



00582  
19  
2y.

**Universidad Nacional  
Autónoma de México**  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"Nuevos Ligantes 1-azatrienos, sus  
Complejos de Hierro (0) y sus Propiedades  
Farmacológicas"

T E S I S

Que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(Química Inorgánica)

presenta el

M.C. Rubén Alfredo Toscano

México, D. F

1998  
259484

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Nuevos Ligantes 1-azatrienos, sus Complejos de Hierro (0) y sus Propiedades  
Farmacológicas

T E S I S

Que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (Química Inorgánica)

presenta el M.C. Rubén Alfredo Toscano

**Abstract**

We report by the first time the use of the trifluoromethanesulfonyl group as promoter for the pyridine ring-opening reaction by nucleophiles.

The reaction products from 1-Trifluoromethanesulfonylpyridinium trifluoromethanesulfonate salt with secondary amines were thoroughly characterized by spectroscopic and X-ray diffraction methods. The products include the normal ones expected for a ring-opening reaction (1-azahexa-1,3,5-triene and cyanine) in addition to the unexpected formation of a 4-substituted 1,4-dihydropyridine. Tandem reactions —ring-opening, nucleophilic addition— on the pyridinium ring seems to be the most probable pathway to the 1,4-dihydropyridine compounds.

The 1-azahexa-1,3,5-trienes react with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to yield the new chelate  $\sigma\text{-N}, \pi\text{-tricarbonyl}$  complexes as a sole reaction product. The unexpected  $\pi$  binding to the C4 and C5 carbon atoms of the 1-azahexa-1,3,5-triene moiety and the chelate coordination mode of ligands, inferred by spectroscopic data, were confirmed by single crystal X-ray diffraction studies.

Preliminary tests on the ligands revealed significant anti-microbial activity against Gram-positive bacteria, with moderate specificity towards *Enterococcus faecalis*. The same tests on the complexes were not conclusive due to the insolubility of the compounds in water.

Alumno: M. enC. Rubén Alfredo Toscano      Asesor: Dr. Cecilio Álvarez Toledano  
No. de Cuenta 7021173-5                              RFC: AATC-440217  
No. de Expediente : 55446

Nuevos Ligantes 1-azatrienos, sus Complejos de Hierro (0) y sus Propiedades  
Farmacológicas

T E S I S

Que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (Química Inorgánica)

presenta el M.C. Rubén Alfredo Toscano

**Resumen**

En este trabajo se informa por primera vez el uso del grupo trifluorometansulfonylo como promotor de la apertura del anillo de piridina por nucleófilos.

Los productos de reacción de la sal Trifluorometansulfonato de 1-trifluorometansulfonylpiridinio con aminas secundarias fueron completamente caracterizados por métodos espectroscópicos y sus estructuras determinadas por difracción de rayos-X. Estos productos incluyen los observados normalmente para la reacción de apertura del anillo (1-azahexa-1,3,5-trienos y cianinas) y adicionalmente la inesperada obtención de 1,4-dihidropiridinas substituidas en la posición 4, para las cuales se proponen reacciones consecutivas —apertura del anillo de piridina y adición nucleofílica— como la ruta más probable para su formación.

Los ligantes 1-azahexa-1,3,5-trienos, obtenidos por esta variante nueva de apertura de anillo de piridina, se hicieron reaccionar con  $Fe_2(CO)_9$ , obteniéndose los complejos quelato  $\sigma$ -N,  $\pi$ -olefina tricarbonilo como único producto de reacción en cada caso. La inesperada unión de la entidad metálica a los átomos de carbono C4 y C5 y la coordinación tipo quelato del ligante se proponen con base en los datos espectroscópicos y fueron confirmadas a través de la determinación de las estructuras por medio de difracción de rayos-X de sus cristales.

Pruebas con estos ligantes mostraron una actividad antimicrobiana significativa contra bacterias Gram positivas con moderada especificidad para el *Enterococcus faecalis*. Las mismas pruebas realizadas con los complejos de hierro no fueron concluyentes debido a su insolubilidad en agua.

Alumno: M. enC. Rubén Alfredo Toscano      Asesor: Dr. Cecilio Álvarez Toledano  
No. de Cuenta 7021173-5                              RFC: AATC-440217  
No. de Expediente : 55446

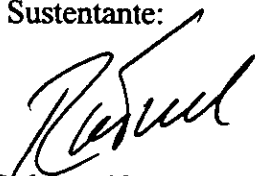
Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Organometálica del:  
**Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México**

Director de Tesis



Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Sustentante:



M. en C. Rubén Alfredo Toscano

Jurado asignado:

|                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| Presidente:       | Dr. Hugo Torrens Miquel         |
| Primer Vocal:     | Dr. Gustavo García de la Mora   |
| Segundo Vocal:    | Dr. Armando Cabrera Ortiz       |
| Tercer Vocal:     | Dr. Raymundo Cea Olivares       |
| Secretario:       | Dra. Martha Elena Sosa Torres   |
| Primer Suplente:  | Dra. María de Jesús Rosales Hoz |
| Segundo Suplente: | Dr. Jesús Valdés Martínez       |

Con mi más profundo agradecimiento al Dr. Cecilio Álvarez Toledano por su dirección y consejos, pero sobre todo por su amistad.

# Índice

|   |            |
|---|------------|
| <b>Resumen</b>  | <b>i</b>   |
| <b>Abstract</b>   | <b>ii</b>  |
| <b>Introducción</b>   | <b>1</b>   |
| <b>Hipótesis</b>  | <b>6</b>   |
| <b>Objetivos</b>  | <b>8</b>   |
| <b>Antecedentes</b>   | <b>9</b>   |
| <b>Triflamidas</b>  | <b>9</b>   |
| <b>Sales de Piridinio</b>                                   | <b>10</b>  |
| <b>Complejos Organometálicos de Hierro (0)</b>              | <b>13</b>  |
| <b>Resultados y Discusión</b>                               | <b>22</b>  |
| <b>Conclusiones</b>   | <b>68</b>  |
| <b>Parte Experimental</b>                                   | <b>70</b>  |
| <b>Preparación de los Ligantes</b>                          | <b>70</b>  |
| <b>Preparación de los Complejos</b>                         | <b>71</b>  |
| <b>Caracterización de los Compuestos</b>                    | <b>72</b>  |
| <b>Espectroscopía</b>                                       | <b>79</b>  |
| <b>Estudios Cristalográficos de los Compuestos</b>          | <b>105</b> |
| <b>Tablas de Coordenadas Atómicas, Distancias y Ángulos</b> | <b>106</b> |
| <b>Pruebas de Actividad Biológica</b>                       | <b>134</b> |
| <b>Referencias</b>  | <b>135</b> |
| <b>Artículos Publicados</b>                                 | <b>141</b> |

## Resumen

En este trabajo se informa por primera vez el uso del grupo trifluorometansulfonilo como promotor de la apertura del anillo de piridina por nucleófilos.

Los productos de reacción de la sal Trifluorometansulfonato de 1-trifluorometansulfonilpiridinio con aminas secundarias fueron completamente caracterizados por métodos espectroscópicos y sus estructuras determinadas por difracción de rayos-X. Estos productos incluyen los observados normalmente para la reacción de apertura del anillo (1-azahexa-1,3,5-trienos y cianinas) y adicionalmente la inesperada obtención de 1,4-dihidropiridinas substituidas en la posición 4, para las cuales se proponen reacciones consecutivas —apertura del anillo de piridina y adición nucleofílica— como la ruta más probable para su formación.

Los ligantes 1-azahexa-1,3,5-trienos, obtenidos por esta variante nueva de apertura de anillo de piridina, se hicieron reaccionar con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , obteniéndose los complejos quelato  $\sigma\text{-N}$ ,  $\pi\text{-olefina}$  tricarbonilo como único producto de reacción en cada caso. La inesperada unión de la entidad metálica a los átomos de carbono C4 y C5 y la coordinación tipo quelato del ligante se proponen con base en los datos espectroscópicos y fueron confirmadas a través de la determinación de las estructuras por medio de difracción de rayos-X de sus cristales.

Pruebas con estos ligantes mostraron una actividad antimicrobiana significativa contra bacterias Gram positivas con moderada especificidad para el *Enterococcus faecalis*. Las mismas pruebas realizadas con los complejos de hierro no fueron concluyentes debido a su insolubilidad en agua.



## Abstract

We report by the first time the use of the trifluoromethanesulfonyl group as promoter for the pyridine ring-opening reaction by nucleophiles.

The reaction products from 1-Trifluoromethanesulfonylpyridinium trifluoromethanesulfonate salt with secondary amines were thoroughly characterized by spectroscopic and X-ray diffraction methods. The products include the normal ones expected for a ring-opening reaction (1-azahexa-1,3,5-triene and cyanine) in addition to the unexpected formation of a 4-substituted 1,4-dihydropyridine. Tandem reactions —ring-opening, nucleophilic addition— on the pyridinium ring seems to be the most probable pathway to the 1,4-dihydropyridine compounds.

The 1-azahexa-1,3,5-trienes react with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to yield the new chelate  $\sigma\text{-N}$ ,  $\pi$ -tricarbonyl complexes as a sole reaction product. The unexpected  $\pi$  binding to the C4 and C5 carbon atoms of the 1-azahexa-1,3,5-triene moiety and the chelate coordination mode of ligands, inferred by spectroscopic data, were confirmed by single crystal X-ray diffraction studies.

Preliminary tests on the ligands revealed significant anti-microbial activity against Gram-positive bacteria, with moderate specificity towards *Enterococcus faecalis*. The same tests on the complexes were not conclusive due to the insolubility of the compounds in water.

## Introducción

El primer contacto con la química organometálica suele causar una gran impresión por la cantidad y sobre todo por la variedad de estructuras únicas, reacciones y aplicaciones existentes.

La química organometálica puede considerarse como la frontera entre las divisiones clásicas de química orgánica y la química inorgánica y como tal ha contribuido y se ha beneficiado de los avances de ambas. Sin embargo, también ha sufrido una tendencia casi esquizofrénica a la subdivisión. Así en un intento por definir su campo de acción, se consideran cuatro tipos principales:

- a) Compuestos con átomos metálicos unidos a átomos de carbono solamente por enlaces  $\sigma$ .
- b) Carbonilos metálicos y sus derivados.
- c) Compuestos orgánicos insaturados unidos a metales a través de los electrones de los enlaces  $\pi$ .
- d) Compuestos dentro de las categorías a-c que muestran actividad biológica.

En los cuales las reacciones de los compuestos organometálicos pueden involucrar exclusivamente al grupo orgánico, al ligante inorgánico, al metal o al enlace metal-carbono.

De los compuestos organometálicos con metales de transición, los de hierro por sus propiedades químicas, aplicaciones, importancia en sistemas biológicos y características económicas han atraído la atención de numerosos grupos de investigación.

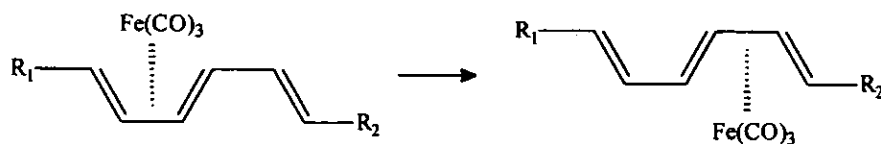
En los últimos años se ha dedicado mucho trabajo de investigación al estudio de complejos  $[\text{Fe}(\text{dieno})(\text{CO})_3]$ , tanto en los aspectos de su síntesis y caracterización como de su reactividad.<sup>(1)</sup> Estos complejos han demostrado una gran aplicación en síntesis orgánica<sup>(2-4)</sup> debido a que: son sintéticamente equivalentes a los dienos libres,

generalmente más estables que éstos y en muchos casos sus propiedades químicas son marcadamente diferentes.

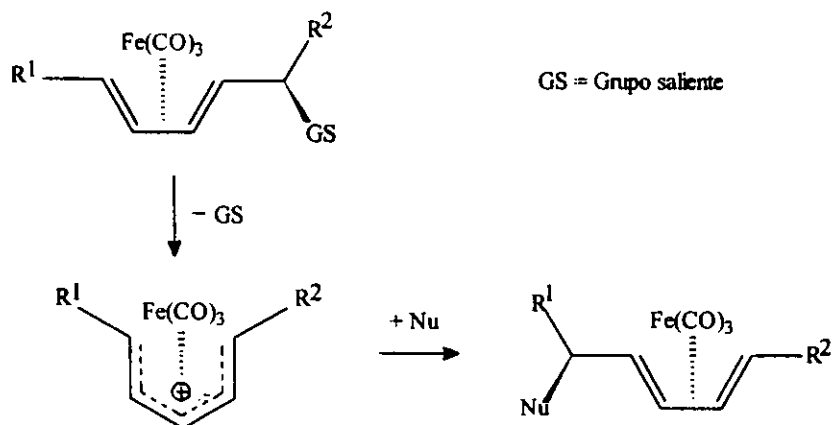
La formación de los complejos y su subsecuente de-metalación son procesos generalmente fáciles de llevar a cabo y en la mayoría de los casos producen altos rendimientos. Además, dienos asimétricamente sustituidos son pro-quirales y por ende los correspondientes complejos de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  son quirales, y precisamente el uso eficiente de esta quiralidad introducida "temporalmente" para la construcción de centros estereogénicos adyacentes constituye, junto con la investigación de métodos prácticos para la síntesis de complejos quirales  $[\text{Fe}(\text{dieno})(\text{CO})_3]$  uno de los temas actuales de investigación en la química de estos compuestos.

Otro aspecto interesante de esta área de la química es la gran diversidad de arreglos estructurales que pueden ser obtenidos (complejos mono y dinucleares, coordinación  $\eta^2 \rightarrow \eta^6$ , etc.), así como la movilidad frecuentemente observada de la entidad  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  y sus posibilidades como entidad regiodirectora.

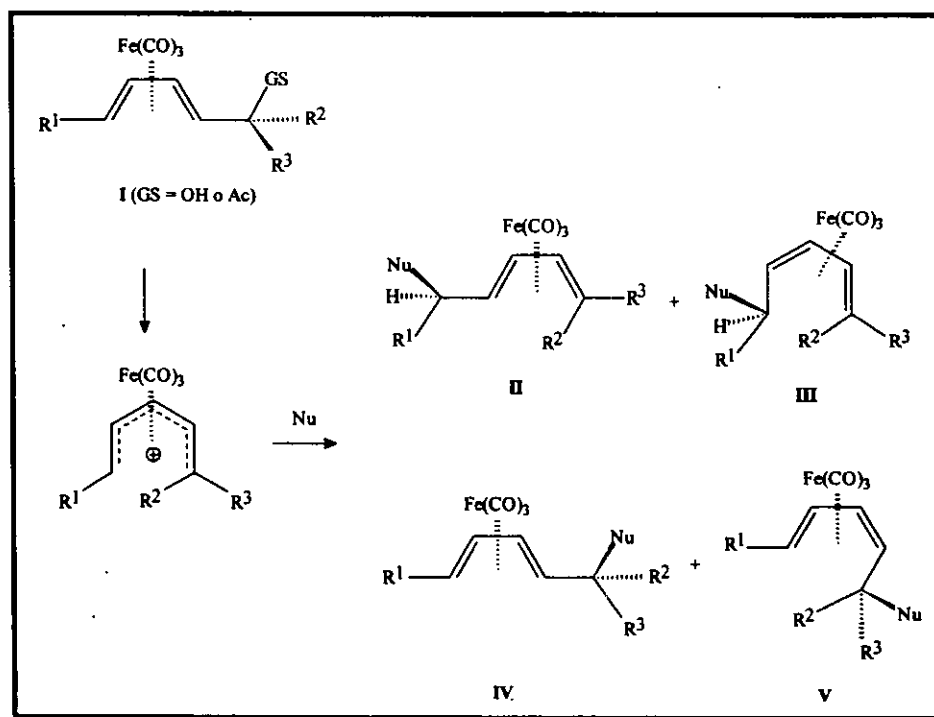
Por ejemplo, el grupo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  que se une por coordinación a los dienos, puede sufrir una migración 1,3 en trienos conjugados<sup>(5)</sup>



o moverse al átomo adyacente al dieno (migración 1,2),<sup>(6)</sup> *via* un intermediario  $\eta^5$ .



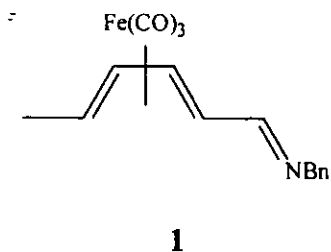
El complejo catiónico  $[\eta^5\text{-dienil tricarbonilo de hierro}]^{1+}$  con conformación "U", que puede ser preparado a partir del alcohol o acetato (I), ha demostrado ser extraordinariamente útil como intermediario en síntesis orgánica para reacciones de adición nucleofílica altamente estereoselectivas,<sup>(7)</sup> aunque no regioselectivas, dando lugar a cuatro isómeros regioquímicos posibles II-V en proporciones que dependen de los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes (Esquema 1).



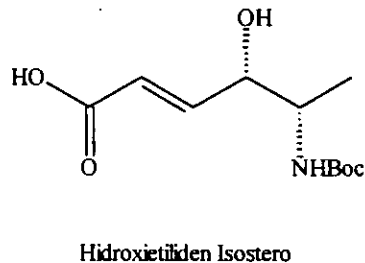
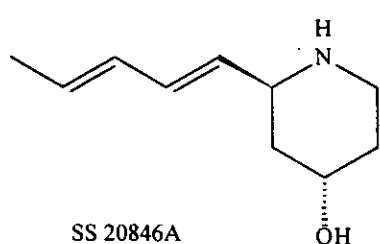
Esquema 1

Y aunque se han desarrollado<sup>(8-10)</sup> sustituciones nucleofílicas estéreo- y regio-específicas *vía* complejos catiónicos de conformación "S" para producir aductos del tipo IV, aún se desconoce cómo generar selectivamente los isómeros II, III y V.

Por otro lado, en la síntesis asimétrica de aminas quirales, la adición estereoselectiva de reactivos organometálicos al doble enlace C=N de iminas quirales ofrece una atractiva aproximación. En este sentido el complejo 1-azatrieno **1**

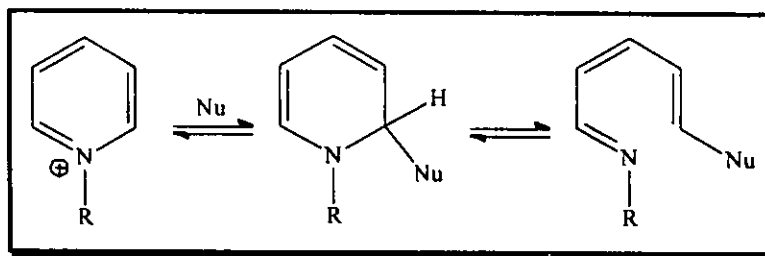


constituye un intermediario clave, como lo demuestran las exitosas síntesis asimétricas totales del alcaloide SS20846A y del dipéptido del hidroxietiliden isostero.<sup>(11)</sup>



El complejo 1-azatrieno **1** se ha obtenido a partir del correspondiente complejo [Fe(dienal)(CO)<sub>3</sub>] por condensación con bencilamina.

La revisión de la bibliografía existente puso de manifiesto<sup>(12)</sup> que una alternativa de acceso al complejo **1** podría ser por medio de la complejación del 1-azatrieno, obtenido por la reacción de apertura del anillo de sales de piridinio mediante nucleófilos, ofreciendo la oportunidad dual del estudio de las habilidades coordinantes del grupo Fe(CO)<sub>3</sub> frente a heterotrienos y posteriormente una ruta alternativa posible de análogos del complejo **1**.



Esquema 2

Es bien conocido que la reacción de sales de piridinio con nucleófilos da lugar a la formación de dihidropiridinas<sup>(13)</sup> o productos que resultan de la apertura del anillo de piridina.<sup>(14)</sup>

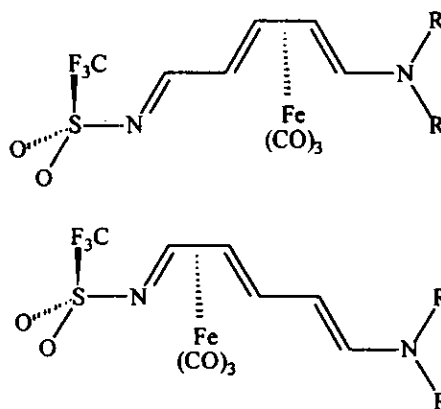
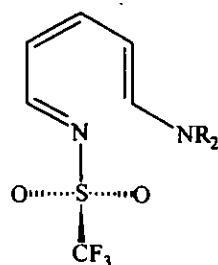
Para tener éxito en la reacción de apertura de anillo, la presencia de un sustituyente fuertemente electrofílico sobre el átomo de nitrógeno de la piridina constituye la condición más importante, como lo demuestran las reacciones clásicas de Zincke,<sup>(15)</sup> König<sup>(16)</sup> y Baumgarten.<sup>(17)</sup>

## Hipótesis

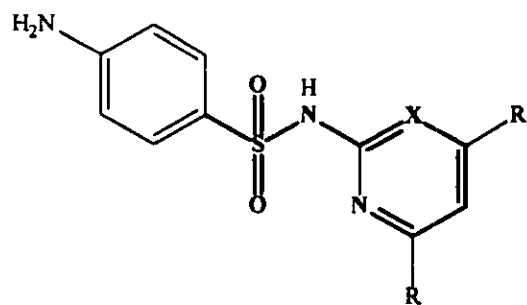
Tomando en cuenta estos antecedentes, y considerando que en una etapa posterior sería deseable la eliminación del grupo promotor de la apertura del ligante ó del complejo, se propone que el grupo trifluorometansulfonilo puede cumplir con estas características con base en:

- 1° Por la facilidad de formación y estabilidad de las triflamidas,
- 2° Su fuerte naturaleza electroatrayente,
- 3° Sus probadas características como buen grupo saliente en condiciones relativamente suaves, y
- 4° Las posibilidades estereodirectoras de este grupo durante la reacción de complejación.(18)

Al examinar las posibles estructuras de los productos hipotéticos de reacción de la apertura del anillo de piridina y sus complejos carbonílicos de hierro,



se hizo evidente su analogía con las "sulfas", nombre genérico para un grupo de compuestos con un amplio uso terapéutico por sus propiedades antibacteriales y cuyos complejos de hierro han mostrado una mayor actividad biológica que la droga sola.(19)



X = C, R = H; sulfapiridina. X = N, R = H; sulfadiazina. X = N, R = CH<sub>3</sub>; sulfametazina

Por lo cual se decidió incluir como parte del proyecto de investigación, la determinación de la actividad biológica de los ligantes y sus complejos de hierro y establecer sus posibles diferencias en actividad.



## Objetivos

Con base a lo expuesto anteriormente el presente trabajo de investigación tuvo como objetivos:

a) Probar que el grupo trifluorometansulfonilo puede inducir la apertura del anillo de piridina durante la reacción entre la sal de piridinio y nucleófilos (aminas), para la síntesis de compuestos 1-azahexa-1,3,5-trienos.

b) Como parte del estudio sobre la habilidad coordinante de los carbonilos de hierro con ligantes heterotrienos acíclicos conjugados, sintetizar y caracterizar estructuralmente los complejos correspondientes que resulten de la reacción entre el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  y los compuestos 1-azahexa-1,3,5-trienos.

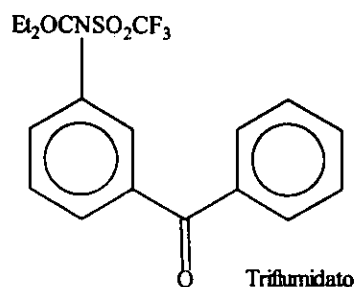
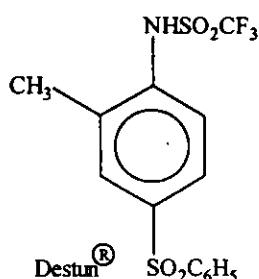
c) Examinar si la presencia del grupo trifluorometansulfonilo en la estructura de los ligantes es capaz de ejercer control estereoquímico sobre la formación de sus respectivos complejos de hierro.

d) Efectuar estudios de Actividad Biológica de los ligantes y los complejos sintetizados, como agentes antimicrobianos potenciales.

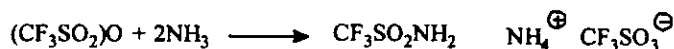
## Antecedentes

### Triflamidas

Mucho del interés en la preparación de derivados de trifluorometansulfonamidas, proviene de la actividad biológica observada en muchos de esos compuestos.(20) El aumento de acidez y lipofilidad que imparte la inclusión de la entidad trifluorometansulfonilo frecuentemente transforma compuestos de moderada actividad biológica en especies altamente activas, por ejemplo el Destun<sup>®</sup> (herbicida) y el triflumidato (anti-inflamatorio).



El anhídrido trifluorometansulfónico (anhídrido triflico) reacciona instantáneamente con amoníaco anhidro o solución acuosa de hidróxido de amonio para dar trifluorometansulfonamida.(21)



Harrington y Trepka(22) han preparado alrededor de 20 trifluorometansulfonamidas de acuerdo a un procedimiento que involucra la adición de cantidades estequiométricas de trietilamina como receptora del ácido generado, obteniéndose altos rendimientos cuando se utilizan condiciones de reacción muy suaves (-78 a -20°C).(23)

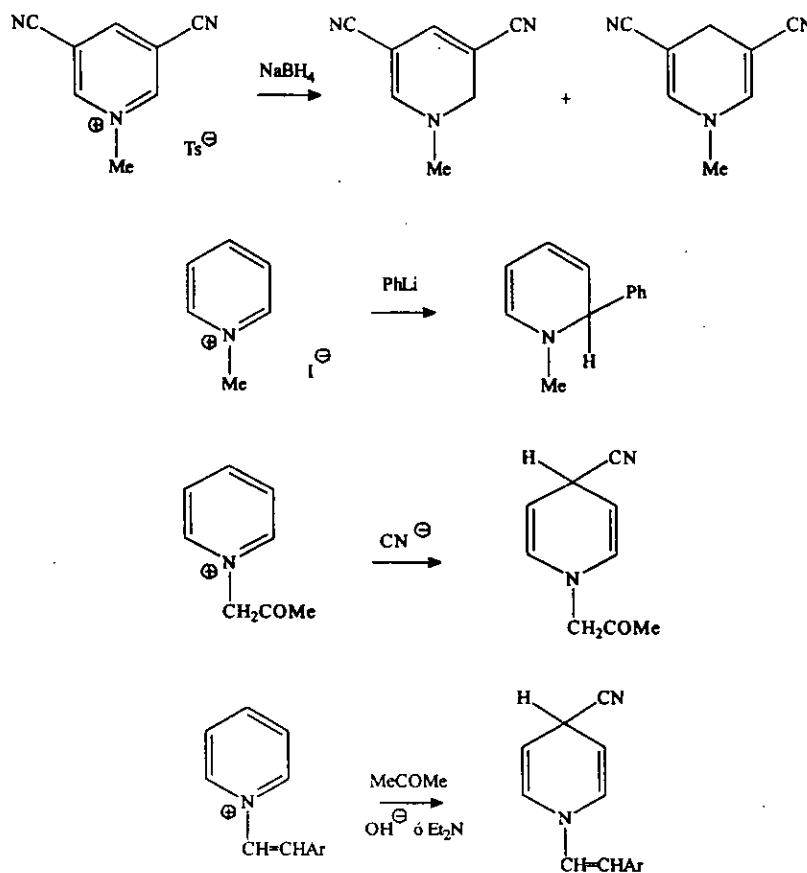
A pesar de esto y en forma sorprendente no existen antecedentes sobre la formación del triflato de 1-trifluorometansulfonilpiridinio, sobre todo porque el sistema

piridina/anhídrido triflico es ampliamente utilizado en la esterificación de alcoholes<sup>(24)</sup> y los triflatos de varios N-óxidos de piridina informados.<sup>(25)</sup>

## Sales de Piridinio

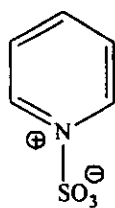
### Formación de Dihidropiridinas

La adición de reactivos nucleofílicos a sales de piridinio producen 1,4- y con menor frecuencia 1,2-dihidropiridinas. La gama de reactivos utilizados incluyen; hidruros metálicos, reactivos organometálicos, cianuro, poderosos nucleófilos como hidrazida y metóxido de sodio así como una gran variedad de carbaniones derivados de cetonas, dietilmalonato o nitrometano.<sup>(13)</sup>



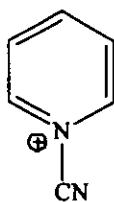
## Formación de Productos de Apertura del Anillo de Piridina

Por el contrario, si la adición de nucleófilos ocurre sobre sales de piridinio que poseen sustituyentes fuertemente electroatrayentes (VI-XI) los productos de reacción resultan ser aquellos que provienen de la apertura del anillo de piridina.



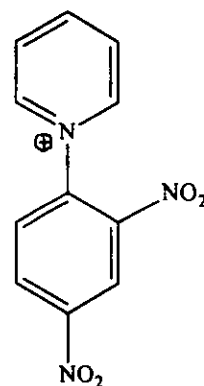
Baumgarten

VI



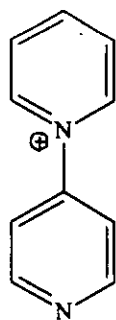
König

VII

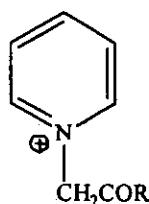


Zincke

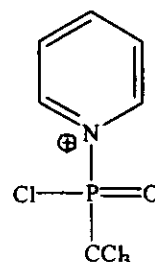
VIII



IX

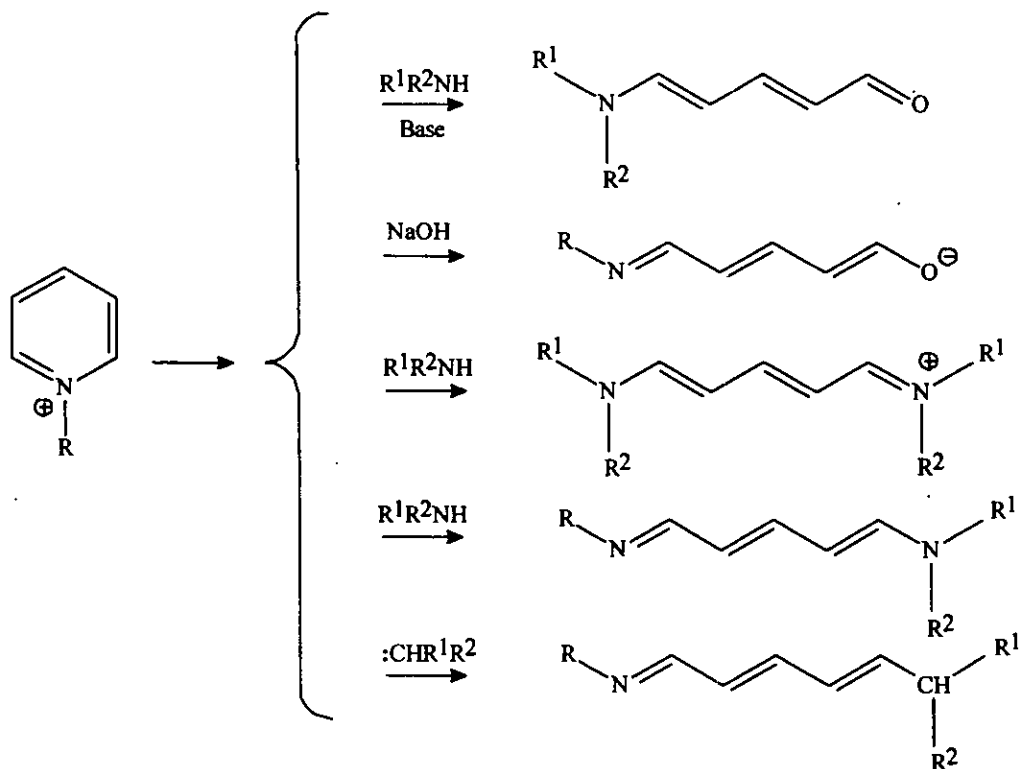


X

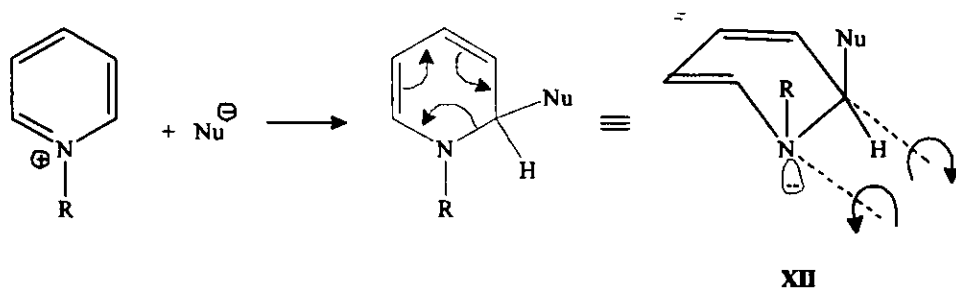


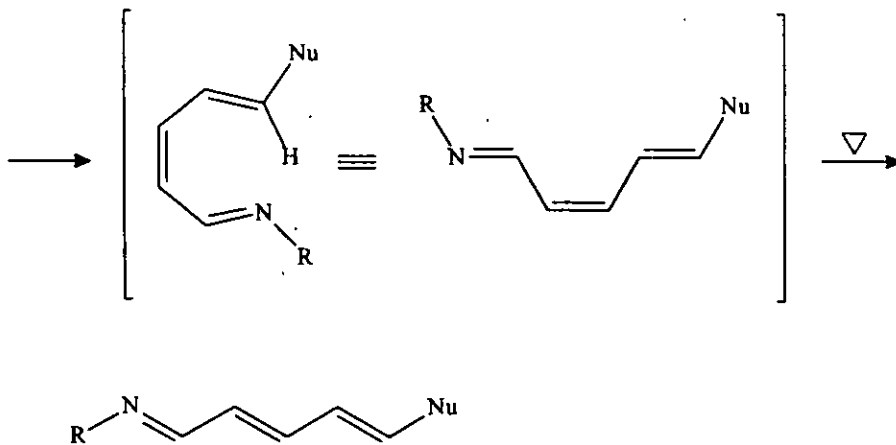
XI

El mecanismo de reacción generalmente aceptado involucra la adición del nucleófilo al carbono  $\alpha$  del anillo de piridina y dependiendo del tipo de nucleófilo seleccionado para llevar a cabo la apertura de la sal de piridinio pueden obtenerse; 5-amino-2,4-pentadienales; las correspondientes sales, éteres y ésteres de enol, así como las sales de polimetinos (cianinas), iminas y los productos de adición de metilenos activados.(26)



Se ha observado que la estructura de estos productos de apertura del anillo generalmente adoptan la del isómero más estable *s-trans*. Sin embargo, existen ejemplos<sup>(12,27)</sup> donde el producto primario de la apertura posee una estructura *s-cis* compatible con un mecanismo disrotatorio de apertura, térmicamente permitido para el anillo de dihidropiridina **XII**.





### Complejos Organometálicos de Hierro

Cuando hablamos de la química organometálica de los metales de transición la tendencia a generalizar nos lleva a considerar los compuestos "representativos" de esos metales. Así, solemos asociar al platino con sus complejos de alquilo y  $\eta^2$ -alqueno, al paladio con sus complejos  $\eta^3$ -alilo, el cromo, molibdeno y tungsteno con complejos  $\eta^6$ -arenos.

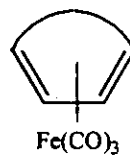
Tratándose del hierro, uno debe escoger entre los complejos  $\eta^5$ -ciclopentadienilo y los  $\eta^4$ -dieno por el primer lugar. La variedad de ligantes que pueden coordinarse  $\eta^4$  a la entidad metálica dan lugar a una gran riqueza en la química de esos compuestos y en la actualidad se conocen complejos  $\eta^4$  conteniendo 1,3-dienos acíclicos, cíclicos, y heterodienos donde X es O, S o NR 2-9.



