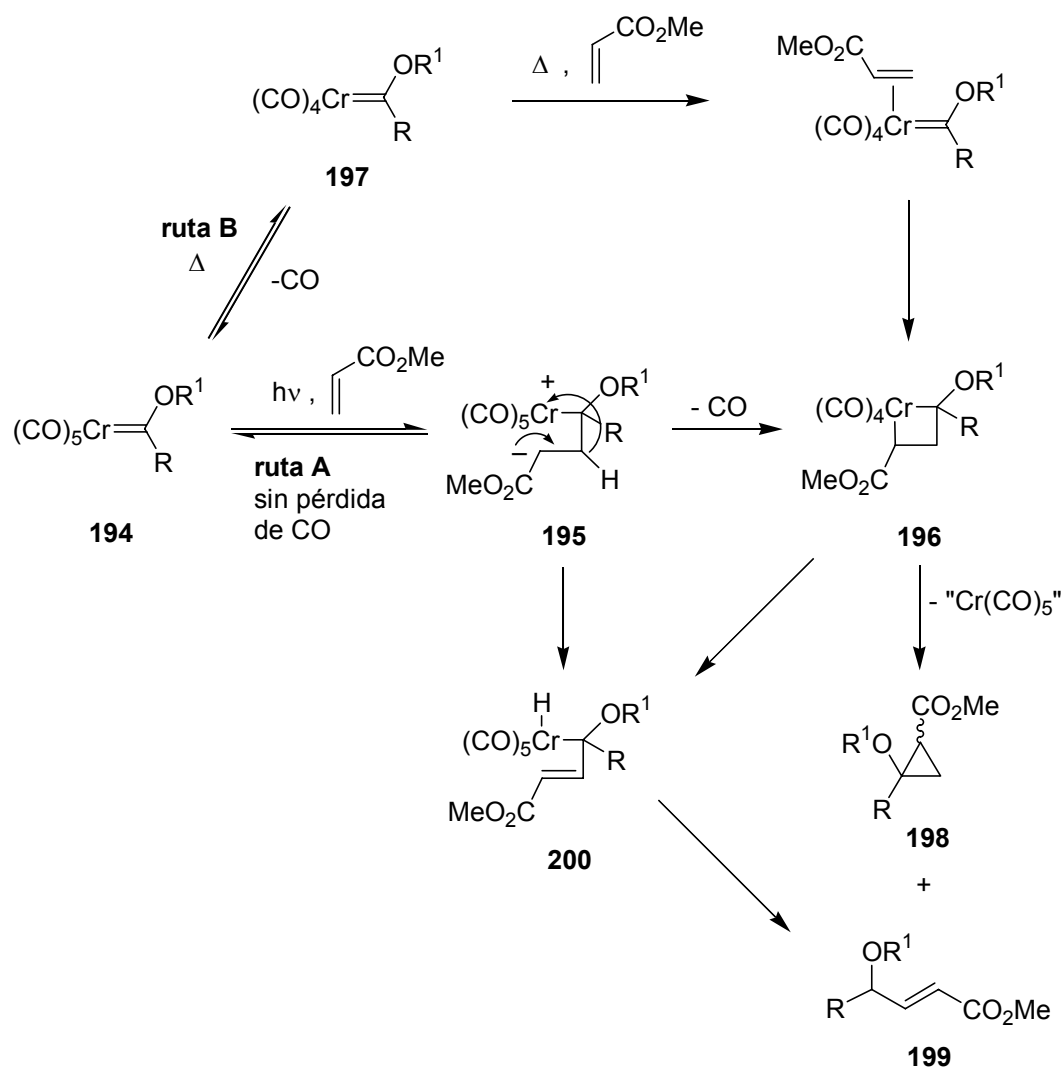
<sup>c</sup> Determinada por integración de las señales correspondientes a los grupos metoxi de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de las mezclas del crudo de reacción.

<sup>d</sup> Rendimiento conjunto de los productos puros **179c** y **193**.

En la Tabla 10 podemos observar cómo la proporción obtenida entre los ciclopropanos **179c** y el producto de inserción C-H **193** es prácticamente independiente del disolvente. Sin

<sup>104</sup> También se han realizado estudios sobre la influencia de la polaridad del disolvente en reacciones de cicloadición [2+1] y [2+3] de complejos cromocarbenoides de tipo Fischer y distintas olefinas electrodeficientes. Véase: Hoffmann, M.; Reissig, H.-U. *Synlett* **1995**, 625.

embargo, la relación entre los ciclopropanos diastereoméricos (*cis:trans*) **179c** es bastante sensible al cambio de polaridad. Así, se observa una mayor selectividad hacia la formación del ciclopropano *trans* al aumentar la polaridad del disolvente. La mayor diastereoselectividad se obtiene utilizando MeCN como disolvente (Tabla 10, entrada 6). Este estudio parece indicar que el mecanismo de la reacción debe transcurrir a través de un intermedio con separación de cargas que se encuentra más estabilizado cuanto mayor sea la polaridad del disolvente utilizado (Esquema 76).



Esquema 76

La irradiación de un complejo metal-carbenoide produce la activación de la banda de transferencia de carga del metal (MLCT). Se produce entonces la promoción de un electrón desde el orbital HOMO, que se encuentra centrado en el metal, al LUMO, centrado en el ligando carbeno. Esto constituye la oxidación formal del metal. La irradiación de los complejos cromocarbenoides **194** conduce a la formación de una especie activada que presenta cierto carácter nucleófilo sobre el carbono carbenoide. Esta especie activada podría adicionarse a una olefina desactivada, de manera análoga a una adición de tipo Michael, originando el intermedio con separación de cargas **195** (ruta A).<sup>105</sup> El intermedio **195** evolucionaría al metalaciclobutano **196** por cierre de anillo seguido de una extrusión de CO. Este metalaciclobutano **196** es el intermedio clave en la reacción térmica entre los complejos cromocarbenoides y olefinas pobres en electrones. Térmicamente, este intermedio **196** se produce desde el complejo **194** por pérdida de CO, para dar el intermedio **197** coordinativamente insaturado, seguido de coordinación con el doble enlace de la olefina y cicloadición intramolecular (Esquema 76, ruta B). La eliminación reductora del fragmento metálico desde el metalaciclobutano **196** originaría los productos observados **198** y **199**. El producto de inserción C-H podría alternativamente proceder de la evolución del intermedio **195** al intermedio **200**, a través de un proceso de migración de un hidrógeno en posición  $\beta$  al centro metálico, asistido por el par de electrones en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo. Dicho intermedio **200** conduciría a la formación de los productos de inserción C-H **199** mediante un proceso de eliminación reductora.

---

<sup>105</sup> Snee, P. T.; Payne, C. K.; Kotz, K. T.; Yang, H.; Harris, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2255. La formación de intermedios con separación de cargas ha sido propuesta por Wulff en la ciclopropanación térmica del dieno de Danishefsky mediante complejos alcoxycarbenoides. Sin embargo, la formación de estas especies con separación de cargas es esencialmente inversa a la propuesta por nosotros. En el caso de Wulff, el carbono carbenoide se comporta como un electrófilo y la adición del dieno como nucleófilo origina el intermedio con separación de cargas. Véase referencia 95b.

En ausencia de CO, la reacción fotoquímica entre los complejos **194** y olefinas desactivadas debería seguir la ruta A, a través del intermedio con separación de cargas **195**, el cual evolucionaría al metalaciclobutano **196**. Según este razonamiento no deberían observarse diferencias en la proporción de los productos de ciclopropanación **198** y los de inserción C-H **199** en función de la polaridad del disolvente empleado, puesto que tanto el proceso térmico como el fotoquímico confluyen en el mismo intermedio **196**. Sin embargo, la relación *cis:trans* de los ciclopropanos **198** sí que debería estar fuertemente influida por el cambio de polaridad, ya que dicha proporción viene determinada por la evolución de la especie **195** al intermedio **196**.

Los experimentos realizados con distintos disolventes demuestran que la proporción entre ciclopropanos **198** y productos de inserción C-H **199** es similar tanto en condiciones térmicas como fotoquímicas. Por el contrario, como se puede observar en la Tabla 10, en la formación de los ciclopropanos la diastereoselectividad *cis:trans* depende fuertemente del disolvente utilizado. Cuanto mayor es la polaridad del disolvente de la reacción mayor es la selectividad *trans*.

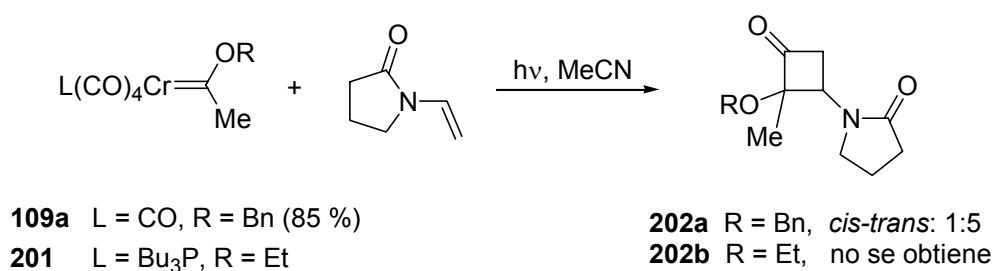
Como se ha indicado anteriormente en los antecedentes del capítulo, la reacción entre el complejo carbenoide **13** y 1,3-ciclohexadieno **189** forma la ciclobutanona **190** y el producto de ciclopropanación **191** (véase Esquema 72). En dicho experimento, el rendimiento del producto de ciclopropanación **191** supera el 27% cuando la reacción se realiza en ausencia de CO aunque la reacción también ocurre con presiones moderadas de CO.<sup>106</sup> Hegedus explica este hecho asumiendo que la concentración de complejo coordinativamente insaturado

---

<sup>106</sup> Según la evidencia experimental, este hecho es un fenómeno general ya que la ciclopropanación intramolecular térmica en los complejos metal-carbenoide del grupo 6 también ocurre bajo moderadas presiones de CO. Véase referencia 30e.

formado por extrusión fotoquímica de CO era lo suficientemente alta como para que la reacción de ciclopropanación tuviera lugar en dichas condiciones.<sup>107</sup>

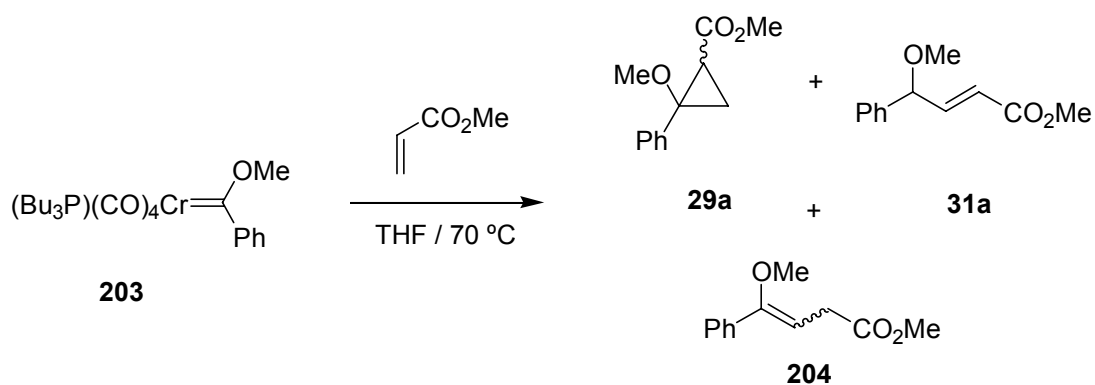
Teniendo en cuenta la competencia que se establece entre los procesos de ciclopropanación y fotocarbonilación, decidimos realizar estas reacciones de ciclopropanación utilizando complejos metal-carbenoide en los cuales el proceso de fotocarbonilación estuviera dificultado. Nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente que el proceso de fotocarbonilación es más lento en los complejos cromocarbenoide que tienen en su esfera de coordinación ligandos de tipo  $\sigma$ -dadores fuertes.<sup>93c,d</sup> De este modo, comparamos los resultados obtenidos de la irradiación de los complejos **109a** y **201** en presencia de *N*-vinil-2-pirrolidinona. Cuando se lleva a cabo la irradiación del complejo **109a** con dicha olefina a 0 °C durante un periodo de 9 horas se obtiene una mezcla de las ciclobutanonas **202a** en proporción *cis:trans* 1:5. Sin embargo, cuando se efectúa la reacción con el complejo alcóxicarbenoide **201**, que contiene un ligando tributilfosfina en su esfera de coordinación, no se detectan trazas de las correspondientes ciclobutanonas **202b** después de 15 horas de exposición a la luz a 0 °C (Esquema 77).



Esquema 77

<sup>107</sup> Según el mecanismo de ciclopropanación térmica de olefinas deficientes en electrones mediante la utilización de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, propuesto por Casey, es necesaria la existencia de una vacante de coordinación para que el complejo se coordine a la olefina y se produzca la reacción. Véase: Casey, C. P.; Cesa, M. C. *Organometallics* **1982**, *1*, 87.

A continuación procedimos a la irradiación del complejo **201** en presencia de acrilato de metilo en las condiciones de reacción empleadas anteriormente (0 °C, MeCN). En estas condiciones sólo se observó la descomposición completa del complejo de partida en los diferentes ensayos efectuados. Es interesante destacar que el complejo  $(\text{Bu}_3\text{P})(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ , **203** es térmicamente reactivo frente al acrilato de metilo conduciendo a los productos de cadena abierta **31a** y **204** derivados de procesos de inserción C-H (Esquema 78).<sup>42b</sup>



**Esquema 78**

Por tanto, la conclusión de estos experimentos es que el efecto de los ligandos en la reacción de fotocarbonilación de complejos cromocarbenoides es análogo al de las reacciones de fotociclopropanación-inserción C-H. Como consecuencia de ello, la presencia de ligandos de tipo  $\sigma$ -dadores fuertes provoca que ambos procesos estén menos favorecidos.

### 3.3. Parte experimental.

#### ➤ Reacciones fotoquímicas: Procedimiento general.

Todas las reacciones fotoquímicas descritas a continuación se han realizado utilizando una lámpara de media presión de mercurio de 400 W a través de un filtro Pyrex. Dichas reacciones se realizaron utilizando tubos de Pyrex sellados en atmósfera de argón y disolventes anhidros y desgasificados mediante ciclos de congelación-descongelación (x 3).

En un experimento modelo, una disolución del correspondiente complejo cromocarbenoide con una concentración de  $2 \times 10^{-2}$  M y la correspondiente olefina (en proporción 1:5) fue irradiada con luz visible a 0 °C o bien a temperatura ambiente durante el tiempo especificado en cada caso. Una vez completada la reacción, el disolvente se eliminó a vacío y el crudo de reacción se disolvió en una mezcla de hexano:AcOEt en proporción (1:1) y se expuso al aire a la acción directa de la luz solar hasta la obtención de una disolución decolorada. A continuación, la disolución se filtró sobre un lecho de Celita y una vez eliminado el disolvente, los productos se purificaron por cromatografía flash en gel de sílice.

---

#### **Irradiación de pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), 10a, con acrilato de metilo.**

---

Siguiendo el procedimiento general, 200 mg (0.64 mmol) del complejo cromocarbenoide **10a** y 0.29 mL (3.2 mmol) de acrilato de metilo disueltos en 32 mL de MeCN se irradiaron durante 28 horas a temperatura ambiente proporcionando 101 mg (77%) de una mezcla de ciclopropanos *cis:trans* (32:68) **29a** y de la olefina **31a** en proporción 90:10.

---

#### **Irradiación de pentacarbonil[(2E)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), 97a, con acrilato de metilo.**

---

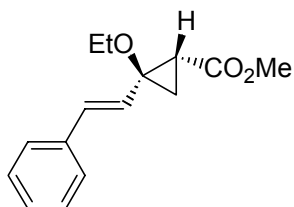
Siguiendo el método general, una disolución del complejo cromocarbenoide **97a** (225 mg, 0.64 mmol) y acrilato de metilo (0.29 mL, 3.2 mmol) en 32 mL de MeCN se irradió durante 23 horas a 0 °C proporcionando 170 mg de una mezcla de ciclopropanos **179b** *cis:trans* (33:67) y el compuesto **170d** en una proporción 96:4. Los productos obtenidos pudieron ser separados por cromatografía flash en columna de gel de sílice (hexano/AcOEt)

obteniéndose los ciclopropanos **179b** *cis:trans* (37 mg del ciclopropano *cis-179b* y 42 mg del ciclopropano *trans-179b*, 51%) y el compuesto **170d** (40 mg, 29 %).

---

### Ciclopropano *trans-179b*.

---



Después de cromatografía en columna flash en gel de sílice se obtuvieron 42 mg (27%) de un sólido blanco identificado como el compuesto ciclopropánico *trans-179b*.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 7.34-7.14 (m, 5H, ArH), 6.64 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1H, =CH), 6.17 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1H, =CH), 3.62 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.54 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.18 (dd,  $J$  = 9.0 Hz,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, CH), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 171.1 (C=O), 136.8, 130.3, 128.5, 127.4, 126.3, 124.9 (C aromáticos y CH), 67.5, 63.8, 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 29.7, 21.9, 15.4 (CH<sub>3</sub>).

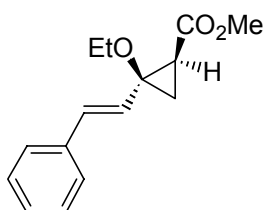
**IR** (CCl<sub>4</sub>) 1730, 1165 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: C: 73.15; H: 7.37.  
Encontrado: C: 72.94; H: 7.59.

---

### Ciclopropano *cis-179b*.

---



Después de cromatografía en columna flash en gel de sílice se obtuvieron 37 mg (24%) de un sólido blanco identificado como el compuesto ciclopropánico *cis-179b*.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 7.33-7.16 (m, 5H, ArH), 6.56 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1H, =CH), 5.90 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1H, =CH), 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.43 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (m, 1H, CH), 1.15 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 169.5$ (C=O), 136.3, 129.5, 128.6, 127.6, 126.3, 118.3 (C aromáticos y CH), 67.0, 64.4, 51.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 29.4, 19.9, 14.2 ( $\text{CH}_3$ ).
IR ( $\text{CCl}_4$ )	1734, 1165 $\text{cm}^{-1}$ .

---

### Irradiación de pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), **109a**, con acrilato de metilo.

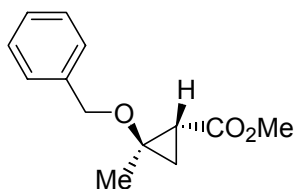
---

Siguiendo el procedimiento general, una disolución de pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), **109a**, (100 mg, 0.30 mmol) y acrilato de metilo (0.14 mL, 1.5 mmol) en 15 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$  se irradió durante 6 horas a 0 °C obteniéndose 48 mg (73%) de **179c** como una mezcla de ciclopropanos *cis:trans* en proporción (20:80) junto con la olefina **193** en proporción (46:54). Los productos obtenidos se separaron por cromatografía en columna flash ( $\text{SiO}_2$ , hexano).

---

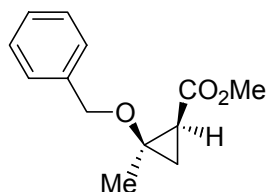
### Ciclopropano *trans*-**179c**.

---



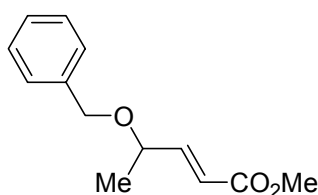
Después de cromatografía en columna flash se obtuvieron 16 mg (24%) de un aceite incoloro identificado como el compuesto ciclopropánico *trans*-**179c**.

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 7.28$ -7.20 (m, 5H, ArH), 4.55 y 4.40 (sistema AB, $J = 11.1$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 3.63 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ), 1.93 (dd, $J = 9.6$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 1H, CH), 1.54 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.36 (dd, $J = 9.6$ Hz, $J = 5.4$ Hz, 1H, CH), 1.19 (m, 1H, CH).
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)	$\delta = 172.0$ (C=O), 137.8, 128.4, 127.6, 127.5 (C y CH aromáticos), 69.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 64.9, 51.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 27.0, 21.8, 15.0.
IR ( $\text{CCl}_4$ )	1730, 1250, 1165 $\text{cm}^{-1}$ .

**Ciclopropano *cis*-179c.**

Después de cromatografía en columna flash se obtuvieron 4 mg (6%) de un aceite incoloro identificado como el compuesto ciclopropánico *cis*-179c.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.26-7.21 (m, 5H, ArH), 4.52 y 4.30 (sistema AB, <i>J</i> = 11.1 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 3.61 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 1.70 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.46 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.98 (m, 1H, CH).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 170.4 (C=O), 137.9, 128.3, 127.7, 127.6 (C aromáticos), 69.9, 64.3, 51.8 (OCH <sub>3</sub> ), 28.2, 21.6, 20.7.
IR (CCl <sub>4</sub> )	1738, 1250, 1165 cm <sup>-1</sup> .

**4-Benciloxi-2-pentenoato de metilo, 193.**

Después de cromatografía en columna flash se obtuvieron 20 mg (30%) de un aceite incoloro identificado como el compuesto **193**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.28-7.21 (m, 5H, ArH), 6.83 (dd, <i>J</i> = 15.9 Hz, <i>J</i> = 6.6 Hz, 1H, =CH), 5.97 (d, <i>J</i> = 15.9 Hz, 1H, =CH), 4.50 y 4.30 (sistema AB, <i>J</i> = 12.0 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.05 (qt, <i>J</i> = 6.6 Hz, 1H, CH), 3.69 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 1.26 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 166.8 (C=O), 149.5, 138.1, 128.4, 127.6, 127.5, 120.9 (C aromáticos y CH), 73.8 (OCH <sub>2</sub> ), 70.7 (CH), 51.7 (OCH <sub>3</sub> ), 20.6 (CH <sub>3</sub> ).
IR (CCl <sub>4</sub> )	1724, 1661 cm <sup>-1</sup> .

➤ **Irradiación del complejo 109a con acrilato de metilo en distintos disolventes.**

Según las condiciones generales de irradiación, se hicieron reaccionar 50 mg (0.15 mmol) del complejo cromocarbenoide **109a** y 69 mg (0.76 mmol) de acrilato de metilo en distintos disolventes ( $v = 7.5$  mL) a 0 °C durante el tiempo que se indica en cada caso.

• **Irradiación en MeCN:** Después de 3 horas de irradiación se obtuvieron 13 mg (39%) de una mezcla de ciclopropanos **179c** y olefina **193** en proporción 49:51. La proporción entre los ciclopropanos *cis:trans* fue de 2:98.

• **Irradiación en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** Después de 3 horas de irradiación, se obtuvieron 29 mg (87%) de una mezcla de ciclopropanos **179c** y olefina **193** en proporción 59:41. La proporción entre los ciclopropanos *cis:trans* fue de 33:77.

• **Irradiación en tolueno:** Después de 3 horas de irradiación, se obtuvieron 33 mg (98%) de una mezcla de ciclopropanos **179c** y olefina **193** en proporción 49:51. La proporción entre los ciclopropanos *cis:trans* fue de 30:70.

• **Irradiación en benceno:** Después de 5 horas de irradiación, se obtuvieron 19 mg (57%) de una mezcla de ciclopropanos **179c** y olefina **193** en proporción 54:46. La proporción entre los ciclopropanos *cis:trans* fue de 51:49.

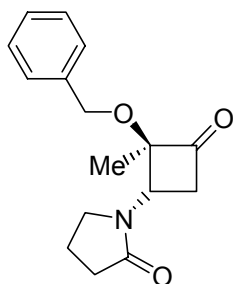
• **Irradiación en pentano:** Después de 7 horas de irradiación, se obtuvieron 23 mg (69%) de una mezcla de ciclopropanos **179c** y olefina **193** en proporción 56:44. La proporción entre los ciclopropanos *cis:trans* fue de 45:55.

---

**Irradiación de pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), 109a, con *N*-vinil-2-pirrolidinona.**

---

Siguiendo el método general, una disolución de 250 mg (0.77 mmol) del complejo cromocarbenoide **109a** y 85 mg (0.77 mmol) de *N*-vinil-2-pirrolidinona en 38 mL de MeCN se irradió durante 9 horas a una temperatura de 0 °C proporcionando 160 mg (85%) de una mezcla de ciclobutanonas *cis:trans* **202a** en proporción 1:5.

**Ciclobutanona *trans*-202a.**

Se tomaron 100 mg de la mezcla de reacción y se purificaron por cromatografía en columna flash obteniéndose 25 mg del isómero mayoritario (*trans*) **202a** y 27 mg de una mezcla de isómeros *cis:trans* en proporción (1:1).

**<sup>1</sup>H-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

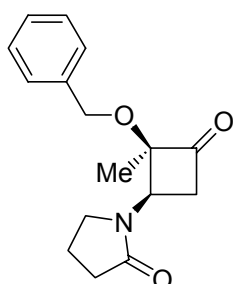
$\delta$  = 7.32-7.22 (m, 5H, ArH), 4.63 y 4.57 (sistema AB,  $J$  = 12.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.48 (dd,  $J_{3,4}$  = 10.0 Hz,  $J_{3,4'}$  = 9.3 Hz, 1H, CH), 3.65 (dd,  $J_{4,4'}$  = 18.2 Hz,  $J_{4,3}$  = 9.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (dd,  $J_{4',4}$  = 18.1 Hz,  $J_{4',3}$  = 10.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

$\delta$  = 206.3 (C=O), 176.1 (N-C=O), 137.8, 128.3, 127.9, 127.7 (C y CH aromáticos), 96.5 (Cq), 67.5 (OCH<sub>2</sub>), 49.5, 47.8, 42.2, 31.7, 18.4, 15.1.

**IR (CCl<sub>4</sub>)**1790, 1720, 1115 cm<sup>-1</sup>.**Análisis elemental**Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: C: 70.31; H: 7.01; N: 5.12.

Encontrado: C: 70.58; H: 7.23; N: 5.34.

**Ciclobutanona *cis*-202a.**

La caracterización del isómero *cis*-**202a** minoritario se realizó a partir de una mezcla de isómeros en proporción 1:1.

**<sup>1</sup>H-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

$\delta$  7.32-7.22 (m, 5H, ArH), 4.84 (dd,  $J_{3,4}$  = 10.3 Hz,  $J_{3,4'}$  = 7.7 Hz, 1H, CH), 4.63 y 4.57 (sistema AB,  $J$  = 12.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (dd,  $J_{4,4'}$  = 18.2 Hz,  $J_{4,3}$  = 9.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (dd,  $J_{4',4}$  = 18.1 Hz,  $J_{4',3}$  = 10.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 203.8$ (C=O), 174.8 (N-C=O), 133.5, 130.1, 128.4, 127.6 (C y CH aromáticos), 110.6, 65.3, 56.0, 43.9, 32.3, 30.3, 18.2, 17.0.
IR ( $\text{CCl}_4$ )	1790, 1718, 1686, 1215 $\text{cm}^{-1}$ .

---

#### **Irradiación de (tri-*n*-butilfosfina)tetracarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0), 201, con acrilato de metilo.**

---

Siguiendo el procedimiento general, una disolución del complejo cromocarbenoide **201** (438 mg, 1 mmol) y acrilato de metilo (430 mg, 5 mmol) en 50 mL de MeCN se irradió a 0 °C durante 6 horas obteniéndose 497 mg de una mezcla de óxido de tri-*n*-butilfosfina y productos de descomposición. En el crudo de reacción no se detectaron los productos de ciclopropanación ni los productos derivados de inserciones C-H.

---

#### **Irradiación de (tri-*n*-butilfosfina)tetracarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0), 201 con *N*-vinil-2-pirrolidinona.**

---

Siguiendo el procedimiento general, una disolución del complejo cromocarbenoide **201** (235 mg, 0.54 mmol) y *N*-vinil-2-pirrolidinona (60 mg, 0.54 mmol) en 27 mL de MeCN se irradió a temperatura ambiente durante 15 horas obteniéndose 152 mg de una mezcla de óxido de tri-*n*-butilfosfina, *N*-vinil-2-pirrolidinona sin reaccionar y productos de descomposición.

#### ➤ **Reacciones térmicas: Procedimiento general.**

Todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando disolventes desgasificados y en atmósfera de argón. Una mezcla del complejo metal-carbenoide y acrilato de metilo se agitó en la oscuridad durante el tiempo y la temperatura indicados en cada caso. Finalizada la reacción, el disolvente se eliminó a presión reducida y el crudo de reacción se analizó por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN).

---

#### **Reacción entre pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), 10a, y acrilato de metilo.**

---

Siguiendo el método general, una disolución de 50 mg (0.16 mmol) del complejo cromocarbenoide **10a** y 69 mg (0.80 mmol) de acrilato de metilo en 8 mL de MeCN se agitó a 30 °C durante 86 horas proporcionando 18 mg (55%) de una mezcla de ciclopropanos **29a** *cis:trans* (30:70) y la olefina **31a** en proporción 91:9. La misma reacción se llevó a cabo a 0

°C durante 8 días obteniéndose el complejo cromocarbenoide de partida inalterado junto con trazas de benzoato de metilo.

---

**Reacción entre pentacarbonil[(2E)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), 97a, y acrilato de metilo.**

---

Siguiendo el procedimiento general, una disolución de 50 mg (0.14 mmol) del complejo cromocarbenoide **97a** y 61 mg (0.71 mmol) de acrilato de metilo en 7 mL de MeCN se agitó a 30 °C durante 10 días obteniéndose 19 mg (54%) de una mezcla de ciclopropanos **179b** *cis:trans* en proporción 33:67. La misma reacción se llevó a cabo a 0 °C durante 10 días proporcionando una mezcla del complejo metal-carbenoide de partida y cinamato de etilo. En el crudo de reacción no se detectaron otros productos.

---

**Reacción entre pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), 109a, y acrilato de metilo.**

---

Según el procedimiento general, una disolución de 100 mg (0.30 mmol) del complejo cromocarbenoide **109a** y 0.14 mL (1.5 mmol) de acrilato de metilo en 15 mL de MeCN se agitó a 0 °C durante 6 horas recuperándose inalterado el complejo de partida **109a**. La misma reacción fue llevada a cabo a 30 °C durante 86 horas obteniéndose una mezcla del complejo carbenoide de partida y acetato de bencilo.

### 3.4. Conclusiones.

- Hemos abordado el estudio de los procesos de transferencia de ligando carbeno desde complejos metal-carbenoide del grupo 6 inducidos fotoquímicamente. Podemos concluir que es posible efectuar reacciones de ciclopropanación de olefinas pobres en electrones utilizando complejos metal-carbenoide de fischer a temperaturas de 0 °C.
- El estudio de la reactividad fotoquímica del complejo **109a** frente a acrilato de metilo en distintos disolventes nos ha permitido proponer un curso de reacción alternativo al clásico mecanismo de ciclopropanación de olefinas efectuado por vía térmica. En este nuevo curso de reacción se propone un intermedio con separación de cargas. Esta especie es el intermedio clave para explicar las distintas proporciones de ciclopropanos *cis:trans* observadas en función de la polaridad del disolvente utilizado.
- Por último, hemos comprobado cómo el efecto de los ligandos de la esfera de coordinación del complejo carbenoide en estos procesos es análogo al que tiene lugar en los procesos de fotocarbonilación.

#### **IV. Reacciones de adición nucleófila y fragmentación**



#### 4. Reacciones de adición de nucleófilos y fragmentación.

Las reacciones entre los complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados y reactivos nucleófilos son similares a las experimentadas por sus análogos orgánicos.<sup>108</sup> Sin embargo, la presencia del fragmento metálico a veces da lugar a procesos más complejos. Durante el desarrollo del trabajo recogido en esta Memoria, hemos encontrado nuevas formas de reactividad en la adición de nucleófilos a complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como procesos de reordenamiento o fragmentación del ligando carbenoide. En este capítulo se exponen los resultados obtenidos del estudio de la reactividad de dichos complejos con dinucleófilos aromáticos.

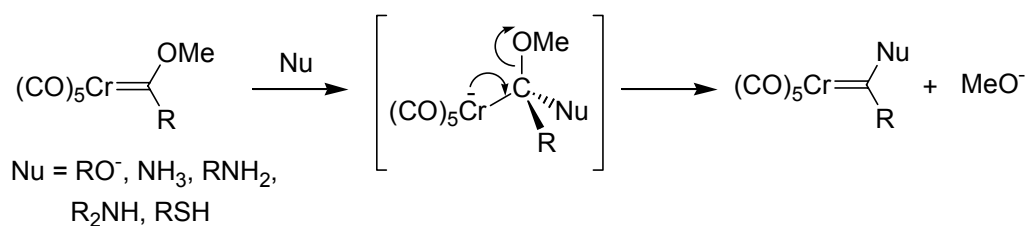
##### 4.1. Antecedentes.

###### 4.1.1. Reacciones de adición nucleófila.

En los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer el enlace metal-carbeno está polarizado, de manera que dicho átomo de carbono resulta electrófilo. Por lo tanto, el carbono carbenoide reacciona con un amplio rango de agentes nucleófilos estéricamente poco impedidos. En la mayoría de los casos, el intermedio tetraédrico es inestable, produciéndose la expulsión del grupo alcóxido. De esta manera, se genera un nuevo complejo metal-carbenoide, en un proceso análogo a la transesterificación de ésteres orgánicos (Esquema 79).<sup>108</sup>

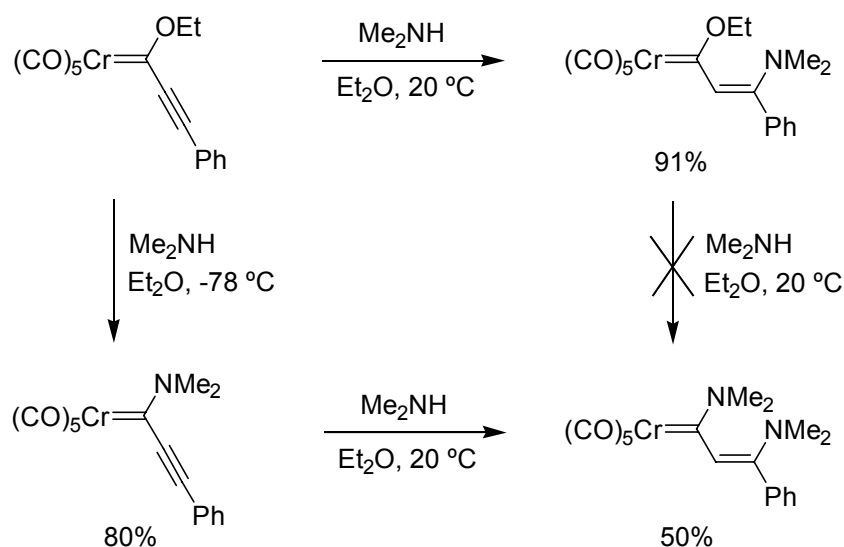
---

<sup>108</sup> Esta afirmación está en concordancia con lo establecido por el principio de la analogía isolobulal. Véase: (a) R. Hoffmann, *Science* **1981**, *211*, 995. (b) Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.



Esquema 79

En aquellos complejos metal-carbenoide que presentan una insaturación en posición contigua al átomo de carbono carbenoide, se produce una competencia entre la adición 1,2 del nucleófilo (sobre el carbono carbenoide) y la adición 1,4 de tipo Michael (sobre el extremo de la insaturación).<sup>109</sup> La obtención de uno u otro aducto depende, en principio, de la temperatura de reacción (Esquema 80).<sup>110</sup>



Esquema 80

<sup>109</sup> Para algunas revisiones sobre reactividad de los complejos alqueni- y alquini-carbenoide, véase: (a) de Meijere, A. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 61 y las referencias 2f, 2l y 2m.

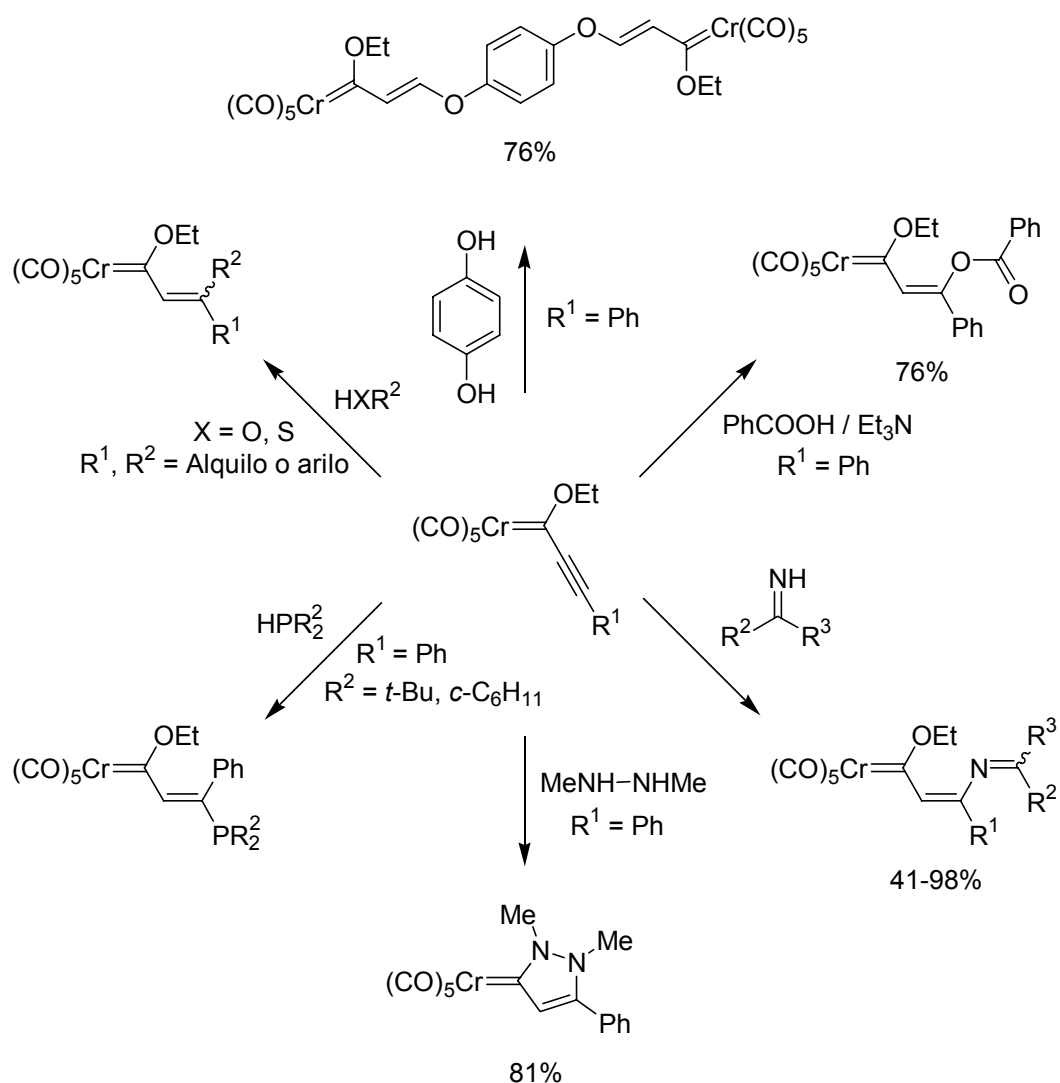
<sup>110</sup> (a) Fischer, E. O.; Kreissl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47. (b) Fischer, E. O.; Kalder, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57.



posición  $\beta$  del carbeno, mientras que los iluros menos estables reaccionan fundamentalmente de forma 1,2.