2



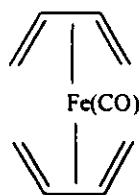
3



4



5



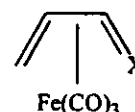
6



7



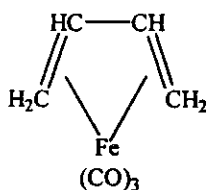
8



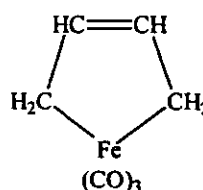
9

### Complejos con Dienos

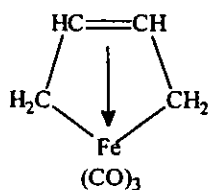
En 1958 Hallam y Pauson<sup>(28)</sup> investigaron el producto obtenido en 1930 por Reihlen y colaboradores<sup>(29)</sup> al hacer reaccionar butadieno con pentacarbonilo de hierro. La estructura del complejo **XIII** se propuso asumiendo una interacción de los orbitales atómicos del Fe con los orbitales moleculares  $\pi$  del sistema dieno en forma análoga a los ferrocenos, contrario a la propuesta por Reihlen **XIV**, la cual implicaba que el átomo de hierro se unía a los átomos de carbono terminales del dieno. Green y colaboradores<sup>(30)</sup> a partir de un estudio espectroscópico sugieren la estructura **XV** para este compuesto. Sin embargo, varios estudios de difracción de rayos-X indican que la naturaleza del enlace es más compleja que cualquiera de estas representaciones, mientras que una estructura como la mostrada por la fórmula **XVI** representa mejor las características espectroscópicas de estos compuestos, en los cuales se asume una coordinación de los orbitales moleculares  $\pi$  del dieno y una retro-donación del átomo de hierro a los orbitales de antienlace del ligante.



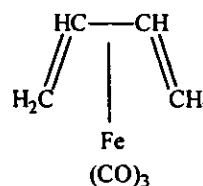
**XIII**



**XIV**



**XV**

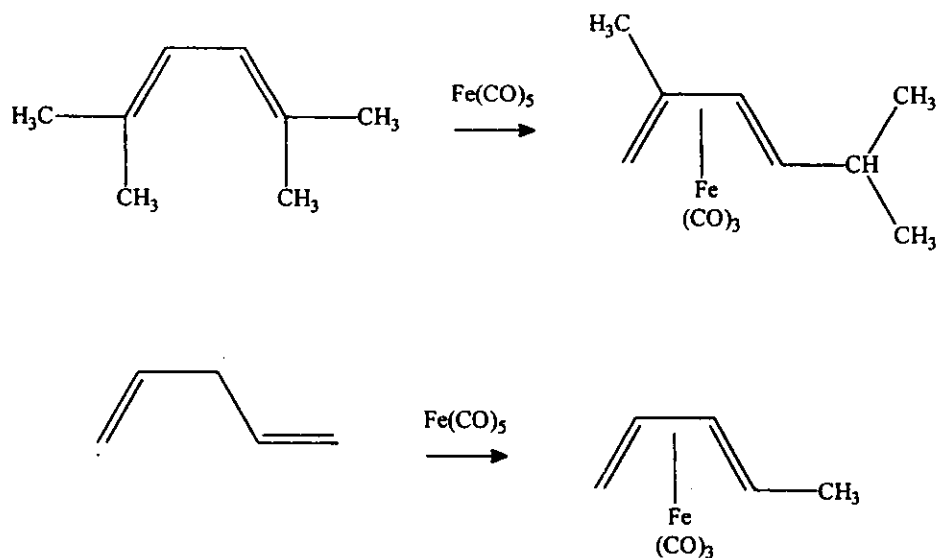


**XVI**

A partir de esa fecha se inicia una considerable actividad de investigación dedicada a estos sistemas y los tipos de ligantes insaturados de los cuales ahora se sabe que producen complejos estables de carbonilos de hierro incluyen dienos conjugados sustituidos y no sustituidos, cíclicos y acíclicos, así como dienos no-conjugados y algunos sistemas aromáticos.

La gran mayoría de los complejos dieno-tricarbonilo hierro se han sintetizado por reacción directa entre los dienos y alguno de los tres carbonilos de hierro [ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ], por calentamiento de los reactivos o mediante una reacción fotoquímica. Con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  los productos aislados son, con pocas excepciones, los complejos dieno-tricarbonilo de hierro. Sin embargo, cuando se utiliza  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  se pueden obtener los complejos olefina-tetracarbonilo de hierro.

En algunos casos pueden ser observadas transposiciones o isomerizaciones de los dienos.

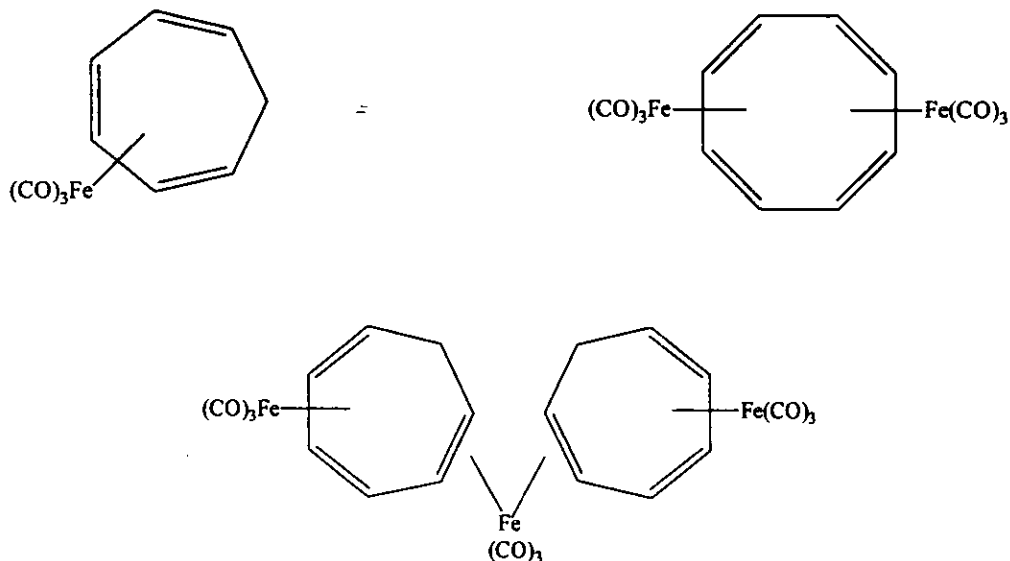


### *Complejos con Trienos y Polienos*

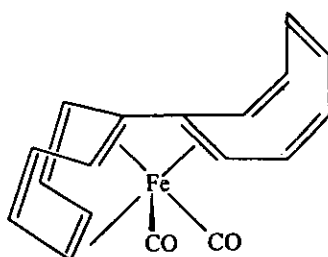
El número de electrones y orbitales en un trieno o polieno, disponibles para coordinarse con el átomo de hierro son mayores que en los dienos o alquenos. Como consecuencia, la estequiometría y los tipos estructurales de los complejos que resultan de la interacción con los carbonilos de hierro son mucho más diversos.



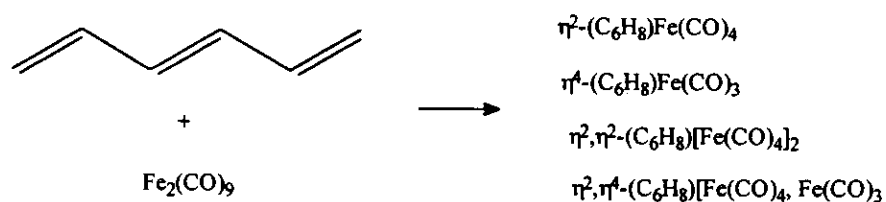
Comparados con el caso de los dienos como ligantes, es mucho menor el número de estudios realizados utilizando trienos conjugados. Estudios con trienos cíclicos<sup>(31,32)</sup> han demostrado que la forma usual del producto de esta reacción lo constituye la formación del complejo  $\eta^4$  con la entidad tricarbonyl hierro coordinada al dieno, y la presencia de un enlace olefínico no coordinado, o la formación de compuestos bi- o polinucleares.



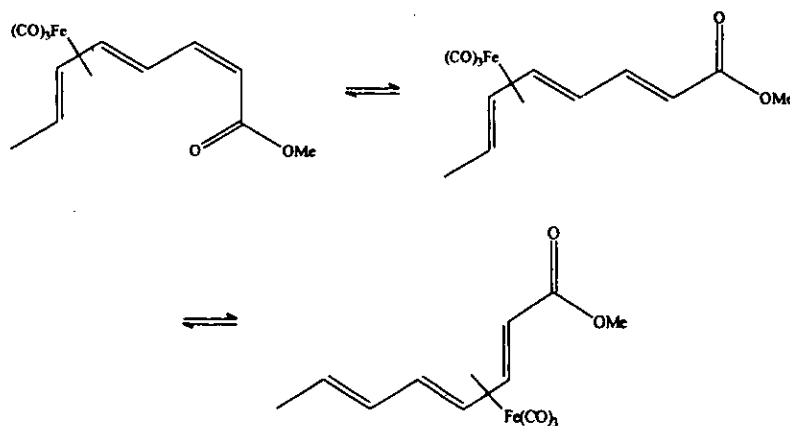
aunque también se obtienen productos extraordinariamente raros como el biciclotetraenil dicarbonilo de hierro.<sup>(33)</sup>



El uso de trienos conjugados acíclicos para formar complejos de hierro es aún más escaso.<sup>(34-36)</sup> Murdock y Weiss<sup>(35)</sup> no obstante la falta de datos estructurales concluyentes, dejan entrever la versatilidad en el modo de coordinación de las entidades carbonílicas de hierro con estos ligantes.



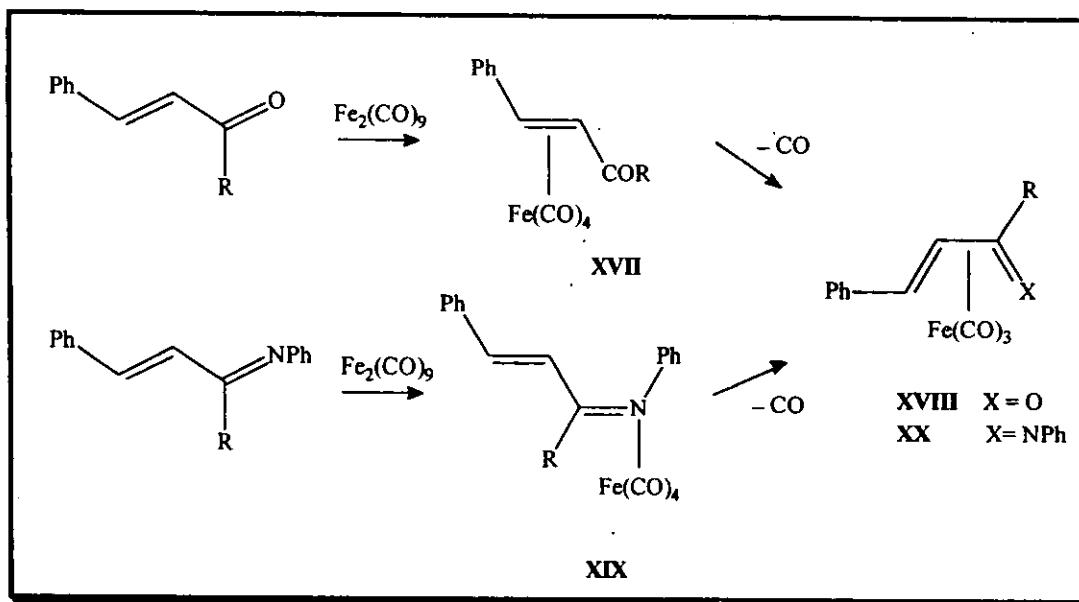
Goldschmidt y Bakal han demostrado<sup>(37)</sup> que en muchos casos se pueden inducir isomerizaciones *cis-trans* en el ligante, así como migraciones 1,2 y 1,3 de la entidad metálica por tratamiento térmico de los complejos.



### Complejos con Heterodienos

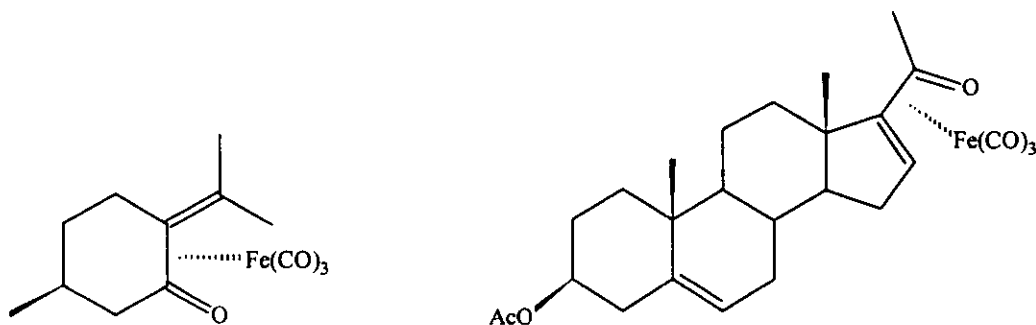
No obstante que en la actualidad se conoce un gran número de complejos de  $\pi$ -(1,3-dieno) tricarbonilo de hierro(0) y se ha investigado su reactividad,<sup>(38, 39)</sup> el conocimiento que se tiene de los complejos correspondientes de heterodienos es escaso. En estos compuestos, que pueden ser considerados como derivados de la unidad básica de butadieno por el reemplazo de uno de los átomos de carbono por N, O o S, existe la posibilidad de que el par de electrones no compartido del heteroátomo se involucre en un enlace con el metal.

Cetonas y aldehidos  $\alpha, \beta$ -insaturados, al hacerlos reaccionar con carbonilos de hierro producen, casi invariablemente, el complejo  $\eta^4$  (XVIII) con el heterodieno aunque bajo ciertas condiciones se han obtenidos los complejos  $\eta^2$  (XVII) coordinados al doble enlace C=C, los cuales posteriormente se convierten al complejo  $\eta^4$  (Esquema 3).

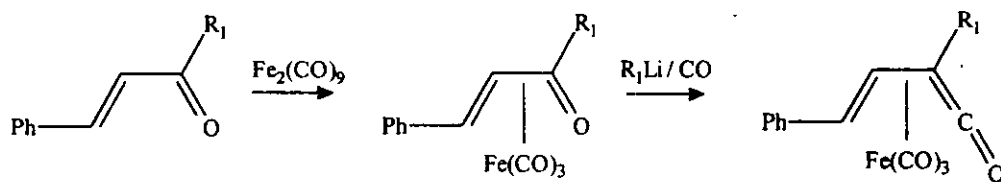


Esquema 3

Estos complejos han encontrado una gran aplicación como auxiliares quirales en síntesis asimétricas, (40,41)



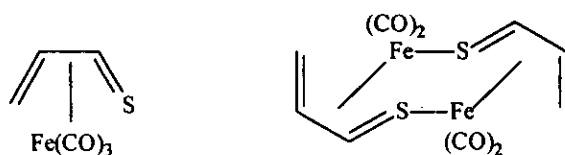
y constituyen compuestos clave en transformaciones *vía* vinilcetenas (1-oxa-1,2,4 trienos).



Cuando el heteroátomo es nitrógeno, a diferencia de los heterodienos de oxígeno, se obtienen los complejos  $\sigma$ -N (XIX)(42-44) y  $\eta^4$ -heterodieno (XX).(45-51)

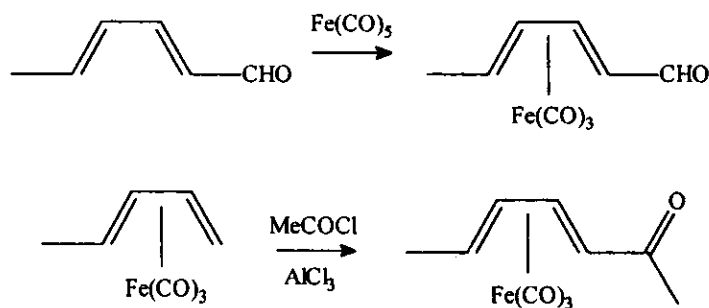
El comportamiento diferente de las bases de Schiff comparadas con aldehidos y cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas, muestra que el átomo de nitrógeno en la imina es más nucleofílico que el doble enlace olefínico y este último más nucleofílico que el átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $C=N > C=C > C=O$ ).

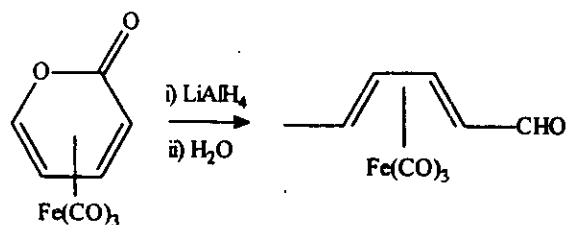
El comportamiento de los heterodienos con átomo de azufre se asemeja al caso de los 1-aza-1,3-dienos, dando lugar a complejos  $\eta^4$ -heterodieno y compuestos donde la participación del par libre de electrones juega un papel preponderante.(52-54)



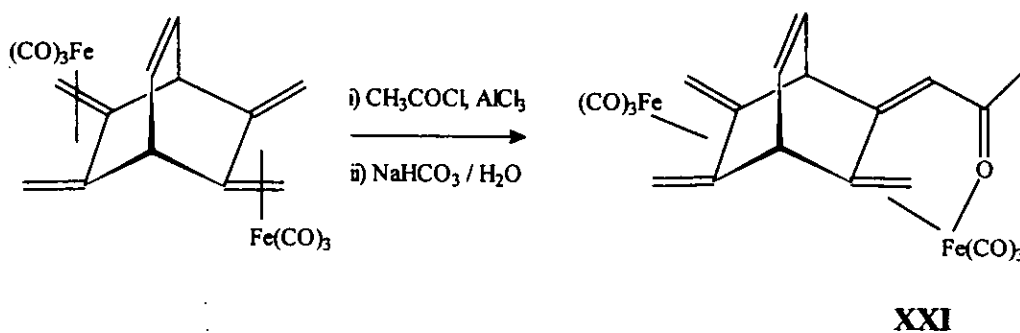
### Complejos con Heterotrienos

1-Oxa-1,3,5-hexatrienos [carbonilos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -insaturados (dienonas o dienales)] coordinados a la entidad  $Fe(CO)_3$  son los complejos más conocidos de esta clase. Estos compuestos se han obtenido por tres rutas diferentes(55-57) e invariablemente se observa que la entidad metálica se une al dieno conjugado sin interacción con el grupo carbonilo.





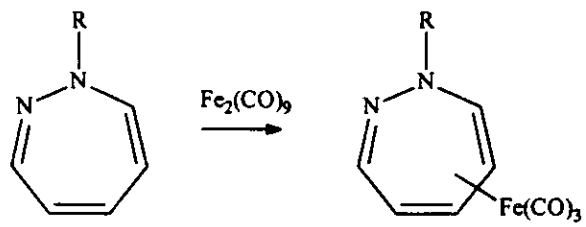
La única excepción encontrada hasta la fecha a este patrón lo constituye el complejo **XXI** obtenido por acilación del correspondiente complejo  $\eta^4$ -dieno.(58)



Los ejemplos de complejos 1-aza-1,3,5-hexatrieno tricarbonilo de hierro(0) son mucho más escasos(11, 59) y siempre se han obtenido a partir del complejo 1-oxa-1,3,5-trieno correspondiente,



con excepción de los derivados de 1H-1,2-diazepinas(60-63) preparados por complejación directa con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .



10

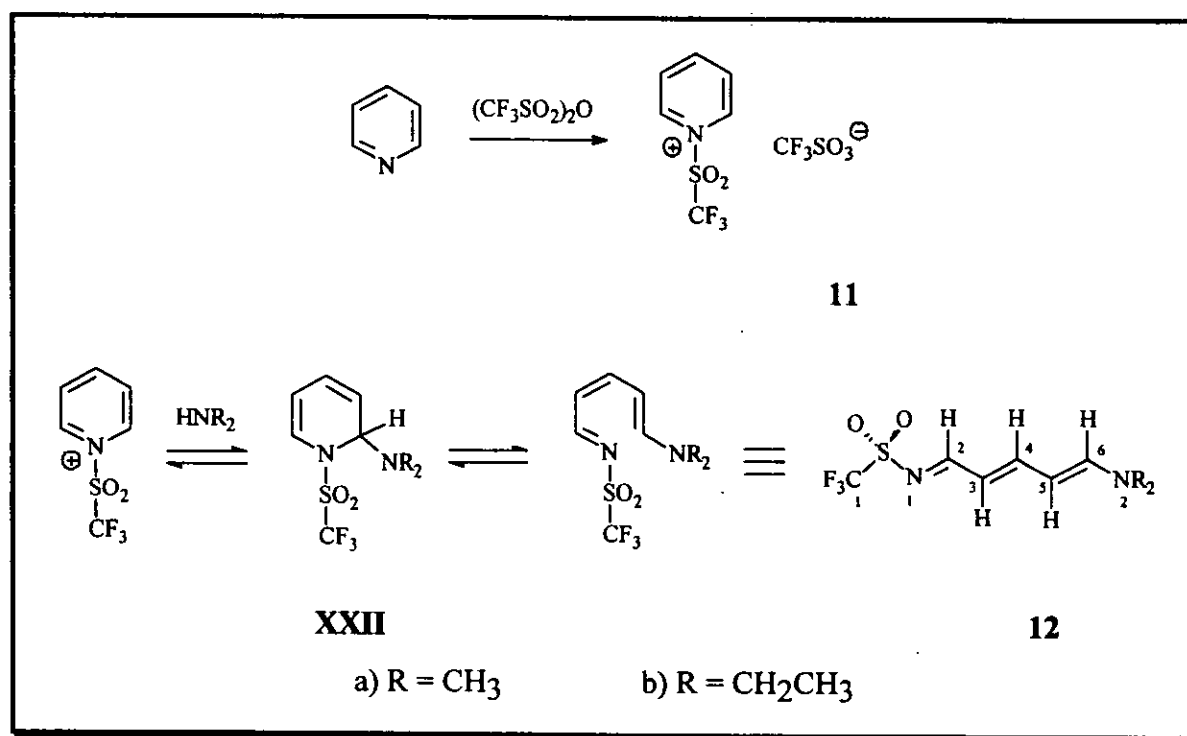
R = CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, COCH<sub>3</sub>

SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>

## Resultados y Discusión

### Ligantes

A través de este estudio hemos comprobado que el Trifluorometansulfonato de 1-trifluorometansulfonilpiridinio (TTP) (11), el cual se obtiene fácilmente a partir del anhídrido trifluorometansulfónico  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  y piridina, es atacado en el carbono  $\alpha$  por aminas secundarias. De acuerdo<sup>(14)</sup> a lo conocido para las reacciones de las sales de piridinio, el intermediario inicial XXII sufre la apertura del anillo para dar el 1-azahexa-1,3,5-trieno 12.



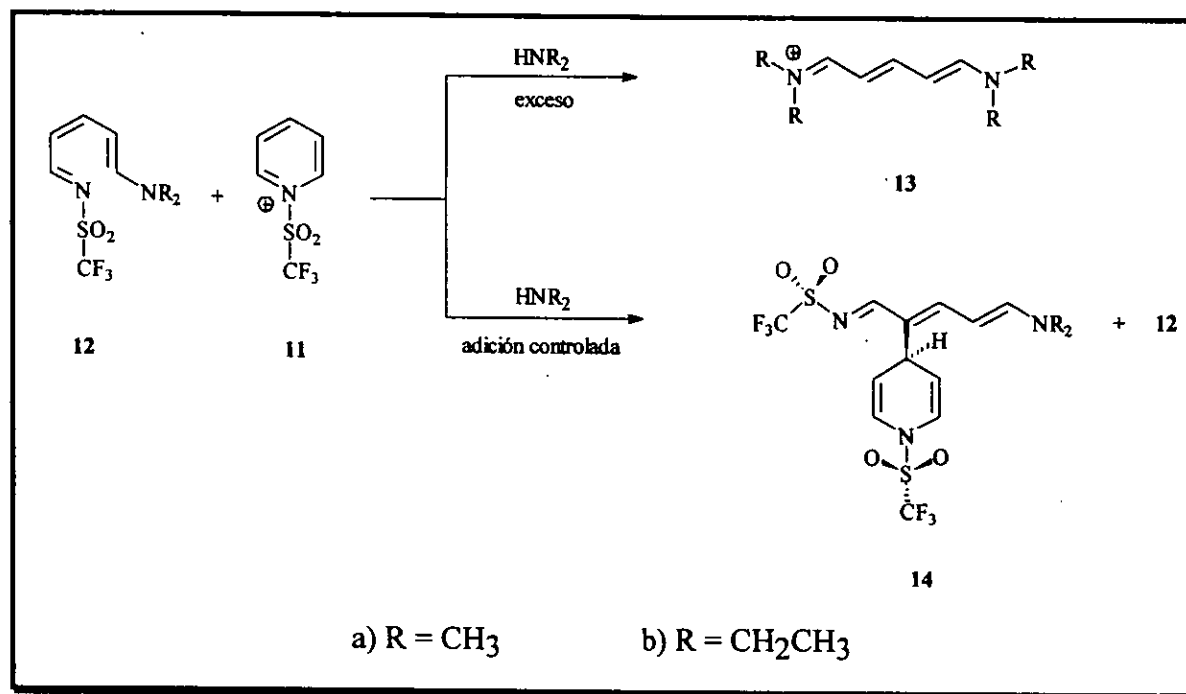
Esquema 4

Cuando la dimetilamina gaseosa fue burbujada en el seno de una suspensión de TTP en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el trifluorometansulfonato de 1,5-bis(dimetilamino)pentametino 13a y la

1,4-dihidropiridina **14a** fueron obtenidos como los únicos productos. Cuando el experimento fue repetido ajustando la velocidad de burbujeo al mínimo posible (evaluado visualmente), nuevamente los únicos productos encontrados fueron **13a** y **14a**. La única diferencia observada entre ambos experimentos fue un incremento del rendimiento del compuesto **14a** en el segundo caso.

Cuando la dietilamina fue usada como el agente nucleofílico, con cantidades estequiométricas de los reactivos y controlando cuidadosamente las condiciones de reacción -velocidad de adición, tiempo de reacción- se obtuvieron los compuestos **12b** y **14b** como sólidos cristalinos.

Estos hechos son consistentes con una formación inicial del 1-azahexatrieno **12**, el cual en presencia de TTP, compite con la amina secundaria para dar la 1,4-dihidropiridina sustituida en la posición 4 (Esquema 5). El curso de esta reacción lo confirma la conversión cuantitativa de **12b** en **14b** bajo las mismas condiciones de reacción en ausencia de amina.



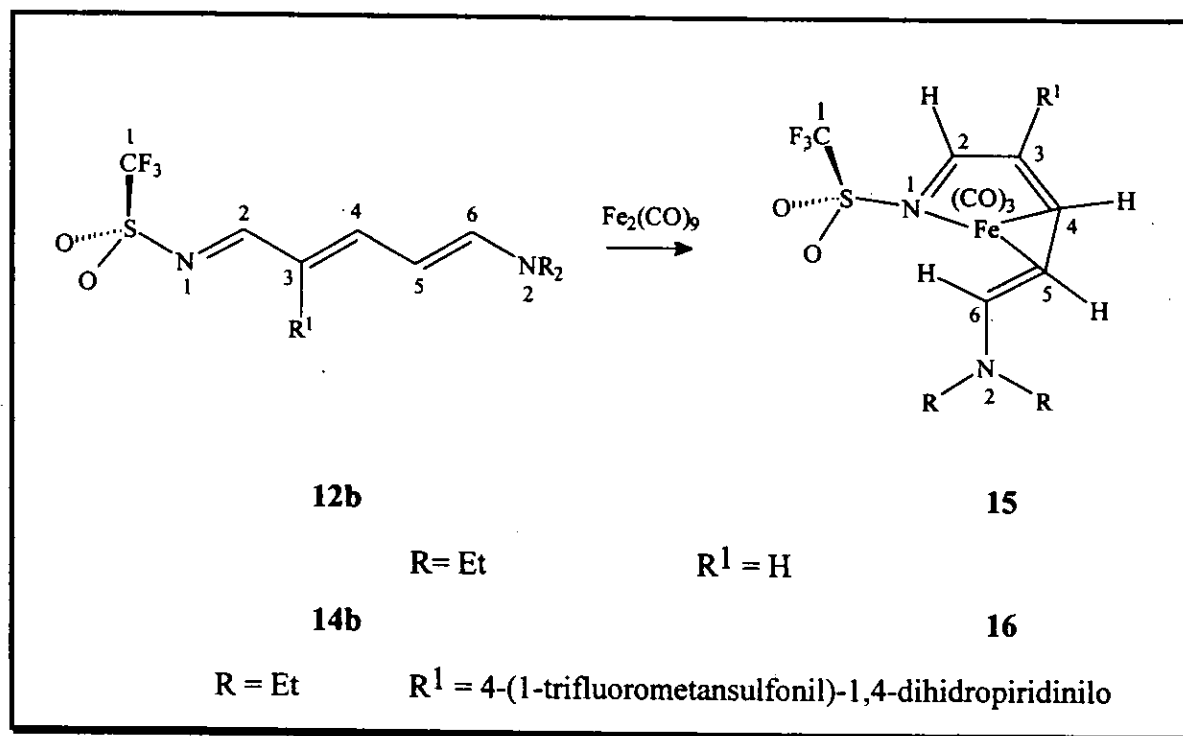
Esquema 5



Aunque la apertura del anillo de piridina a través de los métodos clásicos<sup>(15-17)</sup> o las modificaciones<sup>(64-68)</sup> a los mismos ha sido ampliamente estudiada, estos resultados constituyen el primer informe de la alquilación de una sal de piridinio por un reactivo generado *in situ* a partir del sustrato original. Los factores que favorecen el ataque de nucleófilos a las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  en sales de piridinio, no son del todo conocidos,<sup>(69)</sup> aunque Klopman<sup>(70)</sup> ha sugerido que existe una correlación del ataque a la posición 2 ó 4 del anillo de piridina con la dureza o suavidad de los nucleófilos, respectivamente.

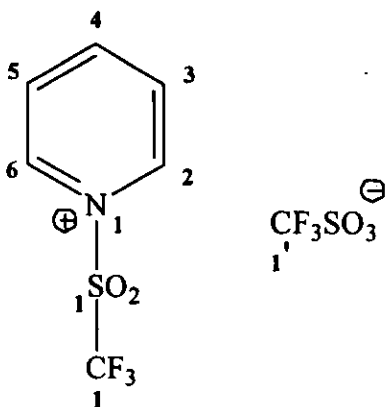
### Complejos

De la reacción entre los ligantes **12b** y **14b** con el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  en cada caso se obtuvo un único producto caracterizado como el complejo monometálico de tricarbonilo de hierro(0).



Esquema 6

## Trifluorometansulfonato de 1-trifluorometansulfonilpiridinio (TTP)



11

Debido a la naturaleza altamente higroscópica del compuesto, la preparación de las muestras para la obtención de los espectros en el infrarrojo y de resonancia magnética nuclear se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. La técnica de suspensión en nujol para el registro del espectro en el infrarrojo se seleccionó a fin de reducir al mínimo la absorción de humedad por la muestra.

### *Infrarrojo*

En el espectro de absorción en el Infrarrojo (Espectro 1) la presencia de los grupos trifluorometansulfonilo y trifluorometansulfonato se estableció en base a la presencia de bandas de absorción con las frecuencias características asociadas con los grupos SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y CF<sub>3</sub>. Las bandas de absorción intensas en 1300 y 1173 cm<sup>-1</sup>, se asocian con los modos de vibración  $\nu_{as}$  y  $\nu_s$ , del grupo sulfonilo en el compuesto, mientras que la presencia de una banda de absorción intensa en 1028 cm<sup>-1</sup>, además de las dos anteriores, permite establecer la presencia del grupo trifluorometansulfonato. Estas asignaciones pueden corroborarse al observar una banda de absorción de intensidad media en 638 cm<sup>-1</sup>, asociada con el modo de vibración  $\delta$  (tijera) para el grupo SO<sub>2</sub>. La banda de

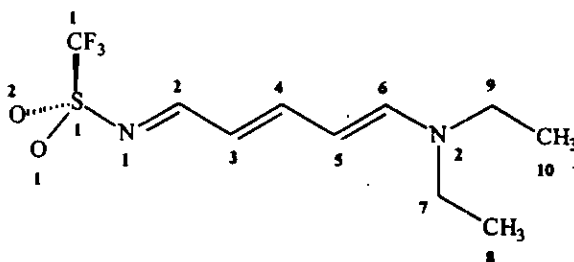
absorción más intensa del espectro, en  $1231\text{ cm}^{-1}$  y la de intensidad media en  $1115\text{ cm}^{-1}$ , se correlacionaron con la presencia del grupo  $\text{CF}_3$ .

La naturaleza aromática del compuesto pudo confirmarse por la presencia de bandas de absorción asociadas con la vibración C-H insaturado ( $3088\text{ cm}^{-1}$ ), la vibración sistema aromático ( $1641$ ,  $1618$ ,  $1545$  y  $1491\text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración C-H de deformación fuera del plano de un anillo aromático monosustituído ( $748$  y  $678\text{ cm}^{-1}$ ).

### *Resonancia Magnética Nuclear*

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN (Espectros 2 y 3) presentan el aspecto general del espectro de un compuesto aromático monosustituído, con la distribución de señales observada en el espectro de piridina [ $\delta$ :  $\text{H}(\text{C})\text{-}\alpha > \text{H}(\text{C})\text{-}\gamma > \text{H}(\text{C})\text{-}\beta$ ]. Sin embargo, el desplazamiento químico de las señales muestra un desplazamiento generalizado (mayor para las posiciones  $\beta$  y  $\gamma$ ) hacia campo bajo, que concuerda con la presencia de un grupo electroatrayente unido al átomo de nitrógeno del anillo de piridina. Dicho grupo fue identificado como el grupo trifluorometansulfonilo en base a la señal cuádruple (por acoplamiento entre  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ ) centrada en  $119.71\text{ ppm}$  y la señal en  $-77.98\text{ ppm}$ , observadas en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN y de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Espectro 4) del compuesto y la información obtenida del espectro en el Infrarrojo.

***1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1,3,5-trieno***



**12b**

***Infrarrojo***

En el espectro de absorción en el Infrarrojo de este compuesto, (Espectro 5) se pueden inferir la presencia de todos los grupos funcionales que constituyen a la molécula. Para el grupo  $\text{CF}_3$ , observamos la banda de absorción más intensa del espectro en  $1263\text{ cm}^{-1}$  asociada con la banda de intensidad media en  $1113\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda intensa en  $1183\text{ cm}^{-1}$  y la de intensidad media en  $653\text{ cm}^{-1}$ , señalan la presencia del grupo  $\text{SO}_2$ , en este caso la banda de absorción en  $1300\text{ cm}^{-1}$  que también forma parte de las frecuencias características del grupo sulfonilo se insinúa solamente como un hombro sobre la banda del grupo trifluorometilo. La presencia del grupo triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) se descarta por la ausencia de una banda intensa en las inmediaciones de  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

El par de bandas de intensidad media en  $1587$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia del sistema conjugado 1-azatrieno y la banda de absorción de intensidad media para la vibración fuera del plano de los enlaces C-H en  $897\text{ cm}^{-1}$  además de confirmar la presencia del sistema insaturado permiten proponer una disustitución, con geometría *trans* en los enlaces olefinicos, aunque su valor se encuentra sensiblemente desplazado a números de onda menores del valor esperado ( $965\text{ cm}^{-1}$ ). El valor de  $2928\text{ cm}^{-1}$  para la posición de la banda de vibración C-H saturado sugiere la presencia de un grupo metileno unido a heteroátomo (N), e indirectamente confirma la presencia del grupo  $\text{NEt}_2$ .

### *Espectrometría de Masas*

Los principales picos observados en el espectro de masas (Espectro 6) corresponden al ion molecular, ( $m/z$  284) que confirma la fórmula  $C_{10}H_{15}N_2O_2F_3S$  propuesta para el compuesto. El pico con relación  $m/z$  211 y el pico base del espectro, con relación  $m/z$  151 se originan a partir del ion molecular por pérdidas del grupo  $NEt_2$  el primero y del grupo  $CF_3SO_2$  el segundo. Este patrón de fragmentación se repetirá con pequeñas variaciones, especialmente en la intensidad de los picos, en el resto de los ligantes y también en los complejos de tricarbonilo de hierro(0).

### *Resonancia Magnética Nuclear*

El espectro de  $^1H$ -RMN (Espectro 7) muestra la presencia de un solo isómero en solución, puesto que solamente se observa un conjunto de señales. Los grupos metilo y metileno del grupo amino, aparecen como pares de señales triples y cuádruples superpuestas en valores aproximados de desplazamiento químico  $\delta$  1.30 y 3.50 ppm respectivamente. Las señales dobles en  $\delta$  8.15 y 7.38 ppm, por su desplazamiento químico y su multiplicidad pudieron ser asignadas inequívocamente a las señales producidas por los protones H2 y H6 respectivamente. El experimento HMBC (Espectro 8) muestra claramente las correlaciones entre la señal asignada a H2 y la señal triple en  $\delta$  6.16 ppm (H3), y la señal asignada a H6 con la señal triple en  $\delta$  5.76 ppm (H5), permitiendo asignar, por exclusión, la señal triple en  $\delta$  7.43 ppm a H4, que se comprueba por sus interacciones con las señales de H3 y H5. El valor promedio ( $\approx$  12 Hz) de todas las constantes de acoplamiento entre átomos de hidrógeno vecinos, sugieren que la configuración en el sistema 1-azahexatrieno corresponde a un arreglo *s-trans*, *s-trans*.

En el espectro de  $^{13}C$ -RMN (Espectro 9) se observan todas y cada una de las señales de los átomos de carbono del compuesto, sobresaliendo la señal cuádruple centrada en 120.03 ppm ( $J = 321$  Hz), asignada al átomo de carbono del grupo

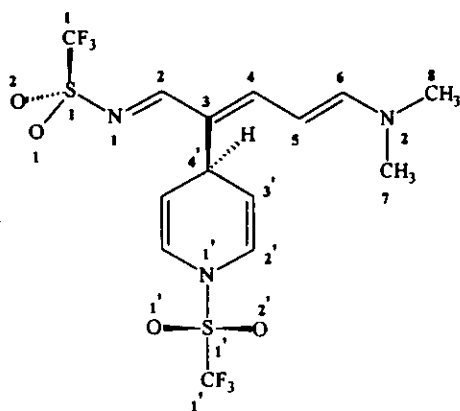
trifluorometilo  $\text{CF}_3$ , y cuya señal para los átomos de flúor la encontramos en  $-85.18$  ppm en el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Espectro 10).

Las correlaciones entre las señales de los protones y las señales de los átomos de carbono en el experimento HMQC (Espectro 11) permitieron la asignación inequívoca de todas y cada una de ellas. La señal asignada a H6 en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN presenta correlación con la señal en  $\delta$  159.39 ppm (C6), mientras que las señales de H5 y H4 correlacionan con las señales en  $\delta$  103.66 y 165.95 ppm, que fueron asignadas a los átomos de carbono C5 y C4. Por último, las señales en  $\delta$  114.22 y 172.21 ppm por su correlación con las señales de H3 y H2, fueron asignadas a los átomos de carbono C3 y C2.

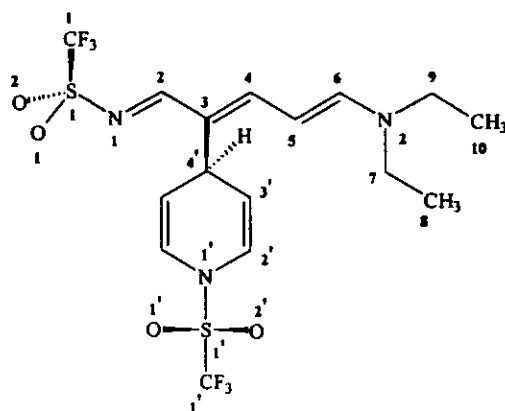
Los valores observados para los desplazamientos químicos de las señales asignadas a los átomos de carbono C2, C3 y C4 muestran una mejor correlación con los valores informados para bases de Schiff protonadas, que para los valores de los mismos compuestos no protonados. Este hecho puede racionalizarse en términos del efecto electroatrayente del grupo trifluorometansulfonilo, el cual promueve la participación del par de electrones libres del nitrógeno N1 del grupo imino, en la formación de un incipiente doble enlace con el átomo de azufre, generándose una carga parcial positiva en el átomo de nitrógeno.

En el otro extremo de la molécula, la presencia del grupo dietilamino ejerce su influencia desplazando las señales de los átomos de carbono C5 y C6 a campo alto y bajo respectivamente.

*1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dimetilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno*      y      *1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dimetilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno*



**14a**



**14b**

La similitud estructural de los compuestos **14a** y **14b** se refleja en los datos espectroscópicos obtenidos para ambos compuestos, razón por la cual se discuten simultáneamente.

### *Infrarrojo*

La apariencia general de los espectros es ligeramente más compleja que la del compuesto **12b** sin embargo, la analogía estructural de los tres compuestos permitió utilizar algunos de los datos espectroscópicos informados para **12b** para la asignación de las bandas de absorción.

Las figuras dominantes en los espectros de los compuestos **14a** y **14b** (Espectros 12 y 13) corresponden a las bandas de absorción asociadas con el grupo  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  ( $\text{CF}_3$ :  $\sim 1230$  y  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{SO}_2$ :  $\sim 1180$ ,  $620 \text{ cm}^{-1}$ ) y las asociadas con el sistema 1-azatrieno ( $\sim 1580$ ,  $1520$ ,  $900 \text{ cm}^{-1}$ ). La principal modificación estructural en **14a** y **14b** con respecto a **12b** es la sustitución del átomo de hidrógeno H3 por el grupo (4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinilo), lo cual se refleja en el espectro de Infrarrojo con la aparición de una banda de absorción de intensidad media en  $\sim 1630$

$\text{cm}^{-1}$ , asociada con el par de dobles enlaces C=C no conjugados del anillo de dihidropiridina. La intensidad relativa de esta banda, especialmente en presencia de las bandas de absorción de grupos tan polares como  $\text{CF}_3$  y  $\text{SO}_2$ , justifica su asignación cuando tomamos en cuenta que el átomo de nitrógeno del anillo de dihidropiridina se encuentra directamente unido al doble enlace C=C.

### *Espectrometría de Masas*

Los espectros de masas (Espectros 14 y 15), en ambos casos permitieron observar los iones moleculares de los compuestos; **14a** ( $m/z$  467) y **14b** ( $m/z$  495), y confirmar las fórmulas propuestas para cada uno de ellos, aunque a diferencia del compuesto **12b** la intensidad de los mismos es menor al 10% de abundancia relativa.

Los picos con relación  $m/z$  334 (Espectro 14) y  $m/z$  362 (Espectro 15) pueden considerarse que provienen del ion molecular por pérdida de uno de los grupos  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ . Mientras que la aparición de las parejas de picos con relación  $m/z$  290 y 157 y relación  $m/z$  212 y 79, comunes a ambos espectros, pueden ser racionalizadas en términos de pérdidas sucesivas de los fragmentos:  $\text{NR}_2$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , en el primer caso; y de los fragmentos: 1-Trifluorometansulfonil-6-( $\text{NR}_2$ )-1-azahexa-1,3,5-trieno y  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , en el segundo caso, alternándose los picos con relación  $m/z$  212 y 157 como los picos base en los Espectros 14 y 15, respectivamente.

### *Resonancia Magnética Nuclear*

Las principales modificaciones en la apariencia de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos **14a** y **14b** con el observado para el compuesto **12b**, tienen lugar como resultado de la sustitución del átomo de hidrógeno H3 por el grupo (4-(1-trifluoro metansulfonil)-1,4-dihidropiridinilo), y podemos resumirlas en los siguientes hechos.

Debido a la ausencia del átomo de hidrógeno H3, las señales asignadas a H2 en  $\delta \approx 8.00$  ppm y a H4 en  $\delta$  7.59 (**14a**) y 7.28 ppm (**14b**), cambian su multiplicidad y ahora



aparecen como una señal singular y una señal doble respectivamente. Adicionalmente, un conjunto de tres nuevas señales aparecen en el espectro con desplazamientos químicos aproximados en  $\delta \approx 4.8, 5.0$  y  $6.5$  ppm y una relación de integración 2:2:1, las cuales fueron asignadas a los protones  $\gamma$  (H4'),  $\beta$  (H3' y H5') y  $\alpha$  (H2' y H6') de una 1,4-dihidropiridina, sustituida en la posición 4, respectivamente.

Estas nuevas asignaciones pudieron ser corroboradas mediante un experimento HMBC (Espectro 18) efectuado con el compuesto **14b**, donde la señal en  $\delta 5.02$  ppm asignada a los protones  $\beta$  (H3' y H5') de la dihidropiridina muestra correlaciones con las señales en  $\delta 4.85$  (H4') y  $6.52$  ppm (H2' y H6').

Los valores de las constantes de acoplamiento ( $> 12$  Hz) medidas entre los átomos de hidrógeno vecinos H4, H5 y H6, permiten proponer la configuración *s-trans* para el dieno conjugado C3=C4-C5=C6. La falta de acoplamientos del átomo de hidrógeno H2, impide determinar la configuración de la entidad 1-azadieno N1=C2-C3=C4, la cual por analogía estructural con el compuesto **12b** se asignó como *s-trans*.

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN (Espectros 19 y 20) las señales de los átomos de carbono de los grupos  $\text{CF}_3$  no son equivalentes magnéticamente, lo que permite observar un par de señales cuádruples en ambos casos. Esta no equivalencia magnética, también la observamos en el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Espectro 22) del compuesto **14b** para las señales de los átomos de flúor de cada grupo trifluorometilo ( $\delta$ :  $-81.55$  y  $-85.21$  ppm).

Por el contrario, en el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Espectro 21) del compuesto **14a** los átomos de flúor de ambos grupos trifluorometilo generan una sola señal ( $\delta$ :  $-79.97$  ppm), mostrando que -por lo menos en las condiciones de obtención de este espectro- ambos grupos son magnéticamente equivalentes.

La aparición de solo tres nuevas señales (dos en la región de carbonos con hibridación  $sp^2$  y una en la región de carbonos con hibridación  $sp^3$ ) en los espectros de los compuestos **14a** y **14b** confirma la naturaleza simétrica del sustituyente en el átomo de C3, para el cual la intensidad de su señal decrece al transformarse en un átomo de carbono tetrasustituído. La asignación individual de las dos nuevas señales de los átomos de carbono olefinicos se realizó en base a las correlaciones que se observan entre

la señal de los átomos de hidrógeno  $\beta$  (H3' y H5') de la dihidropiridina con la señal en  $\delta$  112.32 ppm (C3' y C5') y la señal de los átomos de hidrógeno  $\alpha$  (H2' y H6') con la señal en  $\delta$  121.09 ppm (C2' y C6') en el experimento HMQC efectuado con el compuesto **14b** (Espectro 23) y estos resultados extrapolados al compuesto **14a**.

### *Estudios Cristalográficos de los Ligantes*

Los estudios por difracción de rayos-X (Tabla 1) de monocristales de **12b**, **14a** y **14b** muestran (Figuras 1-3) la configuración E del grupo imino y que en el estado cristalino; los grupos trifluorometansulfonilo adoptan una conformación alternada, la entidad 1-azahexa-1,3,5-trieno es esencialmente plana y con una conformación *s-trans*, *s-trans*, en los tres casos.

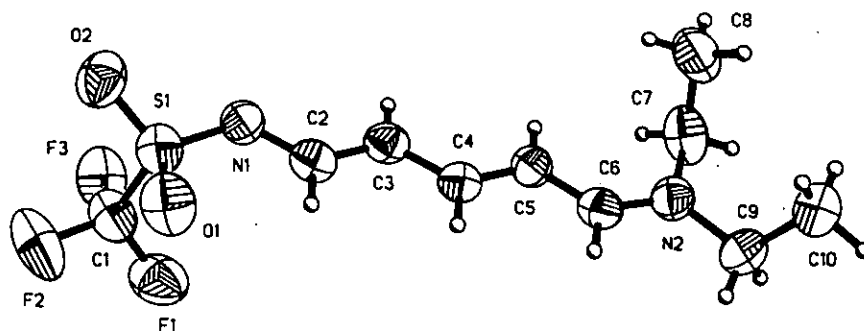


Figura 1. Diagrama ORTEP del Ligante **12b**. Elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

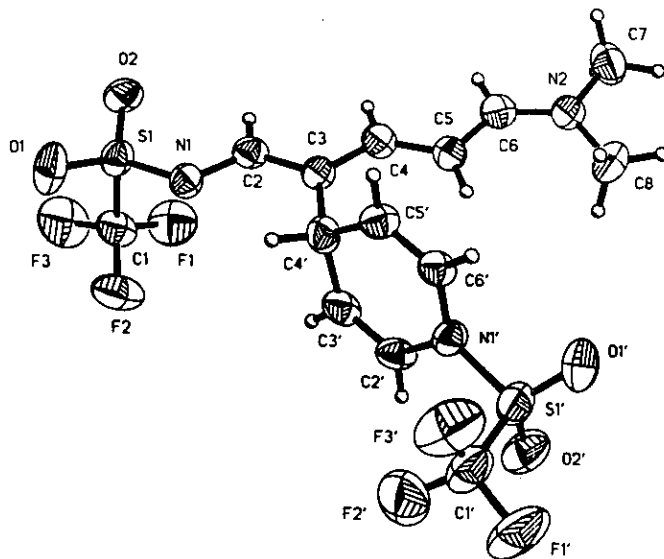


Figura 2. Diagrama ORTEP del Ligante 14a. Elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

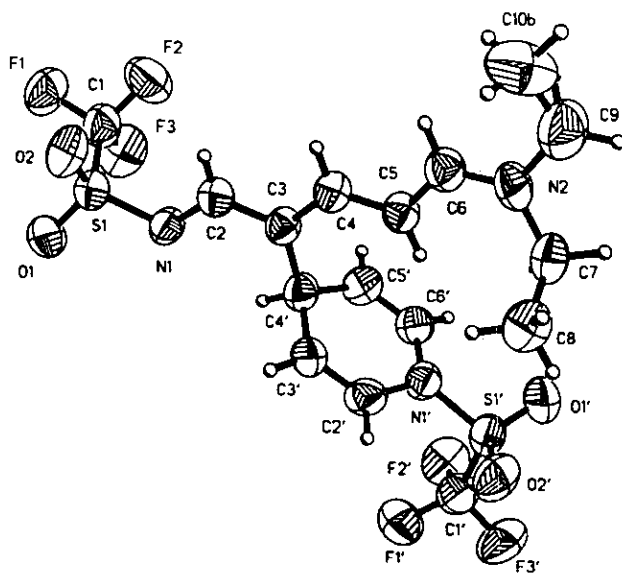


Figura 3. Diagrama ORTEP del Ligante 14b. Elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

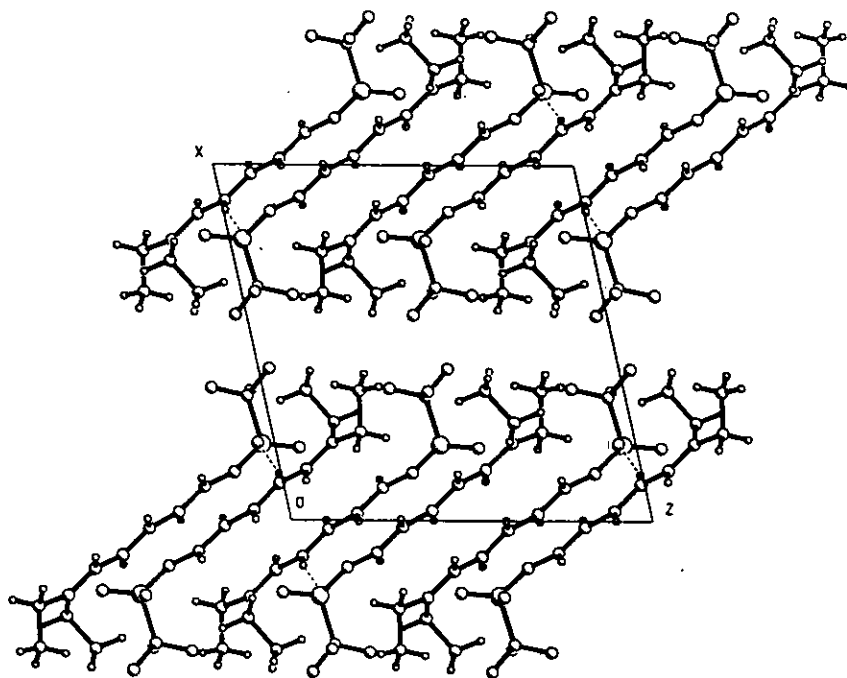
**Tabla 1.** Datos Cristalográficos de los Ligantes 1-azahexa-1,3,5-trienos.

| Compuesto                              | 12b                    | 14a                    | 14b                    |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| Dimensiones del cristal, mm            | 0.50 x 0.20 x 0.02     | 0.40 x 0.24 x 0.12     | 0.70 x 0.24 x 0.04     |
| Peso molecular                         | 284.3                  | 467.4                  | 495.5                  |
| Radiación utilizada, $\lambda$ , Å     | CuK $\alpha$ , 1.54178 | CuK $\alpha$ , 1.54178 | CuK $\alpha$ , 1.54178 |
| Sistema cristalino                     | monoclínico            | ortorrómbico           | monoclínico            |
| $a$ , Å                                | 12.450(1)              | 11.144(1)              | 12.311(2)              |
| $b$ , Å                                | 9.044(2)               | 16.023(1)              | 17.221(4)              |
| $c$ , Å                                | 12.468(2)              | 22.995(3)              | 10.286(3)              |
| $\beta$ °                              | 102.45(1)              | —                      | 91.04(3)               |
| Volumen de la Celda, Å <sup>3</sup>    | 1370.9(4)              | 4106.0(7)              | 2180.5(9)              |
| Grupo espacial                         | P2 <sub>1</sub> /c     | Pbca                   | P2 <sub>1</sub> /c     |
| Número de moléculas                    | 4                      | 8                      | 4                      |
| $D_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1.378                  | 1.512                  | 1.509                  |
| $\mu_{\text{calc}}$ , mm <sup>-1</sup> | 2.430                  | 3.104                  | 2.956                  |
| Intervalo de $2\theta$ , °             | 3.0 a 105              | 3.0 a 113.5            | 3.0 a 105              |
| Reflines./parámetros                   | 1565/164               | 2745/263               | 2496/290               |
| $R$ , $wR2$                            | 0.062, 0.16            | 0.065, 0.155           | 0.077, 0.215           |
| $S$                                    | 1.032                  | 1.031                  | 1.055                  |
| Residuos min., max. eÅ <sup>-3</sup>   | -0.23, 0.26            | -0.31, 0.23            | -0.57, 0.30            |

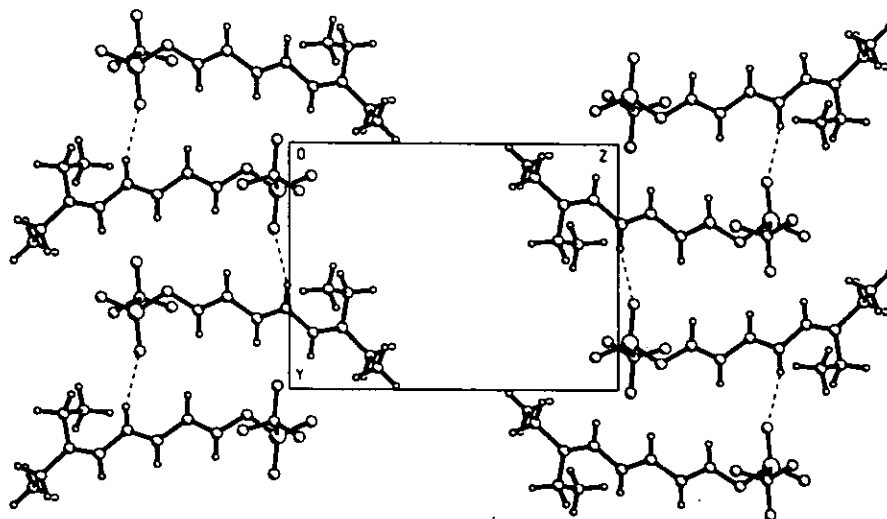
Individualmente, encontramos que para la molécula del compuesto **12b** el eje molecular definido por la línea que une a S1 y N2, forma ángulos de 52.06, 93.51 y 38.16° con los ejes de la celda unidad y el plano de la molécula S1, N1 ... N2 (desviación promedio de los átomos al plano: 0.047 Å) coincide con el plano cristalográfico -312. La suma de los ángulos de enlace en el átomo de nitrógeno N2 es 360°, lo que indica que este átomo posee prácticamente una hibridación  $sp^2$ . Los grupos etilo en uno de los extremos de la molécula y grupo trifluorometilo en el otro extremo se orientan en direcciones opuestas con respecto al plano de la molécula. Esta desfavorable conformación *syn* de los grupos etilo, parece ser impuesta por un apilamiento parcial de las moléculas en la dirección del eje *c* (Figura 4a). En el cristal las moléculas de mantienen unidas por interacciones entre el átomo de hidrógeno H5 y átomo de oxígeno O1 del grupo sulfonilo de una molécula relacionada por simetría (-x, 0.5+y, 1.5-z), formando capas mono-moleculares paralelas al plano *bc* (Figura 4).

La conformación de los ligantes **14a** y **14b** puede describirse en términos de dos grupos de átomos esencialmente coplanares: el sistema 1-azahexa-1,3,5-trieno, incluyendo al átomo de azufre S1 (Plano 1. Desviaciones medias de los átomos al plano; **14a**: 0.042 Å, **14b**: 0.067 Å) y el anillo de 1,4-dihidropiridina (Plano 2. Desviaciones medias de los átomos al plano; **14a**: 0.027 Å, **14b**: 0.014 Å). El ángulo (**14a**: 97.4°, **14b**: 93.4°) entre los vectores normales a esos planos indica que son casi perpendiculares, con el anillo de la 1,4-dihidropiridina siendo bisectado casi perfectamente por el plano del sistema 1-azahexa-1,3,5-trieno. Contactos intramoleculares C-H ... N, parecen ser los responsables de mantener esta conformación (Tabla 2). La debilidad del “contacto” H5 ... N1', a pesar de su buena direccionalidad ( $\angle$  (C5-H5... N1')  $\approx$  160°), correlaciona con la configuración plana  $sp^2$  observada ( $\Sigma\angle_{N1'} = 359^\circ$ ) para los átomos de nitrógeno N1' que disminuyen su capacidad como átomo aceptor. En esta conformación, el sistema 1-azatrieno y el grupo trifluorometilo de la sulfona unida a N1' se encuentran en lados opuestos del plano del anillo de dihidropiridina.

En el cristal del ligante **14a**, interacciones C-H ... O [H6 ... O1(-0.5+x, y, 0.5+z): y H6' ... O2(-x, -0.5+y, 0.5-z): Å] mantienen la cohesión entre las moléculas (Figura 5).



a



b

Figura 4. Empacado cristalino del compuesto 12b

En el ligante **14b**, moléculas relacionadas por planos de deslizamiento *c*, forman columnas infinitas paralelas, donde las interacciones entre los grupos trifluorometansulfonilo y uno de los grupos etilo de dos columnas (F3' ... C10A: 3.598 Å, O2 ... C10B: 3.458 Å) parecen ser la causa del desorden ( $52 : 48 \pm 3\%$ ) orientacional del metilo C10 (Figura 6).

**Tabla 2.** Contactos Intramoleculares.

| Compuesto     | 14a     | 14b     | Compuesto      | 14a     | 14b     |
|---------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| H5 ... N1'    | 3.05 Å  | 2.78 Å  | H4' ... N1     | 2.38 Å  | 2.38 Å  |
| C5 ... N1'    | 3.907 Å | 3.660 Å | C4' ... N1     | 2.847 Å | 2.859 Å |
| C5-H5 ... N1' | 154.7°  | 159.4°  | C4'-H4' ... N1 | 108.8°  | 109.3°  |

En las tres estructuras cristalinas la representación canónica mostrada para la entidad 1-azahexa-1,3,5-trieno (imino, amina para N1 y N2 respectivamente) en los esquemas 4 y 5 no parece estar presente. En su lugar observamos un tautómero "amina-imina" (esquema 6), resultante de un efecto "push-pull" a través de los dobles enlaces conjugados

Esta afirmación se comprueba, al comparar las distancias S-N y C-N, entre las entidades 1-trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trieno, 1-trifluorometansulfonil-1,4-dihidropiridina y las informadas para el sulfatiazol<sup>(71,72)</sup> y la sulfapiridina<sup>(73)</sup>, observándose un alargamiento del enlace N1-C2, un acortamiento de los enlaces S1-N1 y C6-N2 y una hibridación  $sp^2$  para el átomo de nitrógeno N2 (Tabla 3).

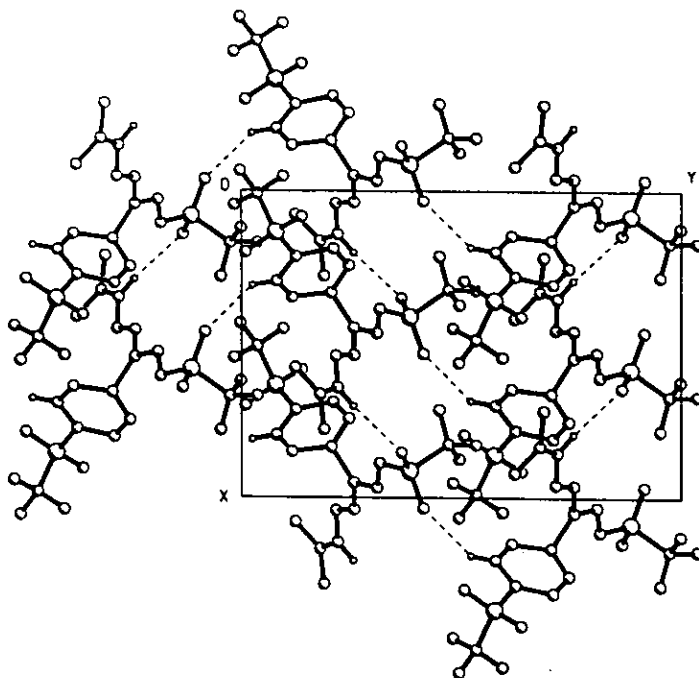


Figura 5. Empacado cristalino del compuesto **14a**

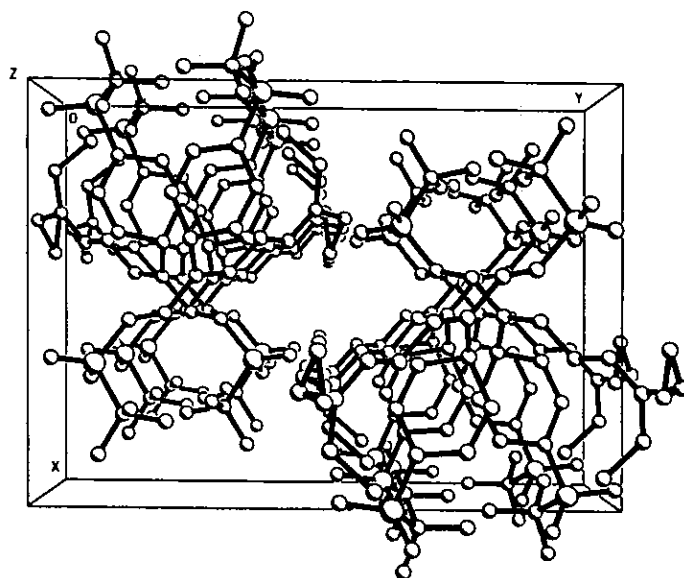
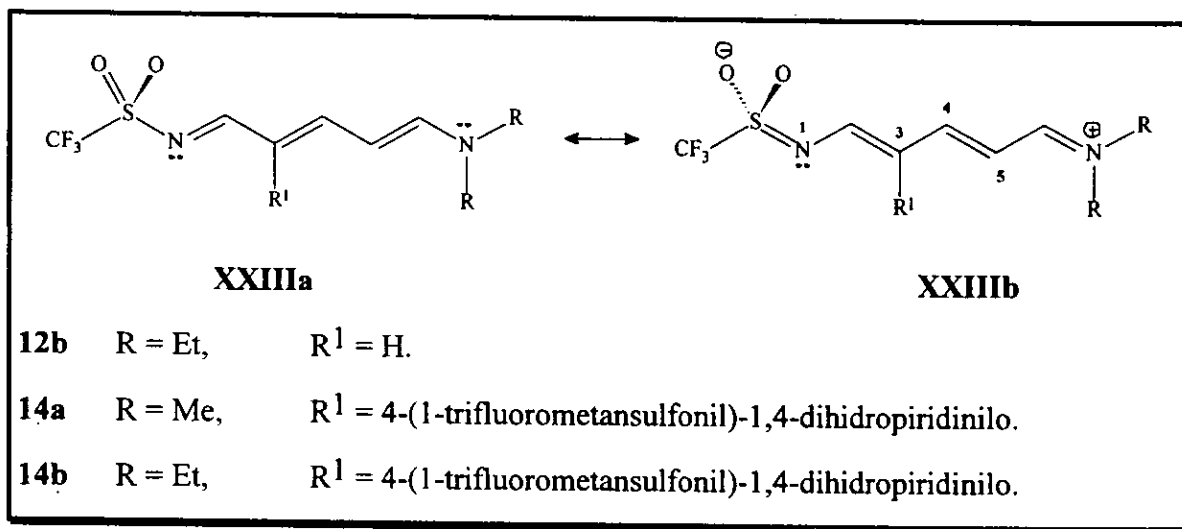


Figura 6. Empacado cristalino del compuesto **14b**



**Tabla 3.** Datos selectos de distancias (Å) en los Ligantes.

| Enlace                 | Compuesto<br><b>12b</b> | Compuesto<br><b>14a</b> | Compuesto<br><b>14b</b> | Teórico |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------|
| S1—N1                  | 1.561(4)                | 1.566(5)                | 1.583(5)                | 1.679   |
| N1—C2                  | 1.341(6)                | 1.347(7)                | 1.345(8)                | 1.306   |
| C2—C3                  | 1.361(6)                | 1.371(8)                | 1.370(9)                | 1.422   |
| C3—C4                  | 1.396(6)                | 1.399(8)                | 1.400(9)                | 1.369   |
| C4—C5                  | 1.345(6)                | 1.348(8)                | 1.361(9)                | 1.421   |
| C5—C6                  | 1.373(6)                | 1.398(9)                | 1.389(10)               | 1.372   |
| C6—N2                  | 1.306(6)                | 1.302(8)                | 1.293(9)                | 1.353   |
| S1'—N1'                | —                       | 1.613(5)                | 1.603(6)                | —       |
| N1'—C2'                | —                       | 1.439(8)                | 1.423(9)                | —       |
| N1'—C6'                | —                       | 1.425(7)                | 1.405(10)               | —       |
| $\Sigma(\angle_{N_2})$ | 360°                    | 360°                    | 360°                    | 358.8   |



Esquema 7

Con el fin de obtener mayor información sobre la estructura electrónica de los compuestos, se llevaron a cabo los cálculos teóricos con el programa Gaussian 92,<sup>(74)</sup> vía una optimización completa *ab initio* de la geometría [Funcional Becke3LYP/6-31G(*d*, *p*)].<sup>(75,76)</sup> Los resultados coinciden con los datos experimentales al predecir la conformación *s-trans*, *s-trans*, como la conformación de mínima energía, pero discrepan al predecir una estructura electrónica similar a la representada por el tautómero **XXIIIa** del Esquema 7, cuyos parámetros geométricos (Tabla 3) e índices de enlace<sup>(77)</sup> (Figura 7) lo describen adecuadamente.

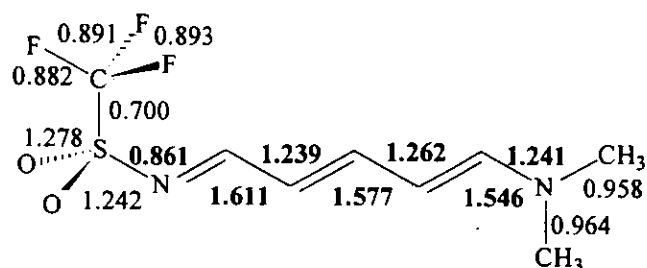


Figura 7. Índices de Enlace

Por otro lado, la distribución de cargas naturales<sup>(78)</sup> (Figura 8) permite inferir que el átomo de carbono C3 del grupo 1-azatrieno puede actuar como nucleófilo en la reacción de formación de los compuestos **14a** y **14b** (Esquema 3) como resultado de la concentración de densidad electrónica sobre ese centro y la accesibilidad (menor impedimento estérico) del mismo.

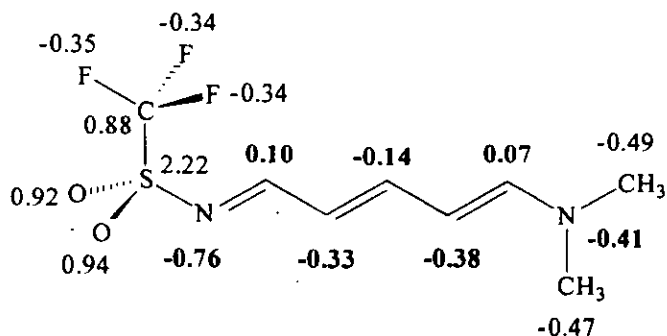
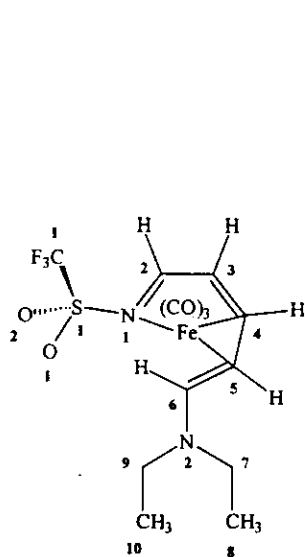
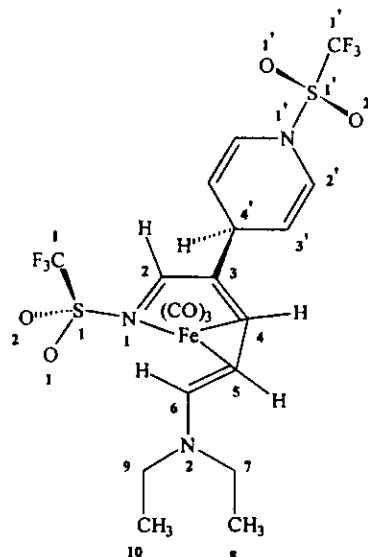


Figura 8. Cargas Naturales

$\sigma(\text{N}), \pi(4,5)$ -[1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno] tricarbonilo de hierro(0) y  $\sigma(\text{N}), \pi(4,5)$ -[1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno] tricarbonilo de hierro(0)



15



16

### Infrarrojo

Los cambios más notables en los espectros de los complejos (Espectros 24 y 25) con respecto a los de los ligantes libres, los encontramos en la aparición de las bandas de absorción debidas a la vibración de los carbonilos metálicos ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), en  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , la coalescencia del par de bandas asignadas a la vibración del sistema 1-azatrieno en una sola banda  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  notable por el aumento de su intensidad relativa, y la desaparición de la banda en  $890 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de los enlaces C-H fuera del plano de un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  *trans* disustituido. Estos cambios podemos en general atribuirlos a la coordinación de la entidad carbonilo de hierro al ligante, a través del sistema de electrones  $\pi$  del grupo 1-aza-1,3,5-trieno, con un reordenamiento de la configuración *s-trans, s-trans* observada en los ligantes a una configuración *s-cis, s-cis*

como lo sugiere la posición e intensidad de la banda de absorción en  $727\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del complejo **15** (Espectro 24), asignada a la vibración de los enlaces C-H fuera del plano de un doble enlace C=C *cis*-disustituido.

### *Espectrometría de Masas*

Los espectros de masas de los complejos **15** y **16** (Espectros 26 y 27) dieron la primera indicación de que ambos compuestos eran de naturaleza monometálica. En ninguno de los casos se pudo observar el ion molecular, sin embargo en ambos casos puede verse claramente los picos con relación  $m/z$  que fueron asignados a los fragmentos  $[M^+-CO]$ ,  $[M^+-2CO]$ , y  $[M^+-3CO]$ , en base a la pérdida sucesiva de fragmentos con 28 unidades de masa (C=O). Adicionalmente, una pérdida de 140 unidades de masa  $[Fe(CO)_3]$  propuesta a partir del ion molecular genera, en cada caso, un pico con relación  $m/z$  que correlaciona perfectamente con los picos asignados a los iones moleculares de los ligantes libres. A partir de este punto, los picos observados en los espectros correlacionan con los patrones de fragmentación propuestos para los ligantes libres (*vide supra*).