La quimioselectividad de la reacción de heteronucleófilos con complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$  insaturados depende de la temperatura. Las adiciones de aminas,<sup>115</sup> alcoholes,<sup>116</sup> fenoles,<sup>117</sup> ácidos carboxílicos,<sup>118</sup> iminas,<sup>119</sup> hidrazinas,<sup>120</sup> fosfinas secundarias,<sup>121</sup> etc., se producen a temperatura ambiente, por lo general en posición conjugada (Esquema 82).

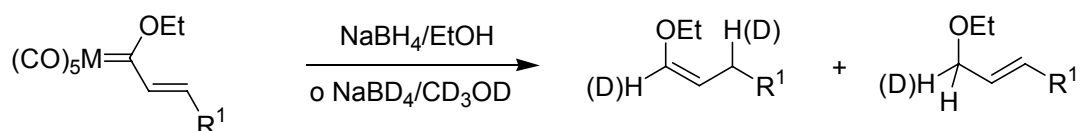
- 
- <sup>115</sup> (a) Duetsch, M.; Stein, F.; Lackmann, R.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051. (b) Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765. (c) Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421. (d) Duetsch, M.; Stein, F.; Funke, F.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2535. (e) Stein, F.; Duetsch, M.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 2556.
- <sup>116</sup> (a) Llebaría, A.; Moretó, J. M.; Ricart, S.; Ros, J.; Viñas, J. M.; Yáñez, R. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 79. (b) Aumann, R. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773.
- <sup>117</sup> Aumann, R.; Fröhlich, R.; Kotila, S. *Organometallics* **1996**, *15*, 4842.
- <sup>118</sup> Aumann, R.; Jasper, B.; Läge, M.; Krebs, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 3502.
- <sup>119</sup> Duetsch, M.; Stein, F.; Funke, F.; Noltemeyer, M.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 911.
- <sup>120</sup> Aumann, R.; Jasper, B.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 2447.
- <sup>121</sup> Aumann, R.; Jasper, B.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 231.



Esquema 82

En los últimos años se ha descrito la participación del centro metálico en las reacciones de adición de nucleófilos simples a complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados del grupo 6. Las adiciones de hidruros metálicos sencillos ocurren sobre el ligando carbeno, produciéndose la posterior migración 1,3 del núcleo metálico (Esquema 83).<sup>122</sup>

<sup>122</sup> (a) Mancheño, M. J.; Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3252. (b) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Ramírez, P.; Piñar, C.; Sierra, M. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4893.

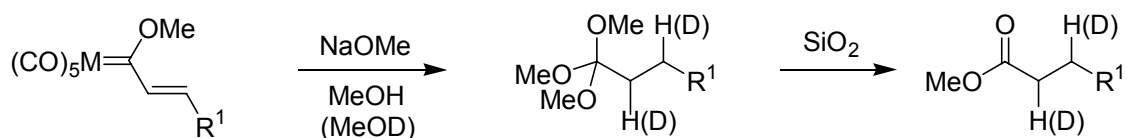


M = Cr, W

R<sup>1</sup> = Ar, 2-furilo, 2-tienilo, etc

### Esquema 83

La adición de metóxido sódico sobre complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados de tipo Fischer ocurre igualmente con migración del fragmento metálico (Esquema 84).<sup>123</sup>



M = Cr, W

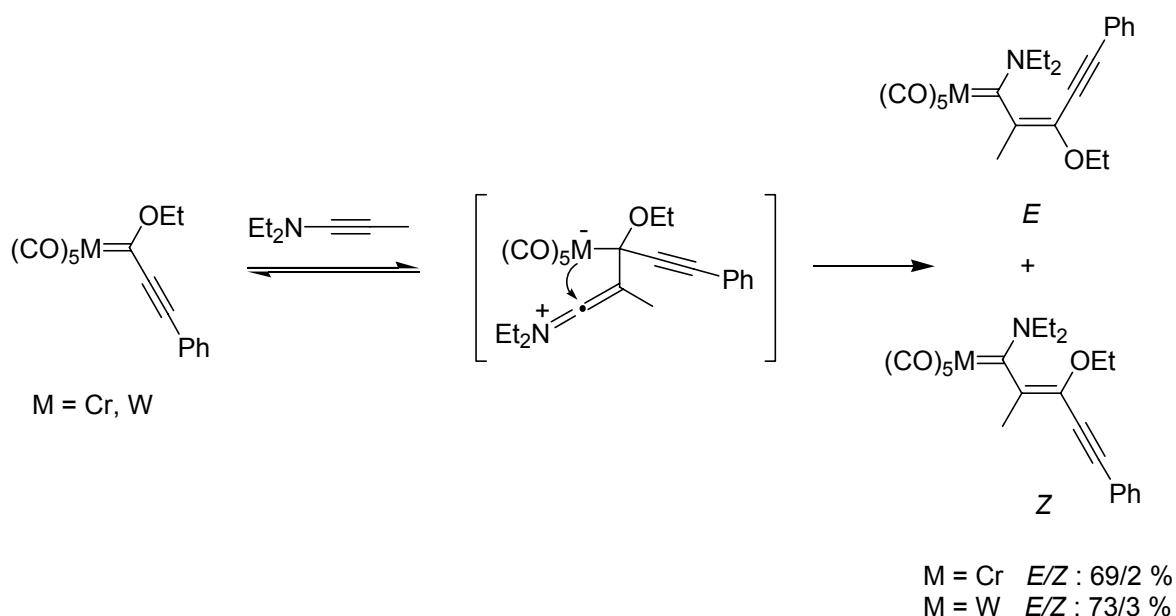
R<sup>1</sup> = Ph, 2-furilo

### Esquema 84

Por otro lado, los alquinos ricos en electrones reaccionan con complejos alquilnicarbenoide mediante la inserción del alquino en el enlace metal-carbeno seguido de migración 1,3 del núcleo metálico (Esquema 85).<sup>124</sup>

<sup>123</sup> (a) Barluenga, J.; Rubio, E.; López-Peregrín, J. A.; Tomás, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1091.

<sup>124</sup> (a) Fischer, H.; Meisner, T.; Hofmann, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 41. (b) Aumann, R.; Heinen, H.; Hinterding, P.; Sträter, N.; Krebs, B. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1229.

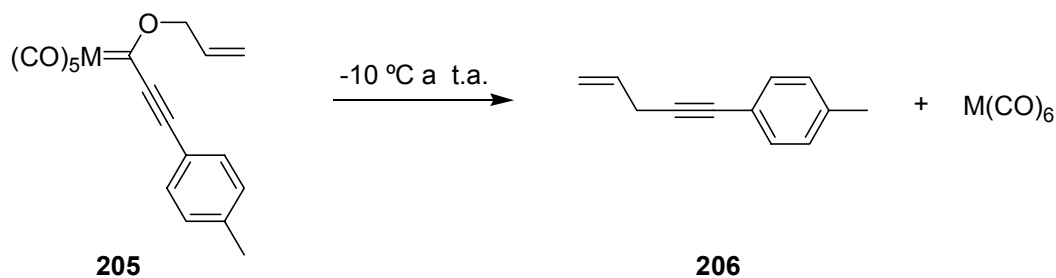


Esquema 85

#### 4.1.2. Procesos de fragmentación del ligando carbeno.

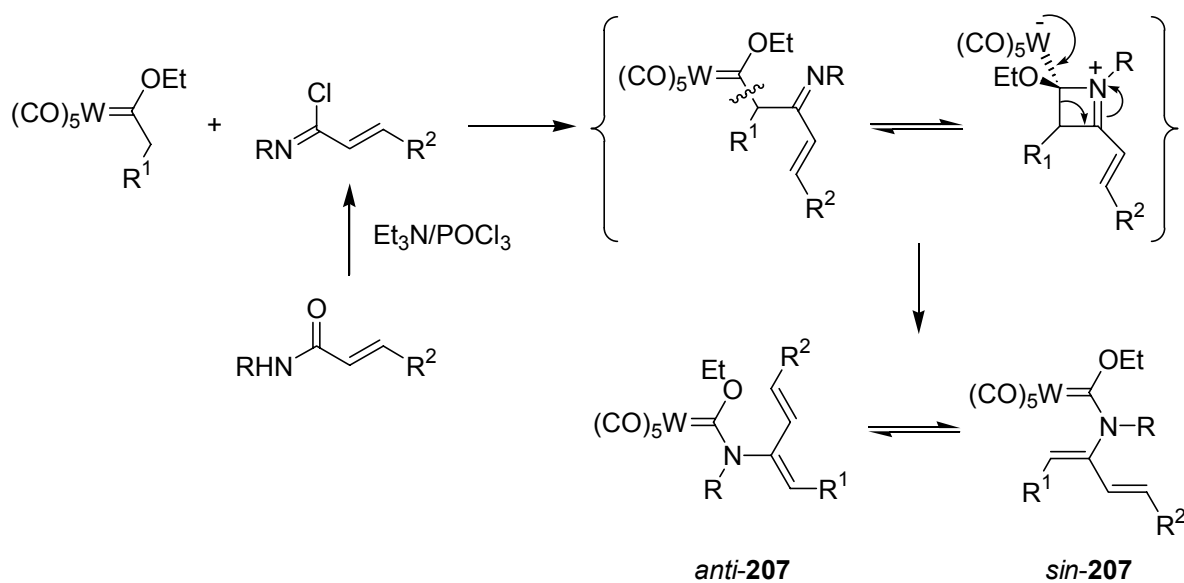
Los procesos de fragmentación de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer son escasos. El primer ejemplo de uno de estos procesos de fragmentación fue descrito por Dötz en 1994.<sup>125</sup> En este ejemplo se describe la fragmentación espontánea de tipo "retro-Fischer" del complejo metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturado **205** para dar lugar al enino **206** (Esquema 86). Dicha fragmentación tendría lugar a través de un proceso de  $\beta$ -eliminación del ligando carbeno y posterior ruptura del enlace entre el carbono carbenoide y el triple enlace y del enlace O-C alílico.

<sup>125</sup> Christoffers, J.; Dötz, K. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4189.



Esquema 86

Recientemente, Aumann ha descrito la fragmentación de tipo "retro-Fischer" en la reacción de condensación entre complejos alquilcarbenoides y amidas secundarias  $\alpha,\beta$ -insaturadas en presencia de Et<sub>3</sub>N/POCl<sub>3</sub>. En estas condiciones, la formación de los complejos carbenoides **207** tiene lugar mediante una reacción de tipo "retro-Fischer" que implica la ruptura del enlace C-C en posición  $\alpha$  con respecto al carbono carbenoide. Esto ocurre por el ataque nucleófilo del grupo imino en posición  $\beta$  sobre dicho carbono (Esquema 87).<sup>126</sup>

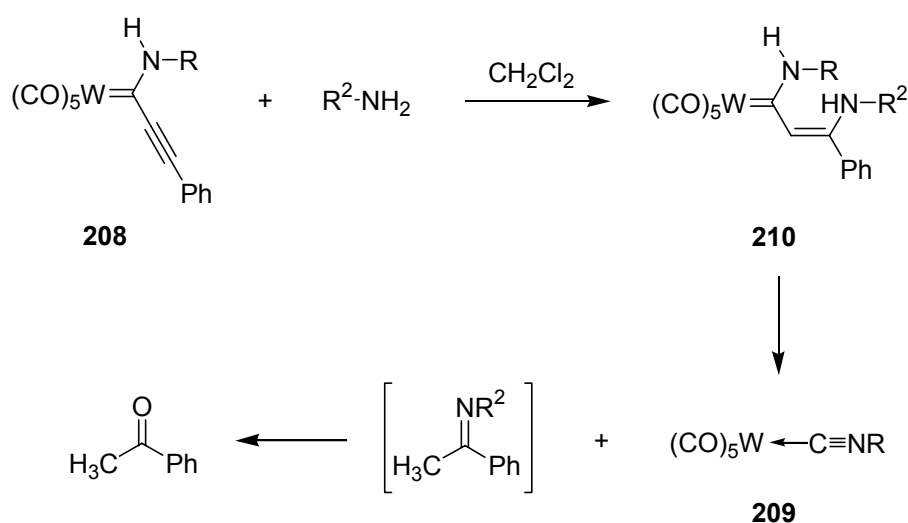


Esquema 87

<sup>126</sup> Aumann, R.; Fu, X.; Vogt, D.; Fröhlich, R.; Kataeva, O. *Organometallics* **2002**, *21*, 2736.



Ricart describió la formación del complejo metal-isonitrilo **209** y acetofenona con rendimientos muy bajos en la reacción del complejo **208** con alilamina.<sup>127</sup> La formación del complejo **209** ocurre mediante una migración 1,3 de protón en el correspondiente aducto intermedio **210** y seguido de fragmentación del enlace en posición  $\alpha$  al carbono carbenoide (Esquema 88).



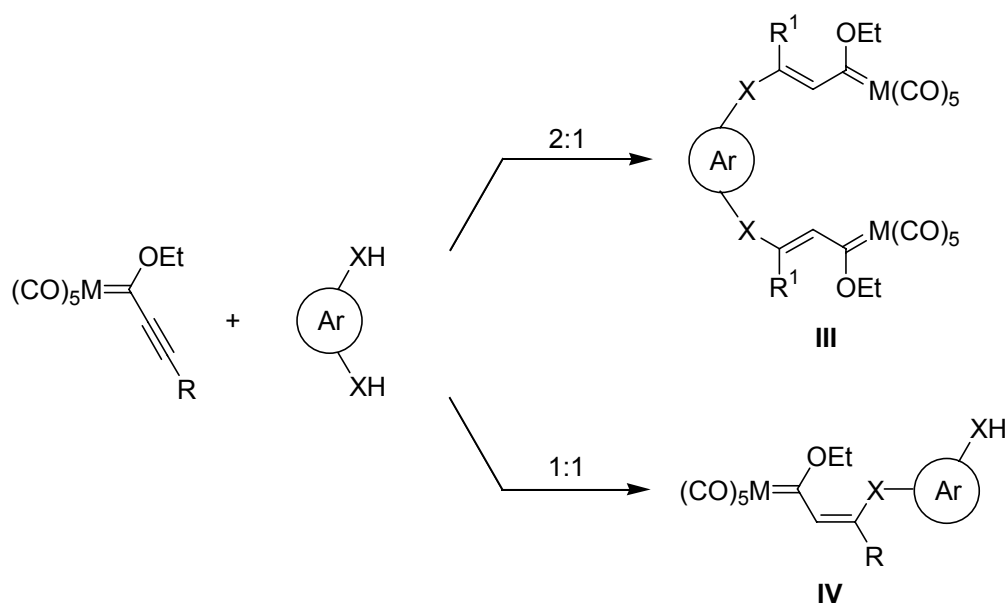
Esquema 88

## 4.2. Discusión de resultados.

### 4.2.1. Síntesis de complejos bis-carbénicos mediante reacciones de adición nucleófila.

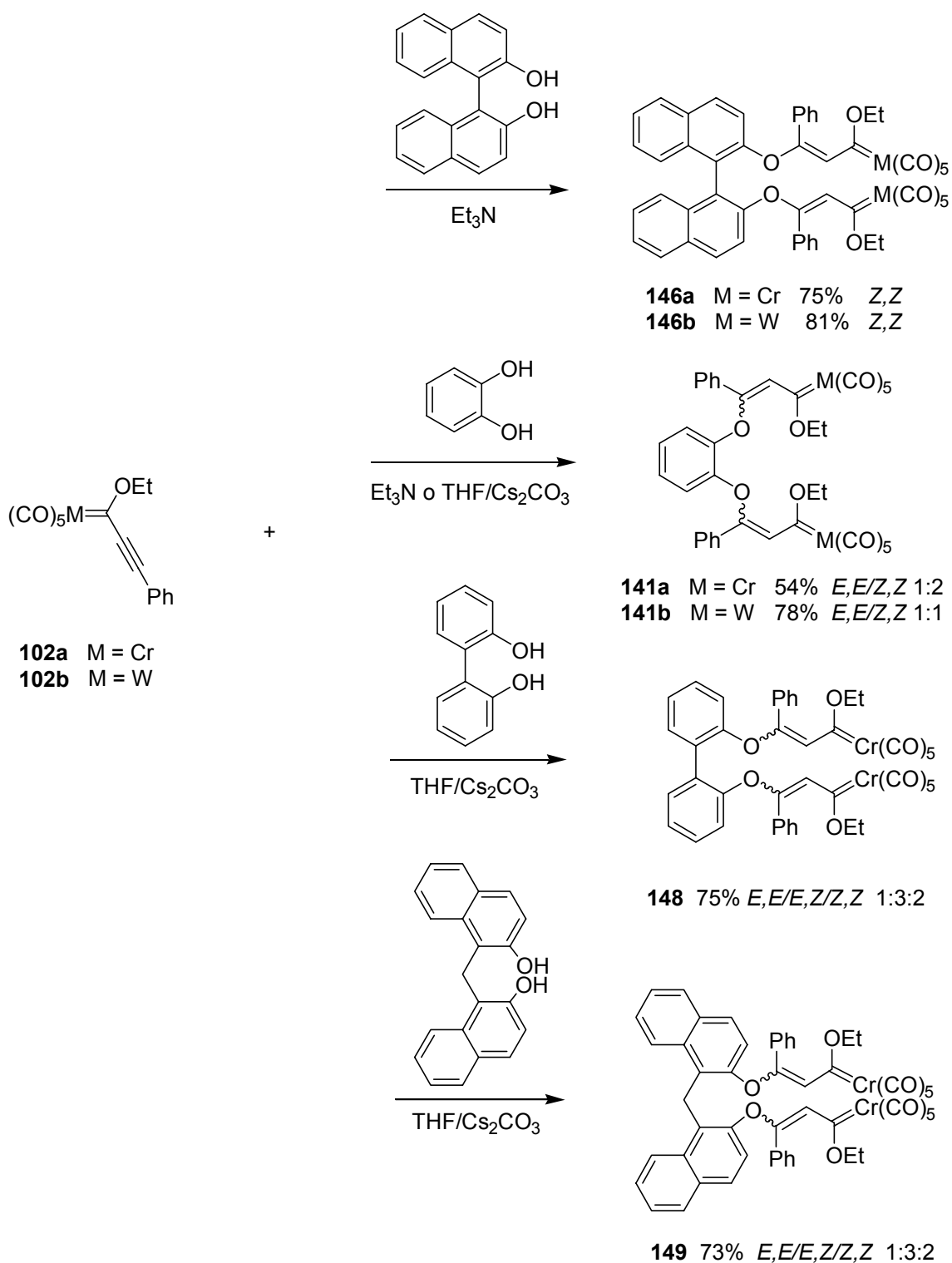
La síntesis de los complejos bis-carbénicos **III**, empleados en el segundo capítulo de esta Memoria, se realizó mediante reacciones de tipo Michael del correspondiente dinucleófilo aromático sobre el complejo alquilcarbénico en relación molar 1:2. La obtención de los complejos mono-carbénicos **IV** se efectuó en las mismas condiciones de reacción utilizando una estequiometría 1:1 (Esquema 89).

<sup>127</sup> Moretó, J. M.; Ricart, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 334.



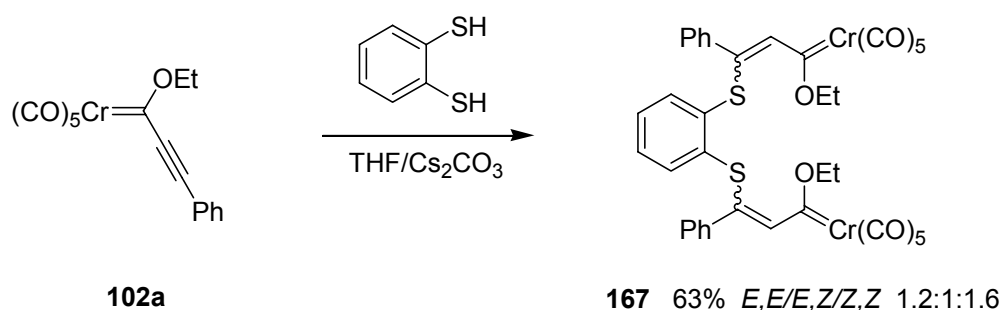
Esquema 89

Los complejos bis-carbénicos  $\alpha,\beta$ -insaturados **141**, **146**, **148** y **149** se sintetizaron empleando diversos bifenoles como dinucleófilos. La síntesis de los complejos bis-carbénicos derivados de 1,1'-binaftol **146a-b** se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Aumann<sup>117</sup> usando  $\text{Et}_3\text{N}$  como base (Esquema 90). En estas condiciones se requieren largos tiempos de reacción (varios días) y las reacciones transcurren con rendimientos moderados. Se modificó, entonces, este proceso para la preparación de complejos bis-carbénicos homólogos. Usando  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  como base y THF/ $\text{H}_2\text{O}$  como disolvente, se obtienen buenos rendimientos de los productos de doble adición. Adicionalmente, los tiempos de reacción fueron considerablemente más cortos (Esquema 90). Los complejos **141**, **148** y **149** se obtienen como mezclas de isómeros *E/E*, *E/Z* y *Z/Z* en proporciones variables tras ser purificados por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice.



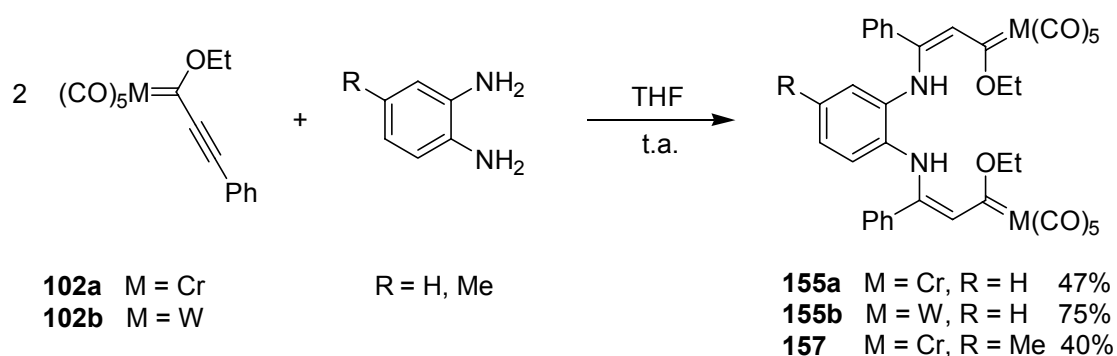
Esquema 90

Las condiciones utilizadas para la preparación de los complejos **141** se aplicaron para la síntesis del complejo homólogo **167** derivado de 1,2-bencenoditiol (Esquema 91).



**Esquema 91**

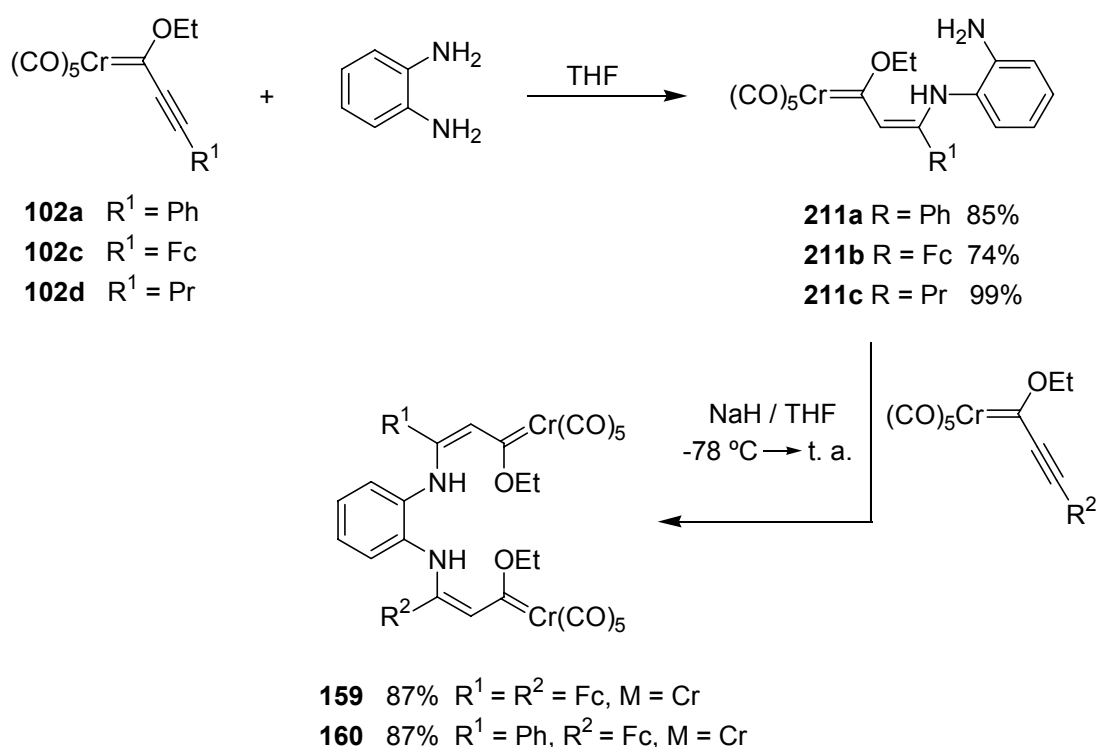
La síntesis de los complejos bis-carbénicos **155**<sup>128</sup> y **157** se realizó en una sola etapa de reacción utilizando dos equivalentes del complejo metal-carbenoide por cada equivalente de 1,2-diaminobenceno o 3,4-diaminotolueno. En todos los casos, dichos complejos se obtuvieron como un único isómero *Z,Z* (Esquema 92).



**Esquema 92**

<sup>128</sup> Moretó, J. M.; Ricart, S.; Dötz, K. H.; Molins, E. *Organometallics* **2001**, 20, 62.

La síntesis de los compuestos heterobimetálicos derivados de 1,2-diaminobenceno se abordó secuencialmente. La reacción de los complejos **102** con 1,2-diaminobenceno, utilizando una estequiometría 1:1, condujo a los compuestos de mono adición **211** que se aislaron y caracterizaron. La reacción de estos compuestos con una nueva molécula de carbeno utilizando hidruro sódico como base condujo a los productos bimetálicos finales **159** y **160** (Esquema 93). Nuevamente, los compuestos **159** y **160** se obtuvieron como un único isómero *Z,Z*.<sup>129</sup>



Esquema 93

<sup>129</sup> Para una discusión sobre la estereoquímica de la adición 1,4 de aminas en complejos alquínilcarbenoides, véase: Aumann, R.; Roths, K. B.; Kößmeier, M.; Fröhlich, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 119.

#### 4.2.2. Reordenamiento pentacarbonil(carbeno)cromo(0) → pentacarbonil(isonitrilo)cromo(0).

Cuando una disolución en THF del complejo **211b** se calienta a 50 °C, o bien se trata con una suspensión de gel de sílice en una mezcla de hexano:AcOEt (10:1) se obtiene un nuevo complejo de cromo(0). Las características espectroscópicas más relevantes de dicho complejo son la presencia de una señal singlete a  $\delta = 2.08$  ppm en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que correlaciona con una señal a  $\delta = 18.6$  ppm en su espectro HMQC. Además, el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del producto obtenido presenta dos señales correspondientes a los ligandos carbonilo ( $\text{CO}_{\text{trans}}$   $\delta = 216.7$  ppm y  $\text{CO}_{\text{cis}}$   $\delta = 214.3$  ppm) junto con una señal adicional a 214.5 ppm correspondiente a un carbono cuaternario. Las bandas a 2056, 1998 y 1954  $\text{cm}^{-1}$  observadas en el espectro de infrarrojo parecen indicar la presencia del grupo pentacarbonilcromo(0). De estos datos puede concluirse que el nuevo complejo mantiene el fragmento pentacarbonilcromo(0), pero no contiene un ligando de tipo carbeno. La estructura de dicho complejo se determinó inequívocamente mediante análisis por difracción de rayos-X (Figura 9) como el complejo derivado de pentacarbonil(isonitrilo)cromo(0), **212b**.<sup>130</sup>

---

<sup>130</sup> Para algunos ejemplos sobre complejos metálicos de isonitrilos del grupo 6, véase: (a) Kunz, R.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 330. (b) Hahn, F. E.; Tamm, M.; Lügger, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1356. (c) Para una revisión, véase: Lentz, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1315. (d) Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1055. (e) Lentz, D.; Willemsen, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 96. (f) Balbo-Block, M.; Bartel, C.; Lentz, D.; Preugschat, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 881.

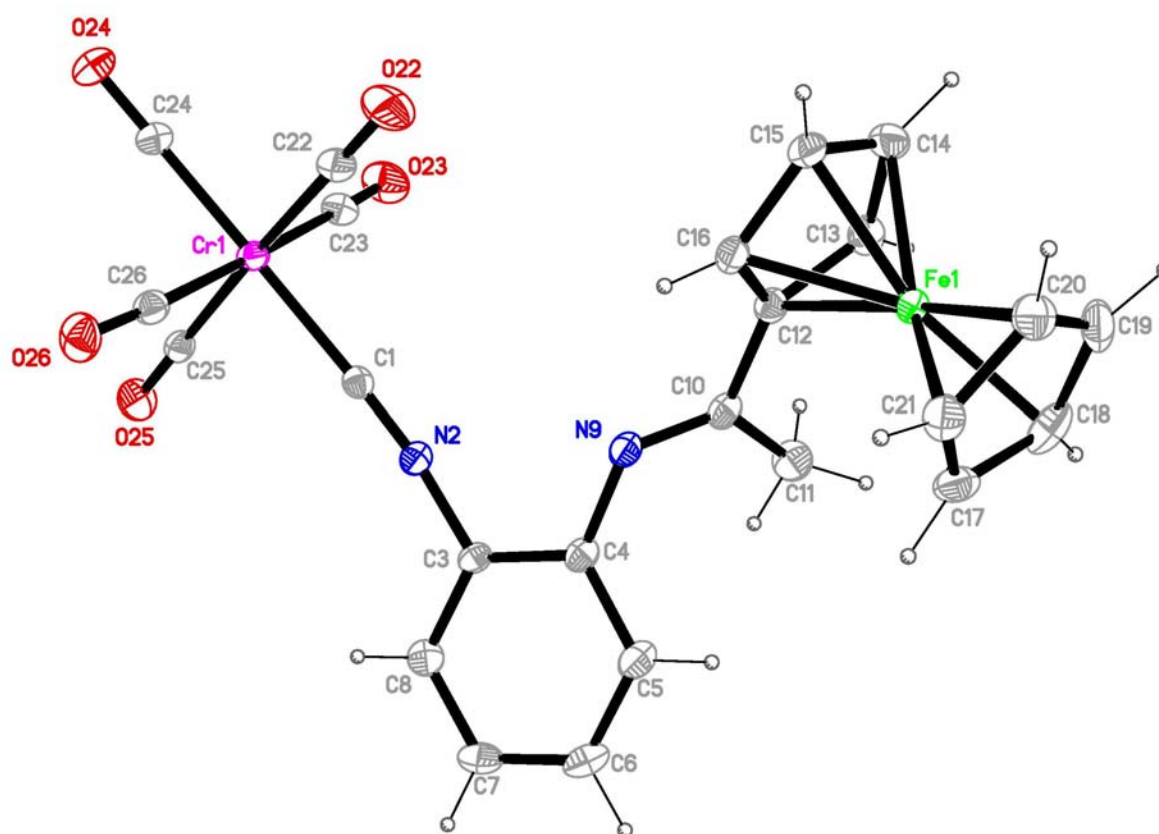
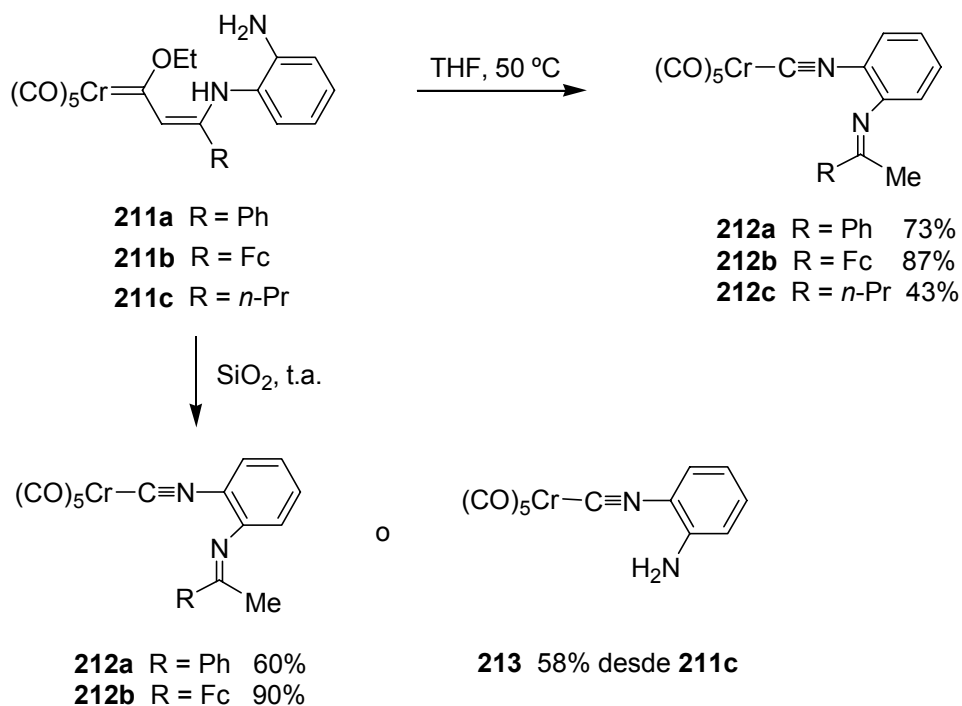


Figura 9

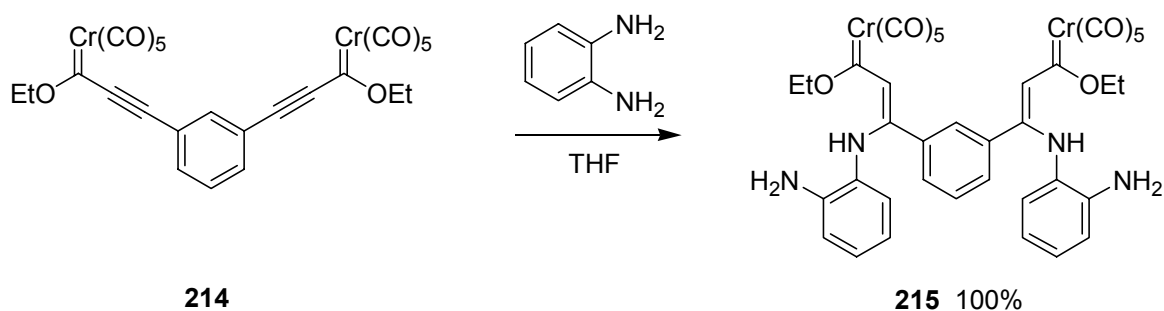
El reordenamiento carbeno  $\rightarrow$  isonitrilo es un proceso general y ocurre con distintos complejos metal-carbenoide que presentan diferentes sustituyentes en posición  $\beta$ , tal y como se recoge en el Esquema 94.

La obtención de los correspondientes complejos de isonitrilo **212a** y **212b**, derivados de los complejos **211a** y **211b** respectivamente, se puede efectuar por calefacción a 50 °C o alternativamente por tratamiento con gel de sílice. El complejo **211c**, con un sustituyente *n*-propilo, también conduce por calefacción a la formación del complejo **212c**. Sin embargo, si dicha reacción se realiza con SiO<sub>2</sub> el grupo imínico se hidroliza obteniéndose el complejo **213**. Este resultado se puede explicar fácilmente, ya que las iminas alifáticas son más propensas a la hidrólisis que sus análogas aromáticas.



Esquema 94

El reordenamiento carbeno  $\rightarrow$  isonitrilo se ensayó sobre el bis-aducto **215**, preparado por reacción de 1,2-diaminobenceno con el complejo bis-carbénico **214**<sup>131</sup> (estequiometría 2:1) (Esquema 95).

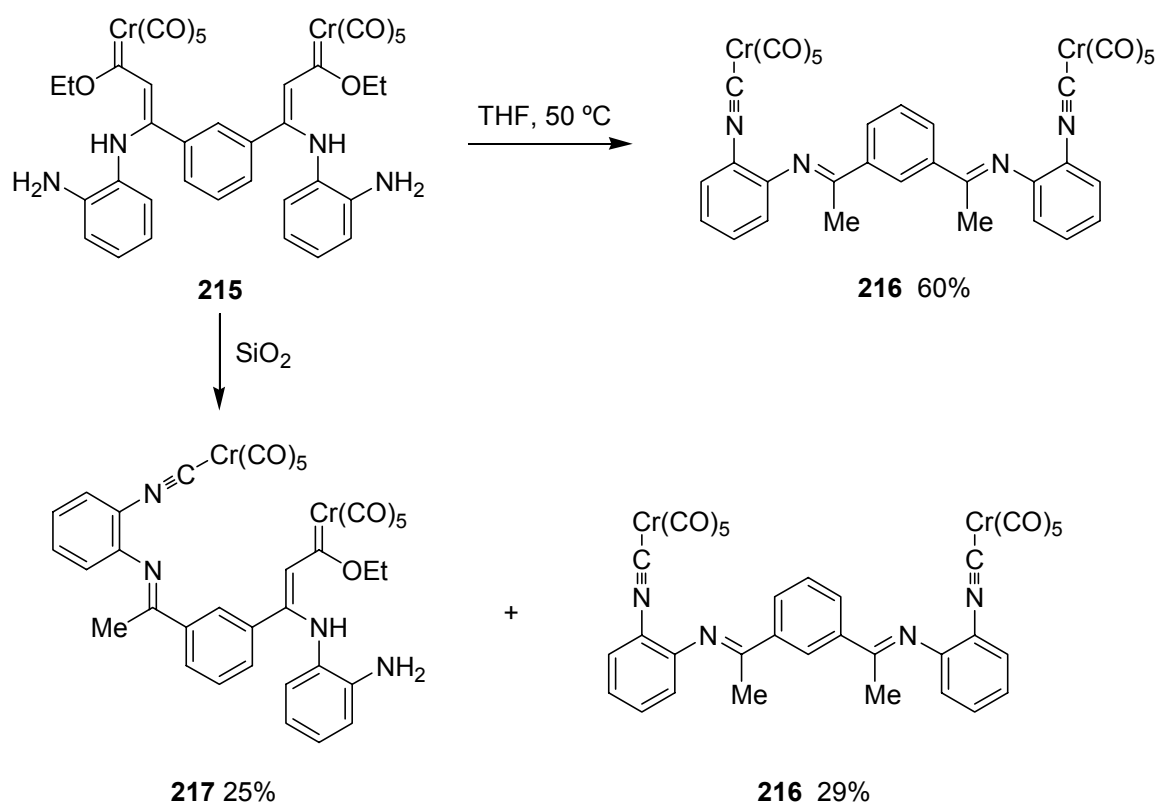


Esquema 95

<sup>131</sup> El complejo **214** fue sintetizado por I. Fernández.



El tratamiento de una disolución en THF del complejo **215** a 50 °C condujo a la obtención del complejo bis-isonitrilo **216** con un rendimiento del 60% después de 17 horas de reacción. Adicionalmente, se puede aislar el producto de transformación de uno sólo de los dos ligandos carbenoide cuando el complejo **215** se somete a cromatografía en gel de sílice bajo presión de argón. En este último caso, se obtuvieron el producto de monorreordenamiento **217** y el complejo de bis-isonitrilo **216** con rendimientos del 25% y 29% respectivamente (Esquema 96).