### *Resonancia Magnética Nuclear*

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (Espectros 28 y 29) y de  $^{13}\text{C}$ -RMN (Espectros 30 y 31) de los complejos **15** y **16**, resultaron ser los más ilustrativos en la elucidación de la forma de coordinación de la entidad tricarbonilo de hierro al sistema 1-aza-1,3,5-trieno y los cambios de la configuración de este último, inferidos en base a los datos del espectro de absorción en el Infrarrojo.

Comparando los valores de desplazamiento químico para las señales de los átomos de hidrógeno y carbono entre los ligantes y complejos correspondientes (Tabla 4) podemos asignar la posición de enlace entre el metal y los átomos de carbono del ligante.

Las asignaciones individuales de las señales se hicieron en base a las correlaciones en los experimentos HMBC y HMQC (Espectros 32-34)

Así, aunque podemos observar en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN que existe un desplazamiento general de las señales de los protones olefinicos hacia campo alto, solo los desplazamientos de las señales asignadas a H4 y H5 y de las señales de los átomos de carbono C4 y C5 observado en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los complejos, parecen ser producidos directamente por la coordinación de la entidad metálica.

Estos hechos sugieren que la unidad tricarbonilo de hierro se une al ligante formando un complejo  $\pi$ - $\eta^2$ , con sitios de unión en los átomos de carbono C4 y C5 del sistema 1-azahexa-1,3,5-trieno, descartando la expectativa de un complejo  $\pi$   $\eta^4$ -1-azadieno o  $\eta^4$ -dieneo.

En este punto de la elucidación de la estructura de los complejos **15** y **16** tenemos al átomo de hierro coordinado a tres grupos carbonilo y al ligante 1-azatrieno a través de dos átomos de carbono, equivalentes a una olefina. La cuenta de electrones en el centro metálico suma 16 electrones, lo que constituye una violación a la regla de los 18 electrones y presenta la disyuntiva entre un compuesto que es la excepción (poco probable) a esta regla o una estructura cuya elucidación esta aún incompleta.

**Tabla 4.** Datos espectroscópicos selectos de los ligantes y los complejos de 1-azahexa-1,3,5-trieno tricarbonilo de hierro (0).

|                     | (12b)         | (15)                | (14b)                | (16)             | Asignación |
|---------------------|---------------|---------------------|----------------------|------------------|------------|
| <sup>1</sup> H-RMN  |               |                     |                      |                  |            |
|                     | 8.15(d, 11.4) | 6.17(d, 5.1)        | 8.02(s)              | 6.1(s)           | H(2)       |
|                     | 6.16(t, 12.0) | 5.19(t, 5.1)        | -----                | -----            | H(3)       |
|                     | 7.43(t, 12.8) | 4.83(dd, 7.5, 5.1)  | 7.30(d, 13.4)        | 3.80(d, <1)      | H(4)       |
|                     | 5.76(t, 12.3) | 3.21(dd, 12.3, 7.5) | 6.01(dd, 13.4, 12.2) | 3.24(dd, 12, <1) | H(5)       |
|                     | 7.38(d, 11.7) | 6.53(d, 12.3)       | 7.28(d, 12.2)        | 6.49(d, 12)      | H(6)       |
| <sup>13</sup> C-RMN |               |                     |                      |                  |            |
|                     | 172.21        | 138.00              | 171.13               | 134.13           | C(2)       |
|                     | 114.22        | 112.80              | 123.38               | 127.01           | C(3)       |
|                     | 165.95        | 61.30               | 165.37               | 59.35            | C(4)       |
|                     | 103.66        | 51.80               | 101.26               | 51.38            | C(5)       |
|                     | 159.39        | 155.00              | 159.33               | 155.96           | C(6)       |

vibración asimétrica (A' y A'') como explicación a la reducción en el número de bandas de absorción observadas.

### *Estudios Cristalográficos de los Complejos*

La determinación de las estructuras en estado cristalino de los complejos **15** y **16** por difracción de rayos X (Tabla 5) permitieron establecer sin ambigüedades la conectividad entre el centro metálico y los ligantes y confirmar las propuestas estructurales hechas en base a los datos espectroscópicos.

Las Figuras 9 y 10 muestran claramente que los ligantes se unen al grupo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  por medio de enlaces  $\sigma(\text{N}1)$  y  $\pi(\text{C}4,5)$ . Este tipo de complejo quelato es más común observarlo en complejos con el grupo alilo, de fórmula general  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3, \eta^1\text{-hidrocarburo})]$ <sup>(79)</sup> ó cuando las uniones  $\sigma\text{-Fe-X}$  con un heteroátomo (X) y  $\eta^3\text{-alilo}$  en ligantes polidentados ocurren simultáneamente,<sup>(80,81)</sup> y aunque puede ser considerada como una alternativa isomérica de los complejos  $\eta^4$ ; es apenas la segunda caracterización de un complejo quelato  $\sigma(\text{X}), \eta^2(\text{olefina})\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3,5\text{-heterotrieno})]$  (para X = O, ver referencia 58) y la primera de un complejo  $\sigma(\text{N}), \eta^2(\text{olefina})\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(1\text{-aza-}1,3,5\text{-trieno})]$ .

Ambas estructuras son prácticamente idénticas, con excepción de la orientación del grupo trifluorometansulfonilo unido al átomo de nitrógeno N1, indicando que posibilidad de un control esteroquímico por parte del grupo trifluorometansulfonilo, supuesta para el hipotético complejo  $\eta^4$ , no se observa y que el voluminoso sustituyente 1,4 dihidropiridinilo, no interfiere para la coordinación de la entidad metálica con el ligante.

El arreglo de los ligantes alrededor del átomo de hierro puede ser descrito como una bipirámide trigonal. Dos de los grupos carbonilo ( $\text{C}11\equiv\text{O}11$  y  $\text{C}13\equiv\text{O}13$ ) y el centroide del enlace  $\text{C}4=\text{C}5$  del ligante ocupan las posiciones ecuatoriales (Tabla 6). La orientación de este enlace olefínico es casi paralela al plano ecuatorial del complejo,

**Tabla 5.** Datos Cristalográficos de los complejos 1-azahexa-1,3,5-trieno

| Compuesto                              | 15                     | 16                     |
|--|------------------------|------------------------|
| Dimensiones del cristal, mm            | 0.48 x 0.24 x 0.14     | 0.56 x 0.20 x 0.16     |
| Peso molecular                         | 424.2                  | 635.3                  |
| Radiación utilizada, $\lambda$ , Å     | MoK $\alpha$ , 0.71073 | CuK $\alpha$ , 1.54178 |
| Sistema cristalino                     | monoclínico            | ortorrómbico           |
| $a$ , Å                                | 10.540(2)              | 19.210(4)              |
| $b$ , Å                                | 11.708(2)              | 13.641(3)              |
| $c$ , Å                                | 14.556(2)              | 20.058(4)              |
| $\beta$ , °                            | 95.58(2)               | —                      |
| Volumen de la Celda, Å <sup>3</sup>    | 1787.7(3)              | 5256(3)                |
| Grupo espacial                         | P2 <sub>1</sub> /n     | Pbca                   |
| Número de moléculas                    | 4                      | 8                      |
| $D_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1.576                  | 1.606                  |
| $\mu_{\text{calc}}$ , mm <sup>-1</sup> | 1.015                  | 6.894                  |
| Transmisión, mín. máx.                 | 0.7714 / 0.8735        | 0.2019 / 0.3926        |
| Intervalo de $2\theta$ , °             | 3.0 a 50.0             | 3.0 a 115.0            |
| Refines./parámetros                    | 2070/226               | 1987/344               |
| $R$ , $wR$                             | 0.063, 0.076           | 0.046, 0.059           |
| $S$                                    | 1.21                   | 1.22                   |
| Residuos min., max. eÅ <sup>-3</sup>   | -0.55, 0.83            | -0.26, 0.23            |

formando ángulos dihedros de 14.2 y 14.7° con dicho plano en los complejos **15** y **16** respectivamente, y corresponde a la orientación preferida del isómero más estable en complejos [Fe(olefina)(CO)<sub>3</sub>].<sup>(82,83)</sup> Los sitios apicales son ocupados por el tercer grupo



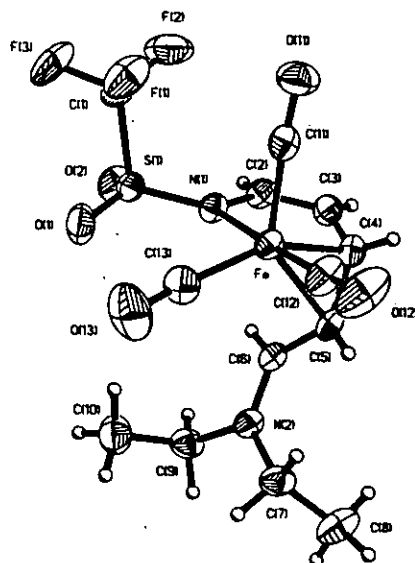


Figura 9. Diagrama ORTEP del Complejo 15. Elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

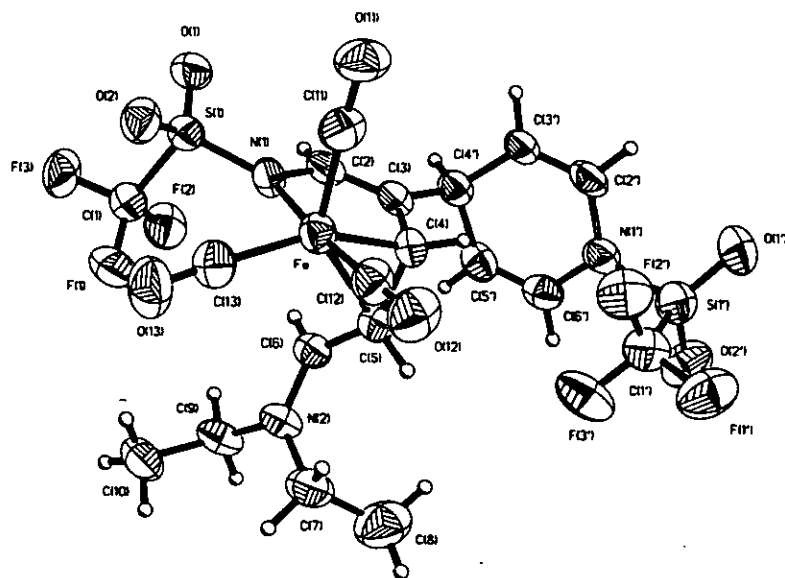


Figura 10 Diagrama ORTEP del Complejo 16. Elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

carbonilo (C12≡O12) y por el átomo de nitrógeno N1 de los ligantes, con solo una pequeña desviación de las posiciones ideales, *i.e.* los ángulos N-Fe-C(*trans*) son 177.4 y 174.4°.

Las distancias Fe-N son ligeramente mayores comparadas con las de otros compuestos<sup>(84,85)</sup> que también presentan la combinación N-olefina coordinada al metal, (Fe-N: 1.977 y 2.035 Å), mientras que muestran una buena correlación con los valores observados para compuestos<sup>(86,87)</sup> con enlaces Fe-N(*sulfonilo*) (Fe-N: 2.043 y 2.059 Å), evidenciando el poder electroatrayente del grupo trifluorometansulfonilo con un significativo efecto *trans* sobre el carbonilo C12≡O12 (Tabla 6).

La "inesperada" unión  $\eta^2$  del grupo Fe(CO)<sub>3</sub> a los átomos de carbono C4 y C5 de los ligantes, así como el papel preponderante que juegan los electrones no compartidos del átomo de nitrógeno N1 en el enlace Fe-N, parecen tener su origen en el efecto donador de electrones del grupo amino en C6 sumado a efecto electroatrayente del grupo trifluorometansulfonilo en N1, de manera que la estructura resonante **XXIIIb** (Esquema 7) predomina, incrementando la densidad electrónica en los átomos N1, C3 y C5.

El cambio de conformación propuesto en base a los datos espectroscópicos para el sistema 1-aza-1,3,5-trieno se confirma en las estructuras en estado cristalino. La conformación plana *s-trans*, *s-trans* del ligante libre es reemplazada por una conformación *s-cis*, *s-cis*, mientras que la configuración *trans* original solo se conserva en el "doble" enlace C5=C6.

Los átomos N1, C2, C3 y C4 están sobre un plano (desviación promedio de los átomos al plano: 0.023 y 0.015 Å) y los átomos C4, C5, C6 y N2 están sobre otro plano (desviación promedio de los átomos al plano: 0.005 y 0.021 Å), formando ángulos dihedros entre ellos de 61.8 y 66° en los complejos **15** y **16** respectivamente.

Otro cambio conformacional lo encontramos en el complejo **16**, en el cual el grupo trifluorometilo de la triflamida en el anillo de dihidropiridina y el sistema 1-azatrieno se encuentran ahora en el mismo lado del plano del anillo.

La reorganización de la estructura electrónica de los ligantes [Imino<sub>(N1=C2-C3)</sub> ↔ Amino<sub>(N1-C2=C3)</sub>] y su conformación en los complejos, colocan al "doble" enlace C2=C3

**Tabla 6.** Datos selectos de distancias (Å) y ángulos (°) en los complejos 1-azahexa-1,3,5-trieno tricarbonilo de hierro (0).

| Átomos | (15)     | (16)     | Átomos | (15)      | (16)      |
|--------|----------|----------|--------|-----------|-----------|
| Fe—N1  | 2.069(5) | 2.046(5) | N1—C2  | 1.399(8)  | 1.399(9)  |
| Fe—C4  | 2.067(6) | 2.037(7) | C2—C3  | 1.318(10) | 1.313(10) |
| Fe—C5  | 2.119(6) | 2.112(6) | C3—C4  | 1.458(9)  | 1.477(10) |
| Fe—C11 | 1.804(8) | 1.781(8) | C4—C5  | 1.429(10) | 1.414(9)  |
| Fe—C12 | 1.780(8) | 1.743(7) | C5—C6  | 1.410(9)  | 1.407(9)  |
| Fe—C13 | 1.836(8) | 1.821(9) | N2—C6  | 1.304(9)  | 1.314(8)  |

| Átomos    | 15       | 16       | Átomos     | 15       | 16       |
|-----------|----------|----------|------------|----------|----------|
| N1-Fe-C4  | 81.1(2)  | 81.2(2)  | C5-Fe-C12  | 86.7(3)  | 83.4(3)  |
| N1-Fe-C5  | 93.4(2)  | 94.5(2)  | C11-Fe-C12 | 89.6(3)  | 90.8(3)  |
| C4-Fe-C5  | 39.9(3)  | 39.8(2)  | N1-Fe-C13  | 95.1(3)  | 95.1(3)  |
| N1-Fe-C11 | 88.6(3)  | 87.1(3)  | C4-Fe-C13  | 152.2(3) | 152.8(3) |
| C4-Fe-C11 | 96.3(3)  | 99.0(3)  | C5-Fe-C13  | 113.7(3) | 114.6(3) |
| C5-Fe-C11 | 134.7(3) | 137.3(3) | C11-Fe-C13 | 111.2(3) | 107.7(4) |
| N1-Fe-C12 | 177.5(3) | 174.3(3) | C12-Fe-C13 | 87.2(4)  | 90.5(3)  |
| C4-Fe-C12 | 97.4(3)  | 94.0(3)  |            |          |          |

frente al átomo de hidrógeno H6 [Centroide<sub>(C2=C3)</sub> ... H6 = 2.57 (15) y 2.33 Å (16)], y parecen ser el origen del desplazamiento a campo alto, de las señales asignadas a los átomos de hidrógeno H2 y H6 en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN (Tabla 4).

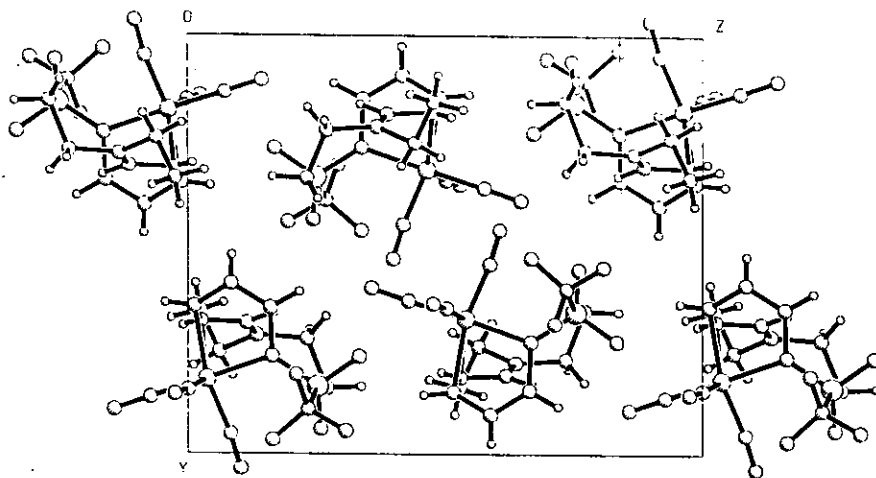


Figura 11. Empacado cristalino del compuesto 15

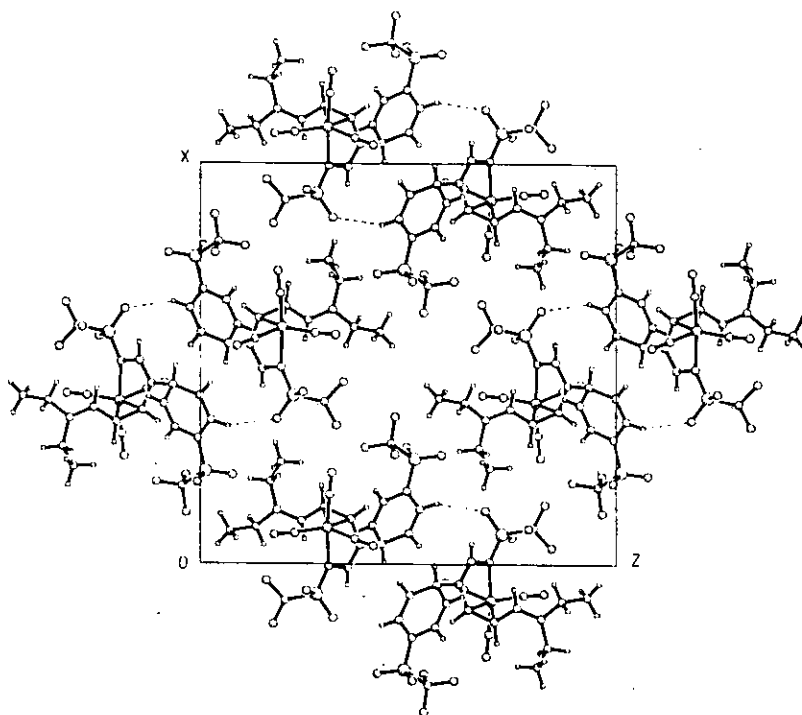
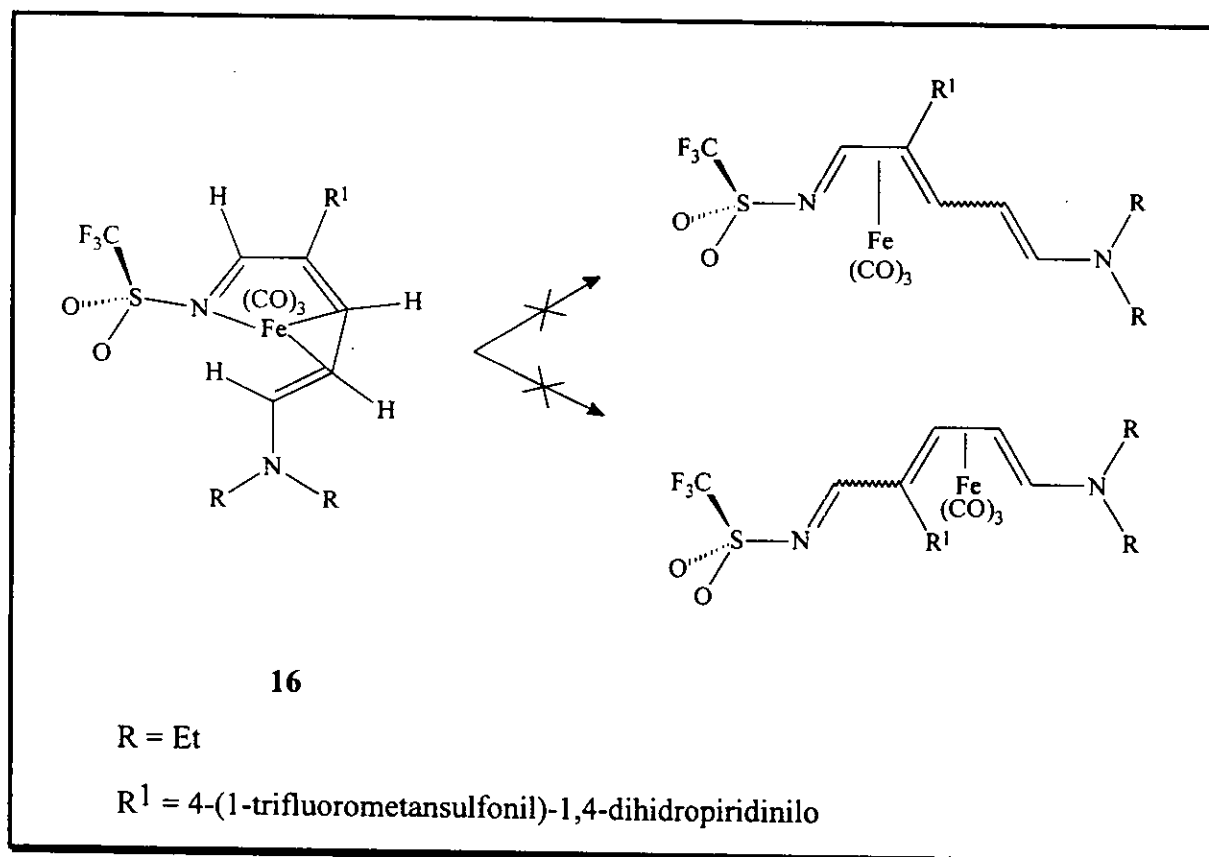


Figura 12. Empacado cristalino del compuesto 16

La estructura cristalina del complejo **15** se debe completamente a interacciones de van Der Waals, mientras que en el complejo **16**, interacciones centrosimétricas C-H ... O(sulfonilo) [H2' ... O1(1-x, -y, 1+z): 2.45 Å] dan lugar a la formación de "dímeros". (Figuras 11 y 12)

*Isomerización ( $\sigma, \pi$ )  $\rightarrow$  ( $\eta^4$ ) de los Complejos*

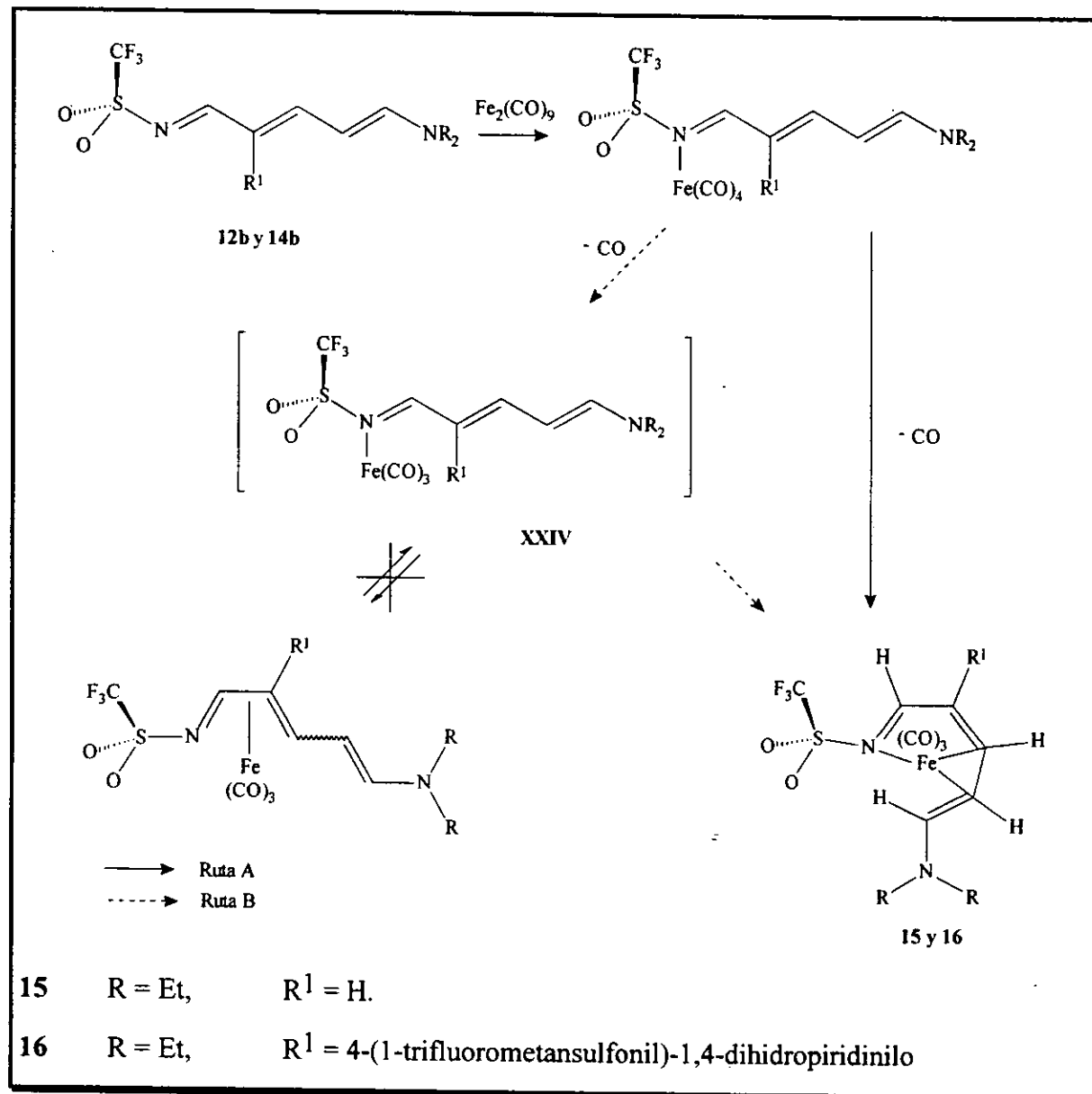
La posibilidad de una isomerización de los complejos quelato  $\sigma(N)$ ,  $\pi$ (olefina) al complejo  $\eta^4$ -(dieno) y/o  $\eta^4$ -(heterodieno) como el observado en compuestos muy relacionados, (58, 88) se exploró espectroscópicamente.



Esquema 8

Una disolución del complejo 16 en benceno, fue de-aereada y calentada de 20 a 80° C en un espectrómetro de RMN sin que pudiera observarse algún cambio en el espectro original del complejo (Figura 13), obteniéndose al final solamente la de-coordinación del mismo.

Estos hechos pueden ser resumidos en el siguiente esquema del posible curso de la reacción:



Esquema 9



El ataque nucleofílico de la imina **12b** o **14b** al nonacarbonilo de hierro da lugar al complejo  $\sigma(\text{N})\text{-Fe}(\text{CO})_4$  y un subsecuente desplazamiento intramolecular de CO por el "doble enlace" C4, C5 produce los complejos **15** y **16** (Ruta A).

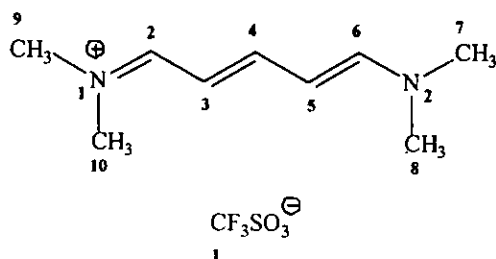
Alternativamente puede proponerse la pérdida de un segundo grupo CO para generar el intermediario de 16 electrones **XXIV**, el cual estaría en equilibrio con el complejo estable  $\eta^4$  1-azadieno, pero también podría adicionar intramolecularmente el "doble enlace" C4, C5 para dar los complejos  $\sigma(\text{N}), \eta^2(4,5)$  **15** y **16** (Ruta B).

Sin embargo el fracaso en el intento de interconvertir el complejo  $\sigma(\text{N}), \eta^2(4,5)$  en el complejo  $\eta^4$ , aunado hecho de que sólo un producto de reacción (**15** ó **16**) fue obtenido permite proponer a la Ruta A como la más probable para la generación de los complejos obtenidos.



## Subproductos de la Apertura de anillo de Piridino

### *Trifluorometansulfonato de 1,5-Bis(dimetilamino)pentametino (13a)*

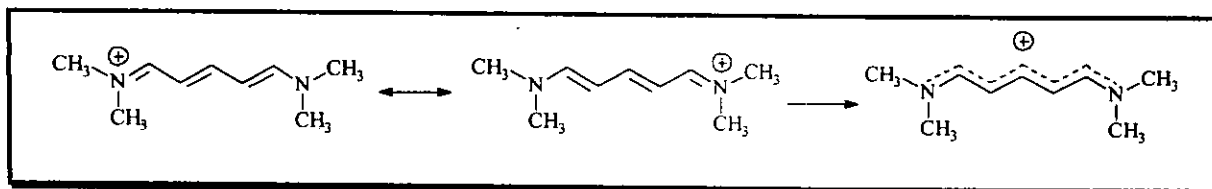


### *Infrarrojo*

Las características (forma e intensidad) de la banda de absorción en  $1551\text{ cm}^{-1}$  sugiere la presencia de un sistema de dobles enlaces conjugados, con un alto grado de delocalización del sistema de electrones  $\pi$  y una configuración *trans*-disustituida [ $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 860\text{ cm}^{-1}$ ] y la presencia del grupo triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) se infiere por la banda intensa en  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Espectro 35).

### *Resonancia Magnética Nuclear*

La simplicidad de los espectros de RMN (Espectros 36 y 37) del compuesto **13a** implican una estructura simétrica que puede ser representada por el siguiente híbrido de resonancia:



Esquema 10

La señal doble en  $\delta$  7.59, por su multiplicidad y su desplazamiento químico se asignó a los átomos de hidrógeno H2 y H6. La señal triple casi superpuesta con la anterior se asignó al protón H4, en base a su valor de integración y por exclusión la señal triple en  $\delta$  5.65 queda asignada a los átomos H3 y H5. Las constantes de acoplamiento entre los protones vecinos con valores de 12 Hz corresponden para una conformación *s-trans*, *s-trans*.

Las correlaciones observadas entre las señales para los átomos H y C en la zona de campo bajo en el experimento HMQC (Espectro 38) permitió asignar fácilmente las señales de los átomos de carbono C2 (C6) y C4 y por exclusión la señal de C3 (C5).

La señal cuádruple en  $\delta \sim 120$  ppm ( $^{13}\text{C}$ -RMN) y la señal observada en el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Espectro 39) confirman la presencia del grupo trifluometilo.

### *Espectrometría de Masas*

Los espectros de masas (Espectros 40 y 41) producidos por ionización química FAB- y FAB+ y el cálculo de la masa exacta para los picos base comprobaron la naturaleza iónica del compuesto establecer sin lugar a dudas la composición de cada uno de los iones. Estos datos permitieron proponer el modelo que fue refinado isotrópicamente utilizando los datos de difracción de rayos X (Tabla 7 y Figura 14).

A pesar de los repetidos intentos por obtener monocristales de este compuesto, todos los esfuerzos fueron infructuosos. Una situación que se repitió constantemente durante la determinación de las celdas unidad de varios especímenes fue la obtención de una subcelda pseudo-ortorrómbica que derivaba invariablemente en la celda centrada que se informa en la Tabla 7. Las gráficas de las reflexiones en ninguno de los casos mostraron evidencia de maclado por contacto, por lo cual, las dificultades encontradas en la solución y refinamiento de la estructura hacen pensar que el maclado corresponde a uno del tipo producido por inversión o pseudo-merohedría.

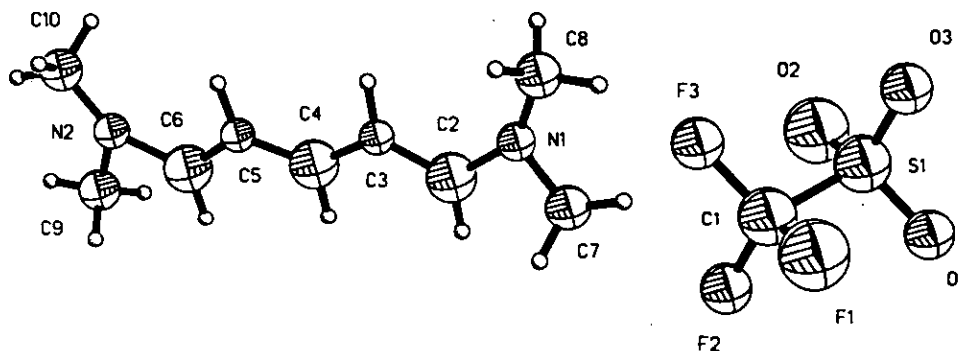


Figura No. 14 Diagrama ORTEP del Ligante 12a. Elipsoides térmicos isotrópicos a 30% de probabilidad.

A pesar de la escasa precisión obtenida en la determinación de la estructura, - seguramente debida a maclado de los cristales- la conformación plana *s-trans*, *s-trans* del catión pentadienilo y el carácter parcial de doble enlace entre los átomos de la cadena es evidente y correlaciona bien con las determinaciones hechas para los polimorfos amarillo<sup>(89)</sup> y naranja<sup>(90)</sup> del perclorato y del cloruro<sup>(91)</sup> de este catión.

**Tabla 7.** Datos Cristalográficos de los subproductos de la apertura del anillo.

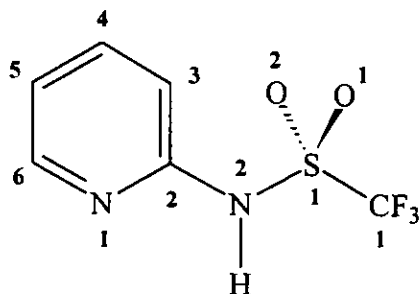
| Compuesto                              | 13a                    | 17                     |
|--|------------------------|------------------------|
| Dimensiones del cristal, mm            | 0.60 x 0.22 x 0.20     | 0.36 x 0.24 x 0.08     |
| Peso molecular                         | 302.3                  | 226.2                  |
| Radiación utilizada, $\lambda$ , Å     | MoK $\alpha$ , 0.71073 | CuK $\alpha$ , 1.54178 |
| Sistema cristalino                     | monoclínico            | triclínico             |
| $a$ , Å                                | 13.420(2)              | 5.626(2)               |
| $b$ , Å                                | 9.584(2)               | 8.748(2)               |
| $c$ , Å                                | 6.315(2)               | 8.845(2)               |
| $\alpha$ , °                           | —                      | 87.74(2)               |
| $\beta$ , °                            | 116.01(2)              | 81.20(2)               |
| $\gamma$ , °                           | —                      | 76.63(2)               |
| Volumen de la Celda, Å <sup>3</sup>    | 729.94                 | 418.52(10)             |
| Grupo espacial                         | C2/m                   | P-1                    |
| Número de moléculas                    | 2                      | 2                      |
| $D_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1.375                  | 1.795                  |
| $\mu_{\text{calc}}$ , mm <sup>-1</sup> | 0.260                  | 3.804                  |
| Transmisión, mín. máx.                 | —                      | 0.4367 / 0.7441        |
| Intervalo de $2\theta$ , °             | 3.0 a 50.0             | 3.0 a 113.5            |
| Refines./parámetros                    | 686/27                 | 951/148                |
| $R$ , $wR$                             | 0.221, 0.193           | 0.0395, 0.0540         |
| $S$                                    | 4.69                   | 1.27                   |
| Residuos min., max. eÅ <sup>-3</sup>   | -0.73, 0.98            | -0.36, 0.21            |

Este tipo de colorantes (cyanine dyes) presentan propiedades físicas y químicas originales debido a sus particulares estructuras electrónicas y espaciales, entre las que pueden enfatizarse el uso de sus propiedades ópticas en fluorescencia para fines biológicos,<sup>(92)</sup> como agentes sensibilizantes en emulsiones fotográficas,<sup>(93)</sup> como "reflectores metálicos"<sup>(94)</sup> y más recientemente en dispositivos de memoria óptica.<sup>(95)</sup>

***N'*-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina (17) y Trifluorometansulfonato de Dietilamonio (18)**

En curso de las reacciones de apertura del anillo de piridinio además de los productos ya descritos, se obtuvieron aleatoriamente los compuestos **17** y **18** con rendimientos variables pero siempre menores al 1%.

***N'*-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina (17)**

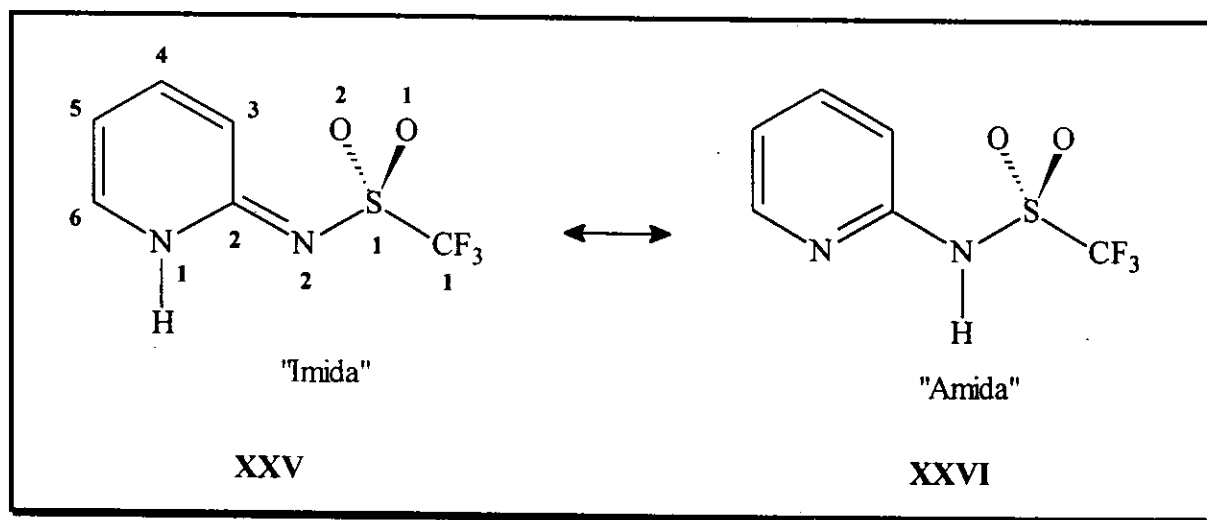


Con excepción del espectro de masas, la característica general de los espectros del compuesto **17** es su complejidad.

En el espectro de absorción en el Infrarrojo (Espectro 42) sobresalen las bandas asignadas a la vibración  $\nu_{N-H}$  libre y asociada, un par de bandas en la zona de vibración de los dobles enlaces C=C y C=N, además de las bandas de absorción para un sistema aromático (1600, 1570, 1504 y 1464  $\text{cm}^{-1}$ ) *o*-disustituido (784  $\text{cm}^{-1}$ ), y una banda de absorción en 1032  $\text{cm}^{-1}$  presumiblemente asociada con los modos de vibración  $\nu$  del grupo sulfanilamida por analogía con los espectros de los otros compuestos.

La complejidad de este espectro contrasta con la relativa simplicidad del espectro de masas (Espectro 43), donde a partir del ion molecular ( $m/z$  226) podemos identificar las señales para los fragmentos producidos por pérdidas de los grupos  $\text{CF}_3$  (pico base;  $m/z$  157),  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}$ .

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (Espectro 44) todas las señales de los átomos de carbono se presentan duplicadas, y tomando en cuenta los datos de espectrometría de masas, la única posibilidad de conciliar ambas informaciones es asumiendo un equilibrio de dos especies isoméricas en disolución (Esquema 11).



Esquema 11

Los dos conjuntos de señales en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Espectro 45a) que a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) muestran un alto grado de superposición, fueron resueltos mediante un experimento de temperatura variable en el intervalo de  $-40$  a  $40^\circ\text{C}$ .

Las señales doble y triple en el intervalo de 6.85 a 6.95 ppm, superpuestas en el espectro a  $20^\circ\text{C}$ , se resuelven casi completamente en el espectro a  $-40^\circ\text{C}$  (Espectro 45b). La señal doble en 7.65 ppm superpuesta con la señal ddd en 7.69 ppm a temperatura ambiente se resuelven convenientemente a  $40^\circ\text{C}$  (Espectro 45c), y las señales superpuestas

doble de doble en 7.84 y doble en 7.81 ppm se resuelven completamente en el espectro a 0° C en señales ddd y dd respectivamente (Espectro 45d).

Con estos datos espectroscópicos las señales en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN fueron asignadas para cada uno de los tautómeros comparando los valores obtenidos de desplazamiento químico y multiplicidad con los informados en la literatura para la 2-aminopiridina y el 2-piridinol, cuyas formas tautoméricas observadas (> 95%) en disolución corresponden a tautómeros análogos **XXV** y **XXVI** (Esquema 11), respectivamente.<sup>(96)</sup>

El equilibrio (56:44 ±2) entre ambas formas tautoméricas neutras (imida-amida) ó entre la forma neutra imida y el zwitterión **XXVII**, observado disolución (CDCl<sub>3</sub>/MeOD), contrasta con la forma tautomérica encontrada en el estudio cristalográfico del compuesto (Tabla 7).

Las distancias y ángulos (Tabla 8) en el anillo de piridina y en el grupo triflamida, así como su representación gráfica (Figura 15) muestran que en el estado cristalino el compuesto **17** adopta la forma tautomérica "Imida".

Tres argumentos confirman esta conclusión: (1) El estudio cristalográfico muestra claramente que el átomo de H se encuentra unido al átomo de nitrógeno N1 de la piridina y no al átomo de nitrógeno N2 de la sulfonamida. (2) El ángulo de enlace C2-N1-C6 [123.7(4)°] en el anillo de piridina es mayor de 120° como se observa en todos los compuestos donde el átomo de nitrógeno de la piridina se encuentra protonado.<sup>(97)</sup> (3) Las distancias de enlace en el anillo son diferentes, permitiendo distinguir entre enlaces sencillos y dobles. Esta conformación se observa también en compuestos íntimamente relacionados como la sulfapiridina,<sup>(98)</sup> la sulfanilamida<sup>(99)</sup> y el sulfatiazol.<sup>(100)</sup>

Excluyendo al grupo trifluorometilo la molécula es esencialmente plana, con desviaciones máximas de 0.021 y 0.636 Å para los átomos de O1 y O2, con respecto al plano definido por los átomos S1, N2 y los del anillo de piridina (Desviación promedio de los átomos al plano: 0.016 Å).

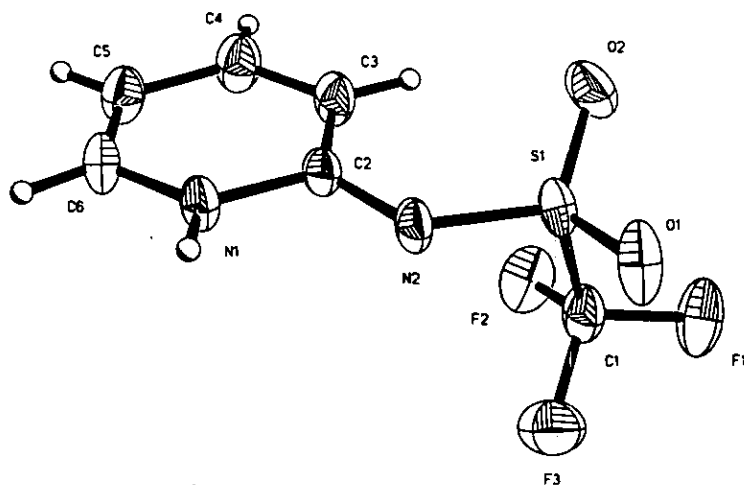
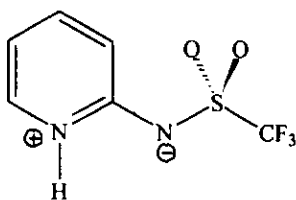


Figura No. 15 Diagrama ORTEP del Compuesto 17. Elipsoides térmicos a 50% de probabilidad.

En el cristal, pares de moléculas se unen una a la otra por medio de dos puentes de hidrógeno N-H  $\cdots$  N, [H1  $\cdots$  N2: 2.11 Å, N1  $\cdots$  N2: 2.965,  $\angle$  N1-H1  $\cdots$  N2 = 172.3°] a través de centros de simetría cristalográficos, reforzados por interacciones C-H  $\cdots$  O [H6  $\cdots$  O1: 2.41 Å. La presencia de los grupos trifluorometilo parece evitar el apilamiento de los dímeros en la dirección del eje *c* (Figura 16).

La existencia de varias especies en disolución para las sulfas, se asocia con el problema de la relación entre la estructura electrónica y la actividad bacteriostática. Un estudio con varias sulfonamidas<sup>(101)</sup> ha revelado que un anión como el de **XXVII** tiene, por mucho, mayor actividad que las formas neutras **XXIIIb** (Esquema 10).



**XXVII**



**Tabla 8.** Datos selectos de distancias (Å) y ángulos en N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina.

| Átomos | Distancia | Átomos   | Ángulo    |
|--------|-----------|----------|-----------|
| S1—N2  | 1.562(3)  | S1-N2-C2 | 123.0(3)  |
| N2—C2  | 1.369(4)  | H1-N1-C2 | 115.1(28) |
| N1—H1  | 0.86(5)   | H1-N1-C6 | 120.9(28) |
| N1—C2  | 1.355(5)  | C2-N1-C6 | 123.7(4)  |
| N1—C6  | 1.354(5)  | N2-C2-N1 | 113.0(3)  |
| C2—C3  | 1.391(6)  | N2-C2-C3 | 130.4(3)  |
| C3—C4  | 1.364(6)  | N1-C2-C3 | 116.6(3)  |
| C4—C5  | 1.394(7)  | N1-C6-C5 | 120.4(4)  |
| C5—C6  | 1.348(7)  |          |           |

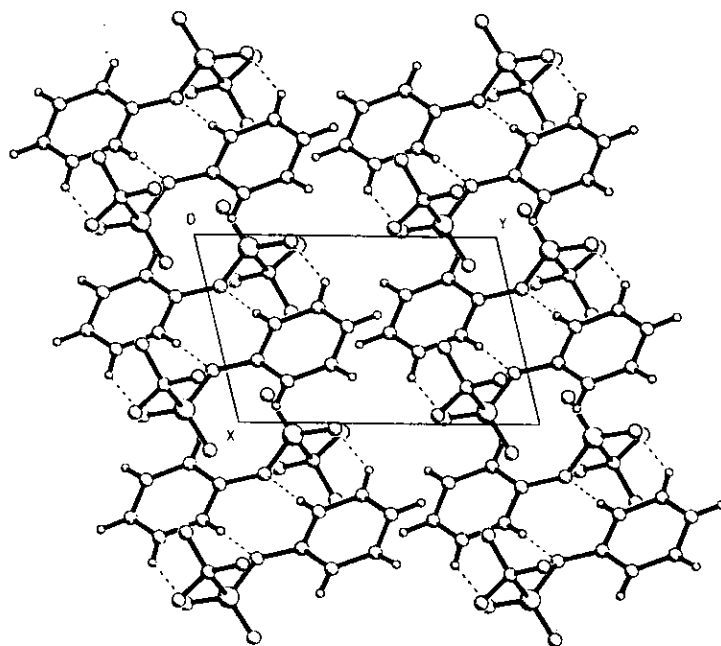
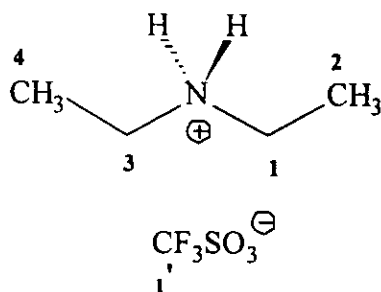


Figura 16. Empacado cristalino del compuesto 17

### Trifluorometansulfonato de Dietilamonio (18)

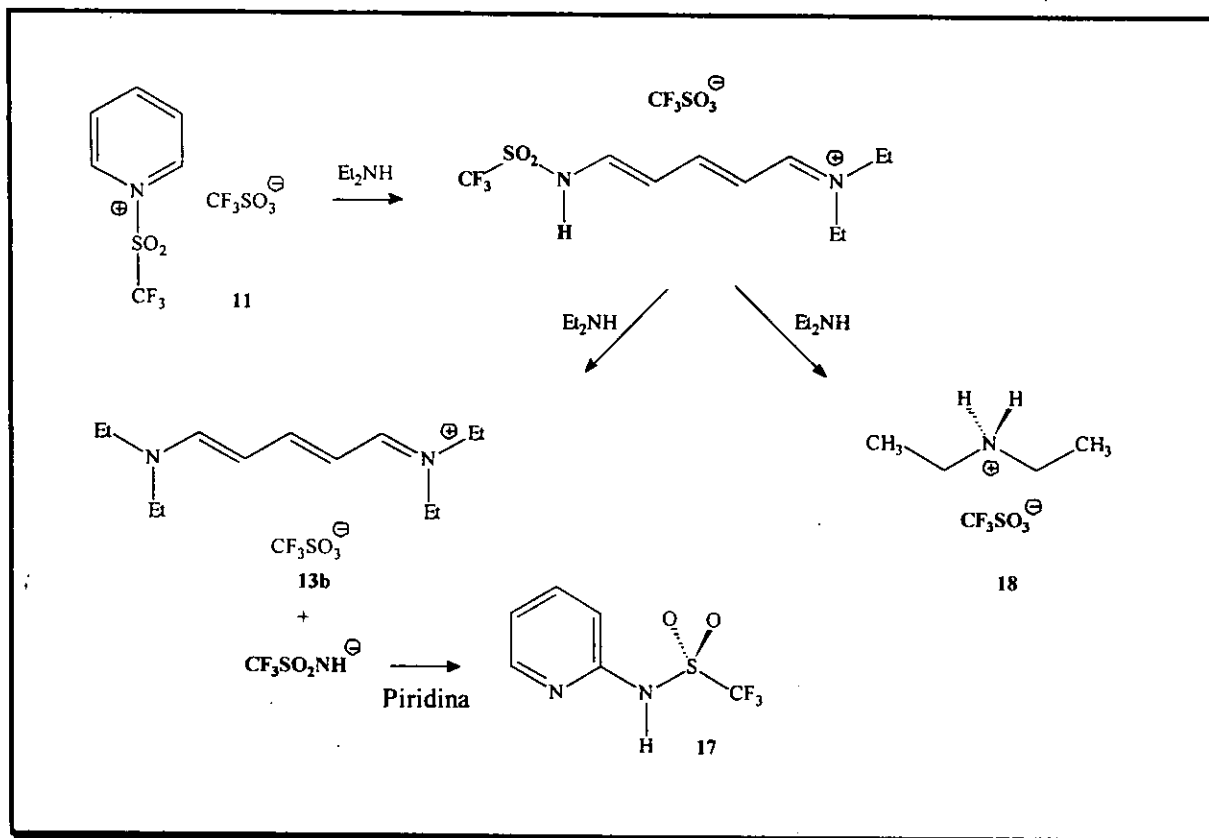


Los datos espectrocópicos (Espectros 46-48) confirman la estructura propuesta para este compuesto, sobresaliendo en el espectro de absorción en el Infrarrojo las bandas características para el anión sulfonato y en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN la señal cuádruple, asignada al grupo metileno unido al átomo de nitrógeno, desplazada a campo bajo. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN el aspecto más significativo es la señal cuádruple que confirma la presencia del grupo trifluometilo.

Las estructuras de estos compuestos determinadas espectroscópicamente y por difracción de rayos X y el conocimiento obtenido sobre el curso de la reacción, permiten proponer el siguiente mecanismo para su generación.

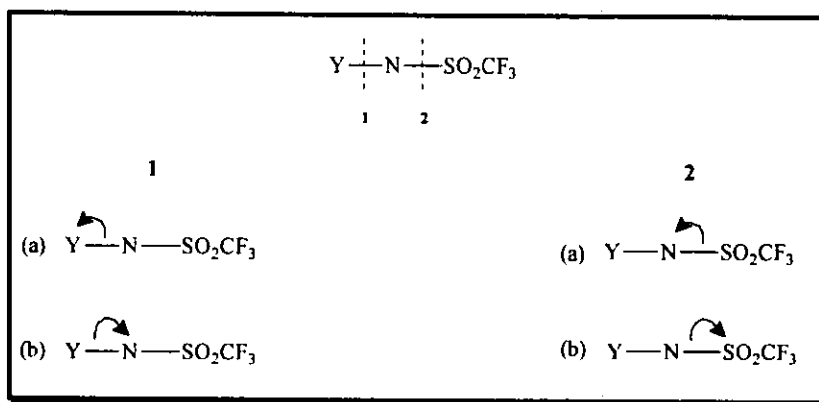
Como se menciona en la parte experimental, el Trifluorometansulfonato de 1-Trifluorometansulfonilpiridinio (11) fue utilizado sin purificar, de tal manera que es factible asumir la presencia de cantidades mínimas y variables de piridina sin reaccionar y ácido trifluorometansulfónico generado de la descomposición del anhídrido triflico usado como reactivo.

El anión de la triflamida generado en curso de la formación del pentametinio (13b), puede en estas condiciones reaccionar con la piridina para producir la N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina (17). Mientras que la neutralización del ácido trifluorometansulfónico por la amina daría lugar al Trifluorometansulfonato de Dietilamonio (18).



Esquema 12

La generación del anión de la triflamida corresponde al modo 1b (esquema 13) de ruptura de las triflamidas<sup>(102)</sup> y a uno de pocos ejemplos de un átomo de nitrógeno actuando como grupo saliente.



Esquema 13

## Actividad Biológica de Ligantes y Complejos

La baja solubilidad de los ligantes en agua, impidió la determinación cuantitativa de su actividad biológica, siendo imposible obtener los valores de su Concentración Mínima Inhibitoria (CMI).

Las pruebas de Dilución Seriada en Medio Líquido realizadas con suspensiones de los ligantes en agua resultaron en una inhibición completa del desarrollo bacteriano en el medio utilizado. Aunque la prueba solo tiene validez cualitativa, los resultados son altamente alentadores -a condición de solucionar el problema de la solubilidad- si consideramos que solo una fracción mínima (evaluada visualmente) de los ligantes fue disuelta por el agua.

En el caso de los complejos de hierro, la prueba bajo las mismas condiciones resultó totalmente negativa, quedando sin respuestas las preguntas; ¿ los complejos poseen actividad antimicrobiana?, ¿ es igual ó diferente (mayor o menor) que la de los ligantes libres?.

## *Conclusiones*

1) Se demostró que la sal Trifluorometansulfonato de 1-Trifluorometan sulfonilpiridinio formada en buen rendimiento por la reacción entre la piridina y anhídrido triflico, sufre la apertura del anillo al reaccionar con aminas secundarias, produciendo los correspondientes 1-Trifluorometansulfonil-6-(N,N-amino-disubstituidos)-1-azahexa-1,3,5-trienos. Este es el primer informe sobre la síntesis y apertura del anillo de una sal de trifluorometansulfonilpiridinio, constituyendo así una nueva variante a los métodos existentes para este tipo de reacciones químicas.

2) La obtención de 1,4-dihidropiridinas 4-substituidas como productos adicionales a los de apertura de anillo y cuya formación se comprobó que procede a través de reacciones consecutivas -apertura de anillo, alquilación- constituye el primer ejemplo de la ocurrencia de ambas reacciones durante la adición nucleofílica a sales de piridino.

3) El estudio completo de esta reacción permitió establecer las condiciones por medio de las cuales se pueden modificar los rendimientos de los productos (cianinas, 1-azahexa-1,3,5-trienos y 1,4-dihidropiridinas) mediante la manipulación de las condiciones de reacción.

4) Aunque no verificada, la eliminación del grupo triflorometansulfonilo en los ligantes tendría lugar a través de la ruptura del enlace  $C-N(SO_2CF_3)$  de las triflamidas generando el anión de la triflamida como grupo saliente, como lo sugiere la formación de las cianinas y la N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina.

5) La reacción entre los ligantes 1-azahexa-1,3,5-trienos y el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , a la temperatura de reflujo del disolvente ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), en cada caso da lugar a un producto único, caracterizado espectroscópicamente y por difracción de rayos-X por monocristal como, el complejo quelato  $\sigma(\text{N}), \eta^2$  (olefina)- $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1\text{-aza-1,3,5-trieno})]$ , implicando un cambio conformacional de la estructura original *s-trans*, *s-trans* en los ligantes.

6) La inusual estructura quelato de los complejos  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1\text{-aza-1,3,5-trieno})]$ , parece tener su origen en el preponderante papel que juegan los electrones no compartidos del átomo de nitrógeno N1 como resultado de una redistribución electrónica en el ligante por un efecto "push-pull" de los sustituyente amino y trifluorometansulfonilo a los extremos del sistema 1-azahexa1,3,5-trieno.

7) La imposibilidad de interconvertir los complejos quelato  $\sigma(\text{N}), \eta^2(4,5)$  en los complejos  $\eta^4$  se comprobó espectroscópicamente, y en principio excluye la posibilidad de su aplicación como agente de transferencia de la entidad  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  a otros sistemas.

8) Las determinaciones de las estructuras en estado cristalino de todos los compuestos obtenidos en el presente trabajo (excepto la cianina), constituyen los primeros informes en la literatura de ejemplos en su tipo en todos los casos.

9) Los resultados positivos de las pruebas de actividad biológica de los ligantes confirmaron la suposición inicial, basada en la analogía estructural de los compuestos con fármacos probados, mostrando actividad antimicrobiana significativa contra bacterias Gram-positivo. En el caso de los complejos la evaluación de dicha actividad permanece indeterminada.

## Parte experimental

### Preparación de los Ligantes

#### Trifluorometansulfonato de 1-Trifluorometansulfonilpiridinio (TTP) (11)

Anhídrido Trifluorometansulfónico ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>O (2 ml, 12 mmol) fue adicionado gota a gota a una solución de piridina (1 ml, 12 mmol) en cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (40 ml) a  $-25^\circ\text{C}$  con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno, obteniéndose con buenos rendimientos ( $\approx 60\%$ ) un compuesto cristalino, estable aunque extraordinariamente higroscópico. El producto fue utilizado sin posterior purificación.

#### Preparación de los Productos de Reacción entre TTP y Dimetilamina

En un matraz redondo de tres bocas equipado con un agitador mecánico, entrada y salida para gases, dimetilamina gaseosa fue burbujeada en el seno de una suspensión en cloruro de metileno de TTP recientemente preparada, con agitación continua a  $-30^\circ\text{C}$  durante 45 min. La mezcla de reacción cambió de incolora a amarilla y finalmente a un color rojo intenso. La mezcla de reacción fue separada por cromatografía en columna de sílica gel utilizando como eluyente una mezcla 50:50 de acetato de etilo y acetona, obteniéndose **13a** (34.2%) y **14a** (13.3%).

#### Preparación de los Productos de Reacción entre TTP y Dietilamina

En un sistema similar al utilizado para la reacción con la dimetilamina, en el cual un embudo de adición reemplazó a la entrada y salida de gas, una cantidad estequiométrica de dietilamina

fue adicionada gota a gota a una suspensión en cloruro de metileno de **TTP** recientemente preparada, con agitación continua a  $-30^{\circ}\text{C}$  durante 45 min. para dar **12b** en 14.7% de rendimiento y **14b** en 21.8% de rendimiento. La purificación de los productos se realizó siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior.

**Conversión de 12b en 14b** Cantidades equimoleculares de **11** y **12b** fueron colocadas bajo las mismas condiciones generales de reacción (*vide supra*), excluyendo solamente la presencia de la dietilamina. El curso de la reacción y la identidad del único producto formado fueron supervisados mediante TLC.

### **Preparación de los Complejos**

Los 1-Azahexa-1,3,5-trienos (0.001 mol) fueron hechos reaccionar con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (0.005 mol) en 50 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$  a la temperatura de reflujo del disolvente durante 3 h. La filtración a través de alúmina neutra y concentración de la mezcla de reacción, seguida de su separación por cromatografía condujeron al aislamiento de los correspondientes nuevos complejos de tricarbonilo de hierro(0). Los rendimientos fueron; 28% para el  $\sigma\text{-N}$ ,  $\pi(4,5)$ -1-trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno tricarbonilo de hierro(0) (**15**) p.f.  $81\text{-}83^{\circ}$  y 26% para  $\sigma\text{-N}$ ,  $\pi(4,5)$ -1-trifluorometansulfonil-3-[4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil]-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno tricarbonilo de hierro (0) (**16**), p.f.  $146\text{-}148^{\circ}$ .



## Caracterización de los compuestos

A menos que se especifique otra cosa, los siguientes procedimientos fueron utilizados. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Mel-Temp II y no están corregidos. Los espectros de absorción en el Infrarrojo IR, fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet FTIR modelo Magna 750 y las posiciones de las bandas están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Gemini 200 ó Unity Plus (200 MHz para  $^1\text{H}$  y 500 MHz para  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ ) con tetrametilsilano como referencia interna para  $^1\text{H}$  y el pico central de la señal de  $\text{CDCl}_3$  a  $\delta$  76.90 ppm para  $^{13}\text{C}$ , los desplazamientos químicos están dados en valores  $\delta$  (ppm) y la multiplicidad de las señales: s = singular, d = doble, dd = doble de doble, ddd = doble de doble de doble, t = triple, q = cuádruple, m = múltiple y brd = ancha. Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A mediante impacto electrónico a 70eV y/o ionización química y la posición de los picos se indican por su relación  $m/z$  (%). Los rendimientos químicos están expresados en porcentaje (mol/mol).

### Trifluorometansulfonato de 1-Trifluorometansulfonilpiridinio (TTP) (11)

Sólido (bajo atmósfera de nitrógeno) incoloro, precipitado y filtrado del seno de la reacción con punto de fusión 105-108° C.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5\text{F}_6\text{S}_2$ , PM: 361.

IR (Nujol): 1641, 1618, 1542 y 1491 (sistema aromático), 1300 ( $\text{SO}_2$ ), 1231 ( $\text{CF}_3$ ), 1173 ( $\text{SO}_2$ ), 1115 ( $\text{CF}_3$ ), 1028 ( $\text{SO}_3$ ), 748 y 679 (5 H adyacentes), 638  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 7.85 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$  y  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 8.40 (1H, t,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 8.55 (2H, d,  $J = 5.7$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$  y  $\text{C}_6\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 119.71 (q,  $J = 316.95$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 127.52 ( $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$ ), 141.11 ( $\text{C}_4$ ), 147.34 ( $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ ).

**1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno (12b)** Cristales amarillos con hábito laminar y punto de fusión 144-146° C fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. **C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S**, PM: 284.

**IR** (KBr): 1587 y 1544 (N=C-C=C), 1263 (CF<sub>3</sub>), 1183 (SO<sub>2</sub>), 1113 (CF<sub>3</sub>), 653 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.29 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.34 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.46 (2H, q, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>), 3.51 (2H, q, *J* = 7.4 Hz, NCH<sub>2</sub>), 5.76 (1H, t, *J* = 12.3 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.16 (1H, t, *J* = 12.0 Hz, C<sub>3</sub>-H), 7.38 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, C<sub>6</sub>-H), 7.43 (1H, t, *J* = 12.8 Hz, C<sub>4</sub>-H), 8.15 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, C<sub>2</sub>-H).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.18 (CH<sub>3</sub>), 14.35 (CH<sub>3</sub>), 44.05 (NCH<sub>2</sub>), 51.88 (NCH<sub>2</sub>), 103.66 (C<sub>5</sub>), 114.22 (C<sub>3</sub>), 120.03 (q, *J* = 321 Hz, C<sub>1</sub>), 159.39 (C<sub>6</sub>), 165.95 (C<sub>4</sub>), 172.21 (C<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: -85.18.

**EM:** *m/z* : 284 (M<sup>+</sup>, 48), 212 (M<sup>+</sup>-NEt<sub>2</sub>, 62), 151 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 100).

**Trifluorometansulfonato de 1,5-Bis(dimetilamino)pentametinio (13a)** Cristales color naranja obtenidos por recristalización de una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, presentando un punto de fusión 108-110° C y los siguientes datos espectroscópicos. **C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S**, PM: 302.

**IR** (KBr): 2934, 2816 (NCH<sub>3</sub>), 1610 y 1550 (N=C-C=C), 1271 (CF<sub>3</sub>), 1182 (SO<sub>2</sub>), 1111 (CF<sub>3</sub>), 1030 (SO<sub>3</sub>), 860 (H-C=C-H), 636 cm<sup>-1</sup>(SO<sub>2</sub>).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.10 (6H, s, 2x  $\text{NCH}_3$ ), 3.33 (6H, s, 2x  $\text{NCH}_3$ ), 5.65 (2H, dd,  $J = 11.9, 11.9$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$  y  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 7.59 (2H, d,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$  y  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 7.60 (1H, t,  $J = 12.7$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.00 (2x  $\text{NCH}_3$ ), 46.13 (2x  $\text{NCH}_3$ ), 103.30 ( $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ ), 120.30 (q,  $J = 319$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 161.99 ( $\text{C}_4$ ), 163.84 ( $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$ ).

$^{19}\text{F-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -86.01.

FAB- EM:  $m/z$  : 148.9516 (Calculado para  $\text{SO}_3\text{CF}_3$ : 148.9520). FAB+ EM:  $m/z$  : 153 ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2$ , pentametino).

**1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dimetilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno (14a)** Cristales amarillos con hábito laminar y punto de fusión  $121\text{-}123^\circ\text{C}$  fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ , PM: 467.

IR (KBr): 1640, 1582 y 1522 ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ), 1229 ( $\text{CF}_3$ ), 1189 ( $\text{SO}_2$ ), 1113 ( $\text{CF}_3$ ),  $621\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{Acetona}$ )  $\delta$ : 3.15 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.42 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.79 (1H, brd.,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 5.03 (2H, dd,  $J = 8.40, 3.3$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$  y  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 6.01 (1H, t,  $J = 12.2$  Hz,  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 6.54 (2H, d,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$  y  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 7.36 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 7.59 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.95 (1H, s,  $\text{C}_2\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{Acetona}$ )  $\delta$ : 35.88 ( $\text{C}_4'$ ), 38.41 ( $\text{NCH}_3$ ), 46.62 ( $\text{NCH}_3$ ), 102.12 ( $\text{C}_5$ ), 112.47 ( $\text{C}_3'$  y  $\text{C}_5'$ ), 119.87 (q,  $J = 325$  Hz,  $\text{C}_1'$ ), 119.92 (q,  $J = 319$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 121.37 ( $\text{C}_2'$  y  $\text{C}_6'$ ), 123.14 ( $\text{C}_3$ ), 162.82 ( $\text{C}_6$ ), 165.60 ( $\text{C}_4$ ), 170.42 ( $\text{C}_2$ ).

$^{19}\text{F-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -79.97.

EM:  $m/z$  : 467 ( $\text{M}^+$ , 6), 334 ( $\text{M}^+-\text{SO}_2\text{CF}_3$ , 28), 290 ( $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$ , 14), 212 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{F}_3\text{S}$ , 100), 157 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , 77), 79 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 25).

**1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridi nil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno (14b)** Cristales amarillos con hábito laminar y punto de fusión 125-127° C fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, PM: 495.

**IR** (KBr): 1630, 1584 y 1525 (C=C, N=C-C=C), 1242 (CF<sub>3</sub>), 1184 (SO<sub>2</sub>), 1115 (CF<sub>3</sub>), 626 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.29 (3H, t, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.36 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.43 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>), 3.51 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.85 (1H, brd., C<sub>4</sub>'-H), 5.02 (2H, dd, *J* = 8.4, 3.3 Hz, C<sub>3</sub>'-H y C<sub>5</sub>'-H), 6.01 (1H, t, *J* = 13.4, 12.2 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.52 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, C<sub>2</sub>'-H y C<sub>6</sub>'-H), 7.24 (1H, d, *J* = 12.2 Hz, C<sub>6</sub>-H), 7.28 (1H, d, *J* = 13.4 Hz, C<sub>4</sub>-H), 8.02 (1H, C<sub>2</sub>-H).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.90 (CH<sub>3</sub>), 14.41 (CH<sub>3</sub>), 29.37 (C<sub>4</sub>'), 44.55 (NCH<sub>2</sub>), 52.18 (NCH<sub>2</sub>), 101.26 (C<sub>5</sub>), 112.32 (C<sub>3</sub>' y C<sub>5</sub>'), 119.57 (q, *J* = 323 Hz, C<sub>1</sub>'), 119.92 (q, *J* = 321 Hz, C<sub>1</sub>), 121.09 (C<sub>2</sub>' y C<sub>6</sub>'), 123.38 (C<sub>3</sub>), 159.33 (C<sub>6</sub>), 165.37 (C<sub>4</sub>), 171.13 (C<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-RMN** (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81.55 y -85.21.

**EM:** *m/z* : 495 (M<sup>+</sup>, 3), 362 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 63), 212 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S, 57), 157 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 100), 79 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, 20).

**σ(N),π(4,5)-[1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno] tricarbonilo de hierro(0) (15)** Cristales anaranjados con hábito laminar y punto de fusión 81-83° C fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>3</sub>SFe, PM: 424.

**IR** (KBr): 2051, 1992 y 1970 (C=O), 1602 (N=C-C=C), 1216 (CF<sub>3</sub>), 1182 (SO<sub>2</sub>), 1153 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.36 (6H, t,  $J = 7.0$  Hz, 2x  $\text{CH}_3$ ), 3.21 (1H, dd,  $J = 12.3, 7.5$  Hz,  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 3.43 (4H, m,  $J = 7.0$  Hz, 2x  $\text{NCH}_2$ ), 4.83 (1H, dd,  $J = 7.5, 5.1$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 5.19 (1H, t,  $J = 5.1$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 6.17 (1H, d,  $J = 5.1$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 6.53 (1H, d,  $J = 12.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.21 ( $\text{CH}_3$ ), 16.94 ( $\text{CH}_3$ ), 43.96 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.75 ( $\text{C}_5$ ), 52.58 ( $\text{NCH}_2$ ), 61.31 ( $\text{C}_4$ ), 112.80 ( $\text{C}_3$ ), 120.35 (q,  $J = 328$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 138.05 ( $\text{C}_2$ ), 155.34 ( $\text{C}_6$ ), 206.95 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 210.11 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 211.04 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

EM:  $m/z$  : 396 ( $\text{M}^+\text{-CO}$ , 7), 368 ( $\text{M}^+\text{-2CO}$ , 10), 340 ( $\text{M}^+\text{-3CO}$ , 46), 284 (Ligante [ $\text{M}^+\text{-Fe}(\text{CO})_3$ ], 25), 212 (Ligante- $\text{NEt}_2$ , 43), 151 (Ligante- $\text{SO}_2\text{CF}_3$ , 100).

$\sigma(\text{N}),\pi(4,5)$ -[1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno] tricarbonilo de hierro(0) (16)  
Cristales anaranjados con hábito prismático y punto de fusión  $146\text{-}148^\circ\text{C}$  fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{F}_6\text{SFe}$ , PM: 635.

IR (KBr): 2054 y 1982 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1600 ( $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ), 1233 ( $\text{CF}_3$ ), 1199 ( $\text{SO}_2$ ), 1166  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.37 (6H, m, 2x  $\text{CH}_3$ ), 3.24 (1H, dd,  $J = \text{dd}, 12, <1$  Hz,  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 3.41 (2H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 3.49 (2H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 3.80 (1H, d  $<1$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 4.62 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 5.09 (2H d,  $J = 7.5$ , Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$  y  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 6.03 (1H, s,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 6.49 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 6.54, 6.61 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$  y  $\text{C}_6\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.75 ( $\text{CH}_3$ ), 13.18 ( $\text{CH}_3$ ), 34.65 ( $\text{C}_4'$ ), 43.47 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.41 ( $\text{C}_5$ ), 52.69 ( $\text{NCH}_2$ ), 59.36 ( $\text{C}_4$ ), 111.91 ( $\text{C}_3'$ ), 112.04 ( $\text{C}_5'$ ), 119.69 (q,  $J = 323$  Hz,  $\text{C}_1'$ ), 120.34 (q,  $J = 324$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 121.88 ( $\text{C}_2'$ ), 122.03 ( $\text{C}_6'$ ), 127.02 ( $\text{C}_3$ ), 134.15 ( $\text{C}_2$ ), 155.94 ( $\text{C}_6$ ), 206.56 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 210.09 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 210.42 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

EM:  $m/z$  : 606 ( $M^+ - CO$ , 7), 578 ( $M^+ - 2CO$ , 10), 550 ( $M^+ - 3CO$ , 46), 495 (Ligante [ $M^+ - Fe(CO)_3$ ], 25), 362 (Ligante- $SO_2CF_3$ , 51), 212 ( $C_6H_5NO_2F_3S$ , 24), 157 ( $C_5H_5N_2O_2S$ , 100).