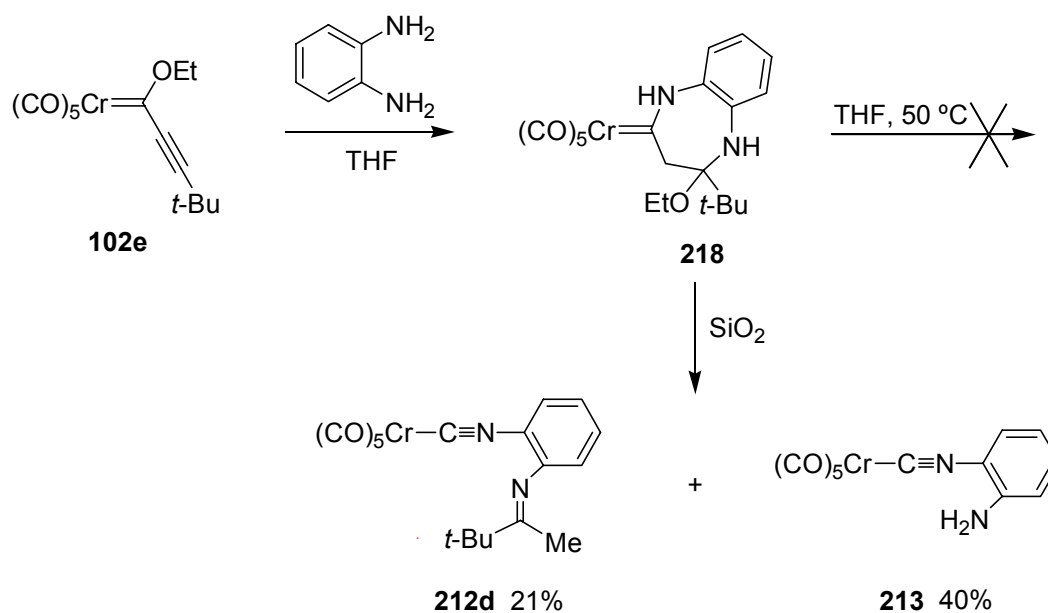


Esquema 96

El complejo cromocarbenoide **102e**, con un grupo *terc*-butilo en posición  $\beta$ , experimenta igualmente el reordenamiento de carbeno  $\rightarrow$  isonitrilo. Cuando dicho complejo se hace reaccionar con un equivalente de 1,2-diaminobenceno y el crudo de reacción obtenido se cromatografía a través de una columna de gel de sílice se obtiene el complejo de isonitrilo **212d**, junto al producto de hidrólisis del grupo imino **213**, con rendimientos del 21% y 40%

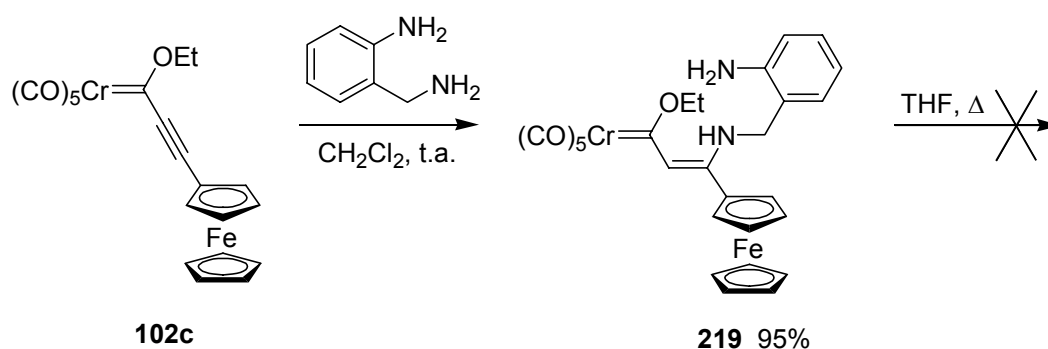
respectivamente. Sin embargo, si se evita el tratamiento con gel de sílice se obtiene un nuevo complejo aminocarbenoide **218**. La estructura de este compuesto se determinó mediante un estudio de RMN mono- y bidimensional. Las características espectroscópicas más relevantes del complejo **218** son la presencia de señales en su espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN que indican la presencia del fragmento  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  ( $\text{CO}_{\text{trans}}$   $\delta = 223.0$  ppm y  $\text{CO}_{\text{cis}}$   $\delta = 217.4$  ppm) y de una señal adicional atribuible a un carbono carbénico de tipo aminocarbenoide ( $\delta = 285.1$  ppm). Adicionalmente, dicho complejo presenta dos señales en su espectro  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a un grupo  $\text{CH}_2$  diastereotópico ( $\delta = 4.21$  y  $2.52$  ppm), que correlacionan con el carbono carbenoide en el experimento HMBC. Basándonos en estos datos asignamos la estructura de aminocarbeno cíclico al compuesto obtenido en la reacción del complejo **102e** y 1,2-diaminobenceno (Esquema 97).

El complejo **218** evoluciona a los correspondientes complejos de isonitrilo **212d** y **213** por tratamiento con gel de sílice, pero descompone por calefacción a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  en disolución de THF tras prolongados tiempos de reacción (Esquema 97).



Esquema 97

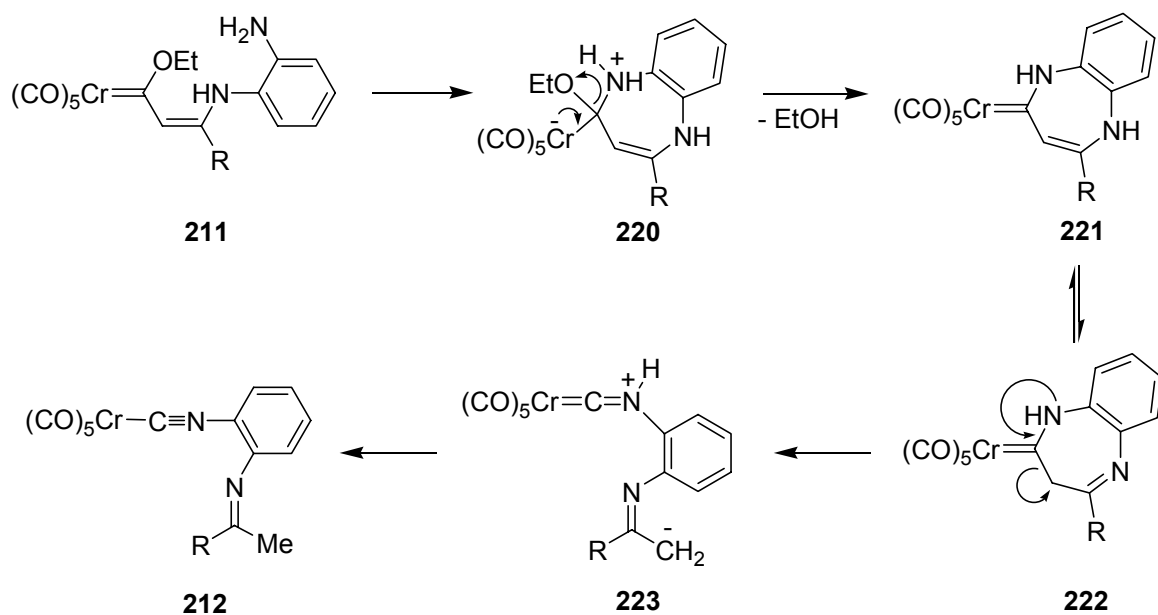
La disposición 1,2 de los grupos amino sobre el anillo aromático es indispensable para que el reordenamiento se produzca. Así, cuando el complejo cromocarbenoide **219**, obtenido mediante adición 1,4 de 2-aminobencilamina sobre el complejo **102c**, se calienta en disolución de THF, éste se recupera inalterado. La calefacción prolongada sólo produjo la descomposición parcial del complejo de partida **219** (Esquema 98).



Esquema 98

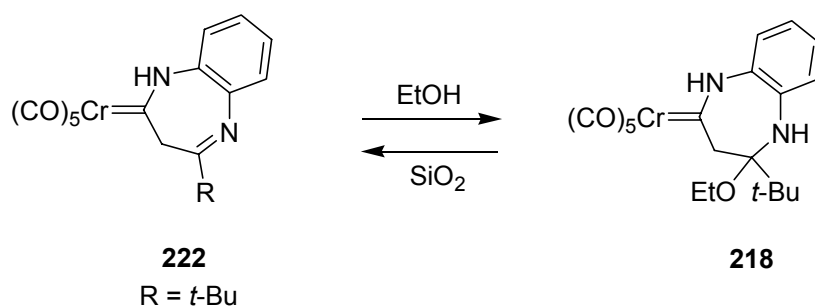
Adicionalmente, se efectuaron experimentos de marcaje isotópico en la reacción del complejo alcóxicarbenoide **211b**. La calefacción de dicho complejo a 50 °C en presencia de  $\text{CD}_3\text{OD}$  condujo a la obtención del complejo de isonitrilo **212b** con el grupo metilo totalmente deuterado.

A partir de los datos experimentales indicados se puede proponer que el primer paso del reordenamiento carbeno  $\rightarrow$  isonitrilo sería el ataque nucleófilo del grupo amino libre sobre el carbono carbenoide. Esto formaría la especie zwitteriónica intermedia **220**, que por extrusión de etanol conduciría al aminocarbeno cíclico **221**. Este intermedio **221** estaría en equilibrio con su forma imínica **222** sobre la que se produciría la fragmentación del enlace en posición  $\alpha$  al carbeno. El intermedio **223**, formado en esta fragmentación, proporcionaría los complejos de isonitrilo **212** obtenidos (Esquema 99).



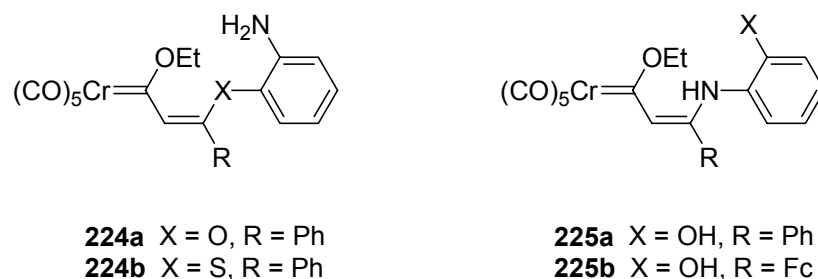
Esquema 99

El aislamiento del complejo hemiaminámico **218** en la reacción del complejo carbenoide **102e** con 1,2-diaminobenceno apoya esta propuesta. La formación de este compuesto se explicaría por adición de etanol al complejo cíclico intermedio **222** (Esquema 100). El compuesto **218** sería inerte térmicamente pero revertiría a la imina **222** en medio ácido (gel de sílice) por hidrólisis de la funcionalidad hemiaminal. La imina **222** fragmentaría para formar el correspondiente complejo de isonitrilo. Por otro lado, los resultados observados en los ensayos de deuteración apoyan la presencia de intermedios en equilibrio tautomérico imina-enamina, que conducirían a la deuteración total del grupo metilo.



Esquema 100

Según el mecanismo de reacción anteriormente propuesto, la naturaleza del dinucleófilo juega un papel fundamental en el proceso de reordenamiento observado. De hecho, el empleo de otros dinucleófilos podría inhibir el proceso de transposición y dar lugar a nuevas formas de reactividad. Por ello, se prepararon una serie de complejos metal-carbenoide **224** en los que la unión al complejo se hizo a través de un átomo de oxígeno o azufre manteniendo el grupo amino en posición *orto* del anillo aromático. Alternativamente, se prepararon los complejos **225** en los que el grupo amino en posición *orto* del anillo aromático se ha sustituido por un grupo hidroxilo (Figura 10).

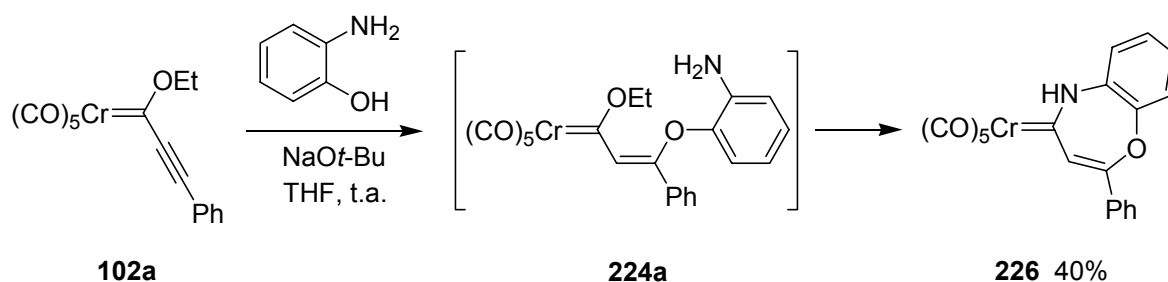


**Figura 10**

La síntesis del complejo **224a** se abordó por reacción de 2-aminofenol y el complejo alcóxicarbenoide **102a** en presencia de *tert*-butóxido sódico.<sup>132</sup> Sin embargo, en estas condiciones se obtuvo el complejo aminocarbenoide cíclico **226**. Este complejo cíclico proviene del aducto 1,4 intermedio **224a** en el que ha producido el ataque intramolecular del grupo amino sobre el carbono carbenoide y posterior eliminación de etanol (Esquema 101). El complejo **226** es análogo al intermedio cíclico **221** propuesto en el curso de reacción del Esquema 99. En este caso, la fragmentación del carbeno cíclico **226** no se puede producir ya

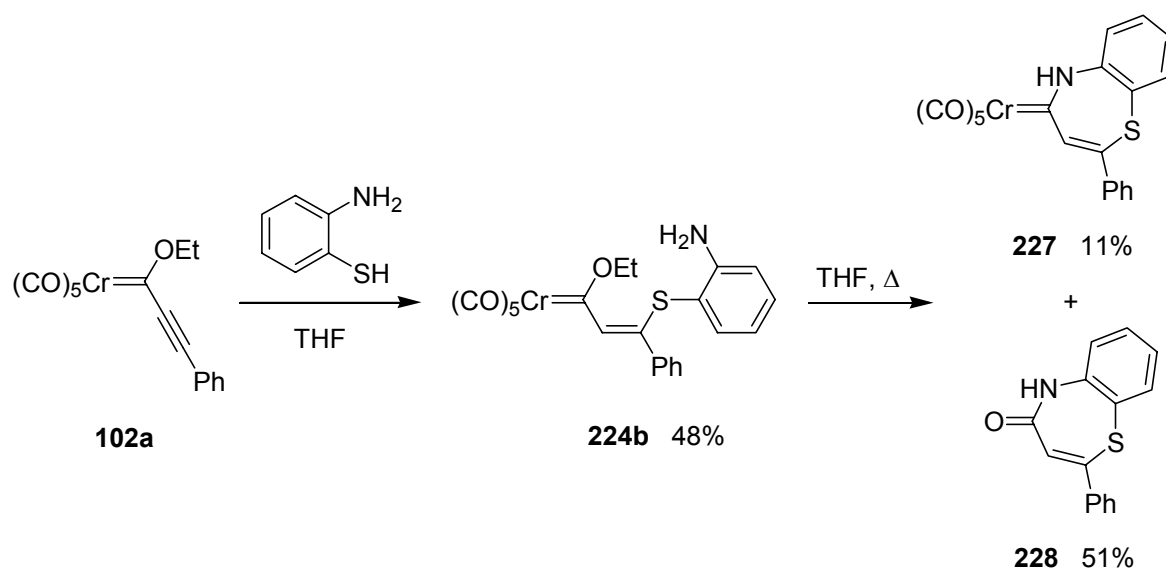
<sup>132</sup> La adición de tipo Michael de 2-aminofenol sobre un complejo alquilcarbenoide en ausencia de una base fuerte tiene lugar a través del átomo de nitrógeno debido a su mayor carácter nucleofílico con respecto al oxígeno.

que la presencia del átomo de oxígeno impide la isomerización del doble enlace en posición  $\alpha$  al carbeno, lo que inhibe la posterior apertura del ciclo y por tanto el reordenamiento carbeno  $\rightarrow$  isonitrilo.



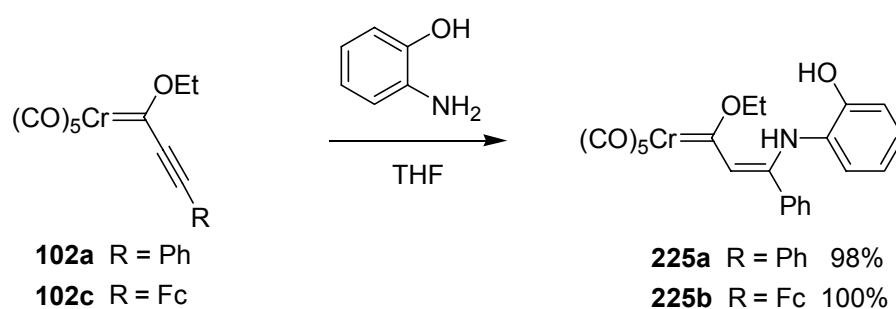
**Esquema 101**

De manera análoga se comporta el complejo carbenoide **224b** obtenido en la adición de tipo Michael de 2-aminotiofenol sobre el complejo **102a**. Cuando dicho complejo **224b** se calienta a reflujo de THF se obtienen como productos de reacción el complejo aminocarbenoide cíclico **227** con un 11% de rendimiento junto al compuesto **228** derivado de la oxidación del complejo **227** con un 51% de rendimiento (Esquema 102). El complejo **227** también es análogo al intermedio cíclico **221** propuesto en el curso de reacción del Esquema 99, y al igual que su homólogo **226**, no puede evolucionar para proporcionar el complejo de isonitrilo.



Esquema 102

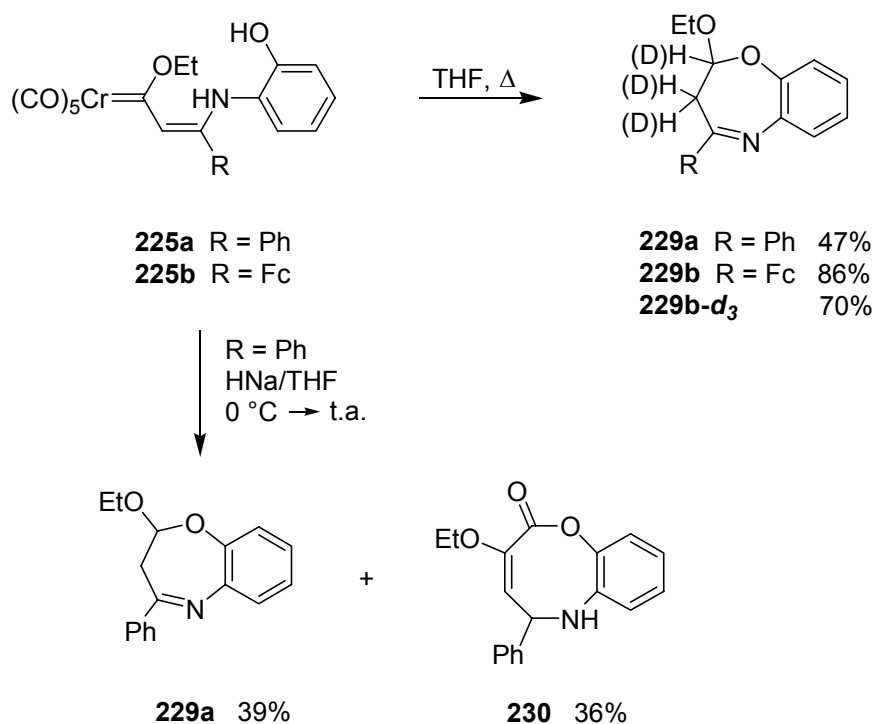
Los complejos **225a** y **225b** se prepararon mediante reacciones de adición 1,4 de 2-aminofenol sobre los complejos **102a** y **102c** (Esquema 103).



Esquema 103

La sustitución del grupo  $\text{NH}_2$  por un grupo  $\text{OH}$  debería inhibir el proceso de reordenamiento al no poderse producir la formación de un intermedio análogo a **222** (Esquema 99). Efectivamente, cuando los complejos alcóxicarbenoides **225** se calentaron a reflujo de THF se obtuvieron como productos de reacción los acetales cíclicos **229** con rendimientos del 47% y 86% respectivamente. Estos compuestos cíclicos se forman mediante un proceso de adición nucleófila del grupo fenólico sobre el carbono carbenoide y posterior eliminación del fragmento metálico (Esquema 104).

La reacción del complejo **225b** en presencia de  $\text{CD}_3\text{OD}$  produjo el compuesto deuterado **229b** con un rendimiento del 70%. Por otro lado, el acetal **229a** también puede obtenerse por tratamiento de una disolución del complejo **225a** en THF anhidro con hidruro sódico a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y posterior evolución de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. En estas condiciones, junto con dicho acetal cíclico **229a**, se obtiene un nuevo compuesto cíclico **230** que deriva del ataque nucleófilo intramolecular del grupo fenóxido sobre uno de los carbonilos de la esfera de coordinación de complejo cromocarbenuide. Este resultado constituye uno de los pocos ejemplos de adición intramolecular de un nucleófilo sobre uno de los ligandos carbonilo de un complejo metal-carbenuide (Esquema 104).<sup>133</sup>

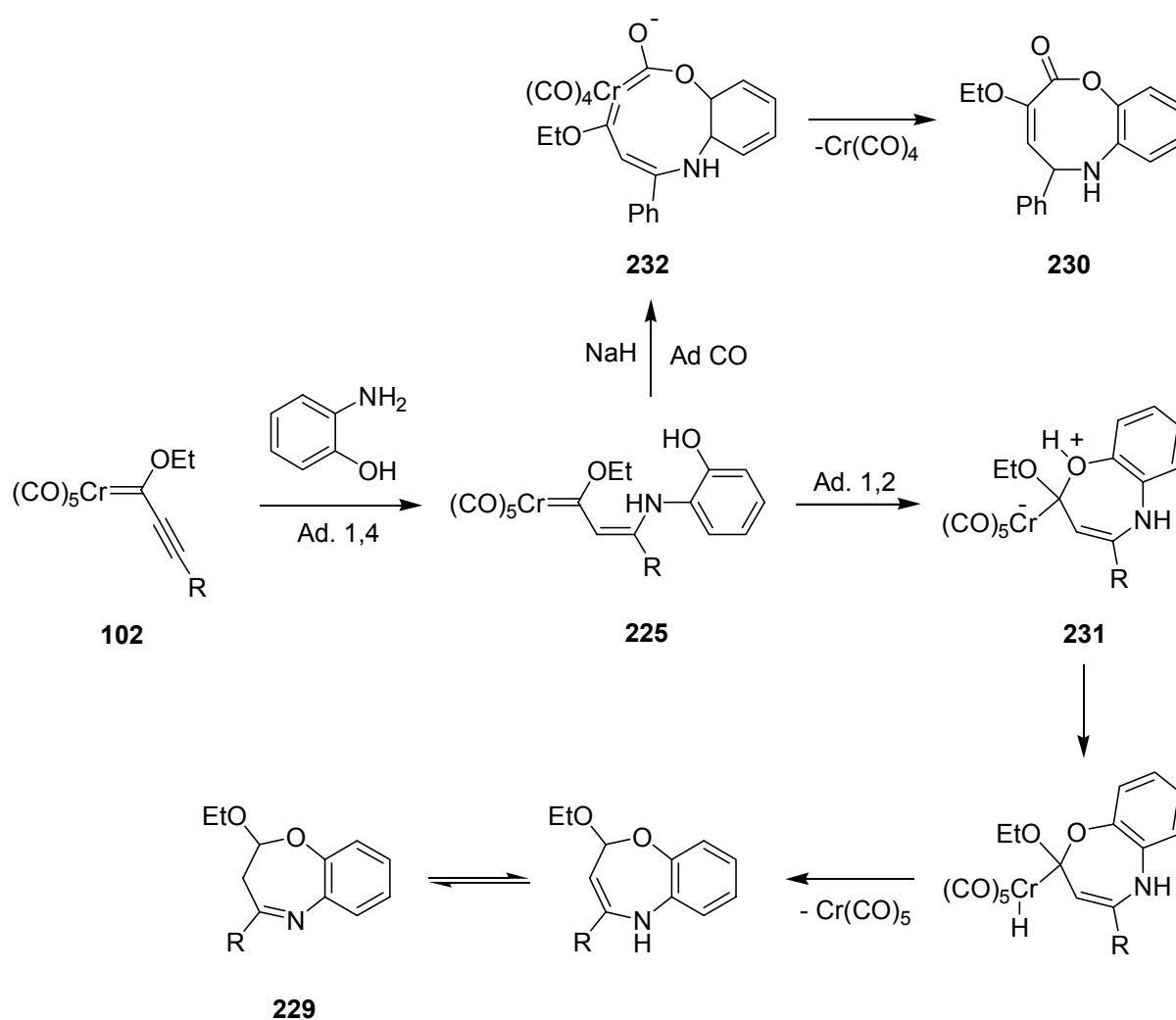


Esquema 104

<sup>133</sup> Recientemente se han descrito adiciones intramoleculares a ligandos CO mediante la formación térmica de cetenas coordinadas a metal en complejos acilaminocarbenuides. Véase Merlic, C. A.; Baur, A.; Aldrich, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7398. La formación de complejos bis-carbénicos sobre un mismo núcleo de Cr y su eliminación oxidativa con en presencia de  $\text{I}_2$  también se ha descrito. Wieber, G. M.; Hegedus, L. S.; Gale, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 3574.

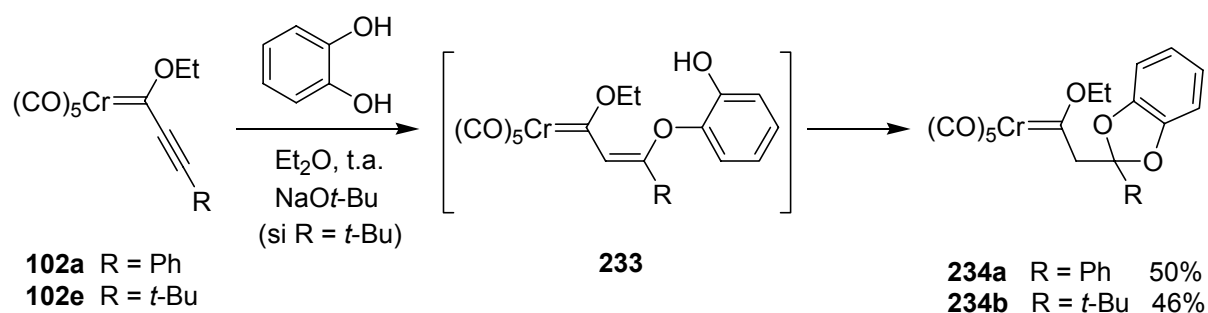


La formación de los productos **229** y **230** puede explicarse por la adición 1,4 del grupo amino del 2-aminofenol sobre el complejo alquini-carbenoide **102** para formar el complejo **225**. Este complejo puede evolucionar por adición 1,2 sobre el carbono carbenoide para dar origen al intermedio **231**. En este compuesto, la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno seguida de tautomería enamina-imina formaría el producto **229**. Alternativamente, en el compuesto **225** el grupo fenóxido generado por acción de la base podría adicionarse a uno de los grupos carbonilo *cis* formando la especie intermedia **232**. Este intermedio experimentaría la eliminación reductora del fragmento metálico seguida de protonación en posición  $\gamma$  para proporcionar el compuesto **230** (Esquema 105).



Esquema 105

Finalmente, la reacción de los complejos alquínildicromio **102a** y **102e** con 1,2-dihidroxibenceno produjo los dioxolanos bicíclicos **234a,b** con rendimientos moderados (Esquema 106). Estos complejos son análogos al compuesto obtenido por Moretó en la reacción análoga con el complejo de wolframio(0) **102b**.<sup>134</sup> Los complejos **234a,b** se obtienen por doble adición consecutiva del 1,2-dihidroxibenceno sobre el carbono  $\beta$  del complejo alquínildicromio a través del intermedio **233** tal y como aparece reflejado en el Esquema 106.



**Esquema 106**

Los resultados obtenidos demuestran que un cambio en la naturaleza del heteroátomo presente en el dinucleófilo condiciona el ataque del segundo grupo nucleófilo para dar lugar a los diferentes productos de reacción observados.

<sup>134</sup> (a) Camps, F.; Llebaria, A.; Moretó, J. M.; Ricart, S.; Viñas, J. M.; Ros, J.; Yáñez, R. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C17. (b) véase también la referencia 116.



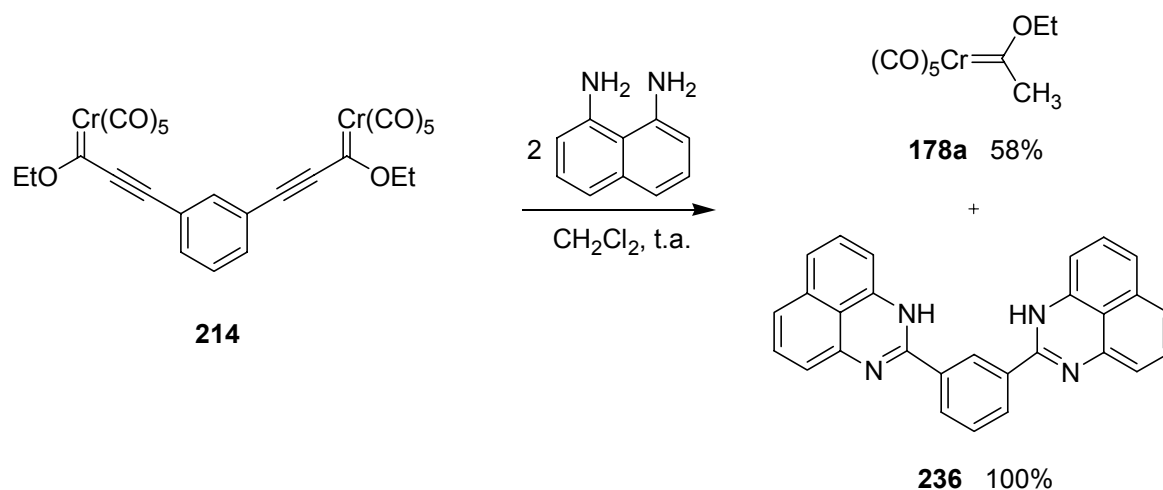
**Tabla 11.** Reactividad de los complejos carbenoide **102a-e** frente a 1,8-diaminonaftaleno.

Entrada	Complejo	Sustituyentes	Tiempo de reacc. (h)	<b>178</b> Rdto. (%) <sup>a</sup>	<b>235</b> Rdto. (%) <sup>a</sup>
<b>1</b>	<b>102a</b>	M = Cr, R = Ph	24	80	80
<b>2</b>	<b>102b</b>	M = W, R = Ph	7.5	91	97
<b>5</b>	<b>102c</b>	M = Cr, R = Fc	24	83	100
<b>4</b>	<b>102d</b>	M = Cr, R = <i>n</i> -Pr	24	66	72
<b>5</b>	<b>102e</b>	M = Cr, R = <i>t</i> -Bu	24	62	77

<sup>a</sup> Los rendimientos corresponden al producto puro aislado tras purificación por cromatografía flash en columna de gel de sílice.

Los compuestos **235** se obtienen en condiciones de reacción muy suaves con rendimientos entre muy buenos y excelentes (72-100%). Esta reacción de fragmentación del ligando carbeno tiene lugar independientemente del tipo de sustituyente presente en posición  $\beta$  con respecto al carbono carbenoide. Así, la reacción se puede efectuar con sustituyentes de tipo arílicos o alquílicos, incluso con grupos voluminosos, tales como un grupo *terc*-butilo. La reacción se puede realizar tanto con complejos de cromo(0) como de wolframio(0).

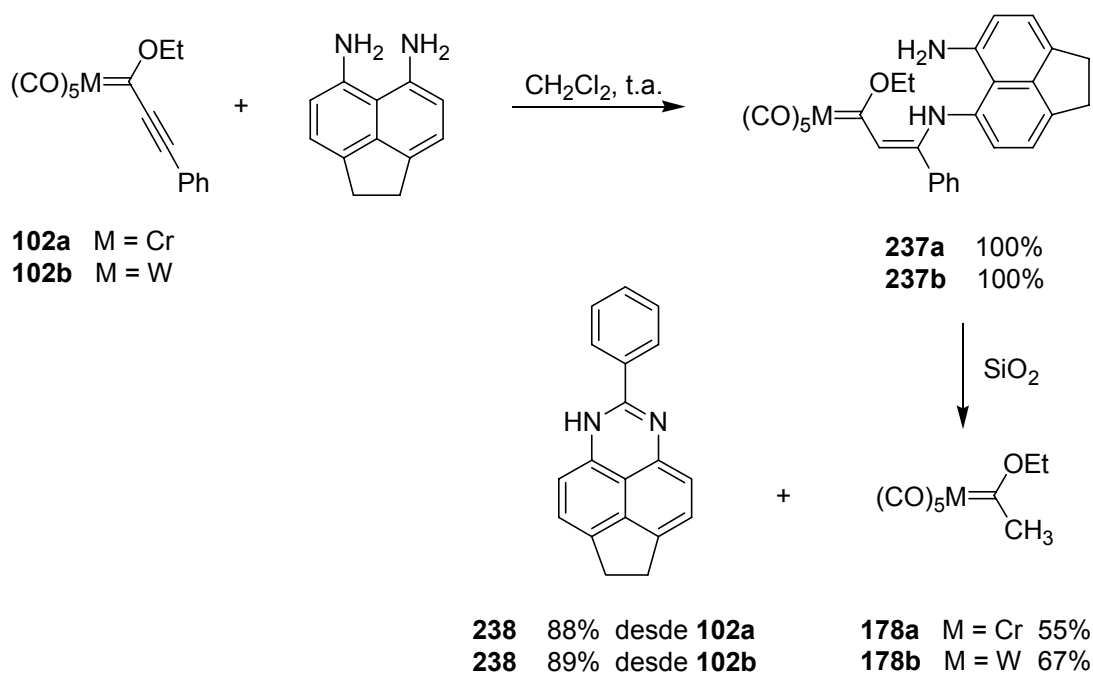
Con la intención de acceder a estructuras más complejas en un único paso de reacción, se hizo reaccionar el complejo bis-carbénico **214** con 1,8-diaminonaftaleno en relación molar 1:2. De esta forma se obtuvo el compuesto **236** con dos grupos 1,3-diazafenalenilo en su estructura con rendimiento cuantitativo. De nuevo, el fragmento metálico se recuperó como pentacarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0), **178a** (Esquema 108).



### Esquema 108

La reacción se puede extender a otros diaminoderivados análogos al 1,8-diaminonaftaleno. Así, el 5,6-diaminoacenafteno<sup>136</sup> reacciona con los alquinilcomplejos de cromo(0) y wolframio(0), **102a** y **102b**, en las mismas condiciones de reacción que las empleadas con anterioridad. En este caso es posible el aislamiento y la caracterización del complejo alcoxycarbenoide intermedio **237**. Cuando este complejo se somete a cromatografía flash en columna de gel de sílice evoluciona proporcionando la correspondiente perimidina **238** y el complejo pentacarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0) **178a**. Parece claro que el complejo **238** es una especie intermedia en el proceso de fragmentación (Esquema 109).

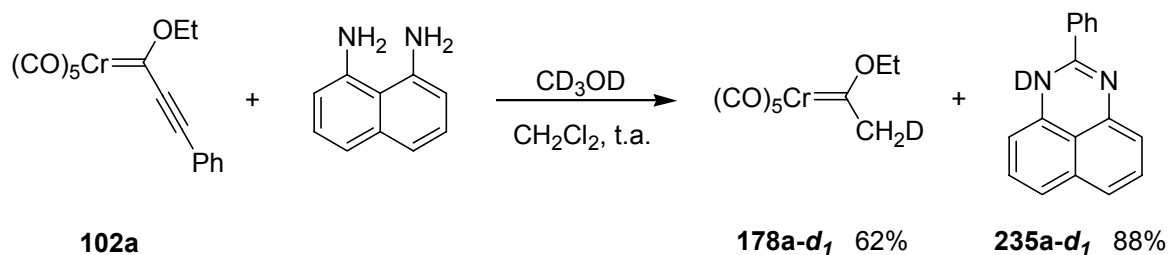
<sup>136</sup> Ozeryanskii, V. A.; Pozharskii, A. F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2000**, 49, 1399.



### Esquema 109

Para obtener más información acerca del posible mecanismo por el cual transcurre esta reacción de fragmentación, (formalmente una reacción de tipo "retro Aumann"),<sup>137</sup> se llevó a cabo la reacción del complejo **102a** con 1,8-diaminonaftaleno utilizando una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$  como disolvente. Como productos de reacción se obtuvieron el complejo **178a-d<sub>1</sub>** monodeuterado en el grupo metilo y la perimidina **235a-d<sub>1</sub>**, incorporando un átomo de deuterio en el grupo amino. Este ensayo de deuteración sugiere la participación de un enolato derivado del complejo carbenoide como intermedio de reacción, el cual, por deuteración, conduciría al complejo **178a-d<sub>1</sub>** (Esquema 110).

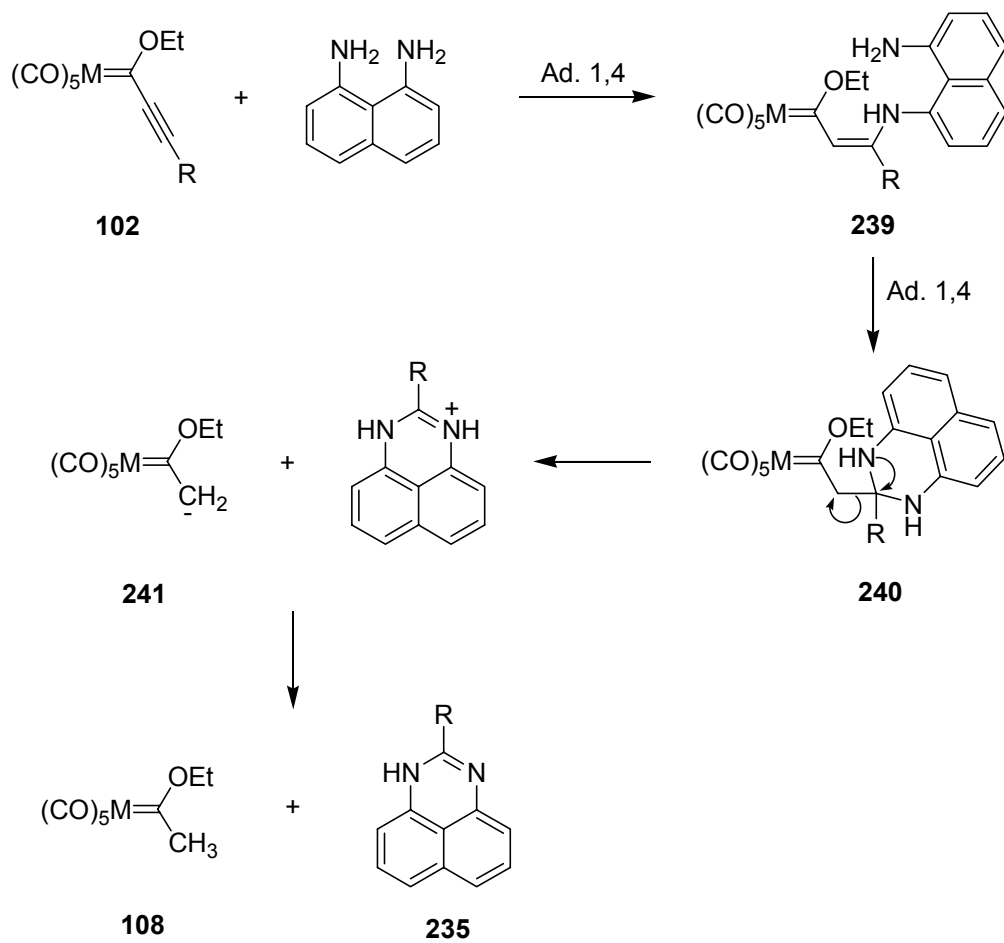
<sup>137</sup> Una reacción de tipo Aumann es una condensación de tipo aldólica entre un complejo alquilcarbenoide y un aldehído carente de hidrógenos en posición  $\alpha$  para dar lugar a un nuevo complejo metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturado. Véase: Aumann, R.; Heinen, H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.



### Esquema 110

Para interpretar los resultados anteriores se puede proponer, en primer lugar, una adición de tipo Michael de la correspondiente diamina sobre el complejo carbenoide **102** para dar lugar al complejo intermedio **239**. Este aducto **239** evoluciona al intermedio **240** mediante una nueva adición de tipo 1,4.<sup>138</sup> La adición 1,2, que ocurre en los análogos de 1,2-diaminobenceno, se encuentra dificultada por la fuerte interacción *peri* que existiría en el intermedio resultante. Esta interacción provoca la ruptura del enlace en posición  $\alpha$  al carbono carbenoide en el intermedio **240** para formar la correspondiente perimidina **235** junto al anión **241**. La protonación de **241** proporcionaría el complejo **178**, lo cual es consistente con los ensayos de marcaje isotópico (Esquema 111).

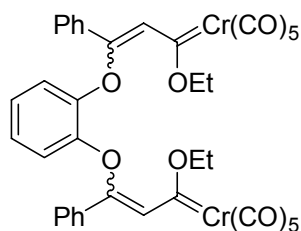
<sup>138</sup> La doble adición de tipo 1,4 de un dinucleófilo oxigenado sobre un complejo alquilcarbenoide fue anteriormente propuesta en la reacción con 1,2-dihidroxibenceno, resultando estable el aducto dioxigenado formado. Véase página 193 y referencia 134.



Esquema 111



## 4.3. Parte experimental.

**Decacarbonil[ $\mu$ -((1,2-fenilen)dioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]dicromo(0), **141a**.**

A una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), **102a**, (700 mg, 2 mmol) y 1,2-dihidroxibenceno (110 mg, 1 mmol) en 8 mL de una mezcla de disolventes Et<sub>2</sub>O:pentano en proporción (2:1) se le añade Et<sub>3</sub>N (101mg, 1 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta la desaparición del complejo de partida (48 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción se cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:1) obteniéndose 427 mg (53%) del complejo bis-carbénico **141a** como una mezcla de isómeros (*E,E/Z,Z* 1:2).

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

$\delta$  = 7.52 (m, 6H, ArH), 7.37-7.22 (m, 16H, ArH), 7.04 (m, 4H, ArH), 6.82 (s, 2H, C=CH), 6.75 (m, 2H, ArH), 6.72 (s, 2H, C=CH), 4.78 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.21 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

$\delta$  = 327.9 (Cr=C), 327.5 (Cr=C), 223.9 (CO *trans*), 223.7 (CO *trans*), 216.8 (CO *cis*), 216.5 (CO *cis*), 157.0, 154.9, 148.4, 143.0, 135.1, 133.4, 131.0, 130.1, 129.2, 129.1, 128.9, 128.2, 128.0, 127.7, 127.4, 127.1, 123.5, 123.2 (C aromáticos y CH), 77.3 (OCH<sub>2</sub>), 75.8 (OCH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>)

2056, 1981, 1944, 1560, 1267, 1238 cm<sup>-1</sup>.

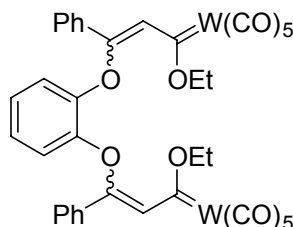
**Análisis elemental**

Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>14</sub>: C: 56.31; H: 3.23.  
Encontrado: C: 56.57; H: 3.39.

---

**Decarbonil[ $\mu$ -((1,2-fenileno)dioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-ilideno)]-diwolframio(0), **141b**.**


---



Siguiendo el método anteriormente descrito para el complejo análogo de cromo(0), a partir del complejo pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propinilideno]wolframio(0), **102b**, (964 mg, 2 mmol), 1,2-dihidroxibenceno (110 mg, 1 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (101 mg, 1 mmol) en 10 mL de una mezcla de  $\text{Et}_2\text{O}$ :pentano (1:1) y tras 48 horas de reacción, se obtuvieron 840 mg (78%) del complejo bis-carbénico **141b** como una mezcla de isómeros (*E,E/Z,Z* 1:1) en forma de un sólido marrón oscuro.

**$^1\text{H}$ -RMN**  
( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)

$\delta = 7.56\text{-}7.23$  (m, 24H, ArH), 7.08-7.03 (m, 4H, ArH), 6.82-6.70 (m, 4H, C=CH), 4.56 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.39 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.19 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -RMN**  
( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)

$\delta = 303.9$  (Cr=C), 300.9 (Cr=C), 203.7 (CO *trans*), 203.7 (CO *trans*), 197.5 (CO *cis*), 197.4 (CO *cis*), 160.4, 148.1, 146.9, 144.8, 142.1, 135.3, 133.7, 131.1, 130.2, 129.0, 128.4, 128.1, 127.7, 127.2, 124.9, 123.6, 123.2, 121.6, 117.1, 108.5 (C aromáticos y CH), 79.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 78.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** ( $\text{CCl}_4$ )

2064, 1921, 1605, 1581, 1556, 1489, 1269, 1238  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis elemental**

Calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{W}_2\text{O}_{14}$ : C: 42.48; H: 2.44.  
Encontrado: C: 42.57; H: 2.37.

**Método general para la síntesis de los complejos 148, 149, 167.**

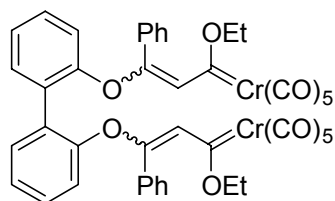
A una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propinilideno]cromo(0), **102a**, en THF (5 mL/mmol de complejo) y del correspondiente bifenol (estequiometría 2:1) se añade carbonato de cesio (2 mmol/mmol de complejo) y 0.1 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta la desaparición del complejo de partida (comprobado por c.c.f.) y se filtra sobre un lecho de Celita en una placa filtrante. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción se cromatografía en columna flash bajo presión de

argón (SiO<sub>2</sub>, hexano/AcOEt) obteniéndose el correspondiente complejo bis-carbénico como una mezcla de isómeros (*E,E/E,Z/Z,Z*).

---

**Decacarbonil[μ-(2,2'-bifenildioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden]dicromo(0), 148.**

---



Siguiendo el método general, a partir de una mezcla de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (700 mg, 2 mmol), 2,2'-dihidroxibifenilo (186 mg, 1 mmol), carbonato de cesio (652 mg, 2 mmol) y 0.1 mL de H<sub>2</sub>O, después de 3 horas de reacción (comprobado por c.c.f.) y posterior cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 10:1) se obtuvieron 667 mg (75%) de una mezcla de isómeros (*E,E/E,Z/Z,Z* 1:3:2) del complejo bis-carbénico **148** como un aceite denso rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

δ = 7.59-7.06 (m, 40H, ArH), 7.05-6.87 (m, 14H, ArH), 6.74 (s, 2H, C=CH), 6.64 (s, 2H, C=CH), 6.60 (s, 2H, C=CH), 4.66 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.47 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.35 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.05 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

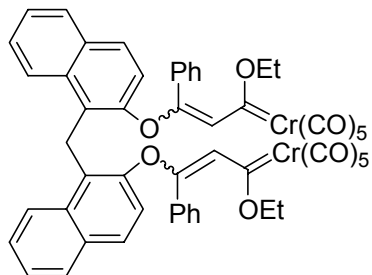
δ = 329.9, 327.6 y 326.9 (Cr=C), 224.1, 223.9 y 223.8 (CO *trans*), 216.9, 216.6, y 216.5 (CO *cis*), 157.7, 156.7, 154.5, 154.0, 151.2, 150.9, 143.2, 142.2, 135.5, 135.0, 133.6, 133.5, 132.2, 132.1, 131.3, 130.8, 130.1, 129.9, 129.7, 129.5, 128.9, 128.7, 128.1, 128.0, 127.8, 127.3, 126.3, 126.1, 124.5, 124.2, 122.4, 122.2, 122.0, 115.5 (C aromáticos y CH), 77.2, 75.7 y 75.5 (OCH<sub>2</sub>), 14.8, 14.5 y 13.9 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>)

2056, 1979, 1940, 1556, 1242, 1211 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

Calculado para C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>14</sub>: C: 59.60; H: 3.41.  
Encontrado: C: 59.86; H: 3.64.

**Decacarbonil[ $\mu$ -(1-metilen-2,2'-binaftildioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-dicromo(0), 149.**


Siguiendo el método general, a partir de una mezcla de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (700 mg, 2 mmol), 1-metilen-2,2'-dihidroxibinaftilo (300 mg, 1 mmol), carbonato de cesio (652 mg, 2 mmol) y 0.1 mL de H<sub>2</sub>O, después de 2 horas de reacción (comprobado por c.c.f.) a temperatura ambiente, y posterior cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 10:1), se obtuvieron 716 mg (75%) de una mezcla de isómeros (*E,E/Z,Z/E,Z* 1:3:2) del complejo bis-carbénico **149** como un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

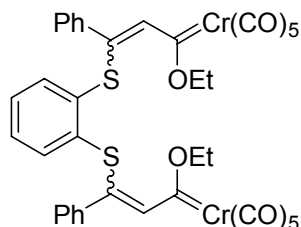
$\delta$  = 8.30 (m, 4H, ArH), 8.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.97 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 2H, ArH), 7.75-7.56 (m, 10H, ArH), 7.47-7.04 (m, 38H, ArH), 6.91-6.65 (m, 12H, ArH y CH), 6.51 (s, 2H, C=CH), 6.45 (s, 2H, C=CH), 4.99 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.79 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.51 (q,  $J$  = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.35 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.03 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.57 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

$\delta$  = 328.9, 328.4 y 327.9 (Cr=C), 224.0, 223.9 y 223.9 (CO *trans*), 216.8, 216.7 y 216.7 (CO *cis*), 156.9, 156.6, 152.9, 149.3, 148.9, 144.7, 144.6, 135.0, 134.9, 133.8, 133.3, 133.2, 133.1, 132.9, 131.9, 131.9, 130.4, 130.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.1, 128.8, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 127.1, 127.0, 126.9, 126.6, 125.4, 125.3, 124.7, 124.4, 124.3, 124.2, 123.7, 123.1, 121.8, 121.6, 120.6, 120.4, 115.9, 115.1 (C aromáticos y CH), 76.8, 75.5 y 75.5 (OCH<sub>2</sub>), 34.6, 31.6 y 29.0 (CH<sub>2</sub>), 14.8, 14.2 y 13.9 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>)

2054, 1979, 1942, 1558, 1238, 1215 cm<sup>-1</sup>.

**Decacarbonil[μ-((1,2-fenilen)ditio)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden]dicromo(0), 167.**


Siguiendo el método general, a partir de una mezcla de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (700 mg, 2 mmol), 1,2-benzenoditio (142 mg, 1 mmol), carbonato de cesio (652 mg, 2 mmol) y 0.1 mL de H<sub>2</sub>O, después de 3 horas de reacción (comprobado por c.c.f.) a temperatura ambiente y posterior cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 10:1) se obtuvieron 510 mg (63%) de una mezcla de isómeros (*E,E/E,Z/Z,Z* 1.2:1:1.6) del complejo bis-carbénico **167** como un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

δ = 7.70 (m, 2H, ArH), 7.65 (s, 1H, C=CH), 7.62 (s, 1H, C=CH), 7.48 (m, 2H, ArH), 7.39 (m, 2H, ArH) 7.31-7.14 (m, 20H, ArH), 7.08-7.03 (m, 12H, ArH), 6.81 (m, 2H, ArH), 6.80 (s, 2H, C=CH), 6.67 (m 2H, ArH), 6.56 (s, 2H, C=CH), 5.15 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.13 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.48 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.45 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.68 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

δ = 326.5, 325.3 y 324.0 (Cr=C), 224.0, 223.9 y 223.8 (CO *trans*), 216.8, 216.7 y 216.5 (CO *cis*), 146.4, 145.9, 141.7, 141.2, 139.6, 139.1, 138.4, 138.0, 137.9, 137.3, 136.6, 135.9, 135.7, 134.4, 132.3, 131.6, 130.7, 129.7, 129.4, 129.0, 128.9, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0 (C aromáticos y CH), 77.1, 77.1, 75.8 y 75.4 (OCH<sub>2</sub>), 15.8, 15.7, 14.1 y 13.8 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>)

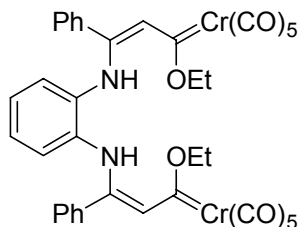
2054, 1942, 1558, 1541, 1527, 1506, 1230 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>: C: 54.16; H: 3.11; S: 7.61.

Encontrado: C: 54.37; H: 3.35; S: 7.78.

**Decacarbonil[ $\mu$ -(1,2-fenilendiamino)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-dicromo(0), **155a**.**



Siguiendo el método descrito por Ricart<sup>128</sup> para el complejo análogo de wolframio(0), a una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (350 mg, 1 mmol) en 5 mL de THF anhidro a -78 °C se adiciona 1,2-diaminobenceno (54 mg, 0.5 mmol). A continuación, la mezcla de reacción se deja evolucionar hasta temperatura ambiente y la desaparición completa del complejo inicial (comprobado por c.c.f.). La eliminación del disolvente a presión reducida y posterior purificación por cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 8:1) proporcionaron 191 mg (47%) del complejo bis-carbénico **155a** como un único isómero (*Z,Z*) en forma de un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)

$\delta$  = 10.17 (s ancho, 2H, NH), 7.35-7.25 (m, 6H, ArH), 7.08 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 4H, ArH), 6.74 (s, 2H, C=CH), 6.67 (m, 2H, ArH), 6.35 (m, 2H, ArH), 4.95 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.51 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

$\delta$  = 307.4 (Cr=C), 223.9 (CO *trans*), 217.8 (CO *cis*), 145.2, 134.3, 131.0, 130.5, 128.9, 128.4, 125.4, 125.0, 123.1 (C aromáticos y CH), 75.2 (OCH<sub>2</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>)

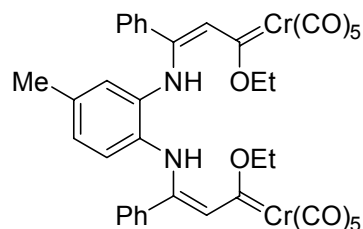
3284 (NH), 2050, 1971, 1919, 1531, 1205 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: C: 56.44; H: 3.49; N: 3.46.

Encontrado:

C: 56.67; H: 3.65; N: 3.62.

**Decacarbonil[ $\mu$ -(1,2-(4-metil)fenilendiamino)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-dicromo(0), 157.**


Siguiendo el método general, a partir de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), **102a**, (700 mg, 2 mmol) y 3,4-diaminotolueno (122 mg, 1 mmol) en 10 mL de THF, tras cromatografía flash en columna bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 8:1) se obtuvieron 330 mg (40%) del complejo bis-carbénico **157** como un único isómero (*Z,Z*) en forma de un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**

 (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

$\delta$  = 10.13 (s ancho, 1H, NH), 10.10 (s ancho, 1H, NH), 7.34-7.30 (m, 2H, ArH), 7.27-7.21 (m, 4H, ArH), 7.07-7.03 (m, 4H, ArH), 6.70 (s, 1H, C=CH), 6.67 (s, 1H, C=CH), 6.49 (dd,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, ArH), 6.25 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, ArH), 6.16 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, ArH), 4.93 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.92 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**

 (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

$\delta$  = 306.8 (Cr=C), 305.7 (Cr=C), 224.0 (CO *trans*), 224.0 (CO *trans*), 218.0 (CO *cis*), 217.9 (CO *cis*), 146.0, 145.5, 135.9, 134.5, 134.5, 130.8, 130.5, 128.8, 128.4, 126.4, 125.5, 124.9, 123.0, 122.8 (C aromáticos y CH), 75.1 (OCH<sub>2</sub>), 75.0 (OCH<sub>2</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>), 15.6 (2CH<sub>3</sub>).

**IR (CCl<sub>4</sub>)**

 2052, 1973, 1934, 1909, 1591, 1553, 1371, 1215 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

 Calculado para C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: C: 56.94; H: 3.68; N: 3.41.

Encontrado: C: 57.16; H: 3.83; N: 3.59.

**Método general para la síntesis de los complejos 159 y 160.**

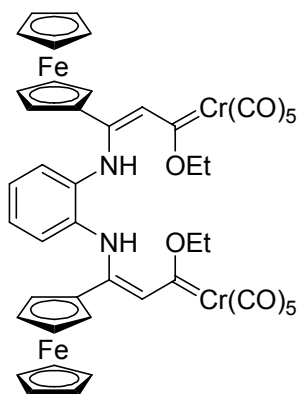
A una disolución del correspondiente aducto 1,4 **211** (1 mmol) y del complejo alquilcarbénico **102** (1 mmol) en 15 mL de THF anhidro a -78 °C se le adiciona hidruro sódico (1.2 mmol, al 60% en aceite mineral) en una porción. La mezcla resultante se agita bajo atmósfera de argón hasta la desaparición de los productos de partida (comprobado por c.f.f.) y permitiendo que alcance temperatura ambiente. El disolvente se elimina a presión

reducida y el crudo de reacción se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice y bajo presión de argón utilizando mezclas de hexano:AcOEt como eluyente.

---

**Decacarbonil[ $\mu$ -(1,2-fenilendiamino)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-dicromo(0), **159**.**

---



Siguiendo el método general, a partir de una disolución en 10 mL de THF del complejo de adición 1,4 **211b** (370 mg, 0.65 mmol), del complejo **102c** (300 mg, 0.65 mmol) y de hidruro sódico (32 mg, 0.40 mmol), después de 2.5 horas de reacción y posterior purificación por cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 5:1) se obtuvieron 583 mg (87%) del complejo bis-carbénico **159** como un único isómero (*Z,Z*) en forma de un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

$\delta$  = 10.06 (s ancho, 2H, NH), 7.08 (s, 2H, C=CH), 6.87 (m, 2H, ArH), 6.57 (m, 2H, ArH), 4.77 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (s, 4H, CH Fc), 4.17 (s, 4H, CH Fc), 4.14 (s, 10H, Cp), 1.48 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  
(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)

$\delta$  = 292.8 (Cr=C), 223.9 (CO *trans*), 218.7 (CO *cis*), 149.7, 131.6, 126.0, 125.4, 123.0 (C aromáticos y CH), 78.3 (Cq Fc), 73.8 (OCH<sub>2</sub>), 71.1 (Cp), 70.6 (CH Fc), 70.4 (CH Fc), 15.7 (CH<sub>3</sub>).

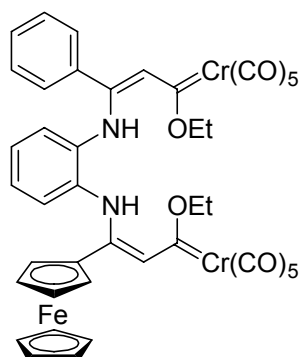
**IR** (CCl<sub>4</sub>)

2048, 1929, 1541, 1367, 1219 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

Calculado para C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: C: 53.93; H: 3.54; N: 2.73.  
Encontrado: C: 54.18; H: 3.71; N: 2.59.



**Complejo bis-carbénico 160.**

Siguiendo el método general, a partir de una disolución en 10 mL de THF del complejo de adición 1,4 **211a** (350 mg, 0.76 mmol), del complejo **102c** (350 mg, 0.76 mmol) y de hidruro sódico (37 mg, 0.92 mmol), después de 3 horas de reacción y posterior purificación por cromatografía en columna flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano:AcOEt 5:1) se obtuvieron 606 mg (87%) del complejo bis-carbénico **160** como un único isómero (*Z,Z*) en forma de un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

$\delta$  = 10.19 (s ancho, 1H, NH), 10.06 (s ancho, 1H, NH), 7.34-7.14 (m, 6H, ArH y C=CH), 6.74 (m, 2H, ArH), 6.70 (s, 1H, C=CH), 6.47 (m, 1H, ArH), 6.40 (m, 1H, ArH), 4.97 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.78 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (s ancho, 2H, CH Fc), 4.18 (s, 5H, Cp), 4.16 (s ancho, 2H, CH Fc), 1.63 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

$\delta$  = 306.8 (Cr=C), 295.9 (Cr=C), 223.9 (CO *trans*), 223.9 (CO *trans*), 218.6 (CO *cis*), 217.9 (CO *cis*), 148.4, 145.4, 134.4, 131.4, 131.1, 130.5, 128.8, 128.4, 125.6, 125.3, 125.0, 123.7, 123.1 (C aromáticos y CH), 78.9 (Cq Fc), 74.8 (OCH<sub>2</sub>), 74.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.0 (Cp), 70.9 (CH Fc), 70.4 (CH Fc), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>).

**IR (CCl<sub>4</sub>)**3298 (NH), 2050, 1934, 1556, 1535, 1375, 1202 cm<sup>-1</sup>.**Análisis elemental**Calculado para C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>Cr<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: C: 55.04; H: 3.52; N: 3.06.

Encontrado:

C: 55.29; H: 3.75; N: 3.22.

**Método general para la síntesis de los complejos alcoxycarbénico 211.**

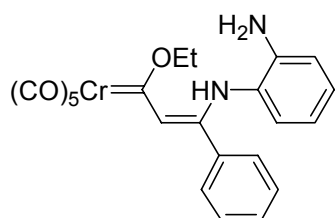
Sobre una disolución del correspondiente pentacarbonil[(alquilil)(etoxi)carbénico]-cromo(0), **102**, (1 mmol) en THF anhidro (50 mL) a -78 °C se adiciona el dinucleófilo (1 mmol) disuelto en 5 mL de THF anhidro y a continuación se deja que alcance temperatura ambiente. La reacción se agita hasta la desaparición completa del producto de partida, comprobado mediante cromatografía en capa fina (c.c.f.). El disolvente se elimina a vacío y el

crudo de reacción se purifica por cromatografía flash en columna de gel de sílice o bien por cristalización a baja temperatura según se indica en cada caso.

---

**[(2Z)(3-(*o*-aminofenil)amino)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]pentacarbonilcromo(0), 211a.**

---



Según el método general se hacen reaccionar 350 mg (1 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, y 108 mg (1 mmol) de 1,2-diaminobenceno durante 2 horas. La purificación del crudo de reacción proporcionó 388 mg (85%) del complejo cromocarbenoide **211a** como un sólido rojo.

**<sup>1</sup>H-RMN**

(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

δ = 10.02 (s ancho, 1H, NH), 7.24 (m, 5H, ArH), 6.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H, ArH), 6.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 6.59 (s, 1H, CH), 6.44-6.30 (m, 2H, ArH), 4.88 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.76 (s ancho, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**

(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

δ = 300.5 (Cr=C), 224.0 (CO *trans*), 218.3 (CO *cis*), 149.3, 140.2, 134.8, 130.2, 128.6, 128.5, 127.1, 126.3, 125.3, 121.7, 118.9, 116.3 (C aromáticos y CH), 74.7 (OCH<sub>2</sub>), 15.8 (CH<sub>3</sub>).

**IR (CCl<sub>4</sub>)**

2050, 1921, 1539, 1188 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental**

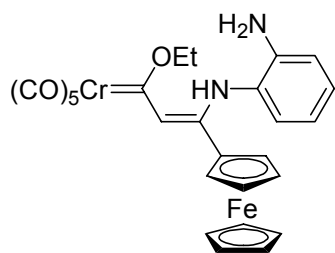
Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C: 57.64; H: 3.96; N: 6.11.

Encontrado: C: 57.79; H: 4.23; N: 6.27.

---

**[(2Z)(3-(*o*-aminofenil)amino)-1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]pentacarbonilcromo(0), 211b.**

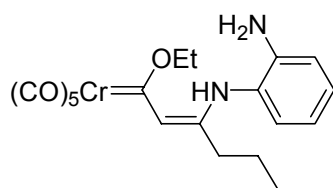
---



Según el método general se hacen reaccionar 458 mg (1 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-ferrocenil-2-propiniliden]cromo(0), **102c**, a -30 °C con 108 mg (1 mmol) de 1,2-diaminobenceno durante un periodo de 5 horas. La cristalización del crudo de reacción a baja temperatura (-50 °C) en mezcla pentano:Et<sub>2</sub>O (1:1) proporcionó 419 mg (74%) del complejo cromocarbenoide **211b** como un sólido rojo oscuro.

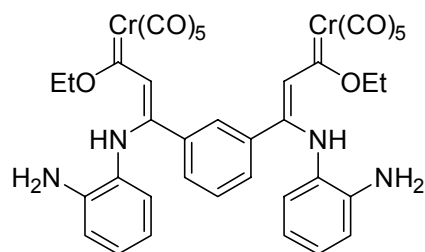
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 10.22 (s ancho, 1H, NH), 6.98 (m, 1H, ArH), 6.96 (s, 1H, CH), 6.68 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H, ArH), 6.61-6.52 (m, 2H, ArH), 4.75 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.28 (d, <i>J</i> = 2.1 Hz, 2H, CH Fc), 4.26 (d, <i>J</i> = 2.1 Hz, 2H, CH Fc), 4.16 (s, 5H, Cp), 3.71 (s ancho, 2H, NH <sub>2</sub> ), 1.48 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 286.1 (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 219.0 (CO <i>cis</i> ), 153.7, 140.9, 128.0, 126.7, 124.9, 121.2, 118.7, 116.3 (C aromáticos y CH), 81.3 (Cq Fc), 76.8 (OCH <sub>2</sub> ), 73.7 (CH Fc), 71.2 (CH Fc), 70.8 (Cp), 15.8 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2046, 1925, 1545, 1508, 1194 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> CrFeN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : C: 55.14; H: 3.92; N: 4.95. Encontrado: C: 55.29; H: 4.18; N: 5.13.

**[(*Z*)(3-(*o*-aminofenil)amino)-1-etoxi-3-propil-2-propeniliden]pentacarbonilcromo(0), **211c**.**



Según el método general, se hacen reaccionar 150 mg (0.47 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-propil-2-propeniliden]cromo(0), **102d**, y 51 mg (0.47 mmol) de 1,2-diaminobenceno durante 45 minutos obteniéndose 200 mg (99%) del complejo cromocarbenoide **211c** como un aceite amarillo oscuro.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 9.95 (s ancho, 1H, NH), 7.10 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.92 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.74-6.69 (m, 2H, ArH), 6.35 (s, 1H, CH), 4.79 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 3.73 (s ancho, 2H, NH <sub>2</sub> ), 2.08 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.47 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.45 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 0.81 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 293.2 (Cr=C), 223.9 (CO <i>trans</i> ), 218.6 (CO <i>cis</i> ), 157.1, 142.2, 129.3, 127.5, 122.3, 119.0, 118.6, 116.2 (C aromáticos y CH), 74.0 (OCH <sub>2</sub> ), 34.2 (CH <sub>2</sub> ), 21.8 (CH <sub>2</sub> ), 15.8 (CH <sub>3</sub> ), 13.8 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2050, 1927, 1547, 1190 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : C: 53.77; H: 4.75; N: 6.60. Encontrado: C: 53.94; H: 4.89; N: 6.77.

**Complejo bis-carbénico 215.**

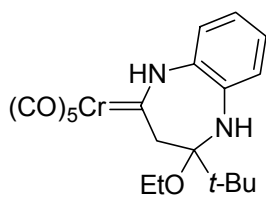
Siguiendo el método general se hacen reaccionar 200 mg (0.32 mmol) del complejo **214** con 70 mg (0.64 mmol) de 1,2-diaminobenceno durante 30 minutos obteniéndose 270 mg (100%) del complejo bis-carbénico **215** como un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 9.84 (s ancho, 2H, NH), 7.27-7.07 (m, 4H, ArH), 6.83 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, ArH), 6.67 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, ArH), 6.43 (s, 2H, CH), 6.40 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, ArH), 6.08 (m, 2H, ArH), 4.90 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.77 (s ancho, 4H, NH<sub>2</sub>), 1.57 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 302.9 (Cr=C), 224.0 (CO *trans*), 218.1 (CO *cis*), 147.5, 140.6, 135.6, 130.3, 128.7, 128.4, 127.3, 126.3, 124.9, 121.5, 118.6, 116.5 (C aromáticos y CH), 74.9 (OCH<sub>2</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 2050, 1931, 1541, 1184 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C: 54.42; H: 3.61; N: 6.68.  
Encontrado: C: 54.70; H: 3.85; N: 6.83.

**Complejo aminocarbenoide 218.**

Siguiendo el método general se hicieron reaccionar 225 mg (0.68 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-*terc*-butil-2-propiniliden]cromo(0) y 74 mg (0.68 mmol) de 1,2-diaminobenceno durante 1.5 horas obteniéndose 290 mg (97%) del complejo aminocarbenoide **218** como un sólido amarillo-verdoso oscuro.

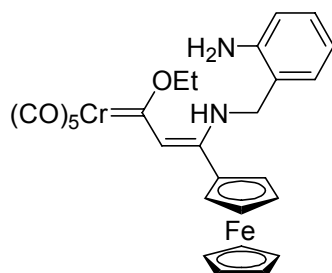
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 10.32 (s ancho, 1H, NH), 7.11-7.00 (m, 2H, ArH), 6.80 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.72 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, ArH), 4.63 (s, 1H, NH), 4.21 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 2.52 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.05 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 285.1$ (Cr=C), 223.0 (CO <i>trans</i> ), 217.4 (CO <i>cis</i> ), 139.0, 128.6, 126.8, 123.6, 119.5, 119.2 (C aromáticos y CH), 99.0 (Cq), 60.2 (OCH <sub>2</sub> ), 53.4 (CH <sub>2</sub> ), 42.9 (Cq), 25.4 (CH <sub>3</sub> ), 15.3 (CH <sub>3</sub> ).
IR ( $\text{CCl}_4$ )	2056, 1944, 1913, 1473 $\text{cm}^{-1}$ .

---

**[(2Z)(3-(*o*-aminobencil)amino)-1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]pentacarbonil-cromo(0), 219.**

---



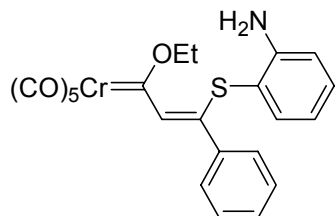
Sobre una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]cromo(0), **102c**, (100 mg, 0.22 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro (5 mL) se adiciona 2-aminobencilamina (27 mg, 0.22 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del complejo de partida (3 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a vacío obteniéndose 120 mg (95%) del complejo carbenoide **219** como un sólido naranja oscuro.

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 9.29$ (s ancho, 1H, NH), 7.11 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, ArH), 7.05 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.76 (s, 1H, CH), 6.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.66 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 4.60 (s, 2H, CH), 4.50 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.45 (s, 2H, CH), 4.34 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.25 (s, 5H, Cp), 3.51 (s, 2H, NH <sub>2</sub> ), 0.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)	$\delta = 280.2$ (Cr=C), 224.2 (CO <i>trans</i> ), 219.3 (CO <i>cis</i> ), 156.4, 144.3, 129.8, 129.5, 120.6, 119.6, 119.1, 116.4 (C aromáticos y CH), 81.3 (Cq), 73.2 (CH), 71.4 (CH), 71.1 (OCH <sub>2</sub> ), 70.8 (Cp), 47.2 (CH <sub>2</sub> ), 14.7 (CH <sub>3</sub> ).
IR ( $\text{CCl}_4$ )	2046, 1923, 1545 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{CrFeN}_2\text{O}_6$ : C: 55.88; H: 4.17; N: 4.83. Encontrado: C: 55.61; H: 4.03; N: 5.01.

---

**[(2Z)(3-(*o*-aminofenil)tio)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]pentacarbonilcromo(0), 224b.**


---



Según el método general, se hacen reaccionar 350 mg (1 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), **102a**, junto con 125 mg (1 mmol) de *o*-aminobencenotiol durante 1.5 horas. Tras cromatografía flash del crudo de reacción se obtuvieron 226 mg (48%) de un sólido rojo oscuro identificado como el complejo cromocarbenoide **224b**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 7.38-7.19 (m, 7H, ArH), 6.82-6.73 (m, 3H, ArH y CH), 4.47 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (s ancho, 2H, NH<sub>2</sub>), 0.75 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)  $\delta$  = 326.0 (Cr=C), 224.0 (CO *trans*), 216.5 (CO *cis*), 149.0, 144.5, 138.2, 137.1, 135.1, 132.6, 128.6, 128.2, 119.3, 115.9, 111.6 (C aromáticos y CH), 75.8 (OCH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>).

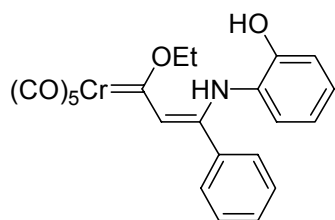
**IR** (CCl<sub>4</sub>) 2054, 1979, 1940, 1610, 1541, 1230 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>CrNO<sub>6</sub>S: C: 55.58; H: 3.60; N: 2.95; S: 6.74.  
Encontrado: C: 55.79; H: 3.83; N: 2.82; S: 6.58.

---

**Pentacarbonil[(2Z)(3-(*o*-hidroxifenil)amino)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), 225a.**


---

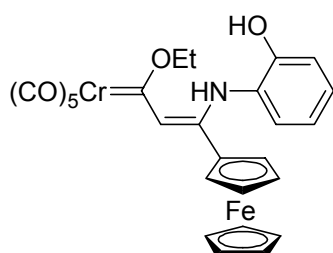


Siguiendo el procedimiento general anteriormente indicado se hacen reaccionar 700 mg (2 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0) **102a**, y 218 mg (2 mmol) de *o*-aminofenol durante 2 horas obteniéndose 900 mg (98%) del complejo cromocarbenoide **225a** como un sólido rojo.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 10.38 (s ancho, 1H, NH), 7.29 (m, 5H, ArH), 6.81 (s ancho, 2H, ArH), 6.54 (s, 1H, CH), 6.46 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.19 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, ArH), 4.91 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 300.7$ (Cr=C), 224.2 (CO <i>trans</i> ), 218.3 (CO <i>cis</i> ), 147.4, 146.7, 135.2, 130.2, 128.7, 126.4, 125.7, 123.9, 122.5, 120.4, 115.7 (C aromáticos y CH), 74.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 15.7 ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	2048, 1969, 1929, 1547, 1221, 1197 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{CrNO}_7$ : C: 57.52; H: 3.73; N: 3.05. Encontrado: C: 57.74; H: 3.91; N: 2.92.

**Pentacarbonil[(2Z)(3-(*o*-hidroxifenil)amino)-1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]-cromo(0), 225b.**



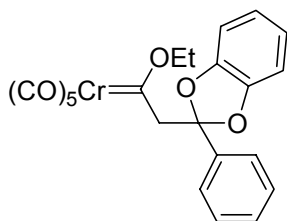
Siguiendo el procedimiento general se hacen reaccionar 150 mg (0.33 mmol) de pentacarbonil[1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]cromo(0) **102c**, con 36 mg (0.33 mmol) de *o*-aminofenol durante 4 horas para obtener 185 mg (100%) del complejo **225b** como un sólido rojo oscuro.

<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 10.32$ (s ancho, 1H, NH), 7.04 (s, 1H, CH), 6.95 (s ancho, 1H, ArH), 6.80 (s ancho, 1H, ArH), 6.64 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.55 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH), 5.34 (s ancho, 1H, OH), 4.76 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.29 (m, 4H, CH), 4.18 (s, 5H, Cp), 1.49 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 288.6$ (Cr=C), 224.2 (CO <i>trans</i> ), 219.0 (CO <i>cis</i> ), 151.0, 148.2, 126.9, 126.2, 125.3, 122.4, 120.6, 116.0 (C aromáticos y CH), 77.9 (Cq), 74.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.2 (CH), 71.0 (Cp), 70.5 (CH), 15.7 ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	2046, 1985, 1919, 1549, 1439 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{CrFeNO}_7$ : C: 55.05; H: 3.73; N: 2.47. Encontrado: C: 55.19; H: 3.96; N: 2.62.

---

**Pentacarbonil[2-(2-fenil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etoxietaniliden]cromo(0), 234a.**


---



Sobre una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (175 mg, 0.5 mmol) y catecol (55 mg, 0.5 mmol) en 5 mL de Et<sub>2</sub>O a temperatura ambiente se adiciona Et<sub>3</sub>N (101 mg, 1 mmol). La mezcla resultante se agita bajo atmósfera de argón hasta la desaparición del complejo de partida (48 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción resultante se purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón y empleando hexano como eluyente. De esta forma se obtienen 115 mg (50%) de un sólido naranja identificado como el complejo cromocarbenoide **234a**.

**<sup>1</sup>H-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

δ = 7.50-7.47 (m, 2H, ArH), 7.35-7.26 (m, 3H, ArH), 6.72 (s, 4H, ArH), 4.80 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

δ = 353.8 (Cr=C), 223.4 (CO *trans*), 215.9 (CO *cis*), 146.8, 140.6, 129.0, 128.4, 124.9, 121.6, 115.2 (Cq), 108.5 (C y CH aromáticos), 78.5 (OCH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR (CCl<sub>4</sub>)**2064, 1989, 1946, 1485, 1238 cm<sup>-1</sup>.**Análisis elemental**Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>CrO<sub>8</sub>:

C: 57.40; H: 3.50.

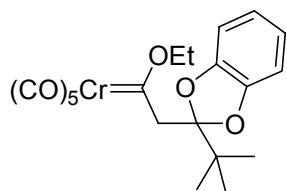
Encontrado:

C: 57.67; H: 3.71.

---

**Pentacarbonil[2-(2-*tert*-butil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etoxietaniliden]cromo(0), 234b.**


---



Sobre una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-*tert*-butil-2-propiniliden]cromo(0), **102e**, (165 mg, 0.5 mmol) en 5 mL de THF anhidro se adiciona una disolución de catecol (55 mg, 0.5 mmol) y *tert*-butóxido sódico (99 mg, 1 mmol) en 5 mL de THF anhidro a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agita bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción resultante se



purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón y empleando hexano como eluyente. De esta forma se obtienen 102 mg (46%) de un sólido naranja identificado como el complejo cromocarbenoide **234b**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 6.68-6.59 (m, 4H, ArH), 4.60 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 3.89 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.09 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.01 (s, 9H, 3CH <sub>3</sub> ).	
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 357.9 (Cr=C), 223.5 (CO <i>trans</i> ), 215.9 (CO <i>cis</i> ), 148.5 (C <i>ipso</i> ), 121.7 (Cq), 120.9, 107.3 (CH aromáticos), 78.7 (OCH <sub>2</sub> ), 63.4 (CH <sub>2</sub> ), 41.5 (Cq), 24.1 (CH <sub>3</sub> ), 14.2 (CH <sub>3</sub> ).	
IR (CCl <sub>4</sub> )	2062, 1985, 1946, 1489, 1238 cm <sup>-1</sup> .	
Análisis elemental	Calculado para C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>8</sub> :	C: 54.55; H: 4.58.
	Encontrado:	C: 54.73; H: 4.81.