**N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina (17)** Cristales incoloros con hábito prismático y punto de fusión 102-104° C fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en una mezcla 50:50 de acetato de etilo y acetona.  $C_6H_5N_2O_2F_3S$ , PM: 226.

IR (Nujol): 3392, 3345, 3230 (N-H), 1672 (C=N), 1634, 1504 y 1464 (sistema aromático), 1361 ( $SO_2$ ), 1216 ( $CF_3$ ), 1160 ( $SO_2$ ), 1032 ( $SO_2$ ), 784  $cm^{-1}$  (4H adyacentes).

$^1H$ -RMN ( $CDCl_3/MeOD$ )  $\delta$ : 6.68 (1H, t,  $J = 6.7$  Hz,  $C_5-H''$ imida"), 6.88 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz,  $C_3-H''$ amida"), 6.90 (1H, t,  $J = 6.8$  Hz,  $C_5-H''$ amida"), 7.58, (1H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $C_6-H''$ imida"), 7.65 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz,  $C_4-H''$ amida"), 7.69 (1H, ddd,  $J = 7.3, 1.2$  Hz,  $C_3-H''$ imida"), 7.81 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz,  $C_4-H''$ imida"), 7.84 (1H, dd, 8.6, 1.8 Hz,  $C_6-H''$ amida").

$^{13}C$ -RMN ( $CDCl_3/MeOD$ )  $\delta$ : 112.30 ( $C_3''$ imida"), 113.87 ( $C_3''$ amida"), 114.99 ( $C_5''$ imida"), 118.37 ( $C_5''$ amida"), 120.03 (q,  $J = 319$  Hz,  $C_1''$ amida"), 120.26 (q, 319 Hz,  $C_1''$ imida"), 134.59 ( $C_4''$ amida"), 136.51 ( $C_4''$ imida"), 143.82 ( $C_6''$ amida"), 144.32 ( $C_6''$ imida"), 154.09 ( $C_2''$ amida"), 155.77 ( $C_2''$ imida").

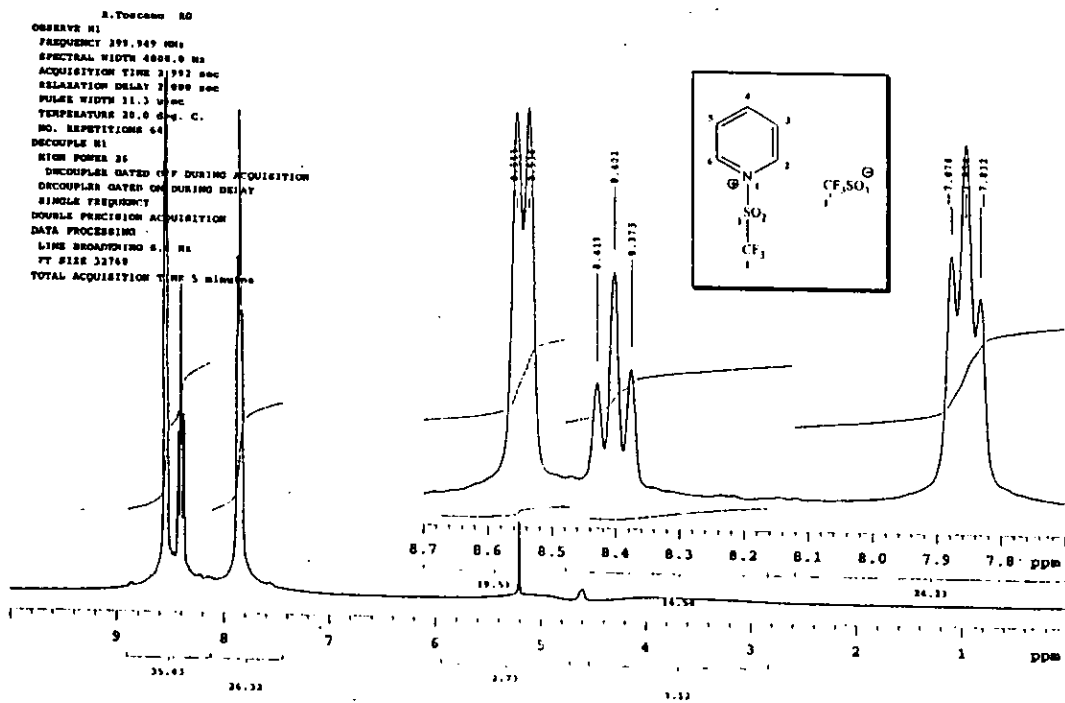
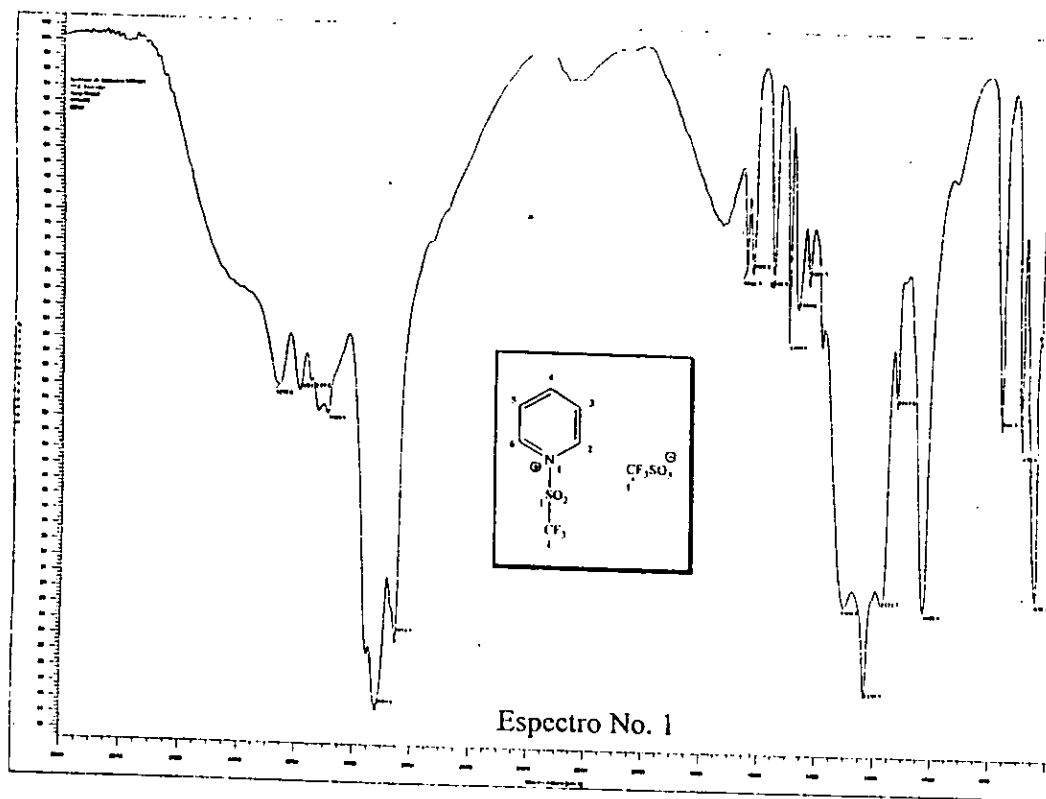
EM:  $m/z$  : 226 ( $M^+$ , 58), 157 ( $M^+ - CF_3$ , 100), 93 ( $M^+ - SO_2CF_3$ , 59), 78 ( $M^+ - NHSO_2CF_3$ , 17).

**Trifluorometansulfonato de Dietilamonio (18)** Sólido incoloro con punto de fusión 52-54° C fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente de una disolución del compuesto en una mezcla 50:50 de acetato de etilo y acetona.  $C_5H_{12}NO_3F_3S$ . PM: 223.

IR (KBr): 3484 y 1617(N-H), 1265 (CF<sub>3</sub>), 1173 (SO<sub>2</sub>), 1050 (SO<sub>3</sub>), 664 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

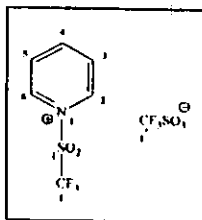
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/DMSO) δ: 1.11 (6H, t, *J* = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.79 (4H, q, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>/DMSO) δ: 10.68 (s, CH<sub>3</sub>), 42.26(s, NCH<sub>2</sub>), 120.03 (q, *J* = 324 Hz, C<sub>1</sub>′).

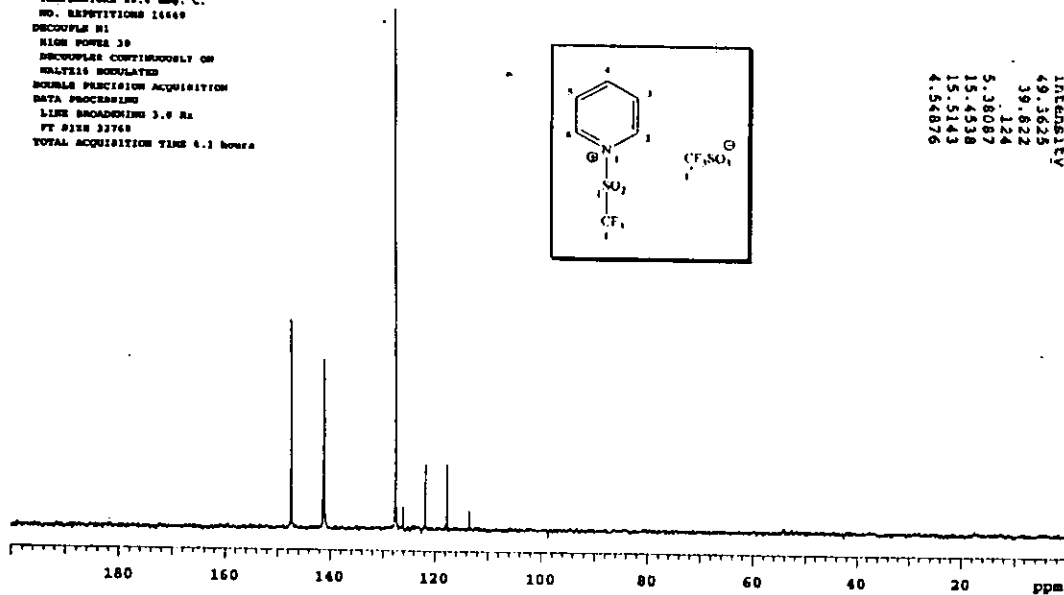




3. Toccano 80  
 OBSERVE C13  
 FREQUENCY 75.420 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 12001.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.480 sec  
 RELAXATION DELAY 0.400 sec  
 PULSE WIDTH 1.0 usec  
 TEMPERATURE 20.0 deg. C.  
 NO. REPTITIONS 1600  
 DECOUPLE H1  
 HIGH POWER 30  
 RECUPLER CONTINUOUSLY ON  
 MULTIS MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 3.0 Hz  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 0.1 hours

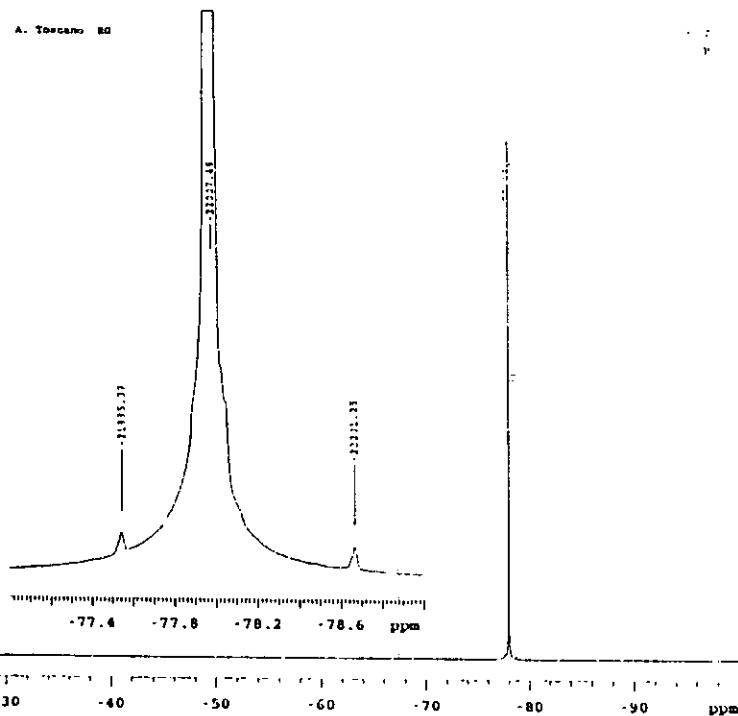
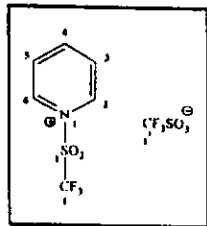


| Index | Freq ppm | Intensity |
|-------|----------|-----------|
| 1     | 147.317  | 49.5625   |
| 2     | 141.105  | 39.622    |
| 3     | 127.52   | 124       |
| 4     | 126.024  | 5.38087   |
| 5     | 121.823  | 15.4518   |
| 6     | 117.603  | 15.5143   |
| 7     | 113.401  | 4.58876   |

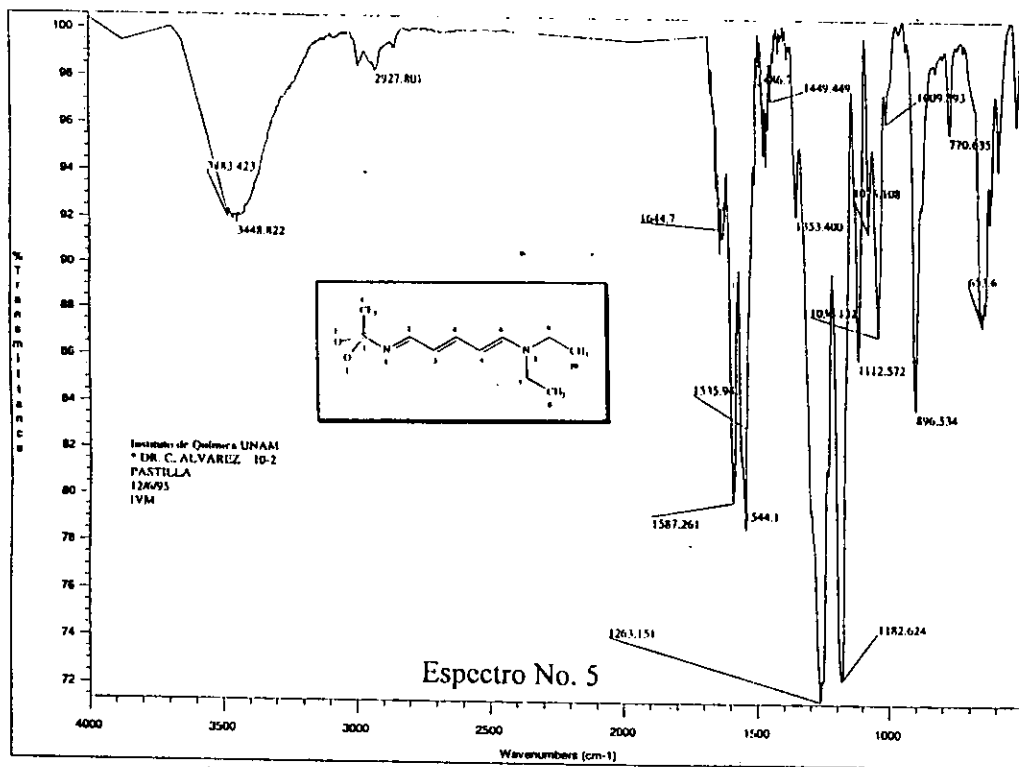


Spectro No. 3

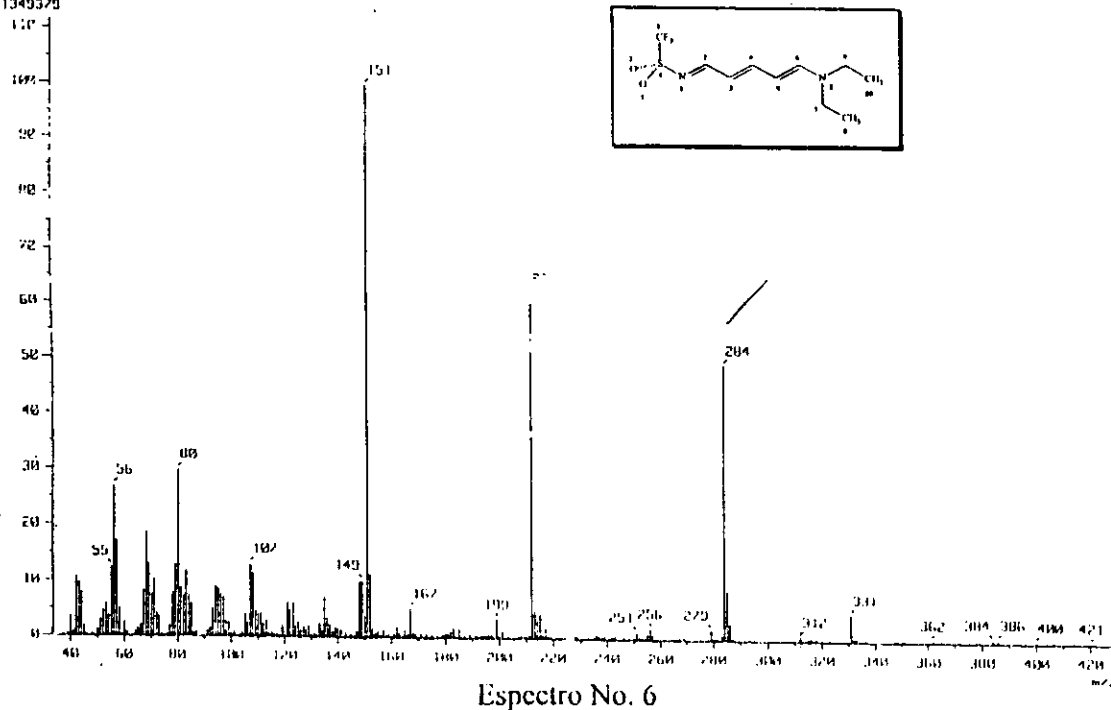
Referencia interna (CF3CO2D) A. Toccano 80  
 OBSERVE F19  
 FREQUENCY 202.221 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 100.0 MHz  
 ACQUISITION TIME 0.640 sec  
 RELAXATION DELAY 3.000 sec  
 PULSE WIDTH 15.1 usec  
 TEMPERATURE 20.0 deg. C.  
 NO. REPTITIONS 120  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 1.1 Hz  
 FT SIZE 131072  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



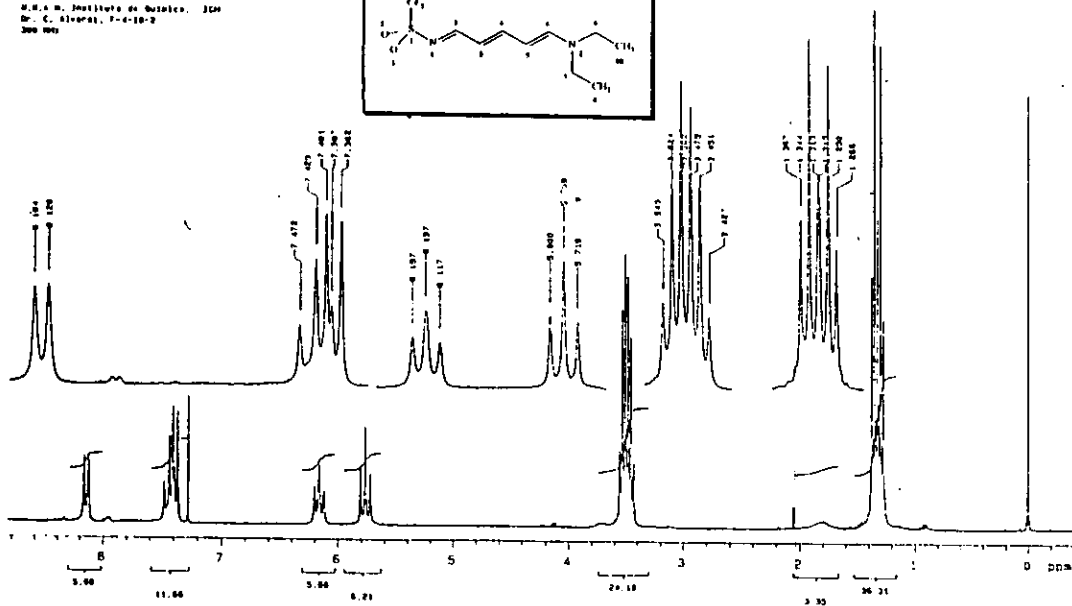
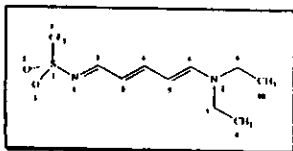
Spectro No. 4



[ Mass Spectrum ]  
 Data : Alvarez-C Date : 12-Jan-95 18:16  
 Sample:  
 Note : r-4-10-2  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Regular (M-Linear)  
 RT : 1.86 min Scan# : (24,22) Temp : 85.9 deg.C  
 SP : m/z 151.0000 Int. : 321.91  
 Output m/z range : 35.0000 to 420.0010 Cut Level : 0.00 %  
 11349379

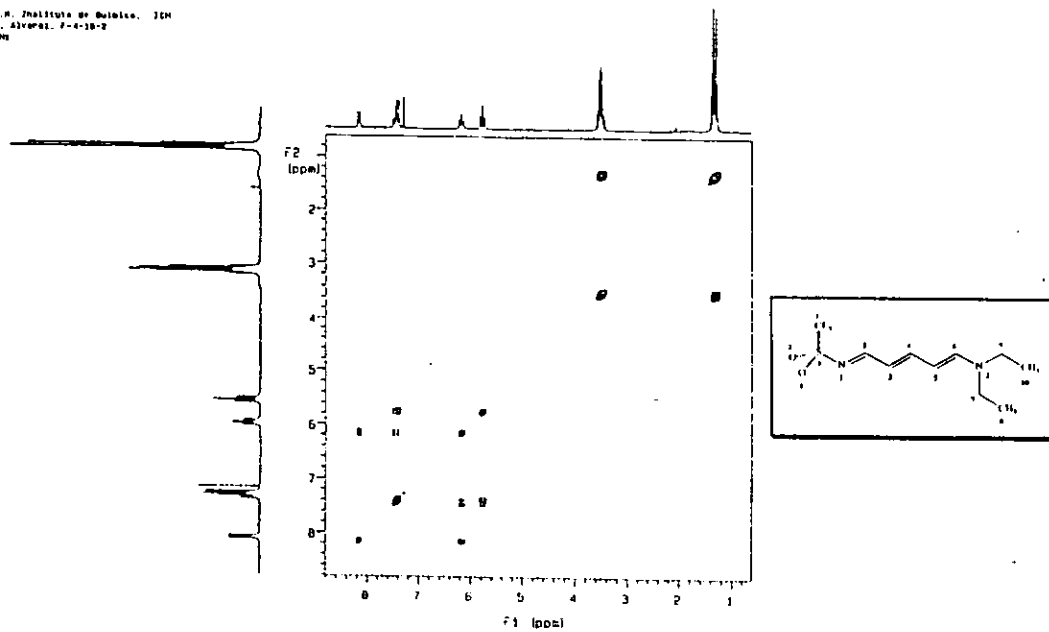


U.M.A.R. Instituto de Químico. JCM  
Dr. C. Alvarez. 7-4-10-2  
300 000



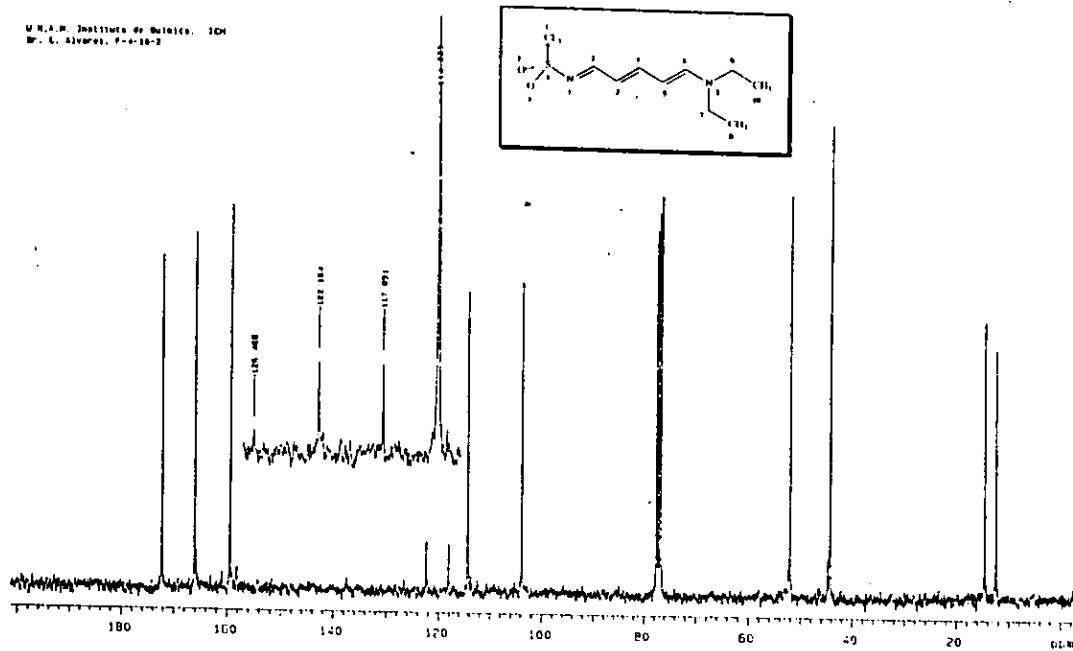
Espectro No. 7

U.M.A.R. Instituto de Químico. JCM  
Dr. C. Alvarez. 7-4-10-2  
300 000



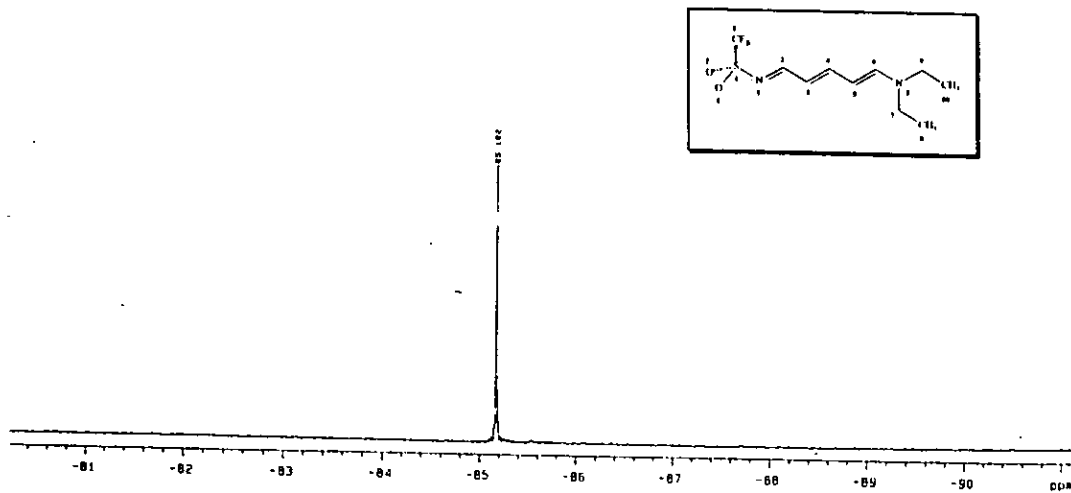
Espectro No. 8

U.S.A. Instituto de Químico. JCM  
Dr. C. Alvarez. P-4-10-2

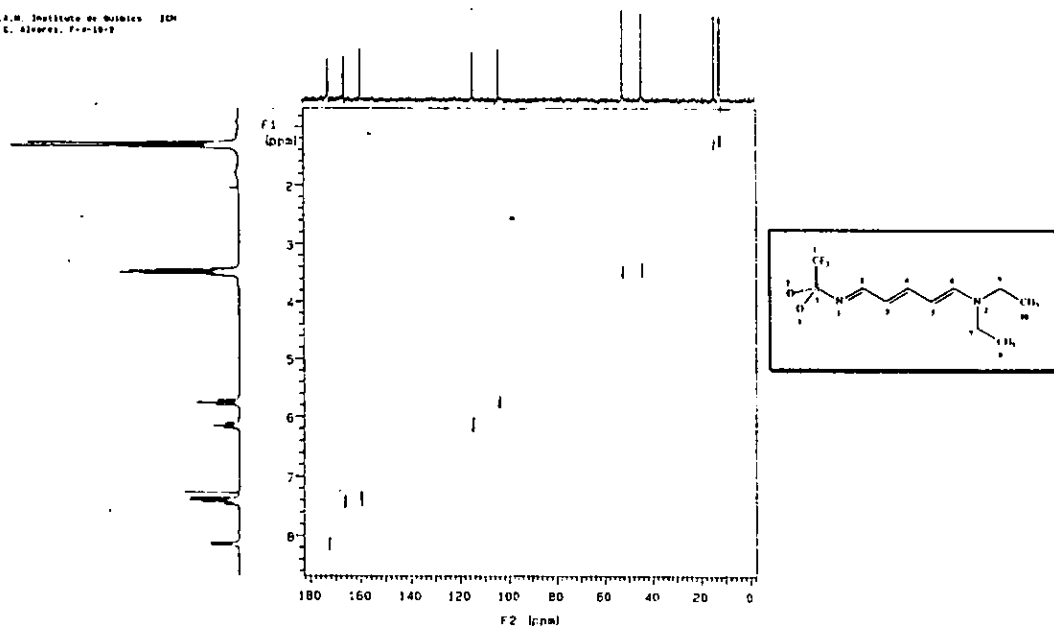


Espectro No. 9

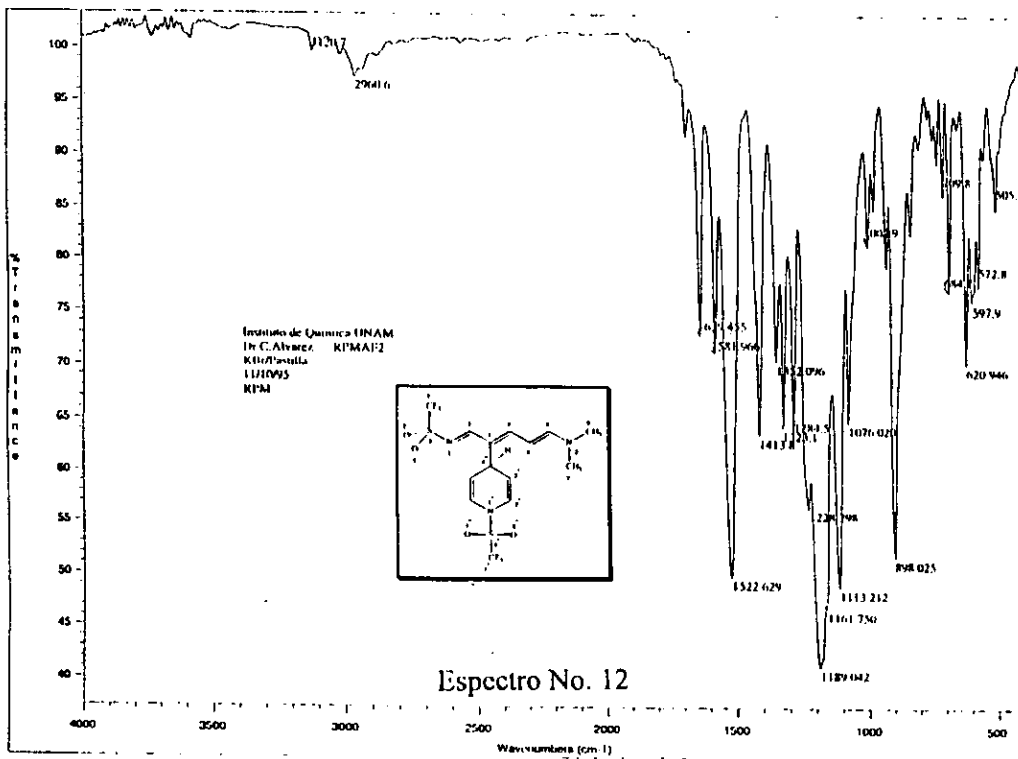
U.S.A. Instituto de Químico. JCM  
Dr. C. Alvarez. P-4-10-2  
100.10 MHz



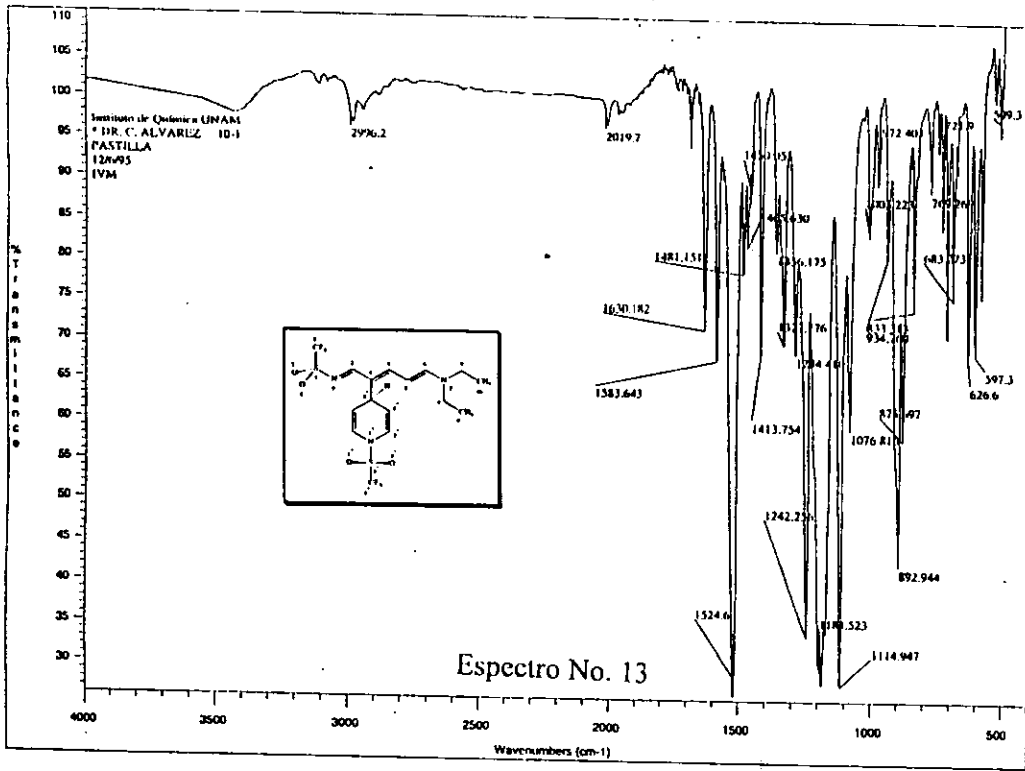
Espectro No. 10



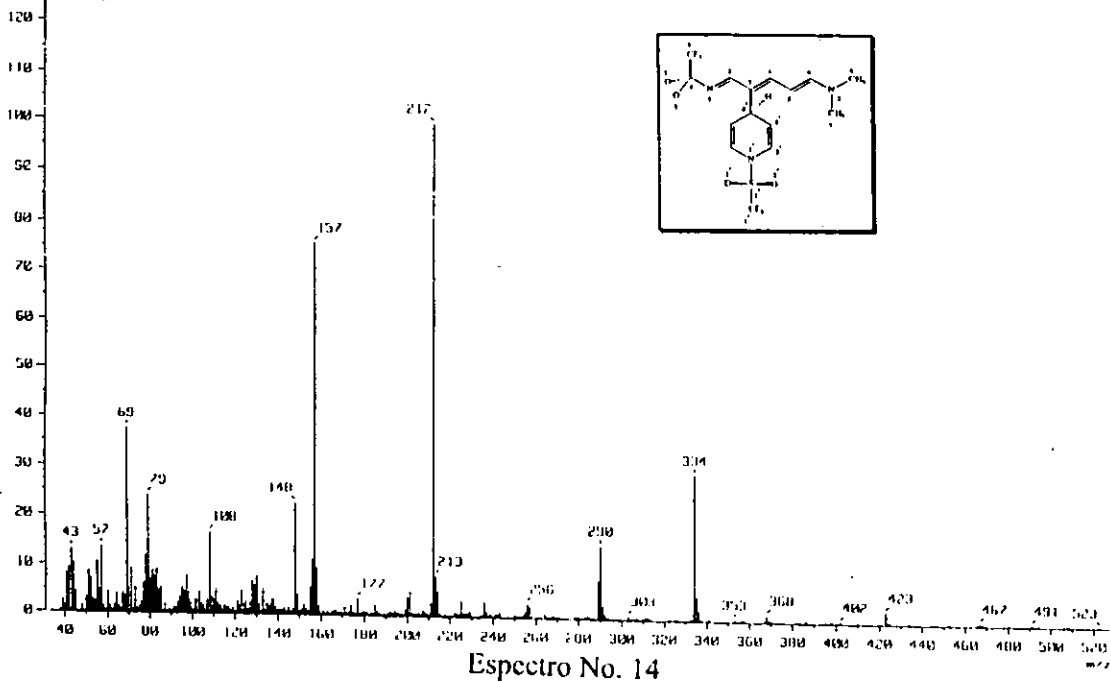
Espectro No. 11



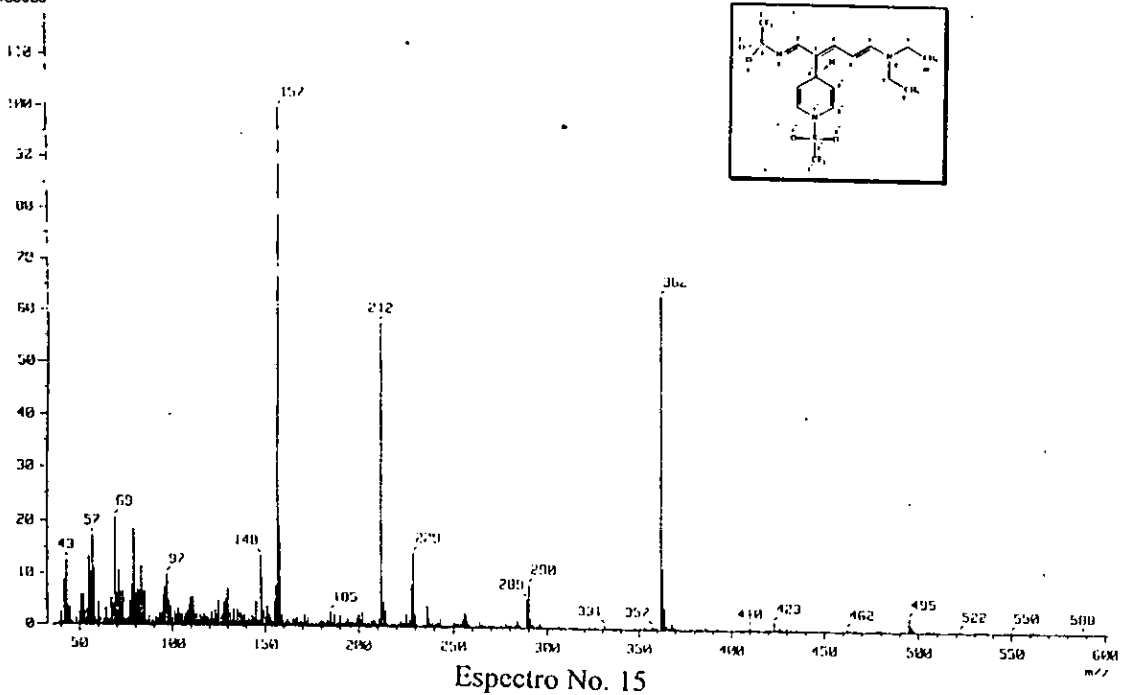
Espectro No. 12



[ Mass Spectrum ]  
 Data : NPTA-F2-2 +RFA1F1 Date : 22-Nov-95 10:43  
 Sample : K  
 Note : Dr-Cecilio-Alvarez-10305  
 Inlet : Direct Ion Mode : L1+  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 Z1 : 1.75 min Scan# : (33,30) Temp : 70.0 deg.C  
 Z2 : m/z 212.0000 Int. : 309.10  
 Output m/z range : 33.0000 to 527.6250 Cut Level : 0.00 %  
 034570