### Síntesis de los complejos pentacarbonil(isonitril)cromo(0).

La síntesis de este tipo de complejos se puede llevar a cabo desde los correspondientes complejos alcoxicarbénoides **211**, obtenidos mediante adición 1,4 de 1,2-diaminobenceno sobre los complejos alquínilcarbénoides **102**, utilizando dos métodos diferentes:

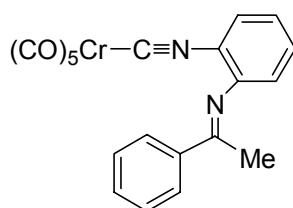
**Método A:** Este método supone el tratamiento de los complejos **211** con gel de sílice, bien agitando una disolución del complejo de partida en presencia de SiO<sub>2</sub> bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante varias horas o simplemente mediante la cromatografía de los complejos **211** a través de una columna de gel de sílice.

**Método B:** Este otro método implica la calefacción a 50 °C de los complejos de partida **211** en disolución de THF y bajo una atmósfera de argón.

---

### Pentacarbonil[(2-[(1*E*)-1-feniletiliden]amino}fenil)isonitril]cromo(0), **212a**.

---



**Método A:** Sobre una disolución del complejo cromocarbenoide **211a** (50 mg, 0.11 mmol) en una mezcla de hexano:AcOEt (10:1) se adicionan 500 mg de SiO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y se agita bajo atmósfera inerte hasta la desaparición del producto de partida (48 horas, comprobado por c.c.f.). El crudo de reacción se disuelve en AcOEt y se filtra sobre un lecho

de Celita. La posterior cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (hexano:AcOEt 10:1) proporcionó 27 mg (60%) del complejo **212a** como un sólido amarillo pálido.

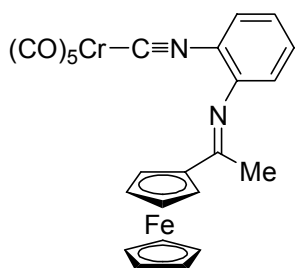
**Método B:** Una disolución del complejo cromocarbenoide **211a** (100 mg, 0.22 mmol) en 5 mL de THF anhidro se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del producto de partida (8 horas, comprobado por c.c.f.). Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (2:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y SiO<sub>2</sub> para proporcionar 66 mg (73%) del complejo **212a**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.97 (d, <i>J</i> = 7.5, 2H, ArH), 7.44-7.32 (m, 3H, ArH), 7.29 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, ArH), 7.03 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H, ArH), 6.82 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H, ArH), 2.23 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 216.6 (CO <i>trans</i> ), 214.5 (Cr-CN), 214.3 (CO <i>cis</i> ), 168.6 (C=N), 148.5, 137.9, 131.4, 129.7, 128.4, 128.4, 127.5, 126.2, 123.7, 120.5 (C y CH aromáticos), 18.0 (CH <sub>3</sub> ).
IR (CCl <sub>4</sub> )	2137 (CN), 2054, 1998, 1958, 1639 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : C: 58.26; H: 2.93; N: 6.79. Encontrado: C: 58.51; H: 3.17; N: 6.65.

---

**Pentacarbonil[(2-{{(1*E*)-1-ferroceniletíden}amino}fenil)isonitril]cromo(0), **212b**.**

---



**Método A:** 1.13 g (2 mmol) del complejo cromocarbenoide **211b** se sometieron a cromatografía en columna flash sobre gel de sílice bajo presión de argón obteniéndose 935 mg (90%) de un sólido naranja identificado como el complejo **212b**. Mediante cristalización por difusión a 0 °C de temperatura en mezcla pentano:AcOEt se obtuvo un único cristal que se analizó por difracción de rayos-X obteniéndose la estructura inequívoca para el complejo **212b**.

**Método B:** Una disolución del complejo cromocarbenoide **211b** (100 mg, 0.18 mmol) en 5 mL de THF anhidro se calienta a

50 °C bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del producto de partida (10 horas, comprobado por c.c.f.). Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (2:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y SiO<sub>2</sub> para proporcionar 80 mg (87%) del complejo **212a**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.32-7.24 (m, 2H, ArH), 7.01 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H, ArH), 6.79 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H, ArH), 4.77 (s, 2H, CH Fc), 4.40 (s, 2H, CH Fc), 4.16 (s, 5H, Cp), 2.08 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 216.7 (CO <i>trans</i> ), 214.5 (Cr-CN), 214.3 (CO <i>cis</i> ), 171.2 (C=N), 148.8, 129.5, 126.2, 123.4, 120.7 (C y CH aromáticos), 82.0 (Cq), 71.2 (CH Fc), 69.5 (Cp), 68.8 (CH Fc), 18.6 (CH <sub>3</sub> ).
IR (CCl <sub>4</sub> )	2141 (CN), 2056, 1998, 1954, 1626, 1464, 1215 cm <sup>-1</sup> .
MS (E.S.I.), [M-H] <sup>+</sup>	521.1.
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> CrFeN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : C: 55.41; H: 3.10; N: 5.38. Encontrado: C: 55.64; H: 3.27; N: 5.55.

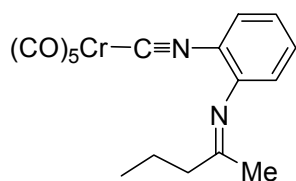
#### Experimentos de deuteración:

El complejo cromocarbenoide **211b** (100 mg, 0.18 mmol) se disuelve en una mezcla de THF anhidro (2.5 mL) y CD<sub>3</sub>OD (0.5 mL) y se calienta a 50 °C bajo atmósfera argón hasta la desaparición completa del complejo inicial (10 horas, comprobado por c.c.f.). Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se disuelve de nuevo en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (2:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y gel de sílice. La eliminación del disolvente a presión reducida proporcionó 80 mg (87%) del compuesto deuterado **212b-d<sub>3</sub>** en el grupo metilo.

---

#### **Pentacarbonil[(2-((1*E*)-1-propiletiliden]amino}fenil)isonitril]cromo(0), 212c.**

---

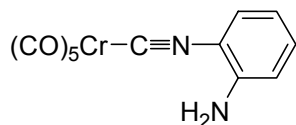


**Método B:** Una disolución del complejo **211c** (100 mg, 0.24 mmol) en 5 mL de THF anhidro se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón durante 29 horas. Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (1:1) y se filtra sobre un lecho de Celita. La evaporación del disolvente

proporcionó 37 mg (43%) del complejo **212c** como un aceite amarillo pálido.

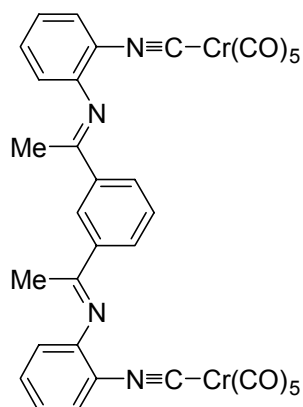
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.28-7.19 (m, 2H, ArH), 6.99 (m, 1H, ArH), 6.71 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H, ArH), 2.43 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.77 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.68 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 0.97 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 216.7 (CO <i>trans</i> ), 214.5 (CO <i>cis</i> ), 175.7 (C=N), 148.3, 129.7, 126.5, 123.5, 120.7 (C y CH aromáticos), 42.9 (CH <sub>2</sub> ), 20.4 (CH <sub>3</sub> ), 19.3 (CH <sub>2</sub> ), 13.7 (CH <sub>3</sub> ). La señal correspondiente al grupo isonitrilo no fue detectada.
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2139 (CN), 2056, 1996, 1956, 1664, 1477, 1446 cm <sup>-1</sup> .

**Pentacarbonil[(2-aminofenil)isonitril]cromo(0), 213.**



**Método A:** Sobre una disolución del complejo carbenoide **211c** (100 mg, 0.24 mmol) en una mezcla de hexano:AcOEt (10:1) a temperatura ambiente se adiciona 1.0 g de SiO<sub>2</sub>. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte hasta la desaparición del complejo de partida (46 horas, comprobado por c.c.f.). El crudo de reacción se disuelve en AcOEt y se filtra sobre un lecho de Celita. La cromatografía en columna flash de gel de sílice del crudo de reacción proporcionó 43 mg (58%) de un sólido blanco identificado como el complejo **213**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.15-7.08 (m, 2H, ArH), 6.75-6.65 (m, 2H, ArH), 3.99 (s ancho, 2H, NH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 216.6 (CO <i>trans</i> ), 214.5 (CO <i>cis</i> ), 142.8, 130.1, 126.4, 118.5, 115.8 (C y CH aromáticos). La señal correspondiente al grupo isonitrilo no fue detectada.
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2143 (CN), 2058, 1940, 1495 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : C: 46.47; H: 1.95; N: 9.03. Encontrado: C: 46.72; H: 2.17; N: 9.18.

**Complejo decacarbonil[bis-isonitrilo]dicromo(0), 216.**

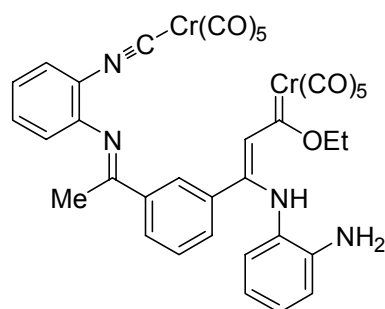
**Método B:** Una disolución del complejo bis-carbénico **215**, (100 mg, 0.12 mmol) en 5 mL de THF anhidro se calentó a 50 °C bajo una atmósfera de argón durante 17 horas. La cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón del crudo de reacción proporcionó 54 mg (60%) del complejo **216** como un sólido blanco.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 8.64 (s, 1H, ArH), 8.13 (m, 2H, ArH), 7.32-7.25 (m, 5H, ArH), 7.05 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, ArH), 6.82 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, ArH), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  = 216.6 (CO *trans*), 214.3 (Cr-CN), 214.3 (CO *cis*), 168.0 (C=N), 148.4, 138.0, 130.4, 129.7, 128.4, 126.2, 123.8, 120.5, 118.1 (C y CH aromáticos), 18.0 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 2137 (CN), 2054, 1998, 1959, 1637, 1223 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: C: 54.70; H: 2.43; N: 7.51.  
Encontrado: C: 54.94; H: 2.27; N: 7.68.

**Complejo decacarbonil[carbeno-isonitrilo]dicromo(0), 217.**

**Método A:** La cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón de 300 mg (0.36mmol) del complejo bis-carbénico **215** proporcionó 86 mg (29%) del complejo de doble transposición **216** como un sólido blanco y 80 mg (25%) del complejo **217** como un sólido rojo.

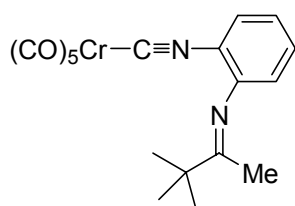
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 9.95 (s ancho, 1H, NH), 8.10 (s, 1H, ArH), 7.97 (s, 1H, ArH), 7.28 (m, 4H, ArH), 7.05 (m, 1H, ArH), 6.89-6.78 (m, 2H, ArH), 6.68-6.64 (m, 2H, CH), 6.43-6.40 (m, 2H, ArH), 4.92 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.79 (s ancho, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.14

	(s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.59 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 301.8 (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 218.2 (CO <i>cis</i> ), 216.5 (CO <i>trans</i> ), 214.2 (CO <i>cis</i> ), 173.5, 167.3, 148.2, 140.4, 138.2, 135.1, 131.4, 129.7, 129.2, 128.6, 128.1, 127.4, 126.5, 126.1, 125.0, 123.9, 121.9, 120.3, 119.1, 118.0, 116.4 (C y CH aromáticos), 74.8 (OCH <sub>2</sub> ), 17.6 (CH <sub>3</sub> ), 15.8 (CH <sub>3</sub> ). La señal correspondiente al grupo isonitrilo no fue detectada.
IR (CCl <sub>4</sub> )	2137 (CN), 2052, 1998, 1959, 1932, 1541, 1373, 1188 cm <sup>-1</sup> .
Análisis elemental	Calculado para C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> : C: 54.55; H: 3.05; N: 7.07. Encontrado: C: 54.74; H: 3.21; N: 7.26.

---

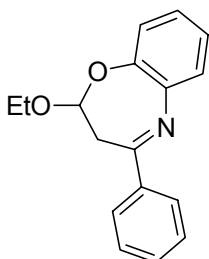
**Pentacarbonil[(2-[(1*E*)-1-*terc*-butiletiliden]amino}fenil)isonitril]cromo(0), 212d.**

---



Sobre una disolución de pentacarbonil[1-etoxi-3-*terc*-butil-2-propiniliden]cromo(0), **102e**, (250 mg, 0.76 mmol) en 25 mL de THF anhidro a -78 °C se adiciona 1,2-diaminobenceno (82 mg, 0.76 mmol). La mezcla de reacción se deja que alcance la temperatura ambiente hasta la desaparición de producto inicial (1 hora, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a vacío y el crudo de reacción se cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón para obtener 63 mg (21%) del complejo **212d** como un sólido blanco junto con 93 mg (40%) del complejo **213**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.30-7.20 (m, 2H, ArH), 6.98 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H, ArH), 6.63 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H, ArH), 1.76 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.22 (s, 9H, CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 216.7 (CO <i>trans</i> ), 214.5 (CO <i>cis</i> ), 181.8 (C=N), 148.0, 129.7, 127.4, 123.4, 120.4 (C y CH aromáticos), 40.8 (Cq), 27.8 (CH <sub>3</sub> ), 16.1 (CH <sub>3</sub> ). La señal correspondiente al grupo isonitrilo no fue detectada.
IR (CCl <sub>4</sub> )	2139 (CN), 2056, 1996, 1958, 1655, 1475 cm <sup>-1</sup> .
Análisis elemental	Calculado para C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : C: 55.11; H: 4.11; N: 7.14. Encontrado: C: 55.35; H: 4.29; N: 7.33.

**2-Etoxi-4-fenil-2,3-dihidro-1,5-benzoxazepina, 229a.**

Una disolución del complejo **225a** (100 mg, 0.22 mmol) en 5 mL de THF anhidro se refluje bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del producto de partida (5 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción obtenido se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (2:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y gel de sílice. La eliminación del disolvente a vacío proporcionó 27 mg (47%) de un aceite amarillo pálido identificado como el compuesto **229a**.

<sup>1</sup>H-RMN  
(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

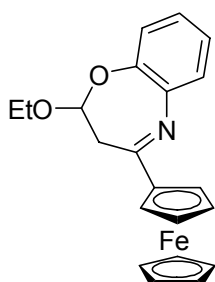
δ = 7.95-7.92 (m, 2H, ArH), 7.42-7.40 (m, 3H, ArH), 7.26-7.23 (m, 1H, ArH), 7.15 (m, 1H, ArH), 7.08 (m, 1H, ArH), 7.02-7.00 (m, 1H, ArH), 5.54 (dd, *J* = 9.7 Hz, *J* = 3.8 Hz, 1H, CH), 4.01 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.64 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.26 (dd, *J* = 13.8 Hz, *J* = 3.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (dd, *J* = 13.8 Hz, *J* = 9.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN  
(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

δ = 165.5 (C=N), 145.0 (Cq), 142.4 (Cq), 138.6 (Cq), 130.7, 128.6, 127.3, 126.7, 126.2, 124.7, 123.4, (CH aromáticos), 109.3 (CH), 64.1 (OCH<sub>2</sub>), 35.8 (CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>).

IR (CCl<sub>4</sub>) 1608, 1572, 1477, 1221, 1097 cm<sup>-1</sup>.

MS (E.S.I.), [M-H]<sup>+</sup> 268.3.

**2-Etoxi-4-ferrocenil-2,3-dihidro-1,5-benzoxazepina, 229b.**

Una disolución del complejo carbenoide **225b** (96 mg, 0.17 mmol) en 5 mL de THF anhidro se refluje bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del producto de partida (5 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a vacío y el crudo de reacción se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (2:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y gel de sílice. La eliminación del disolvente a presión reducida proporcionó 54 mg (86%) del compuesto **229b** como un sólido naranja.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 7.16-6.95$  (m, 4H, ArH), 5.55 (dd,  $^1J = 9.6$  Hz,  $^2J = 4.1$  Hz, 1H, CH), (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) 4.86 (s ancho, 1H, CH Fc), 4.76 (s ancho, 1H, CH Fc), 4.44 (s ancho, 2H, CH Fc), 4.16 (s, 5H, Cp), 4.09 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 2.88 (dd,  $J = 13.7$  Hz,  $J = 4.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (dd,  $J = 13.7$  Hz,  $J = 9.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 167.9$  (C=N), 144.9 (Cq), 142.8 (Cq), 126.3, 125.4, 124.8, 123.4 (CH aromáticos), 109.3 (CH), 82.6 (Cq Fc), 71.6 (CH Fc), 71.1 (CH Fc), 69.7 (Cp), 68.3 (CH), 68.2 (CH), 63.9 (OCH<sub>2</sub>), 36.9 (CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 1605, 1585, 1472, 1097 cm<sup>-1</sup>.

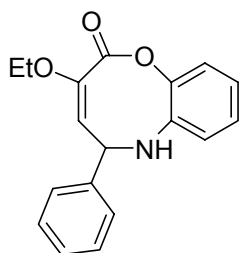
**Análisis elemental** Calculado para C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>2</sub>: C: 67.22; H: 5.64; N: 3.73.  
Encontrado: C: 67.05; H: 5.81; N: 3.89.

### Experimento de deuteración:

El complejo carbenoide **225b** (100 mg, 0.18 mmol) se disuelve en una mezcla de 5 mL de THF anhidro y 0.5 mL de CD<sub>3</sub>OD y se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del complejo de partida (24 horas, comprobado por c.c.f.). Una vez eliminado el disolvente, el crudo de reacción se disuelve en una mezcla de hexano:Et<sub>2</sub>O (1:1) y se filtra sobre un lecho doble de Celita y SiO<sub>2</sub>. La evaporación del disolvente proporcionó 46 mg (70%) del compuesto **229b-d** con un 33% de grado de deuteración en el grupo CH y un 58% y 72% de deuteración en el grupo metileno.

### Reacción del complejo cromocarbonide **225b** con NaH:

#### **3-Etoxi-5-fenil-5,6-dihidro-2H-1,6-benzoxazocin-2-ona, 230.**



Sobre una disolución del complejo **225b** (100 mg, 0.22 mmol) en 2 mL de THF anhidro a 0 °C se adicionan 11 mg de NaH (0.26 mmol, al 60% en aceite mineral). La mezcla de reacción se agita durante una hora a 0 °C y luego se permite que alcance temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se agita hasta la desaparición total del material de partida (4 horas, comprobado por c.c.f.). La mezcla de reacción se hidroliza con unas gotas de H<sub>2</sub>O, se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se filtra sobre



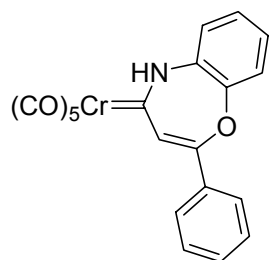
un lecho de Celita. La posterior cromatografía en columna flash de gel de sílice proporcionó 23 mg (39%) de la benzoxazepina **229a** como un aceite amarillo pálido y 24 mg (36%) de otro aceite amarillo pálido identificado como el compuesto **230**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 8.09$ (s, 1H, NH), 7.20-7.13 (m, 3H, ArH), 7.07-6.91 (m, 5H, ArH), (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) 6.73 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 5.88 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, CH), 5.68 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, CH), 3.94 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 1.39 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	$\delta = 166.4$ (Cq), 150.9 (Cq), 148.2 (Cq), 135.2 (Cq), 129.1, 128.5, 128.0, (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz) 126.5, 125.6 (Cq), 123.0, 121.0, 120.9 (CH aromáticos), 113.2 (CH), 66.3 (OCH <sub>2</sub> ), 63.1 (CH), 14.2 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1684, 1647, 1497, 1321, 1138 cm <sup>-1</sup> .
<b>MS</b> (E.I.), $m/z$ (%)	295 (M <sup>+</sup> , 100), 266 (44), 238 (38), 220 (36), 196 (48), 131 (70), 103 (96), 77 (66).

---

#### Pentacarbonil[(2-fenil-1,5-benzoxazepin-4(5H)-iliden]cromo(0), **226**.

---



Sobre una disolución de 2-aminofenol (55 mg, 0.5 mmol) en 2 mL de THF anhidro a temperatura ambiente se adicionan en una única porción 49 mg (0.5 mmol) de Na<sup>t</sup>-BuO. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y entonces se añade una disolución del complejo pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**, (175 mg, 0.5 mmol) en 4 mL de THF anhidro. Después de 15 minutos de reacción el complejo de partida ha reaccionado por completo. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón para obtener 80 mg (40%) de un sólido rojo oscuro identificado como el complejo aminocarbenoide **226**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	$\delta = 10.00$ (s ancho, 1H, NH), 7.81-7.77 (m, 2H, ArH), 7.42-7.40 (m, (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) 3H, ArH), 7.18 (m, 2H, ArH), 7.09 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH).
--------------------------	---

<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 274.7 (Cr=C), 223.1 (CO <i>trans</i> ), 217.3 (CO <i>cis</i> ), 153.7, 150.4, 132.9, 132.8, 131.2, 129.1, 129.0, 127.5, 126.1, 121.8, 121.8, 119.0 (C aromáticos y CH).	
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2052, 1938, 1560 cm <sup>-1</sup> .	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>22</sub> H <sub>11</sub> CrNO <sub>6</sub> :	C: 58.12; H: 2.68; N: 3.39.
	Encontrado:	C: 58.38; H: 2.89; N: 3.21.

---

**Pentacarbonil[(2-fenil-1,5-benzotiazepin-4(5*H*)-iliden]cromo(0), 227 y 2-fenil-1,5-benzotiazepin-4(5*H*)-ona, 228**

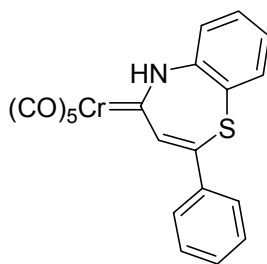
---

Una disolución del complejo **224b** (100 mg, 0.21 mmol) en 5 mL de THF anhidro se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa de complejo de partida (29 horas, comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a vacío y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice proporcionando 27 mg (51%) del compuesto **228** como un sólido blanco y 10 mg (11%) del complejo cromocarbenoide **227** como un sólido aceitoso rojo oscuro.

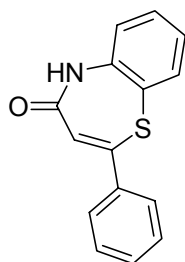
---

**Pentacarbonil[(2-fenil-1,5-benzotiazepin-4(5*H*)-iliden]cromo(0), 227.**

---



<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 10.63 (s ancho, 1H, NH), 7.75 (m, 2H, ArH), 7.49 (m, 2H, ArH), 7.34 (m, 6H, ArH y CH).	
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 280.6 (Cr=C), 227.9 (CO <i>trans</i> ), 217.2 (CO <i>cis</i> ), 161.8, 141.4, 138.2, 136.7, 136.2, 134.1, 133.4, 129.9, 128.7, 128.6, 128.1, 123.0 (C aromáticos y CH).	
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2054, 1940, 1551, 1472, 1254 cm <sup>-1</sup> .	

**2-Fenil-1,5-benzotiazepin-4(5H)-ona, 228.**<sup>139</sup>

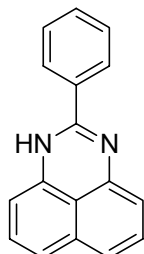
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 8.06-8.00 (m, 3H, ArH), 7.84 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.47-7.40 (m, 4H, ArH), 7.32 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, ArH).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 168.0 (Cq), 154.1 (Cq), 135.0 (Cq), 133.6 (Cq), 130.9, 129.0, 127.5, 126.3, 125.2, 123.2, 121.6 (C aromáticos y CH).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	1635, 1578, 1554, 1514, 1481, 1435, 1225 cm <sup>-1</sup> .
<b>MS</b> (E.I.), <i>m/z</i> (%)	253 (M <sup>+</sup> , 6), 236 (16), 211 (100), 108 (21), 82 (14), 69 (33).

<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOS: C: 71.12; H: 4.38; N: 5.53; S: 12.66.
	Encontrado: C: 71.37; H: 4.54; N: 5.72; S: 12.83.

**Procesos de fragmentación de complejos alquilcarbenoides. Método general para la síntesis de las perimidinas 2-sustituidas.**

En un experimento típico, el correspondiente complejo alquilcarbenoide **102** se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro y se adiciona 1,8-diaminonaftaleno (en proporción 1:1). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón hasta la desaparición completa del complejo de partida (comprobado por c.c.f.). El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash de gel de sílice bajo presión de argón. En algunos casos, las perimidinas obtenidas pudieron ser aisladas por tratamiento del crudo de reacción con hexano. En estas condiciones, la correspondiente perimidina precipita como un sólido anaranjado el cual se filtra y se lava con hexano destilado obteniéndose el compuesto puro tras cristalización en EtOH. La evaporación del filtrado a vacío proporciona el complejo carbenoide **178**.

<sup>139</sup> (a) Krapcho, J.; Turk, C. F. *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 191. (b) Kaupp, G.; Gruendken, E.; Matthies, D. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3109.

**2-Fenil-1H-perimidina, 235a.**

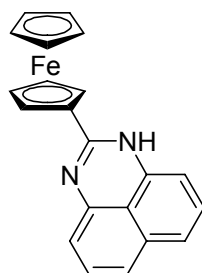
a) Siguiendo el método general, a partir de 150 mg (0.43 mmol) del complejo cromocarbenoide **102a**, 68 mg (0.43 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se obtienen, tras 24 horas de reacción, 84 mg (80%) de la perimidina **235a** como un sólido anaranjado y 90 mg (80%) del complejo cromocarbenoide **178a** como un aceite naranja.

b) Análogamente, a partir de 150 mg (0.31 mmol) del complejo carbenoide de wolframio(0) **102b**, 49 mg (0.31 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se obtuvieron, tras 7.5 horas de reacción, 112 mg (97%) de la perimidina **235a** y 74 mg (91%) del complejo carbenoide de wolframio(0) **178b**.

<sup>1</sup> H-RMN	δ = 7.78 (m, 2H, ArH), 7.44-7.37 (m, 3H, ArH), 7.14-7.04 (m, 4H, ArH), (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	6.53 (s ancho, 2H, ArH).
<sup>13</sup> C-RMN	δ = 152.7 (C=N), 135.4, 134.0, 131.0, 128.9, 128.3, 126.2, 121.8, 119.8 (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	(C y CH aromáticos).
IR (KBr)	1636, 1597, 1566, 1404, 1371 cm <sup>-1</sup> .	
MS (E.I.) m/z (%)	245 (M+1, 22), 244 (M <sup>+</sup> , 100), 166 (32), 122 (18).	
Análisis elemental	Calculado para C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> :	C: 83.58; H: 4.95; N: 11.47.
	Encontrado:	C: 83.71; H: 4.86; N: 11.35.

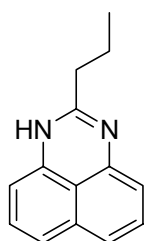
**Experimento de deuteración:**

Siguiendo el método general, a partir de 150 mg (0.43 mmol) del complejo carbenoide **102a**, 68 mg (0.43 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 8.5 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>OD (en proporción 16:1) se obtuvieron, tras 3 horas de reacción, 93 mg (88%) de la perimidina deuterada **235a-d<sub>1</sub>** y 73 mg (62%) de una mezcla en proporción 1:1 de complejo carbenoide deuterado y sin deuterar **178a** como un aceite naranja.

**2-Ferrocenil-1H-perimidina, 235b.**<sup>140</sup>

Siguiendo el método general, a partir de 150 mg (0.32 mmol) del complejo metal-carbenoide **102c**, 52 mg (0.32 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, después de 24 horas de reacción y posterior tratamiento del crudo de reacción con hexano (véase método general), se obtuvieron 113 mg (100%) de la perimidina **235b** como un sólido anaranjado y 72 mg (83%) del complejo carbenoide **178a** como un aceite naranja.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.14-7.04 (m, 4H, ArH), 6.62 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H, ArH), 4.87 (s ancho, 2H, CH), 4.31 (s ancho, 2H, CH), 4.19 (s, 5H, Cp).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 125 MHz)	δ = 155.1 (C=N), 145.3, 138.4, 135.1, 128.9, 127.9, 121.2, 118.3, 117.2, 113.0, 102.0 (C y CH aromáticos), 77.1 (Cq Fc), 70.2 (CH Fc), 69.5 (Cp), 67.6 (CH Fc).
<b>IR</b> (KBr)	3422, 1636, 1593, 1412, 1373 cm <sup>-1</sup> .
<b>MS</b> (E.I.), <i>m/z</i> (%)	352 (M <sup>+</sup> , 100), 286 (71), 176 (16), 56 (10).
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> FeN <sub>2</sub> : C: 71.61; H: 4.58; N: 7.95. Encontrado: C: 71.78; H: 4.44; N: 8.03.

**2-Propil-1H-perimidina, 235c.**

Tal y como se indica en el método general, a partir de 150 mg (0.48 mmol) del complejo cromocarbenoide **102d**, 76 mg (0.48 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tras 24 horas de reacción se obtuvieron 73 mg (72%) de la perimidina **235c** como un sólido anaranjado y 84 mg (66%) del complejo carbenoide **178a** como un aceite naranja.

<sup>140</sup> Popp, F. D.; Moynahan, E. B. *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, 7, 739.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 7.09-7.00$  (m, 4H, ArH), 6.43 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H, ArH), 4.62 (s ancho, 1H, NH), 2.26 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (sextuplete,  $J = 7.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.97 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

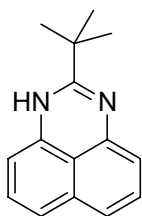
**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 156.9$  (C=N), 140.5, 135.3, 128.2, 121.7, 119.4, 107.8 (C y CH aromáticos), 37.6 (CH<sub>2</sub>), 20.7 (CH<sub>2</sub>), 13.6 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr) 3393, 2961, 1636, 1607, 1585, 1414, 1373 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>: C: 79.97; H: 6.71; N: 13.32.

Encontrado: C: 80.06; H: 6.62; N: 13.25.

### **2-*terc*-Butil-1*H*-perimidina, 235d.**



Seguendo el método general, a partir de 160 mg (0.48 mmol) del complejo carbenoide **102e**, 76 mg (0.48 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 16 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tras 24 horas de reacción, se obtuvieron 83 mg (77%) de la perimidina **235d** como un sólido anaranjado y 79 mg (62%) del complejo cromocarbenoide **178a** como un aceite naranja.

**<sup>1</sup>H-RMN**  $\delta = 7.19-6.98$  (m, 4H, ArH), 6.46 (s ancho, 2H, ArH), 1.27 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

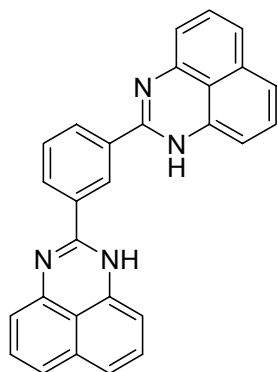
**<sup>13</sup>C-RMN**  $\delta = 161.7$  (C=N), 140.8, 135.2, 128.1, 121.4, 119.2, 108.2 (C y CH aromáticos), 36.6 (Cq), 28.0 (CH<sub>3</sub>).

(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz)

**IR** (CCl<sub>4</sub>) 3452, 2966, 1634, 1599, 1406, 1373 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: C: 80.32; H: 7.19; N: 12.49.

Encontrado: C: 80.15; H: 7.25; N: 12.63.

**2-[3-(1H-perimidin-2-il)fenil]-1H-perimidina, 236.**

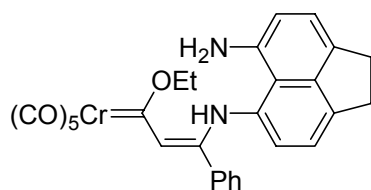
Siguiendo el método general, a partir de 150 mg (0.24 mmol) del complejo bis-carbénico **214**, 80 mg (0.51 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> después de 1.5 horas de reacción y posterior tratamiento del crudo con hexano (véase método general), se obtuvieron 98 mg (100%) de la perimidina **236** como un sólido anaranjado y 73 mg (58%) del complejo carbenoide **178a** como un aceite naranja.

**<sup>1</sup>H-RMN** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 200 MHz) δ = 10.84 (s, 2H), 8.63 (s, 1H, ArH), 8.18 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, ArH), 7.72 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H, ArH), 7.22-7.05 (m, 8H, ArH), 6.76 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, ArH), 6.60 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, ArH).

**<sup>13</sup>C-RMN** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ = 152.4 (C=N), 144.8, 138.4, 135.1, 133.8, 129.2, 128.9, 128.6, 128.0, 125.4, 121.6, 119.4, 117.8, 114.0, 102.9 (C y CH aromáticos).

**IR** (KBr) 3335, 3047, 1634, 1593, 1373 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>: C: 81.93; H: 4.42; N: 13.65.  
Encontrado: C: 82.10; H: 4.45; N: 13.86.

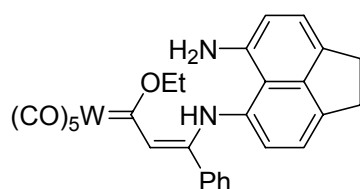
**[(2Z)(3-(6-aminoacenaften-5-ilamino)-3-fenil-2-propeniliden)]pentacarbonilcromo(0), 237a.**

Siguiendo el método general, a partir de 150 mg (0.43 mmol) del complejo metal-carbenoide **102a**, 79 mg (0.43 mmol) de 5,6-diaminoacenafteno y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, después de 6.5 horas de reacción, se obtuvieron 229 mg (100%) del complejo **237a** como un sólido rojo oscuro.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ = 10.96 (s ancho, 1H, NH), 7.31-7.15 (m, 5H, ArH), 7.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, ArH), 6.74-6.70 (m, 2H, ArH), 6.65 (s, 1H, CH), 6.35 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, ArH), 4.91 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.30 (s ancho, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.18 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 300.7$ (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 218.3 (CO <i>cis</i> ), 147.9, 144.8, 141.5, 139.2, 137.0, 135.3, 131.2, 129.8, 129.3, 128.7, 128.5, 126.0, 125.5, 122.6, 118.7, 114.4 (C aromáticos y CH), 75.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 15.7 ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	2050, 1983, 1927, 1535, 1219 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{O}_6$ : C: 62.92; H: 4.15; N: 5.24. Encontrado: C: 63.15; H: 4.32; N: 5.41.

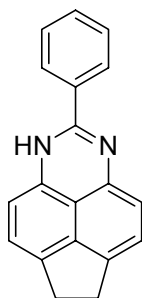
**[(Z)(3-(6-aminoacenaften-5-ilamino)-3-fenil-2-propeniliden)]pentacarbonilwolframio(0), **237b**.**



Análogamente para el complejo de wolframio(0), a partir de 150 mg (0.31 mmol) del complejo carbenoide **102b**, 57 mg (0.31 mmol) de 5,6-diaminoacenafteno y 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tras 6 horas de reacción, se obtuvieron 206 mg (100%) del complejo carbenoide **237b** como un sólido rojo oscuro.

<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 11.10$ (s ancho, 1H, NH), 7.31-7.17 (m, 5H, ArH), 7.04 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH), 6.74-6.70 (m, 3H, ArH y CH), 6.37 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH), 4.76 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.29 (s ancho, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.18 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 1.54 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)	$\delta = 277.3$ (W=C), 203.8 (CO <i>trans</i> ), 199.0 (CO <i>cis</i> ), 151.5, 144.9, 141.5, 139.1, 137.1, 135.2, 131.1, 130.0, 129.1, 128.6, 125.5, 125.4, 120.4, 118.8, 117.6, 114.5 (C aromáticos y CH), 77.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	2058, 1969, 1929, 1537, 1219 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$ : C: 50.47; H: 3.33; N: 4.20. Encontrado: C: 50.70; H: 3.21; N: 4.36.



**2-Fenil-6,7-dihidro-1H-ciclopenta[gh]perimidina, 238.**

Cuando el complejo **237a** (229 mg, 0.43 mmol) se cromatografía en columna flash en gel de sílice bajo presión de argón se obtuvieron 102 mg (88%) de la perimidina **238** y 62 mg (55%) del complejo **178a** como un aceite naranja. De igual forma, el tratamiento del complejo **237b** (206 mg, 0.31 mmol) con gel de sílice en columna flash proporcionó 75 mg (89%) de la perimidina **238** y 83 mg (67%) del complejo **178b** como un aceite naranja.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.76-7.73 (m, 2H, ArH), 7.40-7.38 (m, 3H, ArH), 6.82 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, ArH), 6.38 (s ancho, 2H, ArH), 3.16 (s, 4H, 2CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 50 MHz)	δ = 153.5 (C=N), 140.7, 135.7, 134.1, 130.7, 128.2, 126.6, 121.2, 119.4 (C y CH aromáticos), 30.2 (2CH <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (KBr)	3421, 1635, 1593, 1560, 1550, 1458 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> : C: 84.42; H: 5.22; N: 10.36. Encontrado: C: 84.29; H: 5.13; N: 10.47.

#### 4.4. Conclusiones.

- El estudio de la reactividad de los complejos alquínil-carbenoides con distintos dinucleófilos nos ha permitido describir nuevos procesos de fragmentación que suponen el reordenamiento del esqueleto del ligando carbenoide.
- Las reacciones de los complejos alquínilcarbenoides con 1,2-diaminobenceno produce un reordenamiento pentacarbonil(carbeno)cromo(0)  $\rightarrow$  pentacarbonil(isonitrilo)cromo(0).
- La reacción con diaminas situadas en disposición *peri* provoca la fragmentación del ligando carbenoide para formar perimidinas 2-sustituidas junto al complejo pentacarbonil[(alcoxi)(metil)carbeno]metal(0).
- La inhibición de estos procesos de reordenamiento se puede lograr cambiando la naturaleza del heteroátomo. De esta forma se obtiene productos análogos a los propuestos en las etapas intermedias de dicho proceso de reordenamiento y fragmentación.

## **V. Parte experimental general**

## 5. Parte experimental general.

### 5.1. Disolventes y reactivos.

Todos los disolventes utilizados en las reacciones en atmósfera inerte se secaron y destilaron antes de su uso según las técnicas habitualmente utilizadas.<sup>141</sup> El tetrahidrofurano (THF) y el éter dietílico (Et<sub>2</sub>O) se refluieron sobre sodio-benzofenona bajo atmósfera de argón. El diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y el acetonitrilo (MeCN) se destilaron sobre hidruro cálcico bajo atmósfera de argón y la trietilamina (Et<sub>3</sub>N) se destiló sobre hidruro cálcico guardándose sobre hidróxido potásico bajo atmósfera de argón.

La manipulación de los reactivos sensibles al oxígeno o a la humedad se realizó siguiendo técnicas de Schlenk estándar. La purificación de los crudos de reacción se llevó a cabo por cromatografía flash en columna, empleando gel de sílice Merck (Kieselgel 60) con un tamaño de partícula de 230-400 mesh como fase estacionaria y como eluyente la mezcla de disolventes indicada en cada caso. Los productos de reacción fueron detectados por cromatografía en capa fina (c.c.f.) por medio de una lámpara de luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  nm) o utilizando como disoluciones reveladoras ácido fosfomolibdico (PMA) (disolución de ácido fosfomolibdico (H<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub>PO<sub>40</sub>) al 5% en EtOH), permanganato potásico (disolución acuosa de KMnO<sub>4</sub> al 1%) o yodo adsorbido en gel de sílice.