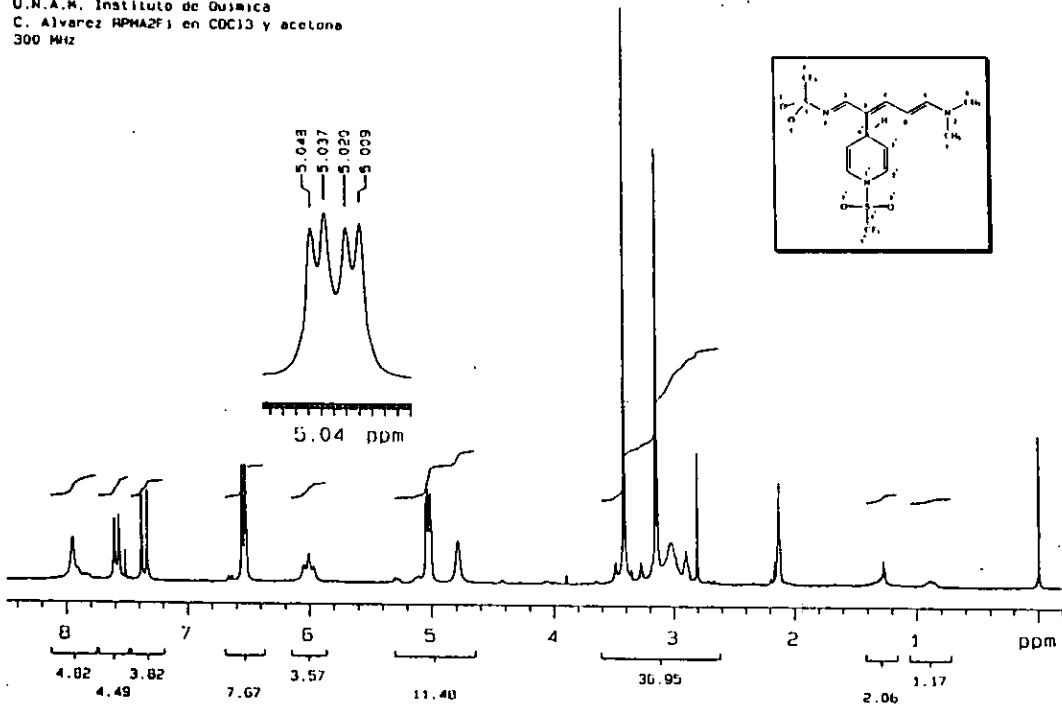


[ Mass Spectrum ]  
 Date : 12-Jan-93 10:26  
 Sample :  
 Note : Dr-C-Alvarez  
 Inlet : Direct Ion Mode : C1+  
 Spectrum Type : Regular (PF-Linear)  
 RT : 1.15 min Scan# : 122,263 Temp : 33.0 deg.C  
 DP : m/z 157.0000 Int. : 688.62  
 Output m/z range : 35.0000 to 681.0118 Cut Level : 0.100 %  
 0483680



Espectro No. 15

U.N.A.M. Instituto de Quimica  
 C. Alvarez RPMA2F1 en CDCl3 y acetona  
 300 MHz

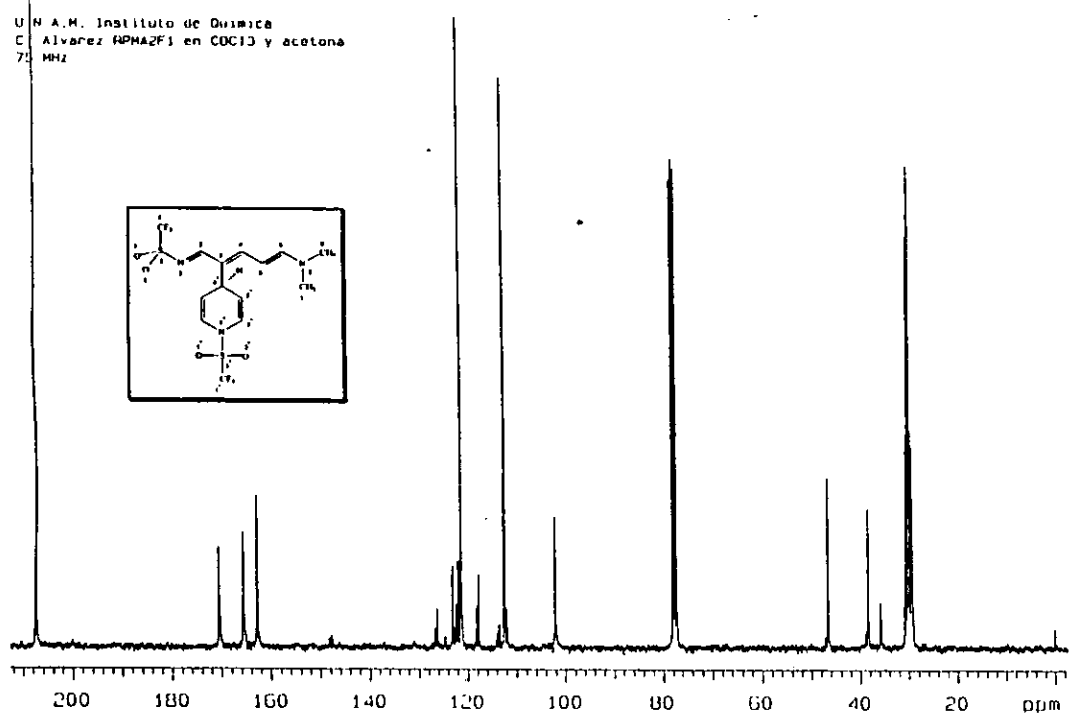


Espectro No. 16



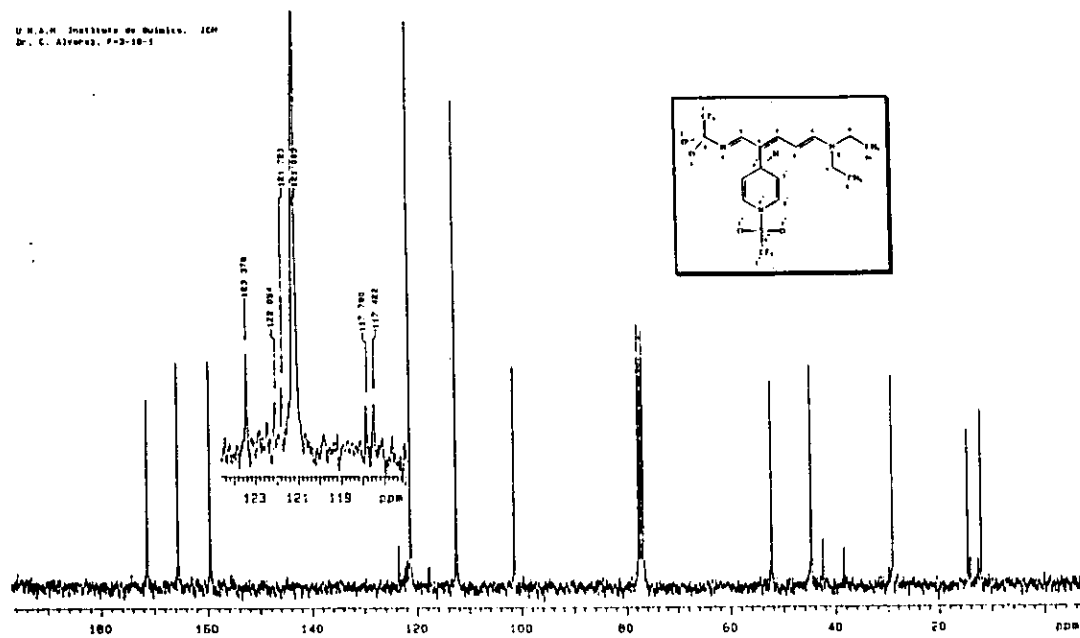


U.N.A.M. Instituto de Química  
C. Alvarez RPAZ2F1 en  $COCl_2$  y acetona  
71 MHz



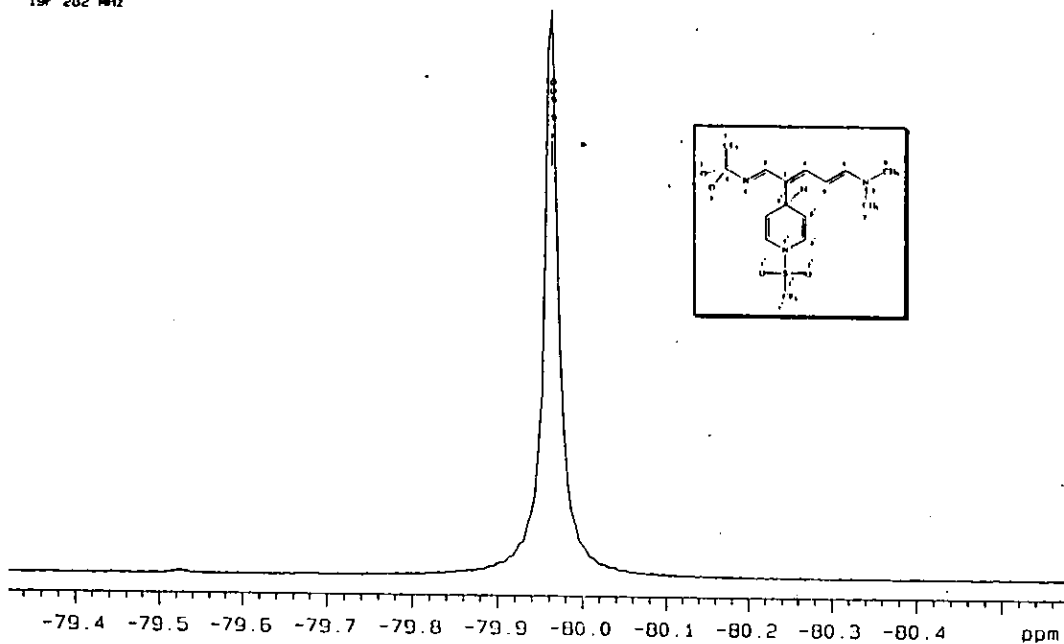
Espectro No. 19

U.N.A.M. Instituto de Química. 10M  
Dr. C. Alvarez. P-3-19-1



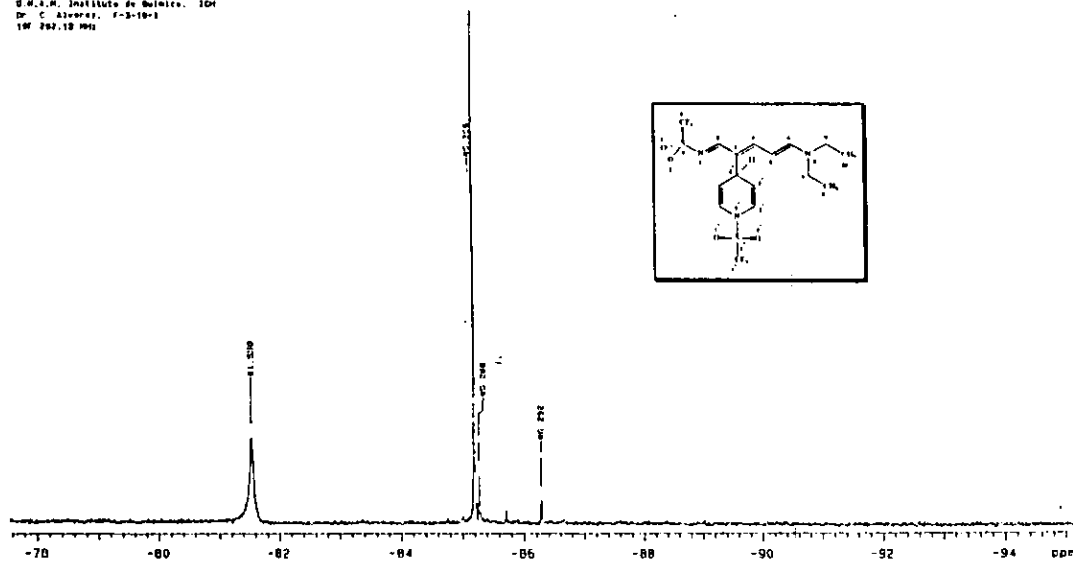
Espectro No. 20

U.N.A.M. Instituto de Química  
Dr. C. Alvarez IPMAI'2  
006  
19F 202 MHz

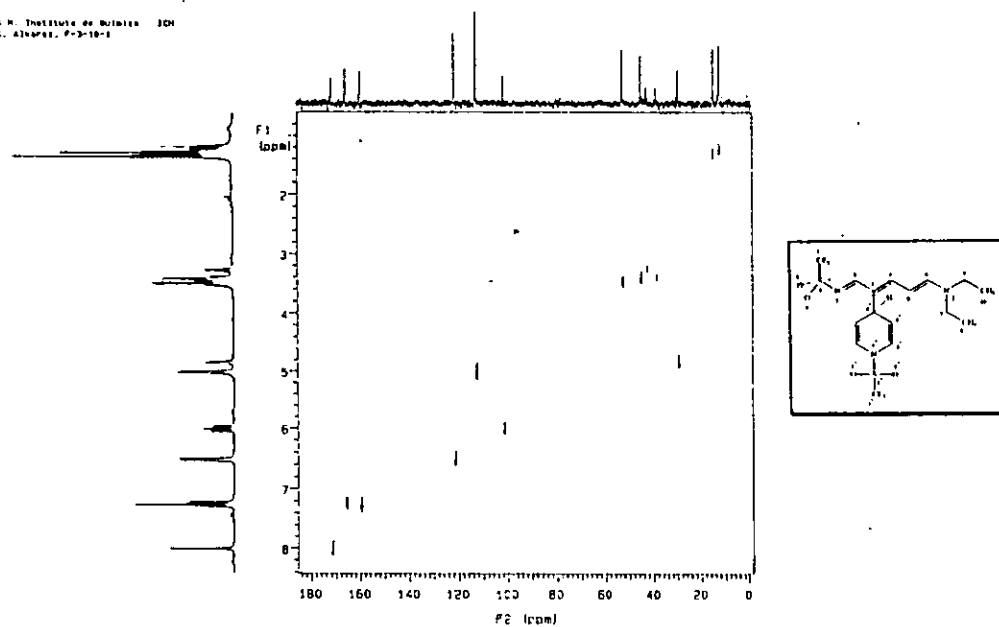


Espectro No. 21

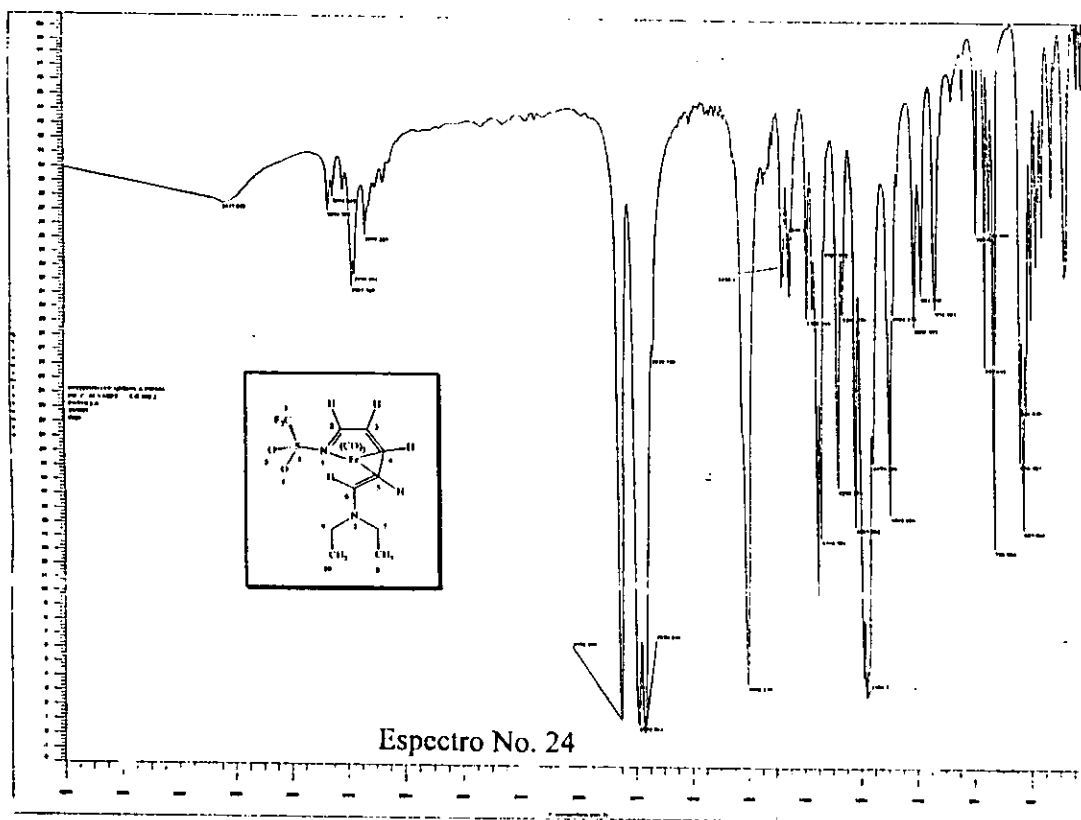
U.N.A.M. Instituto de Química. IDI  
Dr. C. Alvarez, 1-2-10-1  
19F 202.10 MHz



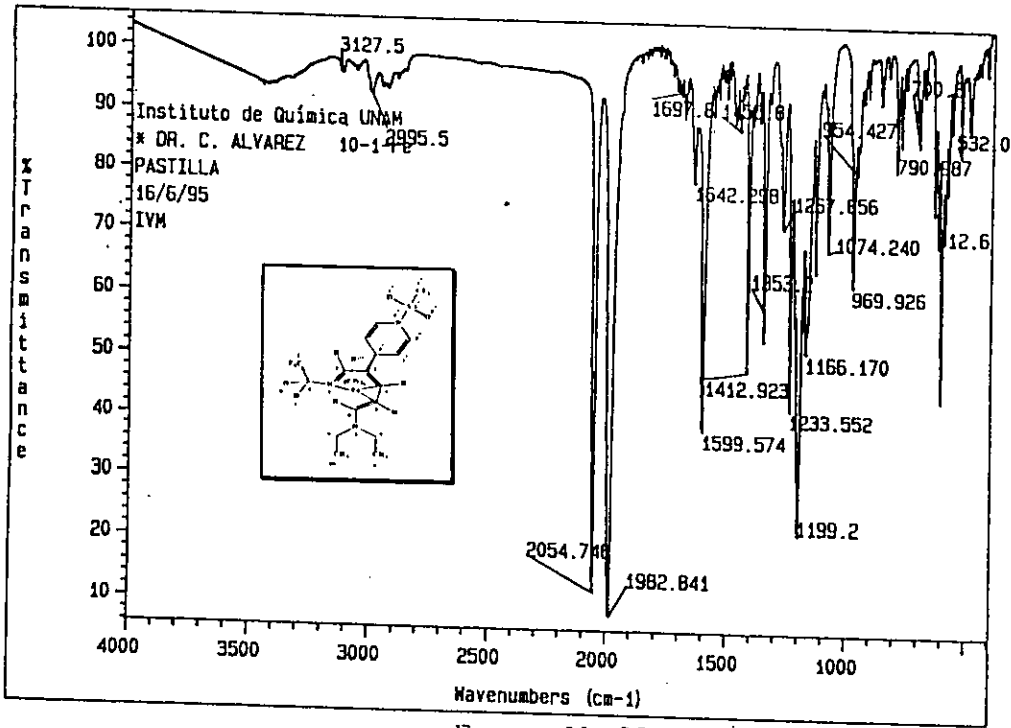
Espectro No. 22



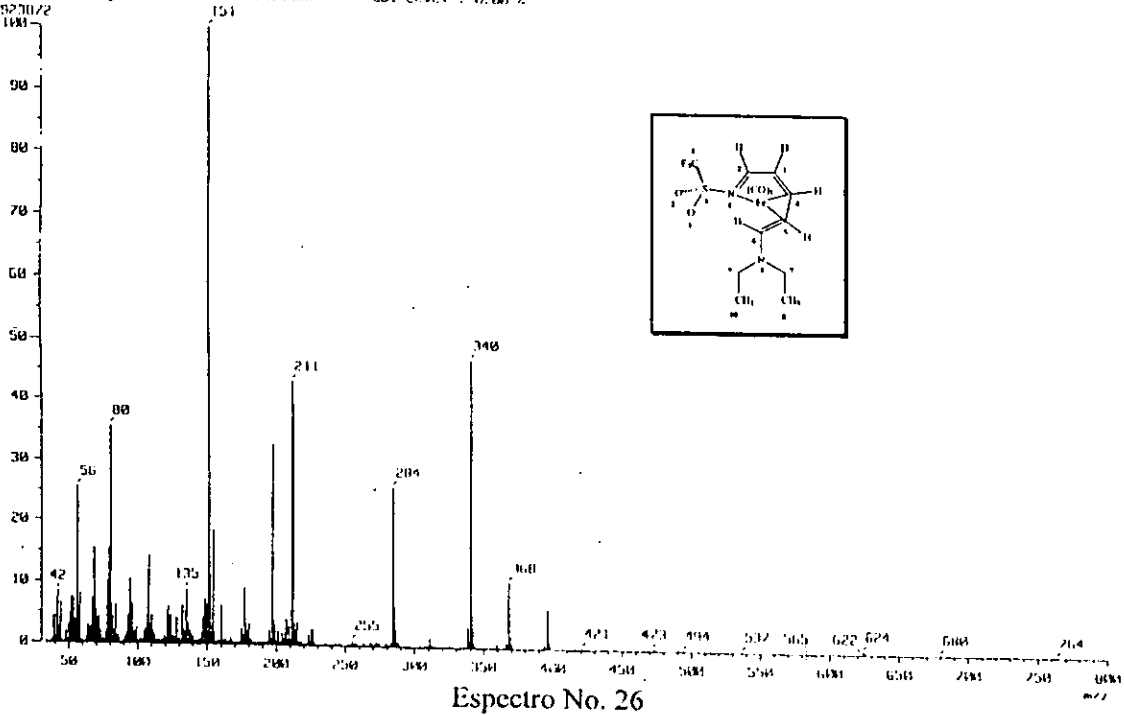
Espectro No. 23



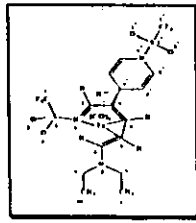
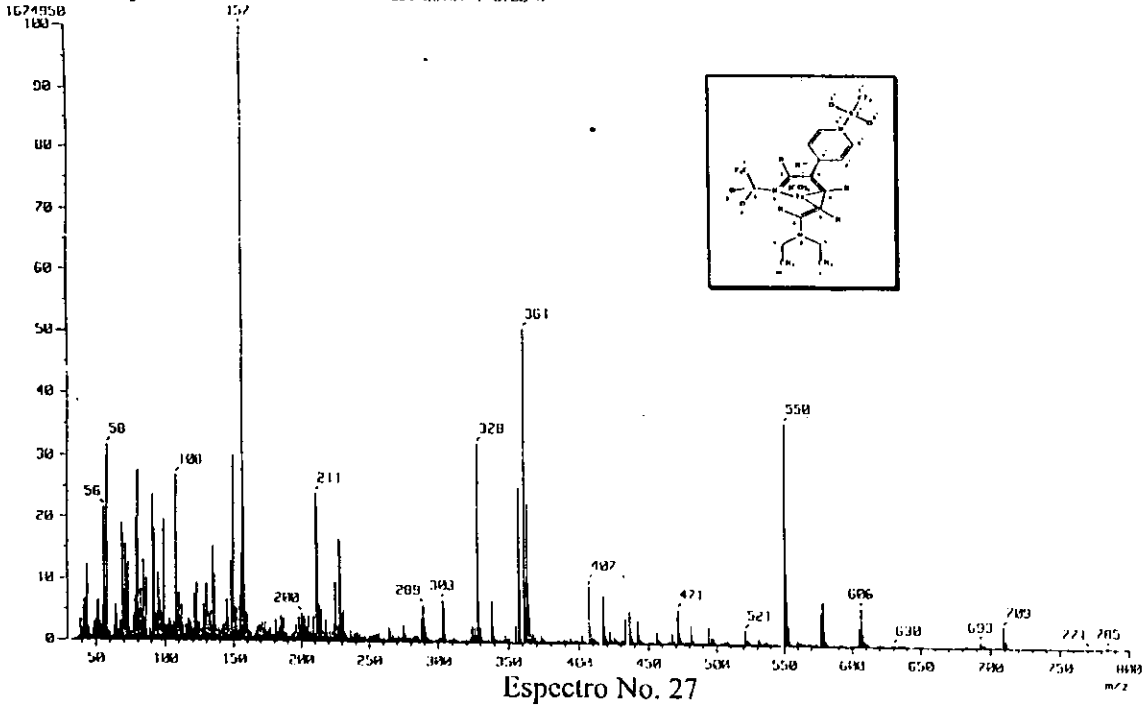
Espectro No. 24



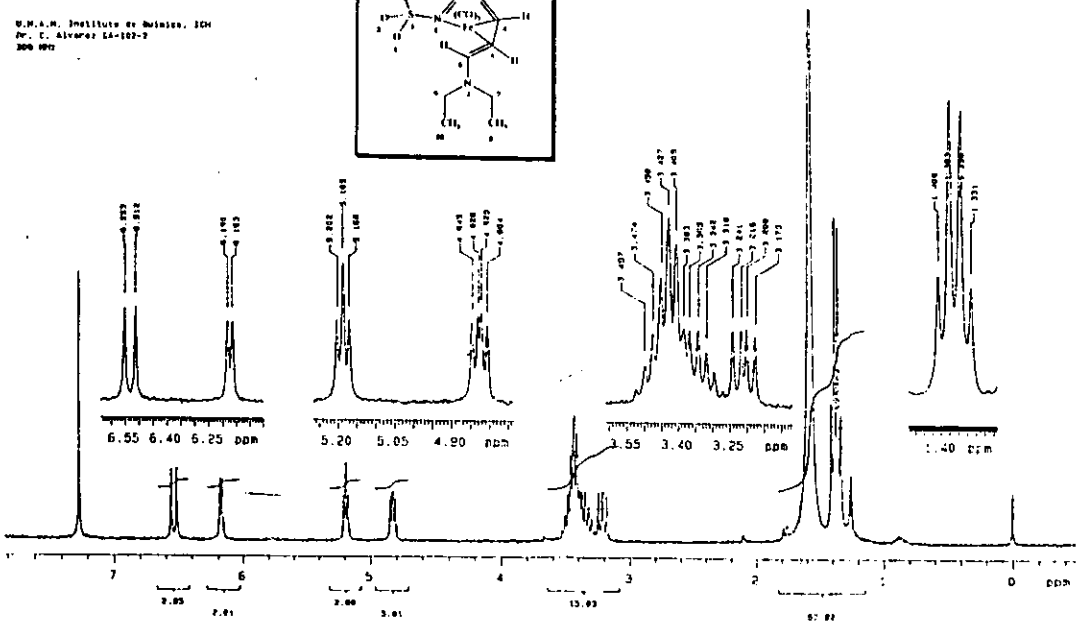
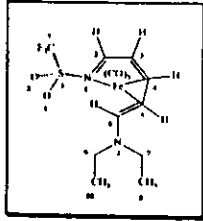
( Mass Spectrum )  
 \* Data : CH-2 Date : 03-Mar-95 10:59  
 \* Sample: CH-102-2  
 Note : Dr-C-Alvarez-IX300  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 0.65 min Scan# : (13,16) Temp : 66.4 deg.C  
 BP : m/z 151.0000 Int. : 1137.15  
 Output m/z range : 33.0000 to 669.0000 Cut Level : 0.00 %  
 115270/2



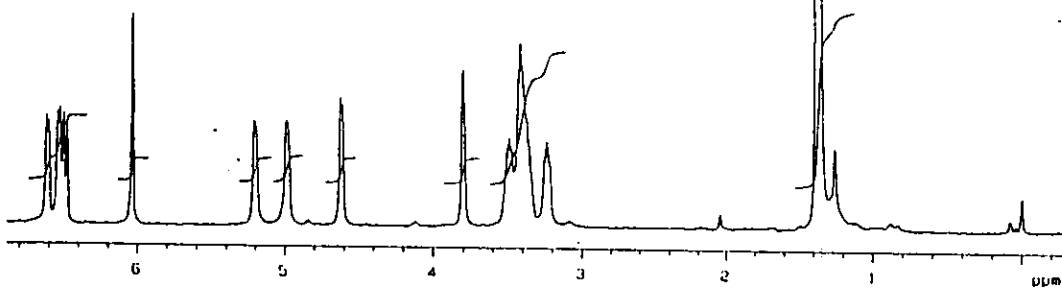
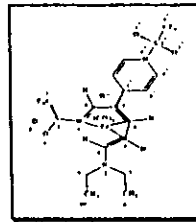
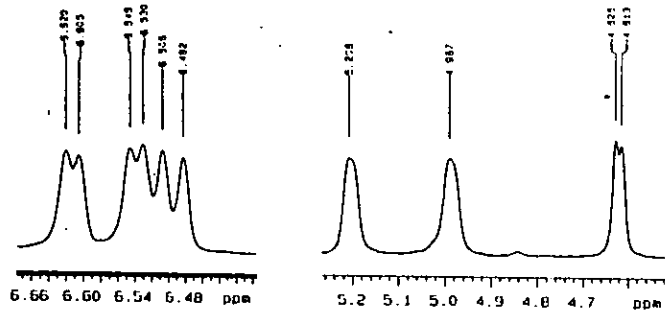
1 Mass Spectrum 1  
 Data : 10-176  
 Date : 25-May-97 20:20  
 Sample :  
 Note : Dr-Cecilio-Illvarez-10585  
 Inlet : Direct Ion Mode : E1+  
 Spectrum Type : Regular (M-Linear)  
 RT : 2.38 min Scan# : (44,00) Temp : 100.0 deg.C  
 BP : m/z 157.0000 Int. : 159.74  
 Output m/z range : 33.0000 to 800.0000 Cut Level : 0.000 %  
 1674958



U.S.A.M. Instituto de Químico, ICH  
 Dr. C. Alvarez 10-102-2  
 300 MHz

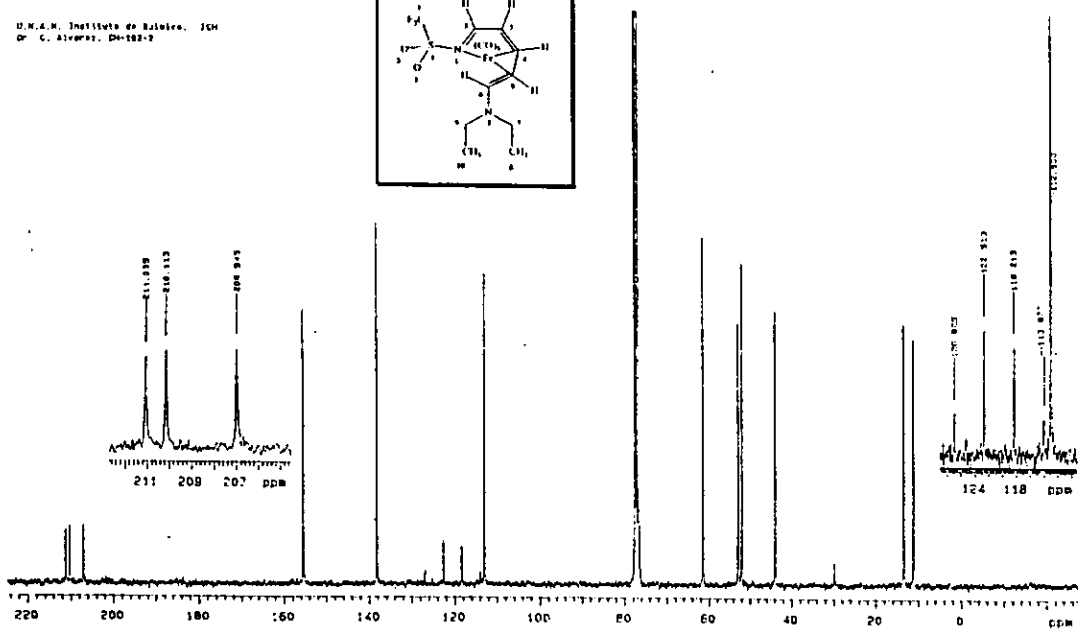
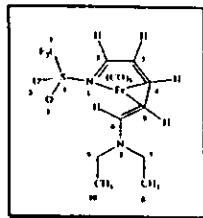