### 5.2. Aparatos y equipos.

La caracterización de todos los compuestos sintetizados en esta Memoria se ha realizado con los siguientes equipos:

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se han registrado a temperatura ambiente en el disolvente deuterado indicado en cada caso utilizando los espectrómetros Varian VXR-300S, Bruker AC-200, Bruker Avance 300 o Bruker AMX-500. Los desplazamientos químicos se expresan en la escala  $\delta$  (ppm) utilizando como referencia interna tetrametilsilano (TMS) para los espectros de protón (<sup>1</sup>H, 0.0 ppm) o CDCl<sub>3</sub> para los de carbono 13 (<sup>13</sup>C, 77.0 ppm). Los valores de las constantes de acoplamiento *J* se expresan en

---

<sup>141</sup> Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2ª ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.

Hz. Las muestras de los complejos organometálicos se filtraron a través de Celita 545 inmediatamente antes de registrar su espectro de RMN.

Los espectros de IR recogidos en este trabajo se han registrado en un espectrómetro Perkin-Elmer 781.

Los puntos de fusión se han determinado en capilares abiertos en un aparato electrotérmico digital Gallenkamp y están sin corregir.

Los espectros de masas se han registrado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid en un espectrómetro HP5989A, con detector de cuadrupolo, mediante ionización por impacto electrónico a 70 eV.

El análisis mediante difracción de Rayos X se llevó a cabo mediante un difractómetro de monocristal SMART CCD-BRUKER con monocromador de grafito.

Los microanálisis se han realizado en la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid.

Los siguientes complejos organometálicos se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía:

Pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno]cromo(0), **28**,<sup>142</sup>

Pentacarbonil[(etoxi)(fenil)carbeno]wolframio(0), **94**,<sup>143</sup>

Pentacarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0), **175**,<sup>144</sup>

Pentacarbonil[(benciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), **109a**,<sup>11</sup>

Pentacarbonil[(2*E*)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), **97a**,<sup>137</sup>

Pentacarbonil[(2*E*)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]wolframio(0), **97b**,<sup>137</sup>

Pentacarbonil[[2*E*)-1-etoxi-3-fenil-2-propeniliden]cromo(0), **98**,<sup>137</sup>

Pentacarbonil[(2*E*,4*E*)-1-etoxi-5-fenil-2,4-pentadieniliden]cromo(0), **101**,<sup>137</sup>

Pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]cromo(0), **102a**,<sup>115c</sup>

Pentacarbonil[1-etoxi-3-fenil-2-propiniliden]wolframio(0), **102b**,<sup>82</sup>

Pentacarbonil[1-etoxi-3-propil-2-propiniliden]cromo(0), **102d**,<sup>134a</sup>

Pentacarbonil[1-etoxi-3-*terc*-butil-2-propiniliden]cromo(0), **102e**,<sup>145</sup>

---

<sup>142</sup> Fischer, E. O.; Aumann, R. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 963.

<sup>143</sup> Herrmann, W. A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, New York, 1997.

<sup>144</sup> Hegedus, L. S.; McGuire, M. A.; Schultze, L. M. *Org. Synth., Coll. Vol VIII*, 21.

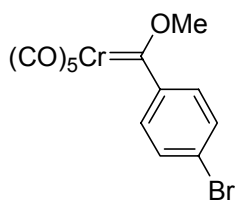
<sup>145</sup> Wulff, W. D.; Chang, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565.

- Pentacarbonil[(metil)(tetrametilamonio)oxicarbena]cromo(0), **242**,<sup>146</sup>  
 Pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbena]cromo(0), **243**,<sup>146</sup>  
 Decacarbonil[μ-(etilen-1,2-dioxi)bis((fenil)carbena)]dicromo(0), **112a**,<sup>27</sup>  
 Decacarbonil[μ-(etilen-1,2-dioxi)bis((metil)carbena)]dicromo(0), **120**,<sup>147</sup>  
 Pentacarbonil[(*N,N*-dimetilamino)(fenil)carbena]cromo(0), **168**,<sup>17a</sup>  
 η<sup>6</sup>-(Benzaldehído)tricarbonilcromo(0), **245**,<sup>148</sup>  
 (Tri-*n*-butilfosfina)tetracarbonil[(etoxi)(metil)carbena]cromo(0), **201**<sup>149</sup>  
 Decacarbonil[μ-((1,1'-binaftildioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-  
 dicromo(0), **146a**<sup>117</sup>  
 Decacarbonil[μ-((1,1'-binaftildioxi)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-  
 diwolframio(0), **146b**<sup>117</sup>  
 Decacarbonil[μ-(1,2-fenilendiamino)bis(1-etoxi-3-fenil-2-propen-3-il-1-iliden)]-  
 diwolframio(0), **155b**<sup>128</sup>  
 Etinilferroceno,<sup>150</sup>  
 5,6-Diaminoacenafteno.<sup>136</sup>

---

**Pentacarbonil[(*p*-bromofenil)(metoxi)carbena]cromo(0), **93**.**

---



Sobre una disolución de 2.0 g (8.5 mmol) de 1,4-dibromobenceno en 10 mL de Et<sub>2</sub>O anhidro se adicionan 3.4 mL (8.5 mmol) de *n*-BuLi (2.5 M en hexano) a -78 °C. La disolución resultante se agita durante 30 minutos y tras elevar la temperatura a 0 °C se transfiere vía cánula sobre una suspensión de 1.86 g (8.5 mmol) de Cr(CO)<sub>6</sub> en 20 mL de Et<sub>2</sub>O anhidro a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se refluxe durante 3 horas y el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se disuelve en 10 mL de agua desgasificada y se añaden lentamente 2.20 g (14.8 mmol)

<sup>146</sup> Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.

<sup>147</sup> Dumas, S.; Lastra, E.; Hegedus, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3368.

<sup>148</sup> (a) Pauson, P. L.; Mahaffy, C. A. L. *Inorganic Synthesis*. **1979** *19*, 155. (b) Solladié-Cavallo, A.; Solladié, G.; Tsamo, E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189.

<sup>149</sup> Xu, Y.-C.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.

<sup>150</sup> Doisneau, D.; Balavoine, G.; Fillebeen-khan, T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113.

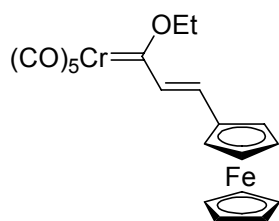
de  $\text{Me}_3\text{O}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  a 0 °C agitando la disolución durante 10 minutos. La mezcla de reacción se extrae con  $\text{Et}_2\text{O}$  y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$ . El disolvente se elimina a vacío obteniéndose 2.6 g (79%) de un sólido rojo identificado como el compuesto **93**.

$^1\text{H-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta = 7.34$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ArH), $7.19$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ArH), $4.64$ (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ).
$^{13}\text{C-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)	$\delta = 348.3$ (Cr=C), $223.7$ (CO <i>trans</i> ), $215.9$ (CO <i>cis</i> ), $152.0$ (C <i>ipso</i> ), $131.3$ (CH aromático), $128.1$ (C <i>ipso</i> ), $125.3$ (CH aromático), $67.4$ ( $\text{OCH}_3$ ).
IR (KBr)	2100, 1960, 1925, 1590 $\text{cm}^{-1}$ .
Análisis elemental	Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrCrO}_6$ : C: 39.92; H: 1.80; Br: 20.43. Encontrado: C: 40.12; H: 1.97; Br: 20.65.

### Método general para la síntesis de los complejos metal-carbenoide $\alpha,\beta$ -insaturados.

La síntesis de complejos metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturados de tipo Fischer se ha llevado a cabo según el método descrito por Aumann en 1987 por reacción entre el complejo pentacarbonil[(metil)(metoxi)carbeno]cromo(0) y el correspondiente aldehído.<sup>137</sup> En un matraz de 50 mL de capacidad, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se disuelven 1.32 g (5 mmol) del complejo pentacarbonil[(metil)(metoxi)carbeno]cromo(0) y 5 mmol del correspondiente aldehído en 25 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$  anhidro. A continuación se añaden 2.8 mL (20.0 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$  y 2.3 mL (15 mmol) de cloruro de trimetilsililo (TMSCl). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante el tiempo indicado en cada caso. Tras eliminar el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice bajo atmósfera de argón utilizando hexano como eluyente, aislándose el correspondiente complejo cromocarbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturado.

### Pentacarbonil[(2E)-1-etoxi-3-ferrocenil-2-propeniliden]cromo(0), **99**.



Se hacen reaccionar 1.21 g (4.58 mmol) de pentacarbonil-[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0) y 1.00 g (4.58 mmol) de ferrocenocarbaldehído junto con 2.55 mL (18.32 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$  y 1.78 mL (13.74 mmol) de TMSCl. Después de 3 días de reacción se aislaron 1.14 g (54%) de un sólido negro cristalino que se

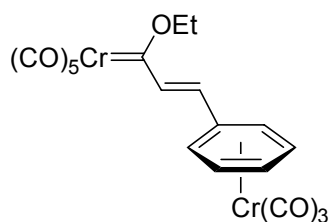
se aislaron 1.14 g (54%) de un sólido negro cristalino que se identificó como el complejo **99**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.39 (d, <i>J</i> = 15.0 Hz, 1H, CH=CH-Fc), 7.09 (d, <i>J</i> = 15.0 Hz, 1H, C=CH-Fc), 4.90 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.53 (m, 4H, CH Fc), 4.13 (s, 5H, Cp), 1.58 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).	
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 324.1 (Cr=C), 224.3 (CO <i>trans</i> ), 217.3 (CO <i>cis</i> ), 138.4, 137.4 (CH=CH), 78.4 (Cq Fc) 75.1 (OCH <sub>2</sub> ), 72.5 (CH Fc), 70.2 (CH Fc), 69.8 (Cp), 15.1 (CH <sub>3</sub> ).	
<b>IR (KBr)</b>	2052, 1924, 1591, 1576, 1215, 1138 cm <sup>-1</sup> .	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> FeCrO <sub>6</sub> :	C: 52.20; H: 3.50.
	Encontrado:	C: 52.44; H: 3.68.

---

**Pentacarbonil[(2E)-1-etoxi-3-(μ-(tricarbonilcromo)fenil)-2-propeniliden]cromo(0), 100.**

---



Se hacen reaccionar 557 mg (2.11 mmol) del complejo pentacarbonil[(etoxi)(metil)carbeno]cromo(0) y 510 mg (2.11 mmol) de η<sup>6</sup>-(benzaldehído)tricarbonilcromo(0) junto con 1.17 mL (8.45 mmol) de Et<sub>3</sub>N y 0.82 mL (6.33 mmol) de TMSCl. Después de 4 días de reacción se aislaron 166 mg (16%) de un sólido cristalino violeta oscuro que se identificó como el complejo **100**.

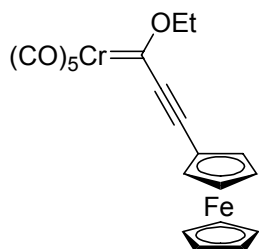
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.62 (d, <i>J</i> = 15.2 Hz, 1H, CH=CH-Ar), 6.31 (d, <i>J</i> = 15.2 Hz, 1H, C=CH-Ar), 5.56 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, ArH), 5.45 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 1H, ArH), 5.27 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H, ArH), 5.06 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 1.63 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).	
<b>IR (CCl<sub>4</sub>)</b>	2058, 1981, 1946, 1915, 1583, 1549, 1254 cm <sup>-1</sup> .	



---

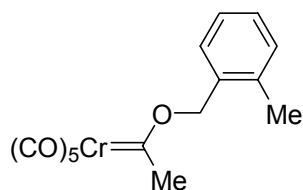
**Pentacarbonil[1-etoxi-3-ferrocenil-2-propiniliden]cromo(0), 102c.**


---



Sobre una disolución de 1.6 g (7.62 mmol) de etinilferroceno en 30 mL de Et<sub>2</sub>O anhidro a -78 °C se adicionan gota a gota 5.3 mL (8.38 mmol) de *n*-BuLi (1.6 M en hexano). La mezcla se agita a -78 °C durante 45 minutos y a continuación la disolución se transfiere vía cánula a 0 °C sobre una suspensión de Cr(CO)<sub>6</sub> (1.75 g, 7.62 mmol) en 40 mL de Et<sub>2</sub>O anhidro a 0 °C. La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante un tiempo adicional de 15 minutos, tras lo cual se añaden 40 mL de THF anhidro y se deja agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, se añaden en una porción 2.89 g (15.24 mmol) de Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,BF<sub>4</sub><sup>-</sup> a -78 °C. La mezcla resultante se agita a dicha temperatura durante 15 minutos y a continuación se permite que alcance la temperatura ambiente durante un periodo adicional de una hora. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo obtenido se disuelve en Et<sub>2</sub>O y se filtra sobre gel de sílice. El disolvente se evapora en un rotavapor y el crudo de reacción resultante se purifica por cromatografía flash bajo presión de argón (SiO<sub>2</sub>, hexano) obteniéndose 2.29 g (66%) del complejo **102c** como un sólido violeta oscuro.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 4.58 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.55 (m, 4H, CH Fc), 4.22 (s, 5H, Cp), 1.48 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 50 MHz)	δ = 309.0 (Cr=C), 225.6 (CO <i>trans</i> ), 216.7 (CO <i>cis</i> ), 145.4 (Cq), 92.6 (Cq), 75.4 (OCH <sub>2</sub> ), 73.4 (CH Fc), 72.7 (CH Fc), 71.0 (Cp), 60.4 (Cq), 14.9 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2131, 2056, 1988, 1952, 1292, 1198 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> CrFeO <sub>6</sub> : C: 52.43; H: 3.08. Encontrado: C: 52.71; H: 3.33.

**Pentacarbonil[(metil)(*o*-metilbenciloxi)carbeno]cromo(0), 109b.**

En un matraz de 250 mL de capacidad, flameado a vacío y enfriado bajo argón, se disuelven 2.0 g (6.47 mmol) del complejo pentacarbonil[metil(tetrametilamonio)oxicarbeno]cromo(0) en 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro. La solución resultante se enfría a -20 °C añadiéndose gota a gota 0.48 mL (6.47 mmol) de bromuro de acetilo disueltos en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro. La disolución resultante se agita durante 30 minutos a -20 °C y a continuación se adicionan en una sola porción 0.79 g (6.47 mmol) de alcohol *o*-metilbencílico disueltos en otros 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro. La mezcla de reacción resultante se agita a -20 °C durante 6 horas y a continuación se deja que alcance temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente se adiciona gel de sílice al crudo de reacción y se cromatografía en columna flash sobre gel de sílice, bajo presión de argón, utilizando pentano como eluyente obteniéndose 1.22 g (56%) de un sólido naranja identificado como el complejo **109b**.

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.33-7.17 (m, 4H, ArH), 5.83 (s ancho, 2H, CH <sub>2</sub> O), 2.91 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.32 (s, 3H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 358.8 (Cr=C), 223.3 (CO <i>trans</i> ), 216.5 (CO <i>cis</i> ), 137.5 (C <i>ipso</i> ), 132.3 (C <i>ipso</i> ), 130.9, 130.5, 126.5 (CH aromáticos), 81.8 (CH <sub>2</sub> O), 49.7 (CH <sub>3</sub> ), 19.1 ( <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ).
IR (KBr)	2080, 1990, 1950, 1900, 1520, 1500, 1240 cm <sup>-1</sup> .
Análisis elemental	Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> CrO <sub>6</sub> : C: 52.95; H: 3.55.
	Encontrado: C: 53.17; H: 3.72.

**Método general para la síntesis de los complejos bis-carbénicos.**

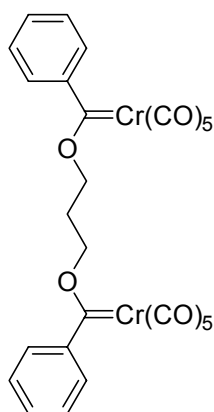
La síntesis de estos complejos se realizó según el método general descrito por Wulff.<sup>27</sup> En un matraz de 100 mL de capacidad, flameado a vacío y enfriado bajo corriente de argón, se disuelve el pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbeno]cromo(0) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro a -30 °C y se añade la cantidad equimolecular de cloruro de pivaloílo o bromuro de acetilo gota a gota. Después de 1 hora agitando a -30 °C se adiciona el correspondiente diol y la disolución resultante se mantiene a -30 °C durante 16 horas más. A continuación se permite

que la mezcla alcance la temperatura ambiente y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna flash sobre gel de sílice bajo presión de argón y empleando como eluyente mezclas de hexano/AcOEt.

---

### Decacarbonil[ $\mu$ -(propilen-1,3-dioxi)bis(fenilcarbena)]dicromo(0), **112b**.

---



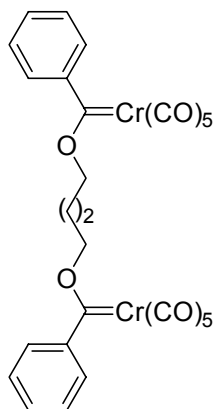
Según el método general se hacen reaccionar 1.0 g (2.69 mmol) del complejo pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbena]-cromo(0) junto con 0.30 mL (2.45 mmol) de cloruro de pivaloílo y 0.09 mL (1.22 mol) de 1,3-propanodiol destilado recientemente. Tras cromatografía flash bajo presión de argón con una mezcla de hexano/AcOEt (10:1) se aislaron 280 mg (36%) de un sólido rojo identificado como el complejo bis-carbénico **112b** y 260 mg (59%) del correspondiente complejo monocarbénico.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	$\delta$ = 7.32 (s ancho, 6H, ArH), 7.09 (s ancho, 4H, ArH), 4.94 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 2.64 (qt, $J$ = 5.9 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	$\delta$ = 351.2 (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 215.9 (CO <i>cis</i> ), 153.9 (C <i>ipso</i> ), 130.1, 128.2, 122.2 (CH aromáticos), 75.9 (OCH <sub>2</sub> ), 29.2 (CH <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2062, 1982, 1950, 1109 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> : C: 50.96; H: 2.53. Encontrado: C: 51.14; H: 2.76.

---

### Decacarbonil[ $\mu$ -(tetrametilen-1,4-dioxi)bis(fenilcarbena)]dicromo(0), **112c**

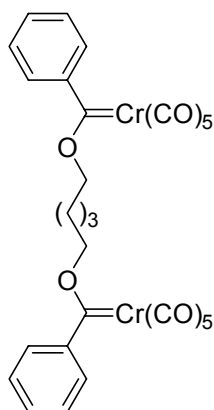
---



Según el método general se hacen reaccionar 1.25 g (3.37 mmol) del complejo pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbena]-cromo(0) junto con 0.41 mL (3.37 mmol) de cloruro de pivaloílo y 0.15 mL (1.68 mmol) de 1,4-butanodiol destilado recientemente. Tras cromatografía flash bajo presión de argón con una mezcla de hexano/AcOEt (10:1) se aislaron 483 mg (44%) de un sólido rojo oscuro identificado como el complejo bis-carbénico **112c** junto con 200 mg (32%) del correspondiente complejo monocarbénico como un aceite de color rojo.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.32 (m, 6H, ArH), 7.16 (m, 4H, ArH), 4.83 (s ancho, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 2.22 (s ancho, 4H, CH <sub>2</sub> ).	
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 350.1 (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 216.1 (CO <i>cis</i> ), 153.5 (C <i>ipso</i> ), 130.1, 128.3, 122.5 (CH aromáticos), 79.7 (OCH <sub>2</sub> ), 27.1 (CH <sub>2</sub> ).	
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2062, 1982, 1946, 1215 cm <sup>-1</sup> .	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> :	C: 51.70; H: 2.79.
	Encontrado:	C: 51.95; H: 2.97.

### Decacarbonil[μ-(pentameten-1,5-dioxi)bis(fenilcarbena)]dicromo(0), **112d**.



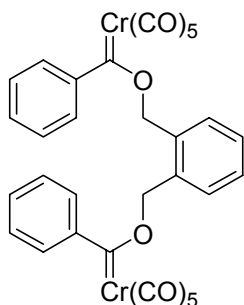
Según el método general se hacen reaccionar 1.40 g (3.77 mmol) del complejo pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbena]-cromo(0) junto con 0.42 mL (3.43 mmol) de cloruro de pivaloilo y 0.18 mL (1.71 mmol) de 1,5-pentanodiol recientemente destilado. Tras cromatografía flash bajo presión de argón con mezcla de hexano/AcOEt (10:1) se aislaron 621 mg (55%) de un aceite rojo oscuro identificado como el complejo bis-carbénico **112d** junto con 248 mg (38%) del correspondiente complejo monocarbénico.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.32 (m, 6H, ArH), 7.15 (m, 4H, ArH), 4.79 (s ancho, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 2.06 (qt, <i>J</i> = 6.7 Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 1.75 (qt, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).	
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 349.8 (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 216.0 (CO <i>cis</i> ), 153.6 (C <i>ipso</i> ), 130.1, 128.2, 122.5 (CH aromáticos), 80.4 (OCH <sub>2</sub> ), 29.2 (OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 22.7 (OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).	
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2062, 1986, 1948, 1215 cm <sup>-1</sup> .	
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> :	C: 52.42; H: 3.03.
	Encontrado:	C: 52.68; H: 2.90.

---

**Decacarbonil[( $\mu$ -1,2-bencilidendioxi)bis(fenilcarbeno)]dicromo(0), **116a**.**


---



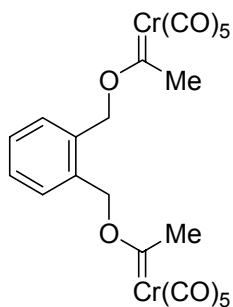
Según el método general se hacen reaccionar 1.38 g (3.7 mmol) del complejo pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)oxicarbeno]-cromo(0) junto con 0.45 mL (3.7 mmol) de cloruro de pivaloilo y 265 mg (1.85 mmol) del alcohol *o*-hidroximetilbencílico. Tras cromatografía flash bajo presión de argón (hexano/AcOEt 10:1) se aislaron 470 mg (36%) de un aceite rojo oscuro identificado como el complejo bis-carbénico **116a** junto con 220 mg (28%) del correspondiente complejo monocarbénico.

<b><math>^1\text{H-RMN}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)	$\delta = 7.46$ (s ancho, 4H, ArH), 7.29 (m, 6H, ArH), 7.04 (m, 4H, ArH), 5.78 (s, 4H, $\text{OCH}_2$ ).
<b><math>^{13}\text{C-RMN}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 350.8$ (Cr=C), 224.1 (CO <i>trans</i> ), 215.9 (CO <i>cis</i> ), 153.3 (C <i>ipso</i> ), 133.3 (C <i>ipso</i> ), 130.2, 130.0, 128.3, 122.3 (CH aromáticos), 79.3 ( $\text{OCH}_2$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	2064, 1982, 1952, 1195 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ : C: 55.03; H: 2.60. Encontrado: C: 55.25; H: 2.78.

---

**Decacarbonil[( $\mu$ -1,2-bencilidendioxi)bis(metilcarbeno)]dicromo(0), **116b**.**


---



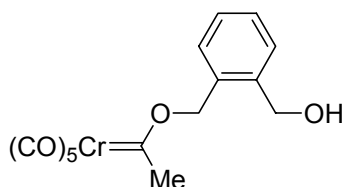
Según el método general se hacen reaccionar 3.0 g (9.71 mmol) del complejo pentacarbonil[metil(tetrametilamonio)oxicarbeno]-cromo(0) junto con 0.72 mL (9.71 mmol) de bromuro de acetilo y 691 mg (4.85 mmol) del alcohol *o*-hidroximetilbencílico. Tras cromatografía flash bajo presión de argón (hexano/AcOEt 20:1) se obtuvieron 850 mg (31%) de un sólido anaranjado identificado como el complejo bis-carbénico **116b** junto con 736 mg (42%) del correspondiente complejo monocarbénico **246** como un aceite de color naranja.

<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)	$\delta = 7.52$ (s ancho, 4H, ArH), $5.98$ (s ancho, 4H, $\text{OCH}_2$ ), $2.93$ (s, 6H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)	$\delta = 360.2$ ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), $222.9$ ( $\text{CO trans}$ ), $216.2$ ( $\text{CO cis}$ ), $133.2$ (C <i>ipso</i> ), $130.5$ , $130.2$ (CH aromáticos), $80.0$ ( $\text{OCH}_2$ ), $50.2$ ( $\text{CH}_3$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	$2064$ , $1988$ , $1909$ , $1252$ $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ : C: 46.01; H: 2.46. Encontrado: C: 46.27; H: 2.58.

---

**Pentacarbonil[(2-hidroximetilbenciloxi)(metil)carbeno]cromo(0), 246.**


---

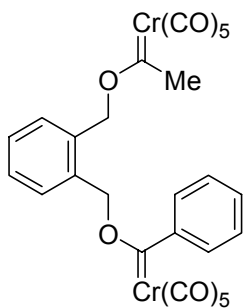


<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)	$\delta = 7.41$ - $7.34$ (m, 4H, ArH), $5.98$ (s ancho, 2H, $\text{OCH}_2$ ), $4.75$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OH}$ ), $2.95$ (s, 3H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)	$\delta = 358.6$ ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), $223.1$ ( $\text{CO trans}$ ), $216.2$ ( $\text{CO cis}$ ), $139.0$ (C <i>ipso</i> ), $132.1$ (C <i>ipso</i> ), $129.4$ , $129.4$ , $128.6$ , $128.2$ (CH aromáticos), $62.7$ ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Las señales correspondientes a los carbonos de los grupos $\text{CH}_3$ y $\text{OCH}_2$ unidos directamente al carbono carbenoide no se detectaron.
<b>IR</b> ( $\text{CCl}_4$ )	$2064$ , $1983$ , $1942$ , $1246$ $\text{cm}^{-1}$ .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$ : C: 50.57; H: 3.40. Encontrado: C: 50.80; H: 3.56.

---

**Decacarbonil[(μ-1,2-bencilidendioxi)(fenil)(metil)bis-carbeno]dicromo(0), 116c.**


---



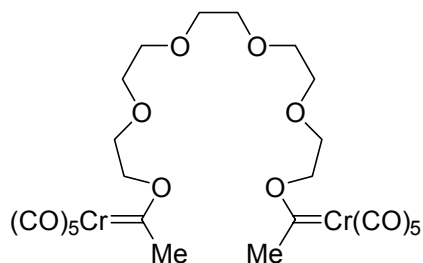
Según el método general se hacen reaccionar 313 mg (0.84 mmol) del complejo pentacarbonil[(fenil)(tetrametilamonio)-oxicarbeno]cromo(0) junto con 0.10 mL (0.84 mmol) de cloruro de pivaloilo y 300 mg (0.84 mmol) del complejo cromocarbenoide **246**. Tras cromatografía flash bajo presión de argón (hexano/AcOEt 20:1) se aislaron 270 mg (51%) de un sólido rojo oscuro identificado como el complejo bis-carbénico **116c**.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ = 7.49 (s ancho, 4H, ArH), 7.33 (s ancho, 3H, ArH), 7.15 (s ancho, 2H, ArH), 5.92 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 5.88 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 2.80 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 359.8 (Cr=C-Me), 350.6 (Cr=C-Ph), 223.9 y 223.0 (CO <i>trans</i> ), 216.2 y 216.0 (CO <i>cis</i> ), 153.5 (C <i>ipso</i> ), 133.6 (C <i>ipso</i> ), 132.9 (C <i>ipso</i> ), 130.5, 130.2, 130.0, 128.3, 122.7 (CH aromáticos), 79.8 (OCH <sub>2</sub> ), 79.4 (OCH <sub>2</sub> ), 49.7 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2064, 1986, 1948, 1220 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> : C: 50.96; H: 2.53. Encontrado: C: 51.20; H: 2.68.

---

**Decacarbonil[(μ-1,16-pentaetilenglico)bis(metilcarbeno)]dicromo(0), 128.**


---



Según el método general descrito por Hegedus<sup>31</sup> se hacen reaccionar 1.5 g ( 4.85 mmol) del complejo pentacarbonil[metil(tetrametilamonio)oxicarbeno]cromo(0) con 0.36 mL (4.85 mmol) de bromuro de acetilo destilado recientemente y 606 mg (2.42 mmol) de pentaetilenglicol. Tras cromatografía flash bajo presión de argón con una mezcla de hexano/AcOEt (10:1) se aislaron 740 mg (45%) del complejo bis-carbénico **128** como un aceite anaranjado y 264 mg (24%) del complejo monocarbenoide como un aceite de color naranja.

<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 4.95 (s ancho, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.96 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.65 (m, 6H, OCH <sub>2</sub> ), 3.60 (s, 6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.91 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 359.3 (Cr=C), 223.2 (CO <i>trans</i> ), 216.3 (CO <i>cis</i> ), 79.8 (OCH <sub>2</sub> ), 70.9 (OCH <sub>2</sub> ), 70.5 (OCH <sub>2</sub> ), 69.1 (OCH <sub>2</sub> ), 48.8 (CH <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CCl <sub>4</sub> )	2064, 1983, 1942, 1252 cm <sup>-1</sup> .
<b>Análisis elemental</b>	Calculado para C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>16</sub> : C: 42.74; H: 3.89. Encontrado: C: 42.99; H: 4.02.

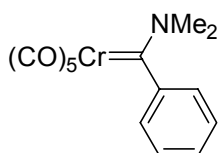
### Método general para la síntesis de los complejos aminocarbenoides.

Sobre una disolución del correspondiente complejo pentacarbonil[(aril)(metoxi)carbeno]cromo(0) **169** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade vía cánula *N,N*-dimetilamina (liberada *in situ* a partir de una disolución del clorhidrato de *N,N*-dimetilamina y Et<sub>3</sub>N en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Transcurridos 10 minutos la disolución roja inicial adquiere color amarillo. Después de agitar la disolución 20 minutos más, el disolvente se elimina a vacío proporcionando el correspondiente aminocarbeno sin ser necesaria su posterior purificación.

---

### Pentacarbonil[(*N,N*-dimetilamino)(fenil)carbeno]cromo(0), **168**.

---



Según el método general se hacen reaccionar 200 mg (0.6 mmol) del complejo **10a** con 157 mg (1.9 mmol) de clorhidrato de *N,N*-dimetilamina y 0.27 mL (1.9 mmol) de Et<sub>3</sub>N en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> obteniéndose 192 mg (98%) de un sólido amarillo identificado como el complejo **168**.

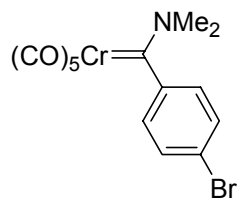
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	δ = 7.37 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.16 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.69 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H, ArH), 3.99 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.04 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b><sup>13</sup>C-RMN</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)	δ = 275.6 (Cr=C), 223.8 (CO <i>trans</i> ), 217.2 (CO <i>cis</i> ), 152.8 (C <i>ipso</i> ), 128.7, 125.9, 118.9 (CH aromáticos), 51.3 y 45.9 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
<b>IR</b> (KBr)	2052, 1971, 1897, 1541 cm <sup>-1</sup> .



---

**Pentacarbonil[(*p*-bromofenil)(*N,N*-dimetilamino)carbeno]cromo(0), 169.**


---



Según el método general se hacen reaccionar 200 mg (0.5 mmol) del complejo **93** con 125 mg (1.5 mmol) de clorhidrato de *N,N*-dimetilamina y 0.20 mL (1.5 mmol) de Et<sub>3</sub>N en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> obteniéndose 195 mg (96%) de un sólido amarillo identificado como el complejo **169**.

**<sup>1</sup>H-RMN** δ = 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 6.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 3.97 (s, (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) 3H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** δ = 275.6 (Cr=C), 223.5 (CO *trans*), 217.0 (CO *cis*), 151.1 (C *ipso*), (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) 131.8, 120.7 (CH aromáticos), 119.5 (C *ipso*), 51.4 y 46.1 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

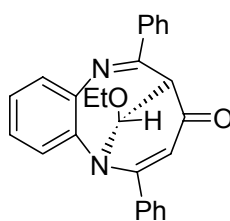
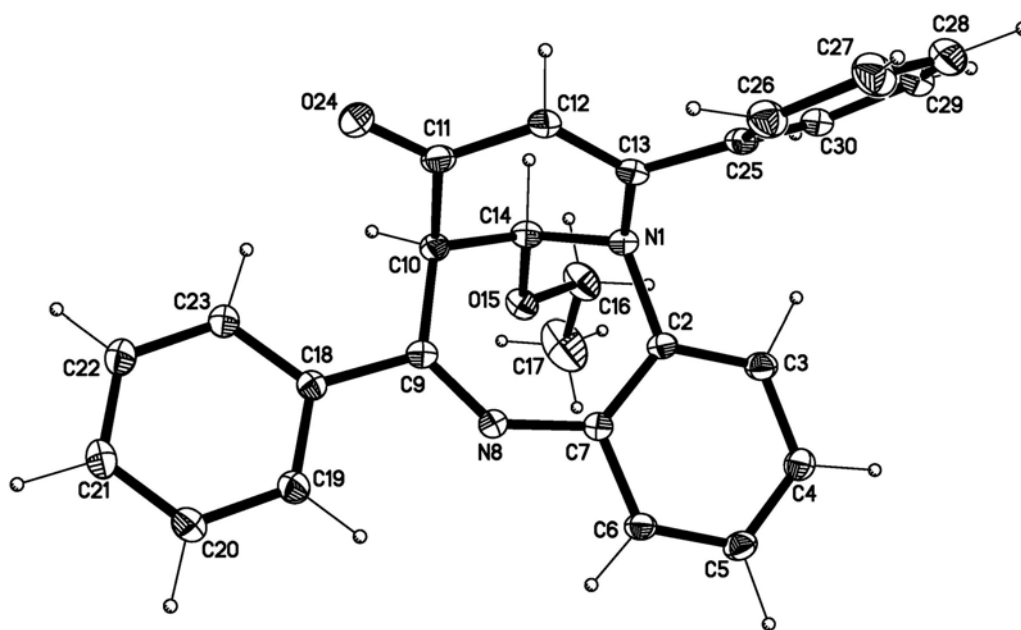
**IR** (CHCl<sub>3</sub>) 2054, 1981, 1923, 1533 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrCrNO<sub>5</sub>: C: 41.61; H: 2.49; N: 3.47; Br: 19.77.  
Encontrado: C: 41.85; H: 2.65; N: 3.61; Br: 20.03.

## **Anexo I: Datos cristalográficos**

**Datos cristalográficos obtenidos para el compuesto 156.**

Datos cristalográficos:  $C_{26}H_{22}N_2O_2$ ,  $M = 394.46$ , monoclinico,  $C2/c$ ,  $a = 27.815(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.620(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.243(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 129.124^\circ$ ,  $V = 4180.6(9) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 296 \text{ K}$ ,  $Z = 8$ ,  $cd = 1.243 \text{ mg. m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1664$ . Se recogieron 10720 reflexiones en un difractor SMART CCD-BRUKER, 3682 reflexiones independientes ( $R_{int} = 0.0637$ ), 324 parámetros refinados, índices finales  $R [I > 3. \sigma(I)]$ ,  $R1 = 0.0436$ ,  $wR2 = 0.1040$ . La estructura se resolvió por métodos directos y síntesis de Fourier. El refinamiento se hizo por procedimientos de mínimos cuadrados de la matriz completa en  $F^2$  (SHELXTL version 5.1). Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se localizaron por métodos de Fourier y refinadas sólo las coordenadas, exceptuando los del grupo etilo, los cuales están incluidos en las posiciones calculadas. CCDC-167018.

**156**

**Tabla 1.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para  $C_{26}H_{22}N_2O_2$ .

Identification code	jca 450d	
Empirical formula	$C_{26}H_{22}N_2O_2$	
Formula weight	394.46	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 27.815(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.6199(13) Å	$\beta = 129.124(2)^\circ$
	c = 18.243(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4180.6(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.253 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.080 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1664	
Crystal size	0.09 x 0.20 x 0.40 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.89 to 25.00°.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	10720	
Independent reflections	3682 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3682 / 0 / 324	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.827	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0861	
R indices (all data)	R1 = 0.1127, wR2 = 0.1040	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.242 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ .

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2245(1)	2821(2)	1103(2)	42(1)
C(2)	2281(1)	2931(2)	1925(2)	40(1)
C(3)	2701(1)	2201(2)	2709(2)	51(1)
C(4)	2737(1)	2255(3)	3501(2)	57(1)
C(5)	2344(1)	3034(2)	3508(2)	53(1)
C(6)	1925(1)	3763(2)	2728(2)	46(1)
C(7)	1876(1)	3736(2)	1916(2)	40(1)
N(8)	1415(1)	4541(2)	1202(2)	41(1)
C(9)	1145(1)	4614(2)	320(2)	40(1)
C(10)	1280(1)	3843(2)	-240(2)	44(1)
C(11)	1668(1)	4622(3)	-408(2)	52(1)
C(12)	2326(1)	4394(3)	253(2)	53(1)
C(13)	2602(1)	3645(2)	1020(2)	44(1)
C(14)	1618(1)	2614(2)	206(2)	47(1)
O(15)	1266(1)	1846(2)	326(1)	51(1)
C(16)	1443(1)	539(2)	481(2)	74(1)
C(17)	1022(2)	-189(3)	503(3)	135(2)
C(18)	629(1)	5557(2)	-226(2)	40(1)
C(19)	489(1)	6279(2)	251(2)	51(1)
C(20)	-2(1)	7110(3)	-225(2)	59(1)
C(21)	-363(1)	7241(3)	-1180(2)	60(1)
C(22)	-231(1)	6549(3)	-1668(2)	65(1)
C(23)	260(1)	5719(3)	-1197(2)	56(1)
O(24)	1434(1)	5389(2)	-1049(2)	75(1)
C(25)	3284(1)	3575(2)	1735(2)	47(1)
C(26)	3646(2)	4654(3)	2031(2)	66(1)
C(27)	4281(2)	4565(4)	2617(3)	82(1)
C(28)	4560(2)	3421(5)	2914(2)	83(1)
C(29)	4220(2)	2345(4)	2638(2)	66(1)
C(30)	3583(1)	2419(3)	2056(2)	53(1)

**Tabla 3.** Longitudes de enlace [ $\text{\AA}$ ] y ángulos [ $^\circ$ ] para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ .

N(1)-C(13)	1.401(3)	C(19)-H(19)	1.01(2)
N(1)-C(2)	1.444(3)	C(20)-C(21)	1.362(4)
N(1)-C(14)	1.471(3)	C(20)-H(20)	0.97(2)
C(2)-C(7)	1.406(3)	C(21)-C(22)	1.369(4)
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(21)-H(21)	0.94(2)
C(3)-C(4)	1.385(3)	C(22)-C(23)	1.380(4)
C(3)-H(3)	0.98(2)	C(22)-H(22)	0.92(2)
C(4)-C(5)	1.378(3)	C(23)-H(23)	0.92(2)
C(4)-H(4)	0.94(2)	C(25)-C(30)	1.388(3)
C(5)-C(6)	1.376(3)	C(25)-C(26)	1.389(3)
C(5)-H(5)	0.99(2)	C(26)-C(27)	1.375(4)
C(6)-C(7)	1.398(3)	C(26)-H(26)	0.94(2)
C(6)-H(6)	0.96(2)	C(27)-C(28)	1.356(5)
C(7)-N(8)	1.402(3)	C(27)-H(27)	0.91(2)
N(8)-C(9)	1.278(3)	C(28)-C(29)	1.361(4)
C(9)-C(18)	1.500(3)	C(28)-H(28)	0.91(2)
C(9)-C(10)	1.527(3)	C(29)-C(30)	1.378(4)
C(10)-C(14)	1.512(3)	C(29)-H(29)	0.95(2)
C(10)-C(11)	1.538(3)	C(30)-H(30)	0.94(2)
C(10)-H(10)	0.97(2)		
C(11)-O(24)	1.223(3)	C(13)-N(1)-C(2)	118.18(19)
C(11)-C(12)	1.441(4)	C(13)-N(1)-C(14)	113.4(2)
C(12)-C(13)	1.351(3)	C(2)-N(1)-C(14)	115.03(18)
C(12)-H(12)	0.96(2)	C(7)-C(2)-C(3)	120.1(2)
C(13)-C(25)	1.478(3)	C(7)-C(2)-N(1)	120.5(2)
C(14)-O(15)	1.394(3)	C(3)-C(2)-N(1)	119.3(2)
C(14)-H(14)	1.01(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(2)
O(15)-C(16)	1.441(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.3(13)
C(16)-C(17)	1.426(4)	C(2)-C(3)-H(3)	119.7(13)
C(16)-H(16A)	0.9700	C(3)-C(4)-C(5)	120.0(3)
C(16)-H(16B)	0.9700	C(3)-C(4)-H(4)	118.9(14)
C(17)-H(17A)	0.9600	C(5)-C(4)-H(4)	121.2(14)
C(17)-H(17B)	0.9600	C(6)-C(5)-C(4)	119.2(3)
C(17)-H(17C)	0.9600	C(6)-C(5)-H(5)	119.0(12)
C(18)-C(19)	1.388(3)	C(4)-C(5)-H(5)	121.8(12)
C(18)-C(23)	1.388(3)	C(5)-C(6)-H(6)	122.0(13)

C(19)-C(20)	1.379(4)	C(5)-C(6)-C(7)	122.5(2)
C(7)-C(6)-H(6)	115.3(13)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
N(8)-C(7)-C(6)	113.2(2)	C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
N(8)-C(7)-C(2)	129.6(2)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(6)-C(7)-C(2)	117.3(2)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(9)-N(8)-C(7)	132.4(2)	C(19)-C(18)-C(23)	117.3(2)
N(8)-C(9)-C(18)	115.6(2)	C(19)-C(18)-C(9)	118.8(2)
N(8)-C(9)-C(10)	127.7(2)	C(23)-C(18)-C(9)	123.8(2)
C(18)-C(9)-C(10)	116.7(2)	C(20)-C(19)-C(18)	121.1(3)
C(9)-C(10)-C(14)	115.8(2)	C(20)-C(19)-H(19)	121.1(12)
C(9)-C(10)-C(11)	110.1(2)	C(18)-C(19)-H(19)	117.7(13)
C(14)-C(10)-C(11)	107.1(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(3)
C(9)-C(10)-H(10)	106.8(13)	C(21)-C(20)-H(20)	123.2(14)
C(14)-C(10)-H(10)	110.9(13)	C(19)-C(20)-H(20)	116.2(14)
C(11)-C(10)-H(10)	105.7(13)	C(20)-C(21)-C(22)	119.6(3)
O(24)-C(11)-C(12)	122.7(2)	C(20)-C(21)-H(21)	121.5(14)
O(24)-C(11)-C(10)	122.2(3)	C(22)-C(21)-H(21)	119.0(14)
C(12)-C(11)-C(10)	115.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	123.9(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119.3(15)
C(13)-C(12)-H(12)	121.3(14)	C(21)-C(22)-H(22)	120.4(15)
C(11)-C(12)-H(12)	114.7(13)	C(22)-C(23)-C(18)	121.2(3)
C(12)-C(13)-N(1)	120.1(2)	C(22)-C(23)-H(23)	119.4(15)
C(12)-C(13)-C(25)	121.2(2)	C(18)-C(23)-H(23)	119.4(15)
N(1)-C(13)-C(25)	118.5(2)	C(30)-C(25)-C(26)	118.2(3)
O(15)-C(14)-N(1)	111.7(2)	C(30)-C(25)-C(13)	120.6(2)
O(15)-C(14)-C(10)	109.2(2)	C(26)-C(25)-C(13)	120.9(3)
N(1)-C(14)-C(10)	111.6(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.3(3)
O(15)-C(14)-H(14)	112.6(11)	C(27)-C(26)-H(26)	121.1(15)
N(1)-C(14)-H(14)	103.4(12)	C(25)-C(26)-H(26)	118.6(15)
C(10)-C(14)-H(14)	108.2(12)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(3)
C(14)-O(15)-C(16)	114.04(19)	C(28)-C(27)-H(27)	120.7(15)
O(15)-C(16)-C(17)	110.0(2)	C(26)-C(27)-H(27)	119.1(15)
O(15)-C(16)-H(16A)	109.7	C(27)-C(28)-C(29)	121.0(3)
C(17)-C(16)-H(16A)	109.7	C(27)-C(28)-H(28)	120.2(15)
O(15)-C(16)-H(16B)	109.7	C(29)-C(28)-H(28)	118.9(15)
C(17)-C(16)-H(16B)	109.7	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(3)
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.2	C(28)-C(29)-H(29)	122.4(14)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	C(25)-C(30)-H(30)	118.3(14)

C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(30)-C(29)-H(29)	118.0(14)
C(25)-C(30)-C(29)	120.7(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.8(14)

**Tabla 4.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	45(1)	45(1)	42(1)	-1(1)	31(1)	1(1)
C(2)	47(2)	39(1)	42(2)	1(1)	31(2)	1(1)
C(3)	58(2)	52(2)	58(2)	7(2)	43(2)	8(1)
C(4)	66(2)	57(2)	52(2)	18(2)	39(2)	16(2)
C(5)	66(2)	58(2)	46(2)	5(2)	40(2)	3(2)
C(6)	54(2)	46(2)	48(2)	2(2)	37(2)	6(1)
C(7)	43(2)	37(1)	42(2)	-1(1)	29(1)	-2(1)
N(8)	42(1)	43(1)	40(1)	1(1)	27(1)	1(1)
C(9)	42(2)	36(1)	45(2)	-6(1)	30(2)	-7(1)
C(10)	42(2)	51(2)	38(2)	-3(1)	25(1)	0(1)
C(11)	61(2)	57(2)	51(2)	2(2)	43(2)	6(2)
C(12)	54(2)	61(2)	59(2)	7(2)	43(2)	2(2)
C(13)	50(2)	48(2)	50(2)	-4(1)	38(2)	1(1)
C(14)	54(2)	46(2)	52(2)	-5(1)	39(2)	-2(1)
O(15)	54(1)	41(1)	65(1)	-2(1)	41(1)	-1(1)
C(16)	75(2)	44(2)	108(3)	2(2)	61(2)	2(2)
C(17)	128(4)	70(2)	229(5)	47(3)	123(4)	12(2)
C(18)	38(2)	39(1)	43(2)	-1(1)	27(2)	-4(1)
C(19)	51(2)	52(2)	50(2)	2(2)	31(2)	7(1)
C(20)	62(2)	59(2)	61(2)	-1(2)	41(2)	10(2)
C(21)	46(2)	56(2)	67(2)	10(2)	31(2)	11(1)
C(22)	58(2)	80(2)	43(2)	11(2)	25(2)	15(2)
C(23)	55(2)	67(2)	48(2)	2(2)	33(2)	12(2)
O(24)	76(2)	94(2)	73(2)	36(1)	56(1)	24(1)
C(25)	47(2)	58(2)	45(2)	-4(1)	34(2)	-2(2)
C(26)	60(2)	68(2)	76(2)	-10(2)	45(2)	-6(2)
C(27)	60(3)	91(3)	91(3)	-22(2)	46(2)	-25(2)
C(28)	47(2)	132(4)	67(2)	-9(3)	35(2)	-1(3)
C(29)	59(2)	88(2)	60(2)	11(2)	42(2)	20(2)
C(30)	53(2)	66(2)	52(2)	1(2)	39(2)	4(2)



**Tabla 5.** Coordenadas de los hidrógenos ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ .

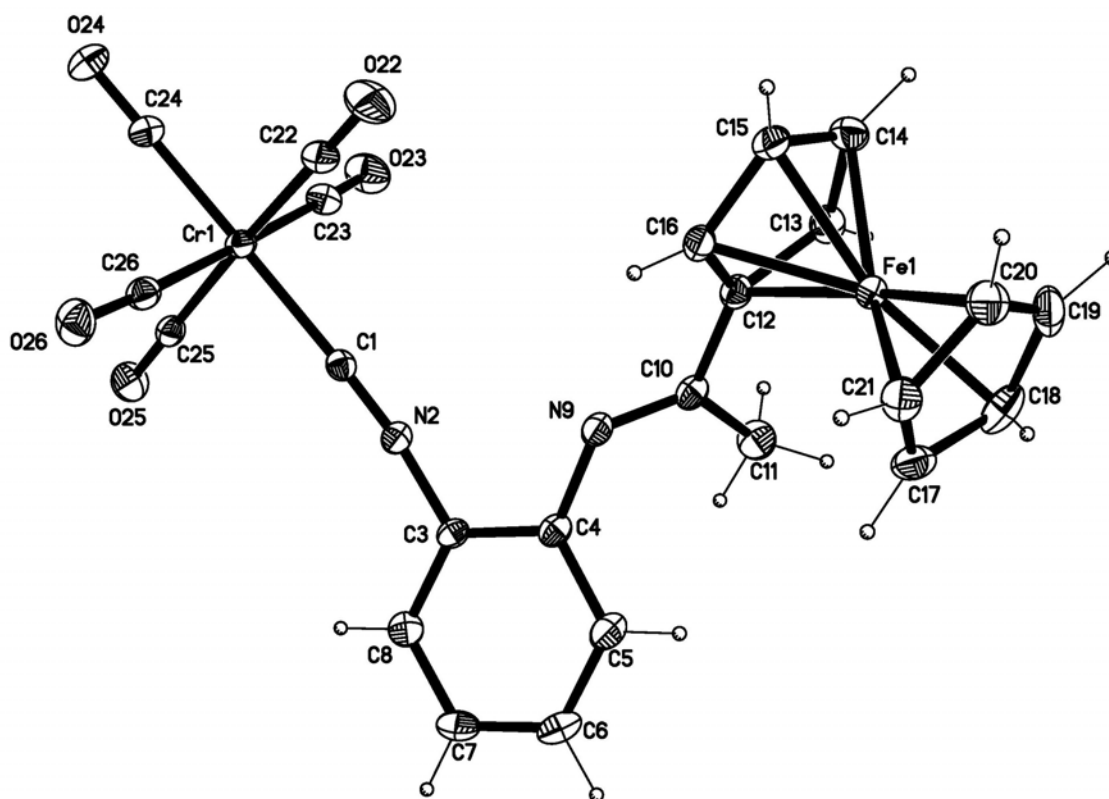
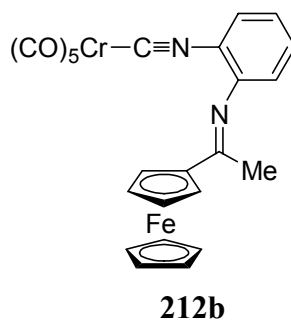
	x	y	z	U(eq)
H(16A)	1859	446	1074	88
H(16B)	1442	237	-22	88
H(17A)	1146	-1057	615	202
H(17B)	612	-113	-92	202
H(17C)	1023	112	1000	202
H(3)	2972(10)	1620(19)	2702(15)	50
H(4)	3032(10)	1750(20)	4026(16)	50
H(5)	2365(10)	3105(18)	4071(16)	50
H(6)	1623(10)	4282(19)	2685(15)	50
H(10)	884(10)	3700(20)	-862(15)	50
H(12)	2564(10)	4870(19)	136(15)	50
H(14)	1697(9)	2219(18)	-211(16)	50
H(19)	740(10)	6129(19)	953(16)	50
H(20)	-68(10)	7586(19)	159(16)	50
H(21)	-704(10)	7790(20)	-1516(16)	50
H(22)	-459(10)	6660(20)	-2311(16)	50
H(23)	347(10)	5270(20)	-1531(16)	50
H(26)	3446(11)	5440(20)	1812(16)	50
H(27)	4510(11)	5280(20)	2792(16)	50
H(28)	4979(11)	3360(20)	3301(16)	50
H(29)	4405(10)	1540(20)	2838(16)	50
H(30)	3338(10)	1680(20)	1832(16)	50

**Tabla 6.** Ángulos de torsión [°] para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

C(13)-N(1)-C(2)-C(7)	89.7(3)	C(13)-N(1)-C(14)-O(15)	-176.69(18)
C(14)-N(1)-C(2)-C(7)	-48.7(3)	C(2)-N(1)-C(14)-O(15)	-36.4(3)
C(13)-N(1)-C(2)-C(3)	-92.7(3)	C(13)-N(1)-C(14)-C(10)	-54.1(3)
C(14)-N(1)-C(2)-C(3)	128.9(2)	C(2)-N(1)-C(14)-C(10)	86.2(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.6(4)	C(9)-C(10)-C(14)-O(15)	59.9(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.2(2)	C(11)-C(10)-C(14)-O(15)	-176.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(4)	C(9)-C(10)-C(14)-N(1)	-64.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.8(4)	C(11)-C(10)-C(14)-N(1)	59.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.7(4)	N(1)-C(14)-O(15)-C(16)	-73.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)-N(8)	179.4(2)	C(10)-C(14)-O(15)-C(16)	162.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.6(4)	C(14)-O(15)-C(16)-C(17)	-174.4(3)
C(3)-C(2)-C(7)-N(8)	-179.4(2)	N(8)-C(9)-C(18)-C(19)	0.8(3)
N(1)-C(2)-C(7)-N(8)	-1.8(4)	C(10)-C(9)-C(18)-C(19)	179.9(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.5(3)	N(8)-C(9)-C(18)-C(23)	-176.2(2)
N(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178.1(2)	C(10)-C(9)-C(18)-C(23)	2.9(3)
C(6)-C(7)-N(8)-C(9)	-164.2(2)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	0.7(4)
C(2)-C(7)-N(8)-C(9)	15.8(4)	C(9)-C(18)-C(19)-C(20)	-176.4(2)
C(7)-N(8)-C(9)-C(18)	174.9(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.1(4)
C(7)-N(8)-C(9)-C(10)	-4.1(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.7(4)
N(8)-C(9)-C(10)-C(14)	20.5(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.4(5)
C(18)-C(9)-C(10)-C(14)	-158.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	0.4(4)
N(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-101.2(3)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-1.0(4)
C(18)-C(9)-C(10)-C(11)	79.8(3)	C(9)-C(18)-C(23)-C(22)	176.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)-O(24)	-82.2(3)	C(12)-C(13)-C(25)-C(30)	-131.9(3)
C(14)-C(10)-C(11)-O(24)	151.1(3)	N(1)-C(13)-C(25)-C(30)	41.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	96.9(3)	C(12)-C(13)-C(25)-C(26)	41.5(3)
C(14)-C(10)-C(11)-C(12)	-29.8(3)	N(1)-C(13)-C(25)-C(26)	-144.9(2)
O(24)-C(11)-C(12)-C(13)	173.2(3)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	0.7(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-5.8(4)	C(13)-C(25)-C(26)-C(27)	-172.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)-N(1)	14.3(4)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.2(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(25)	-172.2(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.1(5)
C(2)-N(1)-C(13)-C(12)	-122.8(2)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.6(5)
C(14)-N(1)-C(13)-C(12)	16.2(3)	C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	-1.2(4)
C(2)-N(1)-C(13)-C(25)	63.5(3)	C(13)-C(25)-C(30)-C(29)	172.5(2)
C(14)-N(1)-C(13)-C(25)	-157.5(2)	C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	1.2(4)

**Datos cristalográficos obtenidos para el compuesto 212b.**

El cristal es monoclinico, grupo espacial =  $p2(1)/c$ ;  $a = 9.972(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.104(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.532(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.262(4)^\circ$ ;  $V = 2257.0(8) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $cd = 1.531 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $\mu = 1.162 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1056$ . Se recogieron 11550 reflexiones en un difractor SMART CCD-BRUKER, 3967 reflexiones observadas ( $I > 3 \cdot \sigma(I)$ ), 298 parámetros refinados,  $R = 0.033$ , ( $R_w = 0.0709$ ). La estructura se resolvió por métodos directos y síntesis de Fourier. El refinamiento se hizo por procedimientos de mínimos cuadrados de la matriz completa en  $F^2$  (SHELXTL version 5.1). Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno están incluidos en las posiciones calculadas. CCDC 180603.



**Tabla 1.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para  $C_{24}H_{16}N_2O_5CrFe$ .

Identification code	jca 490	
Empirical formula	$C_{24}H_{16}CrFeN_2O_5$	
Formula weight	520.24	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.975(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.104(4) Å	$\beta = 94.262(4)^\circ$
	c = 12.532(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2257.0(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.531 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.162 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1056	
Crystal size	0.09 x 0.19 x 0.26 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.98 to 25.00°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11550	
Independent reflections	3967 [R(int) = 0.0420]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3967 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.858	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0653	
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.0709	
Largest diff. peak and hole	0.317 and -0.204 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{CrFe}$ .

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7669(1)	190(1)	3148(1)	44(1)
Cr(1)	12872(1)	3302(1)	5997(1)	45(1)
C(1)	11289(3)	2767(2)	6489(2)	43(1)
N(2)	10407(2)	2440(1)	6802(2)	45(1)
C(3)	9450(3)	2024(1)	7293(2)	41(1)
C(4)	8654(3)	1526(1)	6688(2)	46(1)
C(5)	7750(3)	1105(2)	7225(3)	63(1)
C(6)	7644(3)	1188(2)	8306(3)	73(1)
C(7)	8441(3)	1686(2)	8890(2)	67(1)
C(8)	9344(3)	2111(2)	8384(2)	54(1)
N(9)	8901(2)	1391(1)	5615(2)	48(1)
C(10)	7970(3)	1431(2)	4847(2)	49(1)
C(11)	6580(3)	1735(2)	4945(2)	69(1)
C(12)	8313(3)	1171(2)	3792(2)	49(1)
C(13)	7557(3)	1277(2)	2782(2)	60(1)
C(14)	8217(3)	901(2)	1993(2)	67(1)
C(15)	9361(3)	553(2)	2482(2)	63(1)
C(16)	9431(3)	718(2)	3592(2)	53(1)
C(17)	6753(4)	-408(2)	4256(3)	69(1)
C(18)	5825(3)	-196(2)	3422(4)	81(1)
C(19)	6248(4)	-498(2)	2475(3)	81(1)
C(20)	7424(4)	-891(2)	2734(3)	71(1)
C(21)	7738(3)	-835(2)	3827(3)	64(1)
C(22)	12830(3)	2658(2)	4799(2)	62(1)
O(22)	12816(3)	2268(2)	4088(2)	102(1)
C(23)	11753(3)	4001(2)	5239(2)	59(1)
O(23)	11109(3)	4443(1)	4796(2)	94(1)
O(24)	15309(2)	4082(2)	5260(2)	101(1)
C(24)	14379(3)	3788(2)	5541(2)	63(1)
O(25)	12841(2)	4269(1)	7965(2)	77(1)
C(25)	12850(3)	3909(2)	7219(2)	49(1)
O(26)	14799(2)	2285(1)	7287(2)	80(1)
C(26)	14038(3)	2650(2)	6798(2)	53(1)

**Tabla 3.** Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CrFe.

Fe(1)-C(13)	2.022(3)	C(13)-C(14)	1.404(4)
Fe(1)-C(18)	2.021(3)	C(13)-H(13)	0.9800
Fe(1)-C(14)	2.042(3)	C(14)-C(15)	1.405(4)
Fe(1)-C(12)	2.036(3)	C(14)-H(14)	0.9800
Fe(1)-C(19)	2.023(3)	C(15)-C(16)	1.420(4)
Fe(1)-C(17)	2.029(3)	C(15)-H(15)	0.9800
Fe(1)-C(20)	2.034(3)	C(16)-H(16)	0.9800
Fe(1)-C(16)	2.043(3)	C(17)-C(18)	1.397(4)
Fe(1)-C(15)	2.046(3)	C(17)-C(21)	1.390(4)
Fe(1)-C(21)	2.041(3)	C(17)-H(17)	0.9800
Cr(1)-C(24)	1.868(3)	C(18)-C(19)	1.400(5)
Cr(1)-C(26)	1.892(3)	C(18)-H(18)	0.9800
Cr(1)-C(25)	1.887(3)	C(19)-C(20)	1.389(5)
Cr(1)-C(22)	1.899(3)	C(19)-H(19)	0.9800
Cr(1)-C(23)	1.895(3)	C(20)-C(21)	1.386(4)
Cr(1)-C(1)	1.989(3)	C(20)-H(20)	0.9800
C(1)-N(2)	1.153(3)	C(21)-H(21)	0.9800
N(2)-C(3)	1.395(3)	C(22)-O(22)	1.135(3)
C(3)-C(4)	1.389(3)	C(23)-O(23)	1.145(3)
C(3)-C(8)	1.389(3)	O(24)-C(24)	1.147(3)
C(4)-N(9)	1.407(3)	O(25)-C(25)	1.141(3)
C(4)-C(5)	1.392(4)	O(26)-C(26)	1.148(3)
C(5)-C(6)	1.376(4)		
C(5)-H(5)	0.9300	C(13)-Fe(1)-C(18)	109.86(14)
C(6)-C(7)	1.376(4)	C(13)-Fe(1)-C(14)	40.41(11)
C(6)-H(6)	0.9300	C(18)-Fe(1)-C(14)	129.31(15)
C(7)-C(8)	1.375(4)	C(13)-Fe(1)-C(12)	41.45(10)
C(7)-H(7)	0.9300	C(18)-Fe(1)-C(12)	119.94(14)
C(8)-H(8)	0.9300	C(14)-Fe(1)-C(12)	68.72(12)
N(9)-C(10)	1.289(3)	C(13)-Fe(1)-C(19)	118.68(13)
C(10)-C(12)	1.468(4)	C(18)-Fe(1)-C(19)	40.50(14)
C(10)-C(11)	1.505(4)	C(14)-Fe(1)-C(19)	108.00(14)
C(11)-H(11A)	0.9600	C(12)-Fe(1)-C(19)	153.28(15)
C(11)-H(11B)	0.9600	C(13)-Fe(1)-C(17)	130.82(14)
C(11)-H(11C)	0.9600	C(18)-Fe(1)-C(17)	40.36(13)
C(12)-C(16)	1.422(4)	C(14)-Fe(1)-C(17)	168.13(15)

C(12)-C(13)	1.436(4)	C(12)-Fe(1)-C(17)	109.81(12)
C(19)-Fe(1)-C(17)	67.68(14)	C(26)-Cr(1)-C(23)	176.69(13)
C(13)-Fe(1)-C(20)	151.03(13)	C(25)-Cr(1)-C(23)	88.64(12)
C(18)-Fe(1)-C(20)	67.49(14)	C(22)-Cr(1)-C(23)	92.05(13)
C(14)-Fe(1)-C(20)	117.34(13)	C(24)-Cr(1)-C(1)	178.92(13)
C(12)-Fe(1)-C(20)	165.70(13)	C(26)-Cr(1)-C(1)	90.17(11)
C(19)-Fe(1)-C(20)	40.04(13)	C(25)-Cr(1)-C(1)	88.52(11)
C(17)-Fe(1)-C(20)	67.07(13)	C(22)-Cr(1)-C(1)	88.58(12)
C(13)-Fe(1)-C(16)	68.75(12)	C(23)-Cr(1)-C(1)	91.64(12)
C(18)-Fe(1)-C(16)	153.09(16)	N(2)-C(1)-Cr(1)	177.2(2)
C(14)-Fe(1)-C(16)	68.13(12)	C(1)-N(2)-C(3)	172.7(3)
C(12)-Fe(1)-C(16)	40.81(10)	N(2)-C(3)-C(4)	119.5(2)
C(19)-Fe(1)-C(16)	164.62(16)	N(2)-C(3)-C(8)	118.6(3)
C(17)-Fe(1)-C(16)	119.02(14)	C(4)-C(3)-C(8)	121.9(3)
C(20)-Fe(1)-C(16)	127.21(14)	C(3)-C(4)-N(9)	120.0(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)	68.17(13)	C(3)-C(4)-C(5)	117.2(3)
C(18)-Fe(1)-C(15)	165.76(16)	N(9)-C(4)-C(5)	122.2(3)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.19(12)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(3)
C(12)-Fe(1)-C(15)	68.62(12)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(19)-Fe(1)-C(15)	126.97(15)	C(6)-C(5)-H(5)	119.5
C(17)-Fe(1)-C(15)	151.26(15)	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(3)
C(20)-Fe(1)-C(15)	106.97(14)	C(7)-C(6)-H(6)	119.6
C(16)-Fe(1)-C(15)	40.64(11)	C(5)-C(6)-H(6)	119.6
C(13)-Fe(1)-C(21)	168.31(13)	C(6)-C(7)-C(8)	119.6(3)
C(18)-Fe(1)-C(21)	67.52(13)	C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(14)-Fe(1)-C(21)	150.08(14)	C(8)-C(7)-H(7)	120.2
C(12)-Fe(1)-C(21)	128.94(12)	C(7)-C(8)-C(3)	119.4(3)
C(19)-Fe(1)-C(21)	67.36(13)	C(7)-C(8)-H(8)	120.3
C(17)-Fe(1)-C(21)	39.92(12)	C(3)-C(8)-H(8)	120.3
C(20)-Fe(1)-C(21)	39.79(11)	C(10)-N(9)-C(4)	122.4(2)
C(16)-Fe(1)-C(21)	108.08(12)	N(9)-C(10)-C(12)	116.8(2)
C(15)-Fe(1)-C(21)	117.31(13)	N(9)-C(10)-C(11)	125.2(3)
C(24)-Cr(1)-C(26)	88.82(13)	C(12)-C(10)-C(11)	117.9(3)
C(24)-Cr(1)-C(25)	91.85(13)	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(26)-Cr(1)-C(25)	88.64(12)	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
C(24)-Cr(1)-C(22)	91.04(13)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(26)-Cr(1)-C(22)	90.76(13)	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(25)-Cr(1)-C(22)	177.04(12)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5

C(24)-Cr(1)-C(23)	89.39(13)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(16)-C(12)-C(13)	106.8(3)	C(18)-C(17)-H(17)	125.9
C(16)-C(12)-C(10)	125.6(3)	C(21)-C(17)-H(17)	125.9
C(13)-C(12)-C(10)	127.5(3)	Fe(1)-C(17)-H(17)	125.9
C(16)-C(12)-Fe(1)	69.85(15)	C(17)-C(18)-C(19)	107.6(3)
C(13)-C(12)-Fe(1)	68.77(16)	C(17)-C(18)-Fe(1)	70.17(18)
C(10)-C(12)-Fe(1)	123.26(19)	C(19)-C(18)-Fe(1)	69.86(19)
C(14)-C(13)-C(12)	108.3(3)	C(17)-C(18)-H(18)	126.2
C(14)-C(13)-Fe(1)	70.56(18)	C(19)-C(18)-H(18)	126.2
C(12)-C(13)-Fe(1)	69.78(16)	Fe(1)-C(18)-H(18)	126.2
C(14)-C(13)-H(13)	125.9	C(20)-C(19)-C(18)	107.7(3)
C(12)-C(13)-H(13)	125.9	C(20)-C(19)-Fe(1)	70.38(19)
Fe(1)-C(13)-H(13)	125.9	C(18)-C(19)-Fe(1)	69.64(19)
C(15)-C(14)-C(13)	108.5(3)	C(20)-C(19)-H(19)	126.1
C(15)-C(14)-Fe(1)	70.04(17)	C(18)-C(19)-H(19)	126.1
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.04(17)	Fe(1)-C(19)-H(19)	126.1
C(15)-C(14)-H(14)	125.7	C(19)-C(20)-C(21)	108.6(3)
C(13)-C(14)-H(14)	125.7	C(19)-C(20)-Fe(1)	69.58(19)
Fe(1)-C(14)-H(14)	125.7	C(21)-C(20)-Fe(1)	70.38(18)
C(14)-C(15)-C(16)	108.2(3)	C(19)-C(20)-H(20)	125.7
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.77(17)	C(21)-C(20)-H(20)	125.7
C(16)-C(15)-Fe(1)	69.56(16)	Fe(1)-C(20)-H(20)	125.7
C(14)-C(15)-H(15)	125.9	C(17)-C(21)-C(20)	107.9(3)
C(16)-C(15)-H(15)	125.9	C(17)-C(21)-Fe(1)	69.60(18)
Fe(1)-C(15)-H(15)	125.9	C(20)-C(21)-Fe(1)	69.83(19)
C(12)-C(16)-C(15)	108.1(3)	C(17)-C(21)-H(21)	126.0
C(12)-C(16)-Fe(1)	69.35(15)	C(20)-C(21)-H(21)	126.0
C(15)-C(16)-Fe(1)	69.81(16)	Fe(1)-C(21)-H(21)	126.0
C(12)-C(16)-H(16)	125.9	O(22)-C(22)-Cr(1)	179.3(3)
C(15)-C(16)-H(16)	125.9	O(23)-C(23)-Cr(1)	177.4(3)
Fe(1)-C(16)-H(16)	125.9	O(24)-C(24)-Cr(1)	179.5(3)
C(18)-C(17)-C(21)	108.2(3)	O(25)-C(25)-Cr(1)	179.3(3)
C(18)-C(17)-Fe(1)	69.47(18)	O(26)-C(26)-Cr(1)	176.2(3)
C(21)-C(17)-Fe(1)	70.47(18)		



**Tabla 4.** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{CrFe}$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Fe(1)	39(1)	48(1)	44(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
Cr(1)	46(1)	50(1)	41(1)	-2(1)	9(1)	-5(1)
C(1)	46(2)	43(2)	41(2)	-8(1)	3(1)	3(1)
N(2)	43(1)	43(1)	50(1)	-7(1)	7(1)	-2(1)
C(3)	37(2)	39(2)	49(2)	0(1)	12(1)	3(1)
C(4)	41(2)	42(2)	56(2)	-5(1)	11(1)	2(1)
C(5)	54(2)	62(2)	74(2)	-5(2)	17(2)	-12(2)
C(6)	69(2)	74(3)	81(3)	10(2)	35(2)	-11(2)
C(7)	78(2)	76(2)	49(2)	4(2)	25(2)	7(2)
C(8)	54(2)	54(2)	56(2)	-7(2)	9(2)	6(2)
N(9)	42(1)	49(2)	55(2)	-10(1)	10(1)	-8(1)
C(10)	44(2)	40(2)	62(2)	-4(2)	10(2)	-4(1)
C(11)	57(2)	77(2)	74(2)	-5(2)	8(2)	13(2)
C(12)	47(2)	47(2)	54(2)	-3(1)	5(1)	-8(2)
C(13)	66(2)	48(2)	64(2)	6(2)	-1(2)	-7(2)
C(14)	83(3)	70(2)	49(2)	6(2)	8(2)	-19(2)
C(15)	54(2)	79(2)	59(2)	-11(2)	20(2)	-16(2)
C(16)	42(2)	63(2)	55(2)	-11(2)	6(1)	-10(2)
C(17)	86(3)	62(2)	63(2)	1(2)	26(2)	-18(2)
C(18)	41(2)	65(2)	136(4)	14(3)	14(2)	-5(2)
C(19)	85(3)	76(3)	77(3)	16(2)	-36(2)	-33(2)
C(20)	89(3)	55(2)	70(2)	-9(2)	11(2)	-9(2)
C(21)	66(2)	54(2)	70(2)	8(2)	-6(2)	0(2)
C(22)	64(2)	72(2)	51(2)	-4(2)	12(2)	-3(2)
O(22)	136(2)	108(2)	65(2)	-39(2)	18(2)	3(2)
C(23)	65(2)	63(2)	49(2)	4(2)	9(2)	-3(2)
O(23)	106(2)	92(2)	82(2)	25(2)	3(2)	28(2)
O(24)	74(2)	140(2)	92(2)	19(2)	25(1)	-39(2)
C(24)	58(2)	78(2)	55(2)	8(2)	10(2)	-7(2)
O(25)	89(2)	70(2)	71(2)	-26(1)	5(1)	-10(1)
C(25)	49(2)	45(2)	52(2)	2(2)	2(1)	-9(1)
O(26)	65(2)	80(2)	93(2)	10(1)	-4(1)	14(1)
C(26)	47(2)	59(2)	53(2)	-4(2)	10(2)	-6(2)

**Tabla 5.** Coordenadas de los hidrógenos ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isoprótico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{CrFe}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(5)	7210	761	6846	75
H(6)	7025	905	8647	88
H(7)	8370	1734	9623	80
H(8)	9878	2455	8770	65
H(11A)	6489	1885	5671	104
H(11B)	5926	1362	4747	104
H(11C)	6440	2154	4480	104
H(13)	6729	1566	2664	72
H(14)	7917	877	1231	80
H(15)	9995	244	2121	76
H(16)	10125	545	4130	64
H(17)	6715	-278	5012	83
H(18)	5016	102	3490	97
H(19)	5789	-448	1760	98
H(20)	7946	-1160	2228	85
H(21)	8518	-1058	4227	77

**Tabla 6.** Ángulos de torsión [°] para C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CrFe.

C(24)-Cr(1)-C(1)-N(2)	26(10)	C(18)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-86.6(2)
C(26)-Cr(1)-C(1)-N(2)	5(5)	C(14)-Fe(1)-C(12)-C(13)	37.49(18)
C(25)-Cr(1)-C(1)-N(2)	-83(5)	C(19)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-50.4(4)
C(22)-Cr(1)-C(1)-N(2)	96(5)	C(17)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-129.9(2)
C(23)-Cr(1)-C(1)-N(2)	-172(5)	C(20)-Fe(1)-C(12)-C(13)	155.3(5)
Cr(1)-C(1)-N(2)-C(3)	23(7)	C(16)-Fe(1)-C(12)-C(13)	118.3(2)
C(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-136(2)	C(15)-Fe(1)-C(12)-C(13)	80.78(19)
C(1)-N(2)-C(3)-C(8)	42(2)	C(21)-Fe(1)-C(12)-C(13)	-170.73(19)
N(2)-C(3)-C(4)-N(9)	6.2(4)	C(13)-Fe(1)-C(12)-C(10)	121.7(3)
C(8)-C(3)-C(4)-N(9)	-172.5(2)	C(18)-Fe(1)-C(12)-C(10)	35.2(3)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	177.7(2)	C(14)-Fe(1)-C(12)-C(10)	159.2(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.0(4)	C(19)-Fe(1)-C(12)-C(10)	71.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(4)	C(17)-Fe(1)-C(12)-C(10)	-8.2(3)
N(9)-C(4)-C(5)-C(6)	172.1(3)	C(20)-Fe(1)-C(12)-C(10)	-82.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.8(5)	C(16)-Fe(1)-C(12)-C(10)	-120.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.8(5)	C(15)-Fe(1)-C(12)-C(10)	-157.5(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-1.0(4)	C(21)-Fe(1)-C(12)-C(10)	-49.0(3)
N(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-177.6(3)	C(16)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.6(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	1.1(4)	C(10)-C(12)-C(13)-C(14)	-176.7(3)
C(3)-C(4)-N(9)-C(10)	-128.5(3)	Fe(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-60.3(2)
C(5)-C(4)-N(9)-C(10)	60.5(4)	C(16)-C(12)-C(13)-Fe(1)	59.76(19)
C(4)-N(9)-C(10)-C(12)	-171.2(2)	C(10)-C(12)-C(13)-Fe(1)	-116.3(3)
C(4)-N(9)-C(10)-C(11)	10.3(4)	C(18)-Fe(1)-C(13)-C(14)	-127.9(2)
N(9)-C(10)-C(12)-C(16)	16.8(4)	C(12)-Fe(1)-C(13)-C(14)	119.0(3)
C(11)-C(10)-C(12)-C(16)	-164.5(3)	C(19)-Fe(1)-C(13)-C(14)	-84.3(2)
N(9)-C(10)-C(12)-C(13)	-167.8(3)	C(17)-Fe(1)-C(13)-C(14)	-168.6(2)
C(11)-C(10)-C(12)-C(13)	10.9(4)	C(20)-Fe(1)-C(13)-C(14)	-48.8(4)
N(9)-C(10)-C(12)-Fe(1)	104.7(3)	C(16)-Fe(1)-C(13)-C(14)	80.81(19)
C(11)-C(10)-C(12)-Fe(1)	-76.7(3)	C(15)-Fe(1)-C(13)-C(14)	36.97(18)
C(13)-Fe(1)-C(12)-C(16)	-118.3(2)	C(21)-Fe(1)-C(13)-C(14)	157.1(6)
C(18)-Fe(1)-C(12)-C(16)	155.17(19)	C(18)-Fe(1)-C(13)-C(12)	113.1(2)
C(14)-Fe(1)-C(12)-C(16)	-80.76(19)	C(14)-Fe(1)-C(13)-C(12)	-119.0(3)
C(19)-Fe(1)-C(12)-C(16)	-168.7(3)	C(19)-Fe(1)-C(13)-C(12)	156.7(2)
C(17)-Fe(1)-C(12)-C(16)	111.8(2)	C(17)-Fe(1)-C(13)-C(12)	72.4(2)
C(20)-Fe(1)-C(12)-C(16)	37.1(6)	C(20)-Fe(1)-C(13)-C(12)	-167.7(2)
C(15)-Fe(1)-C(12)-C(16)	-37.47(17)	C(16)-Fe(1)-C(13)-C(12)	-38.15(16)

C(21)-Fe(1)-C(12)-C(16)	71.0(2)	C(15)-Fe(1)-C(13)-C(12)	-81.98(18)
C(21)-Fe(1)-C(13)-C(12)	38.2(7)	C(21)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-86.3(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.8(3)	C(13)-C(12)-C(16)-C(15)	0.1(3)
Fe(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-59.1(2)	C(10)-C(12)-C(16)-C(15)	176.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)-Fe(1)	59.8(2)	Fe(1)-C(12)-C(16)-C(15)	59.2(2)
C(13)-Fe(1)-C(14)-C(15)	120.1(3)	C(13)-C(12)-C(16)-Fe(1)	-59.07(19)
C(18)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-166.4(2)	C(10)-C(12)-C(16)-Fe(1)	117.1(3)
C(12)-Fe(1)-C(14)-C(15)	81.66(19)	C(14)-C(15)-C(16)-C(12)	0.3(3)
C(19)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-126.5(2)	Fe(1)-C(15)-C(16)-C(12)	-58.93(19)
C(17)-Fe(1)-C(14)-C(15)	166.8(6)	C(14)-C(15)-C(16)-Fe(1)	59.3(2)
C(20)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-84.1(2)	C(13)-Fe(1)-C(16)-C(12)	38.74(17)
C(16)-Fe(1)-C(14)-C(15)	37.63(18)	C(18)-Fe(1)-C(16)-C(12)	-53.5(3)
C(21)-Fe(1)-C(14)-C(15)	-50.8(3)	C(14)-Fe(1)-C(16)-C(12)	82.33(19)
C(18)-Fe(1)-C(14)-C(13)	73.5(3)	C(19)-Fe(1)-C(16)-C(12)	160.6(4)
C(12)-Fe(1)-C(14)-C(13)	-38.44(17)	C(17)-Fe(1)-C(16)-C(12)	-87.2(2)
C(19)-Fe(1)-C(14)-C(13)	113.4(2)	C(20)-Fe(1)-C(16)-C(12)	-169.22(17)
C(17)-Fe(1)-C(14)-C(13)	46.7(7)	C(15)-Fe(1)-C(16)-C(12)	119.6(3)
C(20)-Fe(1)-C(14)-C(13)	155.79(19)	C(21)-Fe(1)-C(16)-C(12)	-129.31(18)
C(16)-Fe(1)-C(14)-C(13)	-82.47(19)	C(13)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-80.8(2)
C(15)-Fe(1)-C(14)-C(13)	-120.1(3)	C(18)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-173.1(3)
C(21)-Fe(1)-C(14)-C(13)	-170.9(2)	C(14)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-37.23(19)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.7(3)	C(12)-Fe(1)-C(16)-C(15)	-119.6(3)
Fe(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-59.1(2)	C(19)-Fe(1)-C(16)-C(15)	41.0(6)
C(13)-C(14)-C(15)-Fe(1)	58.4(2)	C(17)-Fe(1)-C(16)-C(15)	153.3(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-37.17(18)	C(20)-Fe(1)-C(16)-C(15)	71.2(2)
C(18)-Fe(1)-C(15)-C(14)	47.6(6)	C(21)-Fe(1)-C(16)-C(15)	111.1(2)
C(12)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-81.9(2)	C(13)-Fe(1)-C(17)-C(18)	71.1(3)
C(19)-Fe(1)-C(15)-C(14)	73.0(2)	C(14)-Fe(1)-C(17)-C(18)	32.6(7)
C(17)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-174.4(2)	C(12)-Fe(1)-C(17)-C(18)	113.3(2)
C(20)-Fe(1)-C(15)-C(14)	112.5(2)	C(19)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-38.2(2)
C(16)-Fe(1)-C(15)-C(14)	-119.5(3)	C(20)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-81.7(2)
C(21)-Fe(1)-C(15)-C(14)	154.20(19)	C(16)-Fe(1)-C(17)-C(18)	157.2(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)-C(16)	82.37(19)	C(15)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-165.3(3)
C(18)-Fe(1)-C(15)-C(16)	167.2(5)	C(21)-Fe(1)-C(17)-C(18)	-119.1(3)
C(14)-Fe(1)-C(15)-C(16)	119.5(3)	C(13)-Fe(1)-C(17)-C(21)	-169.76(18)
C(12)-Fe(1)-C(15)-C(16)	37.62(17)	C(18)-Fe(1)-C(17)-C(21)	119.1(3)
C(19)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-167.4(2)	C(14)-Fe(1)-C(17)-C(21)	151.7(6)
C(17)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-54.8(3)	C(19)-Fe(1)-C(17)-C(21)	80.9(2)

C(20)-Fe(1)-C(15)-C(16)	-128.0(2)	C(20)-Fe(1)-C(17)-C(21)	37.38(19)
C(16)-Fe(1)-C(17)-C(21)	-83.7(2)	C(15)-Fe(1)-C(19)-C(18)	-170.6(2)
C(15)-Fe(1)-C(17)-C(21)	-46.2(4)	C(21)-Fe(1)-C(19)-C(18)	81.4(2)
C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	0.0(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.1(4)
Fe(1)-C(17)-C(18)-C(19)	60.1(2)	Fe(1)-C(19)-C(20)-C(21)	59.8(2)
C(21)-C(17)-C(18)-Fe(1)	-60.1(2)	C(18)-C(19)-C(20)-Fe(1)	-59.9(2)
C(13)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-130.4(2)	C(13)-Fe(1)-C(20)-C(19)	-52.5(4)
C(14)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-171.8(2)	C(18)-Fe(1)-C(20)-C(19)	38.2(2)
C(12)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-85.8(2)	C(14)-Fe(1)-C(20)-C(19)	-85.7(3)
C(19)-Fe(1)-C(18)-C(17)	118.3(3)	C(12)-Fe(1)-C(20)-C(19)	162.3(5)
C(20)-Fe(1)-C(18)-C(17)	80.6(2)	C(17)-Fe(1)-C(20)-C(19)	82.1(2)
C(16)-Fe(1)-C(18)-C(17)	-48.4(4)	C(16)-Fe(1)-C(20)-C(19)	-168.0(2)
C(15)-Fe(1)-C(18)-C(17)	150.2(5)	C(15)-Fe(1)-C(20)-C(19)	-127.9(2)
C(21)-Fe(1)-C(18)-C(17)	37.37(19)	C(21)-Fe(1)-C(20)-C(19)	119.6(3)
C(13)-Fe(1)-C(18)-C(19)	111.3(2)	C(13)-Fe(1)-C(20)-C(21)	-172.0(2)
C(14)-Fe(1)-C(18)-C(19)	69.9(3)	C(18)-Fe(1)-C(20)-C(21)	-81.4(2)
C(12)-Fe(1)-C(18)-C(19)	155.9(2)	C(14)-Fe(1)-C(20)-C(21)	154.7(2)
C(17)-Fe(1)-C(18)-C(19)	-118.3(3)	C(12)-Fe(1)-C(20)-C(21)	42.7(6)
C(20)-Fe(1)-C(18)-C(19)	-37.7(2)	C(19)-Fe(1)-C(20)-C(21)	-119.6(3)
C(16)-Fe(1)-C(18)-C(19)	-166.8(3)	C(17)-Fe(1)-C(20)-C(21)	-37.51(19)
C(15)-Fe(1)-C(18)-C(19)	31.9(7)	C(16)-Fe(1)-C(20)-C(21)	72.4(2)
C(21)-Fe(1)-C(18)-C(19)	-81.0(2)	C(15)-Fe(1)-C(20)-C(21)	112.5(2)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.1(4)	C(18)-C(17)-C(21)-C(20)	-0.1(4)
Fe(1)-C(18)-C(19)-C(20)	60.4(2)	Fe(1)-C(17)-C(21)-C(20)	-59.5(2)
C(17)-C(18)-C(19)-Fe(1)	-60.3(2)	C(18)-C(17)-C(21)-Fe(1)	59.5(2)
C(13)-Fe(1)-C(19)-C(20)	154.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(17)	0.1(4)
C(18)-Fe(1)-C(19)-C(20)	-118.5(3)	Fe(1)-C(20)-C(21)-C(17)	59.4(2)
C(14)-Fe(1)-C(19)-C(20)	111.3(2)	C(19)-C(20)-C(21)-Fe(1)	-59.3(2)
C(12)-Fe(1)-C(19)-C(20)	-170.4(2)	C(13)-Fe(1)-C(21)-C(17)	41.6(7)
C(17)-Fe(1)-C(19)-C(20)	-80.4(2)	C(18)-Fe(1)-C(21)-C(17)	-37.8(2)
C(16)-Fe(1)-C(19)-C(20)	38.5(6)	C(14)-Fe(1)-C(21)-C(17)	-168.7(2)
C(15)-Fe(1)-C(19)-C(20)	70.9(3)	C(12)-Fe(1)-C(21)-C(17)	73.3(2)
C(21)-Fe(1)-C(19)-C(20)	-37.1(2)	C(19)-Fe(1)-C(21)-C(17)	-81.8(2)
C(13)-Fe(1)-C(19)-C(18)	-87.5(2)	C(20)-Fe(1)-C(21)-C(17)	-119.1(3)
C(14)-Fe(1)-C(19)-C(18)	-130.2(2)	C(16)-Fe(1)-C(21)-C(17)	113.9(2)
C(12)-Fe(1)-C(19)-C(18)	-51.9(4)	C(15)-Fe(1)-C(21)-C(17)	157.0(2)
C(17)-Fe(1)-C(19)-C(18)	38.0(2)	C(13)-Fe(1)-C(21)-C(20)	160.7(6)
C(20)-Fe(1)-C(19)-C(18)	118.5(3)	C(18)-Fe(1)-C(21)-C(20)	81.3(2)

---

C(16)-Fe(1)-C(19)-C(18)	157.0(4)	C(14)-Fe(1)-C(21)-C(20)	-49.6(3)
C(12)-Fe(1)-C(21)-C(20)	-167.56(19)	C(26)-Cr(1)-C(24)-O(24)	38(36)
C(19)-Fe(1)-C(21)-C(20)	37.3(2)	C(25)-Cr(1)-C(24)-O(24)	127(36)
C(17)-Fe(1)-C(21)-C(20)	119.1(3)	C(22)-Cr(1)-C(24)-O(24)	-53(36)
C(16)-Fe(1)-C(21)-C(20)	-127.0(2)	C(23)-Cr(1)-C(24)-O(24)	-145(36)
C(15)-Fe(1)-C(21)-C(20)	-83.9(2)	C(1)-Cr(1)-C(24)-O(24)	17(40)
C(24)-Cr(1)-C(22)-O(22)	79(28)	C(24)-Cr(1)-C(25)-O(25)	-112(21)
C(26)-Cr(1)-C(22)-O(22)	-9(28)	C(26)-Cr(1)-C(25)-O(25)	-23(21)
C(25)-Cr(1)-C(22)-O(22)	-88(28)	C(22)-Cr(1)-C(25)-O(25)	55(22)
C(23)-Cr(1)-C(22)-O(22)	169(100)	C(23)-Cr(1)-C(25)-O(25)	159(21)
C(1)-Cr(1)-C(22)-O(22)	-100(28)	C(1)-Cr(1)-C(25)-O(25)	67(21)
C(24)-Cr(1)-C(23)-O(23)	-44(6)	C(24)-Cr(1)-C(26)-O(26)	25(4)
C(26)-Cr(1)-C(23)-O(23)	13(8)	C(25)-Cr(1)-C(26)-O(26)	-66(4)
C(25)-Cr(1)-C(23)-O(23)	48(6)	C(22)-Cr(1)-C(26)-O(26)	116(4)
C(22)-Cr(1)-C(23)-O(23)	-135(6)	C(23)-Cr(1)-C(26)-O(26)	-32(5)
C(1)-Cr(1)-C(23)-O(23)	136(6)	C(1)-Cr(1)-C(26)-O(26)	-155(4)

---

## **Bibliografia**

**Bibliografía:**

1. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
2. (a) Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "Transition Metal Carbene Complexes", ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1983. (b) Wulff, W. D. En "Comprehensive Organic Synthesis", Trost, B. M., Fleming, I., Eds., Pergamon: New York, 1991; Vol. 5, pp. 1065-1113. (c) Wulff, W. D. En "Comprehensive Organometallic Chemistry II"; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: New York, 1995; Vol. 12, pp. 469-547. (d) Doyle, M. P. En "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. Eds., Pergamon: New York, 1995; Vol. 12, pp. 387-420. (e) Harvey, D. F.; Sigano, D. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271. (f) Aumann, R.; Nienaber, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 163. (g) Hegedus, L. S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105. (h) Wulf, D. F. *Organometallics* **1998**, *17*, 3116. (i) Hegedus, L. S. "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules", 2<sup>a</sup> ed., University Science Books, Sausalito, CA, 1999. (j) Zaragoza Dörwald, F. "Metal Carbenes in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, 1999. (k) Sierra, M. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591. (l) de Meijere, A.; Schirmer, H.; Duetsch, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964. (m) Aumann, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*. (n) Barluenga, J.; Fañanás, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597. (ñ) Herdon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 237. (o) Barluenga, J.; Flórez, J.; Fañanás, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5.
3. (a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98. (b) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158. (c) Para una revisión véase: Stille, J. R., "Transition Metal Carbene Complexes. Tebbe's Reagent and Related Nucleophilic Alkylidenes", en "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds., Pergamon, Oxford, U.K., 1995, Vol. 12, pp. 577-600. (d) Schrock, R. R. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 1.
4. Fleming, I. "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, Chichester, U.K., 1976.
5. (a) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (b) Schrock, R. R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141. (c) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012. (d) Yet, L. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963. (e) Weatherhead, G. S.; Houser, J. H.; Ford, J. G.; Jamieson, J. Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9553. (f) Aeilts, S. L.; Cefalo, D. R.; Bonitatebus, Jr. P. J.; Houser, J. H.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1452. (g) Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954. (h) Louie, J.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 2153.
6. (a) Abel, E. W.; Stone, F. G.; Wilkinson, G. "Comprehensive Organometallic Chemistry". Pergamon, Oxford, U.K., 1995, Vol. 12, pág. 1212. (b) Ivin, K. J.; Mol, J. C. "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization". Academic Press, London, 1997. (c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036. (d) Jayaprakash, K. N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1. (e) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565. (f) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.



7. Algunos ejemplos seleccionados: (a) Diver, S. T.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5106. (b) Schuster, M.; Lucas, N.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **1997**, 823. (c) Brumer, O.; Ruckert, A.; Blechert, S. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441. (d) Cossy, J.; BouzBouz, S.; Hoveyda, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *643*, 216. (e) Kujawa-Welten, M.; Pietraszuk, C.; Marciniak, B. *Organometallics* **2002**, *21*, 840.
8. (a) Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371. (b) Maier, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2073.
9. Elschembroich, C.; Salzer, A. "Organometallics: A Concise Introduction", VCH Publishers, New York, 1989, pág. 212.
10. (a) Nakatsuji, H.; Ushio, J.; Han, S.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426. (b) Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 224. (c) Wang, C.-C.; Wang, Y.; Liu, H.-J.; Lin, K.-J.; Chou, L.-K.; Chan, K.-S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8887. (d) Cases, M.; Frenking, G.; Durán, M.; Solá, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4182.
11. Hafner, A.; Hegedus, L. S.; DeWeck, G.; Hawkins, B.; Dötz, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8413.
12. Collman, J. P.; Finke, R. G.; Cawse, J. N.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2515.
13. (a) Nakamura, T.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1994**, 1537. (b) Matsuyama, H.; Nakamura, T.; Iyoda, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4796.
14. (a) Casey, C. P.; Cyr, C. R.; Boggs, R. A. *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.* **1973**, *3*, 249. (b) Harvey, D. F.; Brown, M. F. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2529.
15. Hoye, T. R.; Chen, K.; Vyvyan, J. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 2806.
16. (a) Schwindt, M. A.; Miller, J. R.; Hegedus, L. S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143. (b) Semmelhack, M. F.; Bozell, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2931.
17. (a) Inwinkelried, R.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1988**, *7*, 702. (b) Hegedus, L. S.; Schwindt, M. A.; DeLombaert, S.; Inwinkelried, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264.
18. Semmelhack, M. F.; Lee, G. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1839.
19. Schwindt, M. A.; Lejon, T.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.
20. (a) Parlier, A.; Rudler, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514. (b) Le Bozec, H.; Cosset, C.; Dixneuf, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 881. (c) Cosset, C.; Del Rio, I.; Le Bozec, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 1938. (d) Cosset, C.; Del Rio, I.; Péron, V.; Windmüller, B.; Le Bozec, H. *Synlett.* **1996**, 435. (e) Péron, V.; Porhiel, E.; Ferrand, V.; Le Bozec, H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 201. (d) Ulrich, K.; Porhiel, E.; Péron, V.; Ferrand, V.; Le Bozec, H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 78.
21. Stadtmüller, H.; Knochel, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 3836.

22. (a) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273. (b) Dötz, K. H.; Fischer, E. O. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356. (c) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966.
23. Los complejos metal-carbenoide del grupo 6 no estabilizados por un heteroátomo son considerablemente menos estables desde un punto de vista térmico. Algunos ejemplos seleccionados: (a) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833. (b) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J.; Bunnell, C. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127. (c) Casey, C. P.; Polichnowski, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097. (d) Fischer, H.; Zeuner, S.; Ackermann, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 685. (e) Fischer, H.; Zeuner, S.; Ackermann, K.; Schmid, J. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1546. (f) Fischer, H.; Jungklaus, H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 105 y referencias allí citadas.
24. (a) Fischer, E. O.; Heckl, B.; Dötz, K. H.; Müller, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29. (b) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C4-C6. (c) Resultados sin publicar por K. H. Dötz citados en Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofman, P.; Kreissel, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "*Transition Metal Carbene Complexes*", VCH, Deerfield Beach, FL, 1983, pág. 196.
25. Casey, C. P.; Anderson, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.
26. Foster, A. M.; Agosta, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5777.
27. Bao, J.; Wulff, W. D.; Fumo, M. J.; Grant, E. B.; Heller, D. P.; Whitcomb, M. C.; Yeung, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166.
28. Macomber, D. W.; Hung, M.-H.; Verma, A. G. *Organometallics* **1988**, *7*, 2072.
29. Huy, H. T.; Lefloch, P.; Louis, J. M.; Fetizon, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 79.
30. (a) Toledano, C. A.; Rudler, H.; Daran, J.-C.; Jeannin, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574. (b) Casey, C. P.; Vollendorf, N. W.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754. (c) Casey, C. P.; Shusterman, A. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 736. (d) Casey, C. P.; Hornung, N. L.; Kosar, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908. (e) Söderberg, B. C.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3113. (f) Barluenga, J.; Montserrat, J. M.; Flórez, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1068.
31. (a) Brookhart, M.; Studebaker, W. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411. (b) Reissig H.-U. en "*Organometallics in Organic Synthesis*"; Werner, H.; Erker, G., Eds.; Springer: Berlin, 1989; Vol. 2, pp. 311-322. (c) Doyle, M. P. En "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*"; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds; Pergamon: Oxford, 1995; Vol.12, pp. 387-420.
32. (a) Reissig, H.-U. *Top. Curr. Chem.* **1988**, *144*, 73. (b) Ullman, A.; Gruner, M.; Reissig, H.-U. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 187.
33. Para algunas reacciones de ciclopropanación de alquenos intramoleculares mediante el empleo de complejos metal-carbenoide no estabilizados generados *in situ*, véase: (a) Parlier, A.; Rudler, H.; Platzer, N.; Fontanille, M.; Soum, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1041. (b) Hoye, T. R.; Suriano, J. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 2044. (c) Harvey,

- D. F.; Brown, M. F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5559. (d) Harvey, D. F.; Sigano, D. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2268.
34. (a) Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808. (b) Casey, C. P.; Tuinstra, H. E.; Saeman, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 608. (c) Casey, C. P.; Albin, L. D.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533. (d) Harvey, D. F.; Brown, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7806. (e) Fischer, H.; Hofmann, J. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981. (f) Fischer, H.; Volkland, H.-P.; Stumpf, R. *Anal. Quím. Int. Ed.* **1996**, *92*, 148. (g) Rudler, H.; Audouin, M.; Parlier, A.; Martín-Vaca, B.; Goumont, R.; Durand-Réville, T.; Vaissermann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12045. (h) Gunnoe, T. B.; White, P. S.; Templeton, J. L.; Casarrubios, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3171.
35. (a) Fischer, E. O.; Dötz, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966. (b) Wulff, W. D.; Yang, D. C.; Murray, C. K. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 137. (c) Barluenga, J.; Aznar, F.; Martín, A.; Vázquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419.
36. (a) Murray, C. K.; Yang, D. C.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660. (b) Takeda, K.; Sakumura, K.; Yoshii, E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3257.
37. Recientemente se han descritos reacciones de ciclopropanación de olefinas intramoleculares empleando complejos aciloxicromocarbenodides, véase: Barluenga, J.; Aznar, F.; Gutiérrez, I.; Martín, J. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2719.
38. (a) Barluenga, J.; Fernández-Acebes, A.; Trabanco, A. A.; Flórez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7591. (b) Barluenga, J.; López, S.; Trabanco, A. A.; Fernández-Acebes, A.; Flórez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8145.
39. (a) Nakamura, E.; Tanaka, K.; Aoki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9715. (b) Mak, C. C.; Tse, M. R.; Chan, K. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3585. (c) Merlic, C. A.; Albaneze, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1007.
40. También son pocos los ejemplos de inserciones C-C de complejos metal-carbenoide de tipo Fischer. Véase: (a) Zora, M.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 248. (b) Zora, M.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1994**, *13*, 3370. (c) Zora, M.; Li, Y.; Herdon, J. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 4429. (d) Zora, M.; Herdon, J. W.; Li, Y.; Rosi, J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5097. (e) Granados, A. M.; Kreiker, J.; de Rossi, R. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8037.
41. Fischer, H.; Schmid, J.; Märkl, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 573.
42. (a) Reissig, H.-U.; Wienand, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1129. (b) Reissig, H.-U. *Organometallics* **1990**, *9*, 3133. (c) Reissig, H.-U.; Buchert, M.; Hoffmann, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605.
43. Wang, S. L. B.; Su, J.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10665.
44. Barluenga, J.; Rodríguez, F.; Vadecard, J.; Bendix, M.; Fañanás, F. J.; López-Ortiz, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6090.

45. Takeda, K.; Okamoto, Y.; Nakajima, A.; Yoshii, E.; Koizumi, T. *Synlett*, **1997**, 1181.
46. Barluenga, J.; Aznar, F.; Fernández, M. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1629.
47. Algunas referencias seleccionadas sobre la acidez de hidrógenos en posición  $\alpha$  en complejos metal-carbenoide: (a) Casey, C. P. "Metal-Carbene Complexes in Organic Synthesis", en *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 1, Alper H. ed. Academic Press, New York, 1976, pag. 190. (b) Bernasconi, C. F.; Sun, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12526. (c) Bernasconi, C. F.; Leyes, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5169. (d) Bernasconi, C. F.; Sun, W.; García-Río, L.; Yan, K.; Kittredge, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5583. (e) Bernasconi, C. F.; Leyes, A. E.; Ragains, M. L.; Shi, Y.; Wang, H.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632. (f) Bernasconi, C. F.; Ali, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3039. (g) Bernasconi, C. F.; Sun, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2299.
48. (a) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P15. (b) Fischer, E. O.; Plabst, D. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326.
49. Söderberg, B. C.; Turbeville, M. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 3951.
50. Boudier, A.; Bromm, L. O.; Lotz, M.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414.
51. Liu, S.-T.; Rajender Reddy, K. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.
52. Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
53. Sobre la transmetalación de complejos ilidénicos a Ag(I) y Cu(I), véase: (a) Arduengo III, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405. Sobre la transmetalación a Ag(I), véase: (b) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972. Sobre la transmetalación a Pd(II), Pt(II), Rh(I), Au(I), véase: (c) Liu, S.-T.; Hsieh, T.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 993. (d) Ku, R.-Z.; Huang, J.-C.; Cho, J.-Y.; Kiang, F.-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y.-C.; Lee, K.-J.; Lee, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.
54. (a) Ofele, K.; Herberhold, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739. (b) Kreiter, C. G.; Öfele, K.; Wieser, G. W. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749.
55. (a) Fischer, E. O.; Beck, H.-J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 72. (b) Fischer, E. O.; Beck, H.-J. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101. (c) Fischer, E. O.; Beck, H.-J.; Kreiter, C. G.; Lynch, J.; Muller, J.; Winkler, E. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 162.
56. (a) Aumann, R.; Fischer, E. O. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1853. (b) Fischer, E. O.; Böck, M.; Aumann, R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3618. (c) Fischer, E. O.; Boeck, M. *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 1159.
57. (a) Ashworth, T. V.; Berry, M.; Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 43. (b) Ashworth, T. V.; Berry, M.; Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1615. (c) Ashworth, T. V.;

- Howard, J. A. K.; Laguna, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1593.  
(d) Berry, M.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1601.
58. Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1999**, 309.
59. Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **2000**, 168.
60. Yamane, M.; Ishibashi, Y.; Sakurai, H.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **2000**, 174.
61. Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Manrique, R.; Pérez-Mateo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2363.
62. (a) Aumann, R.; Göttker-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545. (b) Aumann, R.; Göttker-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3209. (c) Göttker-Schnetmann, I.; Aumann, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 346. (d) Göttker-Schnetmann, I.; Aumann, R.; Bergander, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 3574.
63. Barluenga, J.; López, L. A.; Löber, O.; Tomás, M.; García-Granda, S.; Álvarez-Rúa, C.; Borge, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392.
64. Sierra, M. A.; Casarrubios, L.; Domínguez, G. Resultados sin publicar.
65. Existen evidencias de la formación de complejos Pd-carbeno intermedios, los cuales fueron inicialmente propuestos por Busacca para explicar la reacción de Stille anómala del  $\alpha$ -(tributylestannil)acrilato de metilo. Busacca, C. A.; Swestock, J.; Johnson, R. E.; Bailey, T. R.; Musza, L.; Rodger, C. A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7553.
66. Como se ha indicado, recientemente Espinet y Albéniz han confirmado experimentalmente la existencia de estos Pd-carbenos como intermedios en las reacciones entre carbenos de Fischer y catalizadores de paladio mediante el aislamiento y caracterización por rayos-X de un amino-paladacarbeno. Véase referencia 61.
67. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. "*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*", University Science Books: Mill Valley, California, 1987.
68. Sobre una revisión reciente a cerca de procesos en cascada catalizados por paladio, véase: de Meijere, A.; von Zezschwitz, P.; Nüske, H.; Stulgies, B. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 129 y referencias allí citadas.
69. Sierra, M. A.; Soderberg, B.; Lander, P. A.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3769.
70. Heck, R. F. *Organic Reactions* **1982**, *27*, 345.
71. Fischer ha descrito acoplamientos de tipo Stille entre diversos complejos etinilcarbenoide de cromo(0) y wolframio(0) y yoduros organometálicos: (a) Hartbaum, C.; Roth, G.;

- Fischer, H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 479. (b) Hartbaum, C.; Mauz, E.; Roth, G.; Weissenbach, K.; Fischer, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 2619.
72. Los compuestos **173** se han detectado algunas veces como productos minoritarios en los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los crudos de reacción.
73. Un mecanismo alternativo al reflejado en el Esquema 63 consideraría la formación de un Pd-aminocarbeneo intermedio (análogo al intermedio **131**, Esquema 48) y posterior ciclopropanación de la olefina. Así, el compuesto **173** se formaría tras la apertura del anillo ciclopropánico. La formación con bajos rendimientos de productos análogos a **173** en la reacción entre el pentacarbonil[(fenil)(pirrolidinil)carbeneo]cromo(0) y acrilonitrilo a reflujo de ciclooctano (140 °C) ha sido explicada por Reissig mediante la apertura de anillo de los aminociclopropanos propuestos como intermedios (véase: Wienand, A.; Reissig, H.-U. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2315). Sin embargo, debido a que los complejos aminocarbeneoide empleados son estables a reflujo de THF durante horas y a la ausencia completa de productos de dimerización en estas reacciones, dicho mecanismo alternativo resulta poco admisible en nuestro caso.
74. (a) New Developments in Organonickel Chemistry. *Tetrahedron Symposium-in-Print*, N° 69; Lipshutz, B. H.; Luh, T.-Y., Eds.; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1021.
75. (a) Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *98*, 945. (b) Lipshutz, B. H. *Synthesis* **1987**, 325.
76. La preparación del Ni(II) sobre carbono se realizó según el método descrito en la bibliografía. Véase: (a) Lipshutz, B. H.; Blomgren, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5819. (b) Lipshutz, B. H.; Tasler, S.; Chrisman, W.; Spliethoff, B.; Tesche, B. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1177. (c) Tasler, S.; Lipshutz, B. H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1190.
77. Se ha descrito que el complejo **28** reacciona con acrilato de metilo a reflujo de ciclohexano proporcionando el correspondiente ciclopropano. Véase referencia 73.
78. Estos catalizadores de níquel se preparan mediante reacción entre niqueloceno y la correspondiente fosfina o fosfito según se describe en la bibliografía. Véase: Leadbeater, N. E. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7539.
79. Ni-Raney en suspensión acuosa.
80. La especie catalíticamente activa que se forma en estas condiciones de reacción es [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Para la utilización de dicho sistema en cantidades catalíticas véase: (a) Zembayashi, M.; Tamao, K.; Yoshida, J.-I.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089. Para la utilización en cantidades estequiométricas véase: (b) Kende, A. S.; Liebeskind, L. S.; Braitsch, D. M. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3375.
81. Rawson, R. J.; Harrison, I. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2057.
82. Para los primeros trabajos de ciclopropanación de olefinas empleando este método, véase: (a) Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323. (b) Simmons H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.

83. Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 963.
84. (a) Merz, A.; Tomahogh, R. *J. Chem. Research, Synopses.* **1977**, *11*, 273. (b) Hansen, P.-E. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 1* **1980**, *8*, 1627.
85. Mikawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 110.
86. Mathias, L. J.; Canterberry, J. B.; South, M. J. *Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, *20*, 473.
87. Summerbell, R. K.; Berger, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 633.
88. (a) Kloetzel, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1708. (b) Dauben, W. G.; Tilles, H. J. *Org. Chem.* **1950**, *15*, 785.
89. Lutz, R. E.; Scott, G. W. *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 284.
90. Stetter, H.; Schreckenber, M.; Knott, E. B. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1190.
91. Para una revisión sobre la reactividad fotoquímica de los complejos metal-carbenoide de tipo Fischer, véase: (a) Hegedus, L. S. En "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*", Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds., Pergamon, Oxford, UK, 1995, Vol 12, pags. 549-576. (b) Hegedus, L. S. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4105.
92. Foley, H. C.; Strubinger, L. M.; Targos, T. S.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.
93. (a) Hegedus, L. S.; DeWeck, G.; D'Andrea, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2122. (b) Geoffroy, G. L.; Bassner, S. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 1. (c) Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lecea, B.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11509. (d) Fernández, I. Tesis doctoral en curso.
94. (a) Hegedus, L. S.; Imwinkelried, R.; Alarid-Sargent, M.; Dvorak, D.; Satoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109. (b) Hegedus, L. S.; Montgomery, J.; Narukawa, Y.; Snustad, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5784. (c) Narukawa, Y.; Juneau, K. N.; Snustad, D. C.; Miller, D. B.; Hegedus, L. S. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5453.
95. (a) Sierra, M. A.; Hegedus, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2335. (b) Soderberg, B. C.; Hegedus, L. S.; Sierra, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364. (c) Hegedus, L. S.; Bates, R. W.; Söderberg, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 923.
96. Hegedus, L. S.; Schwindt, M. A.; DeLombaert, S.; Imwinkelried, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264.
97. Miller, J. R.; Pulley, S. R.; Hegedus, L. S.; DeLombaert, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5602.
98. Merlic, C. A.; Xu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7418.

99. Colson, P. J.; Hegedus, L. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4972.
100. Wulff, W. D.; Yang, D. C.; Murray, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653.
101. La inserción C-H fotoquímica de acilmetalatos sobre distintas olefinas también se ha descrito: Söderberg, B. C.; York, D. C.; Hoye, T. R.; Rehberg, G. H.; Suriano, J. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 4501.
102. (a) La apertura del anillo ciclopropánico puede tener lugar en condiciones ácidas. Véase referencia 42b. (b) Las reacciones de apertura de anillo de vinilciclopropanos tanto en condiciones térmicas como fotoquímicas también se ha descrito. Véase: Hudlicky, T.; Reed, J. W. En "*Comprehensive Organic Synthesis*"; Trost, B. M., Fleming, I. Eds.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 5, pág. 899.
103. (a) Reichelt, I.; Reissig, H.-U. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3895. (b) Véase referencia 42b.
104. También se han realizado estudios sobre la influencia de la polaridad del disolvente en reacciones de cicloadición [2+1] y [2+3] de complejos cromocarbénoides de tipo Fischer y distintas olefinas electrodeficientes. Véase: Hoffmann, M.; Reissig, H.-U. *Synlett* **1995**, 625.
105. Snee, P. T.; Payne, C. K.; Kotz, K. T.; Yang, H.; Harris, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2255. La formación de intermedios con separación de cargas ha sido propuesta por Wulff en la ciclopropanación térmica del dieno de Danishefsky mediante complejos alcoxicarbénoides. Sin embargo, la formación de estas especies con separación de cargas es esencialmente inversa a la propuesta por nosotros. En el caso de Wulff, el carbono carbénico se comporta como un electrófilo y la adición del dieno como nucleófilo origina el intermedio con separación de cargas. Véase referencia 95b.
106. Según la evidencia experimental, este hecho es un fenómeno general ya que la ciclopropanación intramolecular térmica en los complejos metal-carbénico del grupo 6 también ocurre bajo moderadas presiones de CO. Véase referencia 30e.
107. Según el mecanismo de ciclopropanación térmica de olefinas deficientes en electrones mediante la utilización de complejos metal-carbénico de tipo Fischer, propuesto por Casey, es necesaria la existencia de una vacante de coordinación para que el complejo se coordine a la olefina y se produzca la reacción. Véase: Casey, C. P.; Cesa, M. C. *Organometallics* **1982**, *1*, 87.
108. Esta afirmación está en concordancia con lo establecido por el principio de la analogía isolobal. Véase: (a) R. Hoffmann, *Science* **1981**, *211*, 995. (b) Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
109. Para algunas revisiones sobre reactividad de los complejos alquénil- y alquínil-carbénoides, véase: (a) de Meijere, A. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61 y las referencias 2f, 2l y 2m.
110. (a) Fischer, E. O.; Kreissl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47. (b) Fischer, E. O.; Kalder, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57.



111. (a) Casey, C.P.; Brunsvold, W. R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 391. Para otros ejemplos posteriores, véase: (b) Aoki, S.; Fujimura, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2985. (c) Nakamura, E. J.; Tanoka, K.; Fujimura, T.; Aoki, S.; Williard, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9015. (d) Barluenga, J.; Montserrat, J. M.; Flórez, J.; García-Granda, S.; E. Martín, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1392. (e) Barluenga, J.; Montserrat, J. M.; Flórez, J.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236.
112. (a) Aumann, R.; Götter-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Saarenketo, P.; Holst, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 711. (b) Merino, I.; Laxmi, S.; Flórez, J.; Barluenga, J.; Ezquerro, J.; Pedregal, C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 648.
113. (a) Dötz, K. H.; Christoffers, C.; Knochel, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C84. (b) Para una revisión reciente sobre la adición de nucleófilos a complejos metal-carbenoides de tipo Fischer, véase: Barluenga, J.; Flórez, J.; Fañanás, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5.
114. (a) Alcaide, B.; Domínguez, G.; Rodríguez-López, J.; Sierra, M. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 1979. (b) Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Sierra, M. A.; Jiménez-Barbero, J. *Organometallics* **1994**, *13*, 2934. (c) Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Sierra, M. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 4612. (d) Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Retamosa, A.; Sierra, M. A. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13215. (e) Para una revisión, véase: Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Sierra, M. A. *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 551.
115. (a) Duetsch, M.; Stein, F.; Lackmann, R.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051. (b) Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765. (c) Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421. (d) Duetsch, M.; Stein, F.; Funke, F.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2535. (e) Stein, F.; Duetsch, M.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 2556.
116. (a) Llebaría, A.; Moretó, J. M.; Ricart, S.; Ros, J.; Viñas, J. M.; Yáñez, R. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 79. (b) Aumann, R. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773.
117. Aumann, R.; Fröhlich, R.; Kotila, S. *Organometallics* **1996**, *15*, 4842.
118. Aumann, R.; Jasper, B.; Läge, M.; Krebs, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 3502.
119. Duetsch, M.; Stein, F.; Funke, F.; Noltemeyer, M.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 911.
120. Aumann, R.; Jasper, B.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 2447.
121. Aumann, R.; Jasper, B.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 231.
122. (a) Mancheño, M. J.; Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3252. (b) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Ramírez, P.; Piñar, C.; Sierra, M. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4893.

123. (a) Barluenga, J.; Rubio, E.; López-Peregrín, J. A.; Tomás, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1091.
124. (a) Fischer, H.; Meisner, T.; Hofmann, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 41. (b) Aumann, R.; Heinen, H.; Hinterding, P.; Sträter, N.; Krebs, B. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1229.
125. Christoffers, J.; Dötz, K. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4189.
126. Aumann, R.; Fu, X.; Vogt, D.; Fröhlich, R.; Kataeva, O. *Organometallics* **2002**, *21*, 2736.
127. Moretó, J. M.; Ricart, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 334.
128. Moretó, J. M.; Ricart, S.; Dötz, K. H.; Molins, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 62.
129. Para una discusión sobre la estereoquímica de la adición 1,4 de aminas en complejos alquínilcarbenoides, véase: Aumann, R.; Roths, K. B.; Kößmeier, M.; Fröhlich, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 119.
130. Para algunos ejemplos sobre complejos metálicos de isonitrilos del grupo 6, véase: (a) Kunz, R.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 330. (b) Hahn, F. E.; Tamm, M.; Lügger, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1356. (c) Para una revisión, véase: Lentz, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1315. (d) Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1055. (e) Lentz, D.; Willemsen, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 96. (f) Balbo-Block, M.; Bartel, C.; Lentz, D.; Preugschat, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 881.
131. El complejo **214** fue sintetizado por I. Fernández.
132. La adición de tipo Michael de 2-aminofenol sobre un complejo alquínilcarbenoide en ausencia de una base fuerte tiene lugar a través del átomo de nitrógeno debido a su mayor carácter nucleofílico con respecto al oxígeno.
133. Recientemente se han descrito adiciones intramoleculares a ligandos CO mediante la formación térmica de cetenas coordinadas a metal en complejos acilaminocarbenoides. Véase Merlic, C. A.; Baur, A.; Aldrich, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7398. La formación de complejos bis-carbénicos sobre un mismo núcleo de Cr y su eliminación oxidativa con en presencia de I<sub>2</sub> también se ha descrito. Wieber, G. M.; Hegedus, L. S.; Gale, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 3574.
134. (a) Camps, F.; Llebaria, A.; Moretó, J. M.; Ricart, S.; Viñas, J. M.; Ros, J.; Yáñez, R. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C17. (b) véase también la referencia 116.
135. Algunos artículos recientes seleccionados sobre las propiedades de estos compuestos: (a) Bu, X.; Deady, L. W.; Finlay, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2004. (b) Tkacyk, K.; Tarasiuk, J.; Seksek, O.; Borowski, E.; Garnier-Suillerot, A. *Eur. J. Pharmacol.* **2001**, *413*, 131. (c) Citterio, D.; Minamihashi, T. K.; Kuniyoshi, Y.; Hisamoto, H.; Sasaki, S.; Suzuki, K. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5339. (d) Morita, Y.; Aoki,

- T.; Fukui, K.; Nakawaza, S.; Tamaki, K.; Suzuki, S.; Fuyuhiko, A.; Yamamoto, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Naito, A.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1793.
136. Ozeryanskii, V. A.; Pozharskii, A. F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2000**, *49*, 1399.
137. Una reacción de tipo Aumman es una condensación de tipo aldólica entre un complejo alquilcarbenoide y un aldehído carente de hidrógenos en posición  $\alpha$  para dar lugar a un nuevo complejo metal-carbenoide  $\alpha,\beta$ -insaturado. Véase: Aumann, R.; Heinen, H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.
138. La doble adición de tipo 1,4 de un dinucleófilo oxigenado sobre un complejo alquilcarbenoide fue anteriormente propuesta en la reacción con 1,2-dihidroxibenceno, resultando estable el aducto dioxigenado formado. Véase página 206 y referencia 134.
139. (a) Krapcho, J.; Turk, C. F. *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 191. (b) Kaupp, G.; Gruendken, E.; Matthies, D. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3109.
140. Popp, F. D.; Moynahan, E. B. *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, *7*, 739.
141. Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>a</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
142. Fischer, E. O.; Aumann, R. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 963.
143. Herrmann, W. A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, New York, 1997.
144. Hegedus, L. S.; McGuire, M. A.; Schultze, L. M. *Org. Synth., Coll. Vol VIII*, 21.
145. Wulff, W. D.; Chang, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565.
146. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.
147. Dumas, S.; Lastra, E.; Hegedus, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3368.
148. (a) Pauson, P. L.; Mahaffy, C. A. L. *Inorganic Synthesis.* **1979** *19*, 155. (b) Solladié-Cavallo, A.; Solladié, G.; Tsamo, E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189.
149. Xu, Y.-C.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.
150. Doisneau, D.; Balavoine, G.; Fillebeen-khan, T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113.