U.N.A.M. Instituto de Químico. ICM  
 Dr. C. Alvarez. 10-1-Fe  
 500 MHz



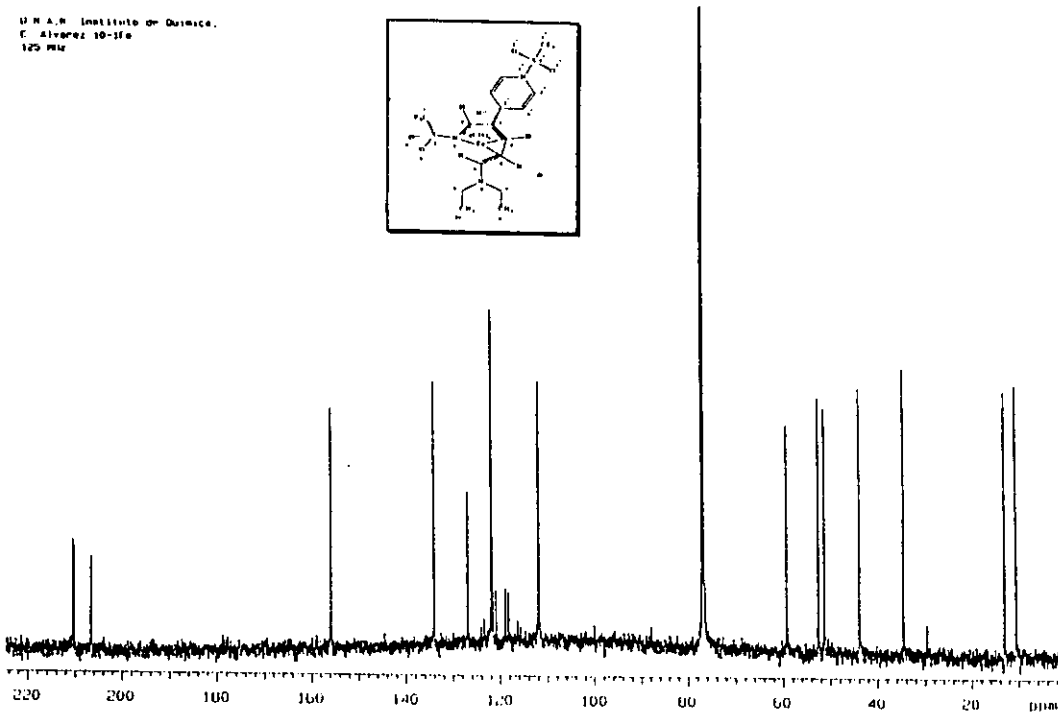
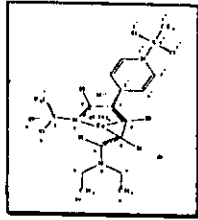
Espectro No. 29

U.N.A.M. Instituto de Químico. ICM  
 Dr. C. Alvarez. DM-182-2



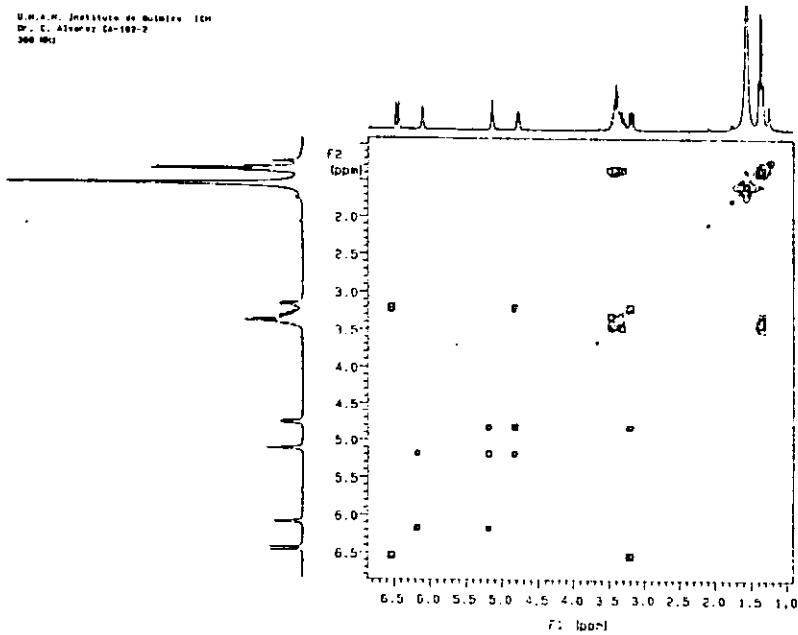
Espectro No. 30

U.N.A.M. Instituto de Quimica.  
E. Alvarez 10-1fe  
125 MU



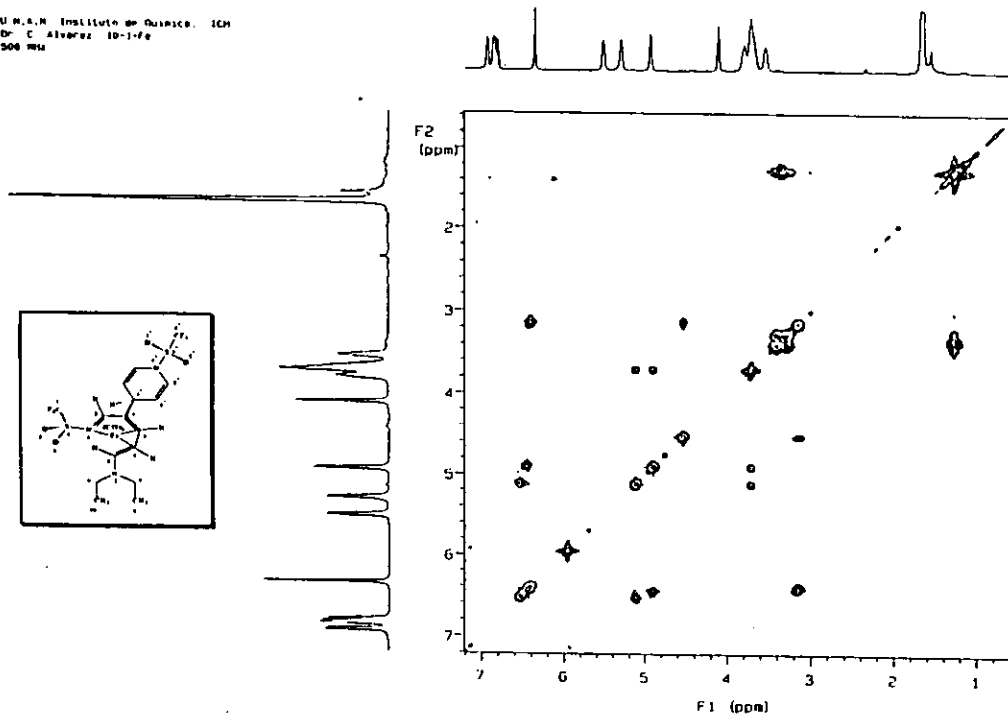
Espectro No. 31

U.N.A.M. Instituto de Quimica. ICM  
Dr. E. Alvarez 10-102-2  
300 MU



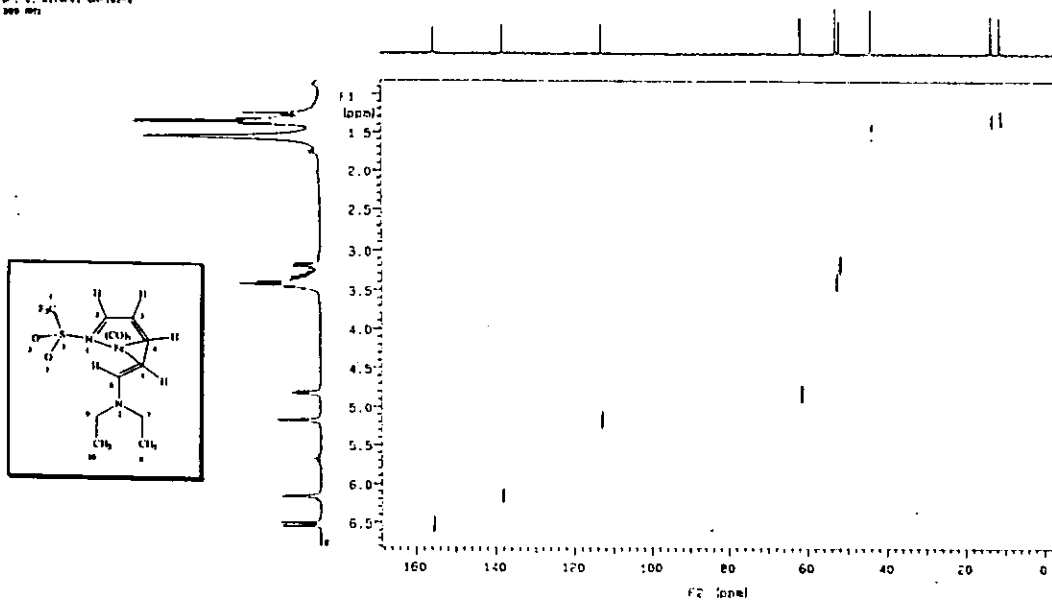
Espectro No. 32

U.N.A.M. Instituto de Químico. ICM  
Dr. C. Alvarez 10-178  
500 MHz



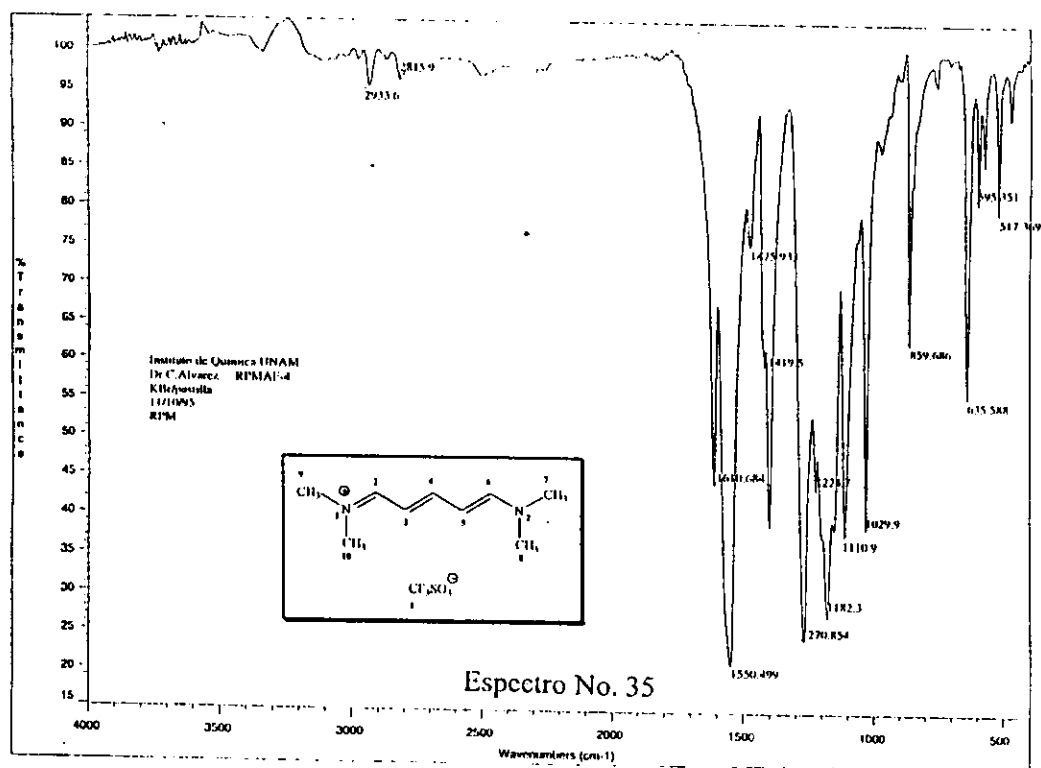
Espectro No. 33

U.N.A.M. Instituto de Químico. ICM  
Dr. C. Alvarez 04-182-2  
300 MHz

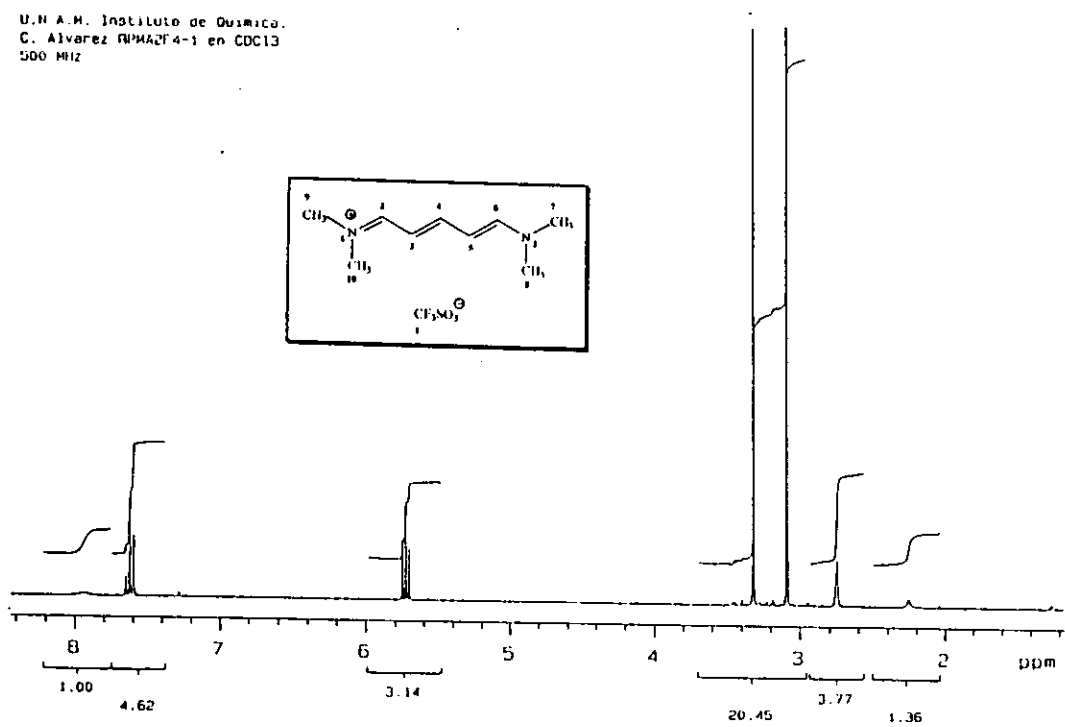


Espectro No. 34

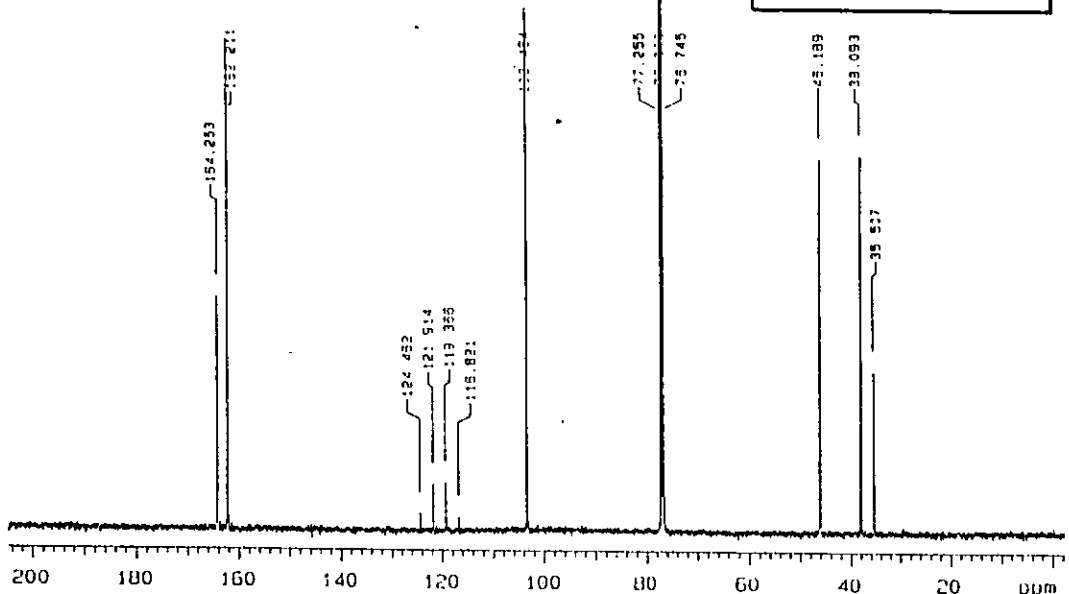
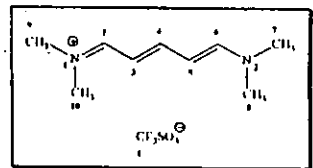




U.N.A.M. Instituto de Química.  
C. Alvarez RIMAF-4-1 en CDCl<sub>3</sub>  
500 MHz

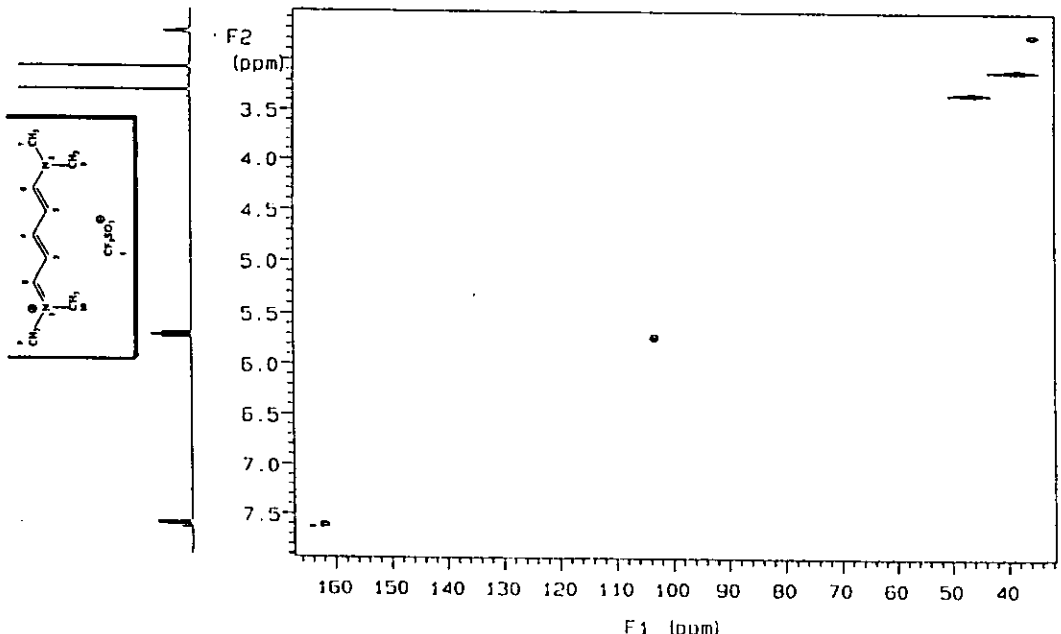


U.N.A.M. Instituto de Química  
 C. Alvarez RHMAY 4-1 en CDCl<sub>3</sub>  
 125 MHz



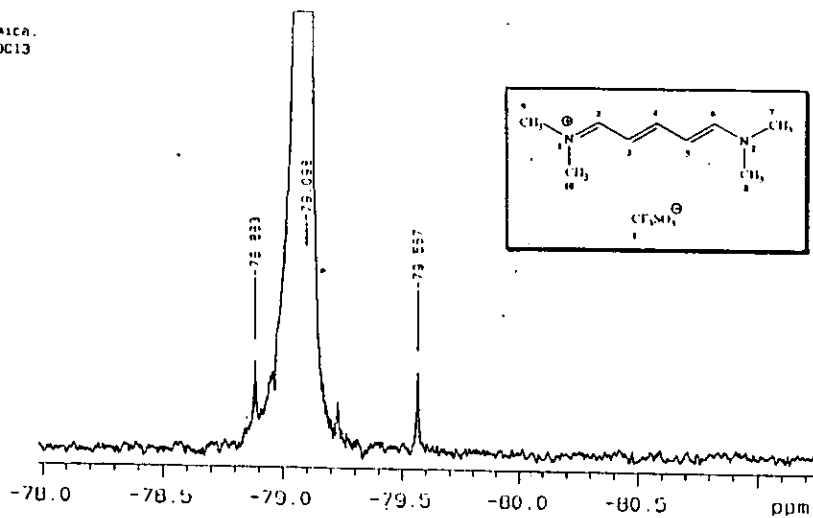
Espectro No. 37

U.N.A.M. Instituto de Química.  
 C. Alvarez RHMAY 4-1 en CCl<sub>4</sub>  
 500 MHz  
 HMQC



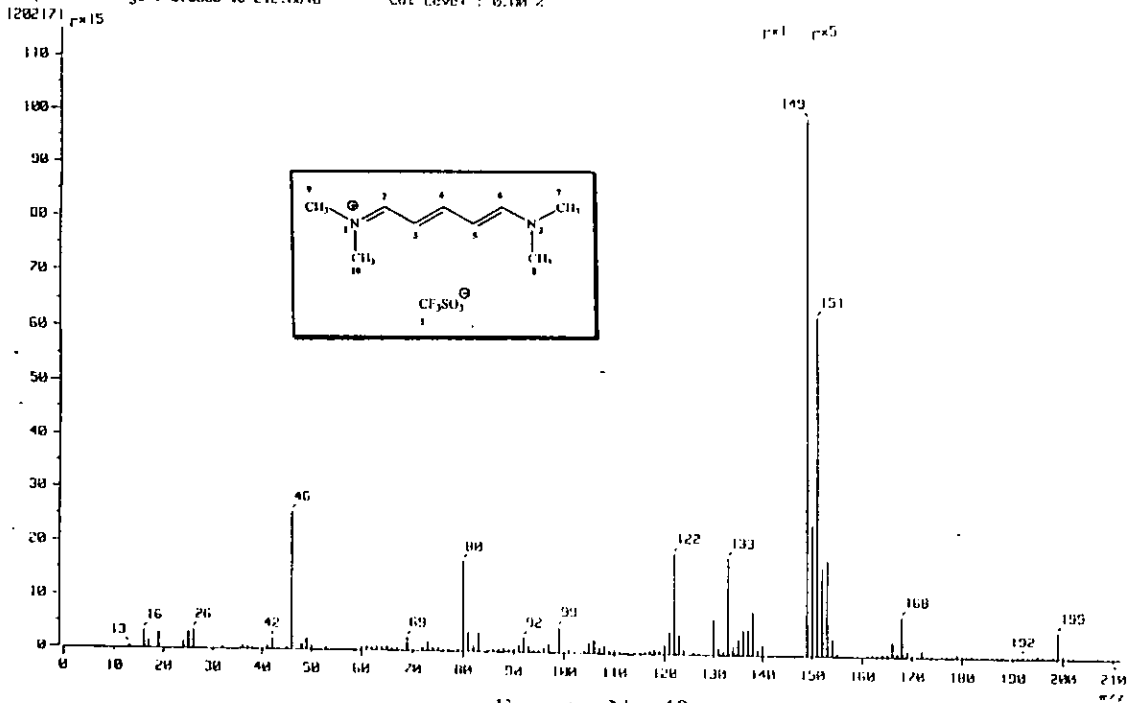
Espectro No. 38

U.N.A.M. Instituto de Quimica.  
 C. Alvarez RPHA2F4PP en CDCl3  
 F19 a 470.315 MHz



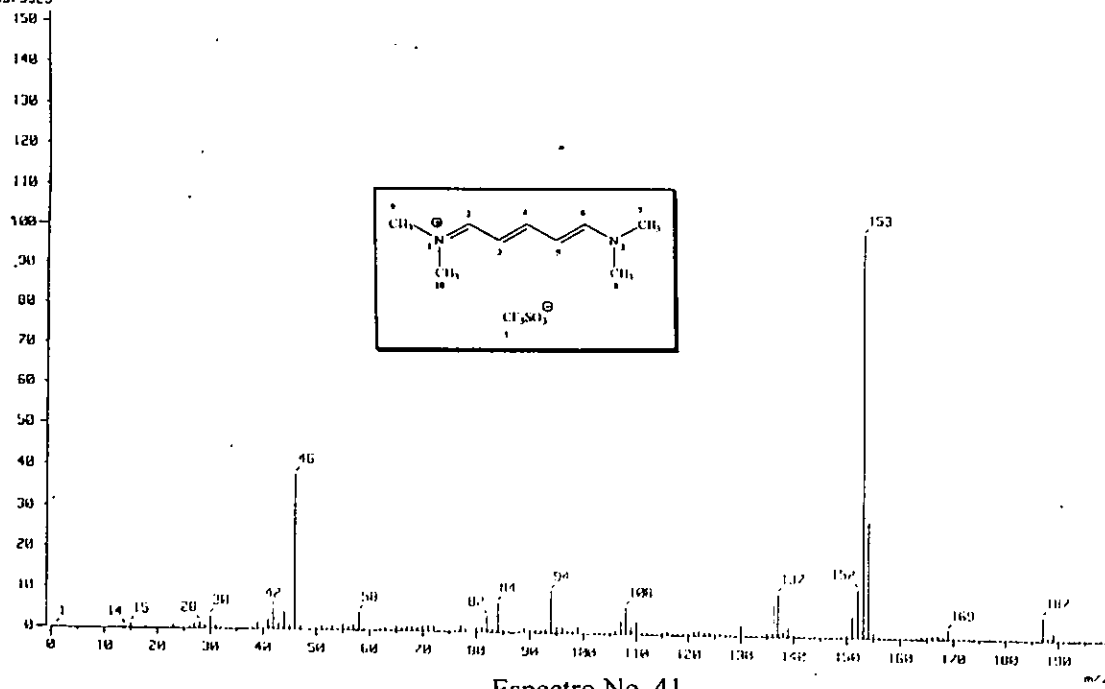
Espectro No. 39

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 02-Feb-96 11:36  
 Data : Dr-Los  
 Sample: Cris-FZ1  
 Note : \*  
 Inlet : Direct Ion Mode : FEM-  
 Spectrum type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 1.60 min Scan# : (8,10) Temp : 132.3 deg.C  
 BP : m/z 149.0000 Int. : 100.00  
 Output m/z range : 0.0000 to 212.0040 Cut Level : 0.100 %

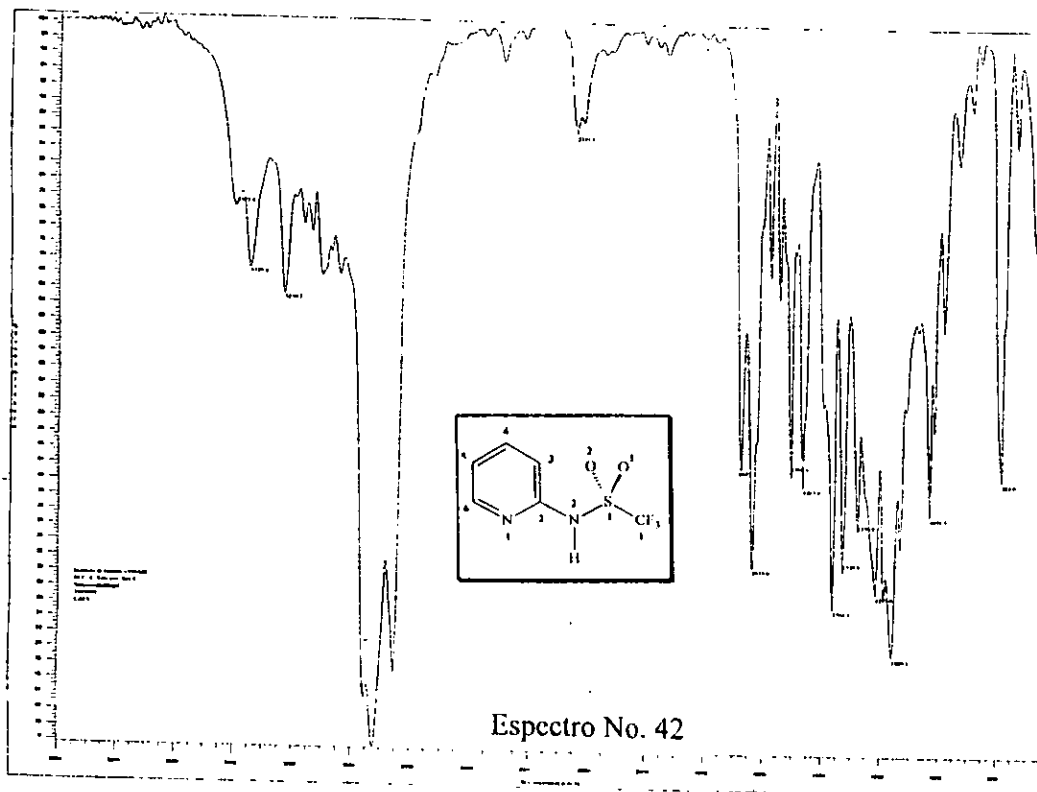


Espectro No. 40

( Mass Spectrum )  
 Date : 29-Oct-95 17:00  
 Sample: ST3074  
 Note : nba-acetona  
 Inlet : Direct Ion Mode : 110V  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 0.26 min Scan# : (2,3)  
 BP : m/z 153.0000 Int. : 399.00 Temp : 133.0 deg.C  
 Output m/z range : 0.0000 to 199.4500 Col Level : 0.0012

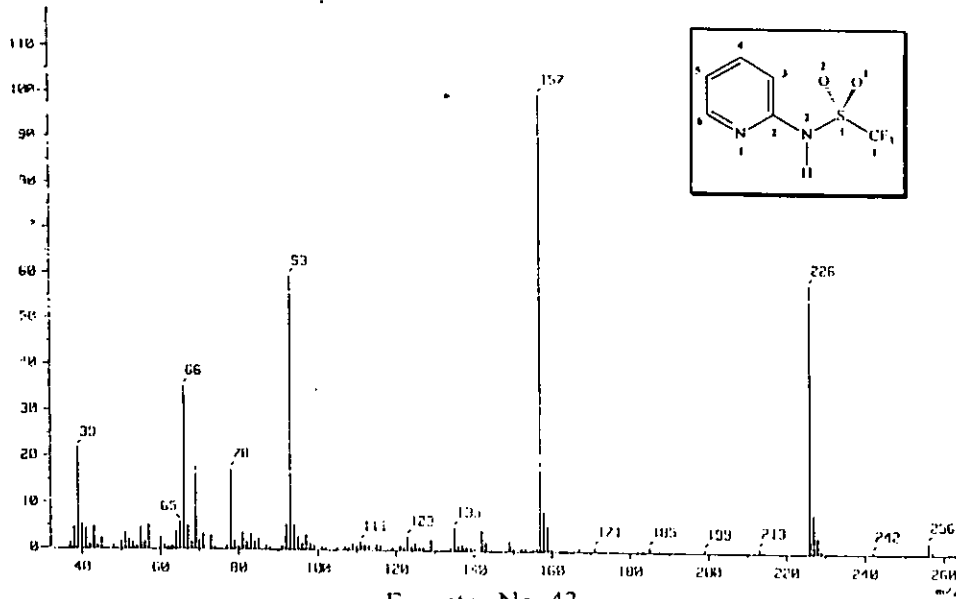


Spectro No. 41



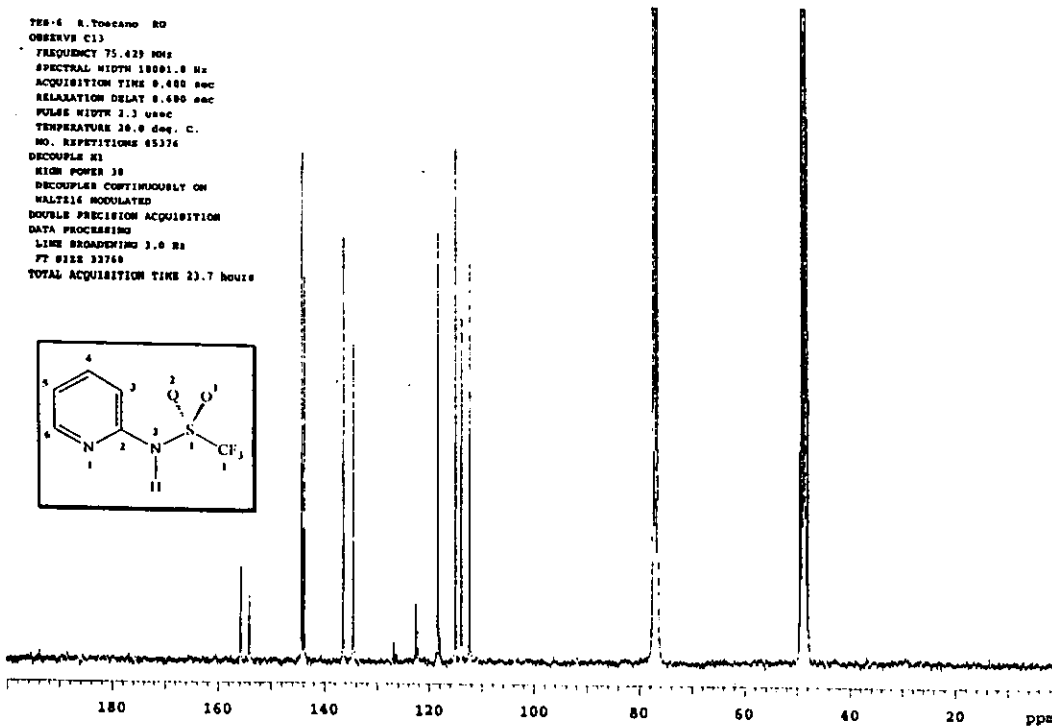
Spectro No. 42

1. Mass Spectrum 1  
 Date : 03 Oct 97 23:29  
 Sample: TES-6  
 Note : -  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
 RT : 0.96 min Scan# : 20 Temp. : 84.6 deg.C  
 BP : m/z 157.0000 Int. : 466.49  
 Output m/z range : 31.0000 to 264.0100 Cut Level : 0.63 %  
 5/30700



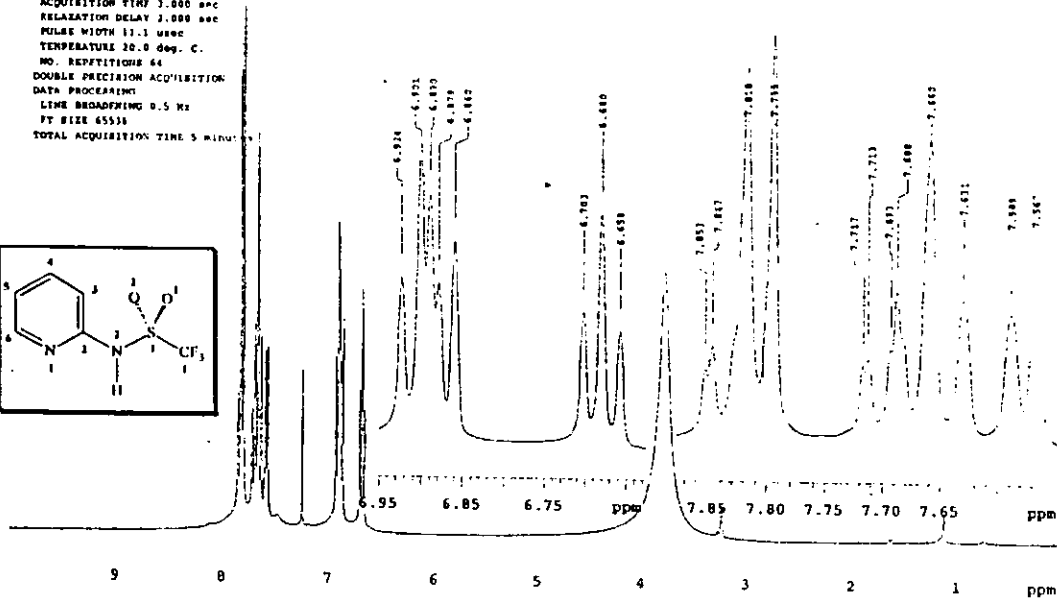
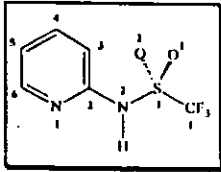
Espectro No. 43

TES-6 8-Toecano RD  
 OBSERVE C13  
 FREQUENCY 75.429 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.400 sec  
 RELAXATION DELAY 0.600 sec  
 PULSE WIDTH 2.3 usec  
 TEMPERATURE 30.0 deg. C.  
 NO. REPEATITIONS 85376  
 DECOUPLE H1  
 HIGH POWER 30  
 DECOUPLE CONTINUOUSLY ON  
 MULTIC MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 3.0 Hz  
 FT SIZE 32760  
 TOTAL ACQUISITION TIME 23.7 hours



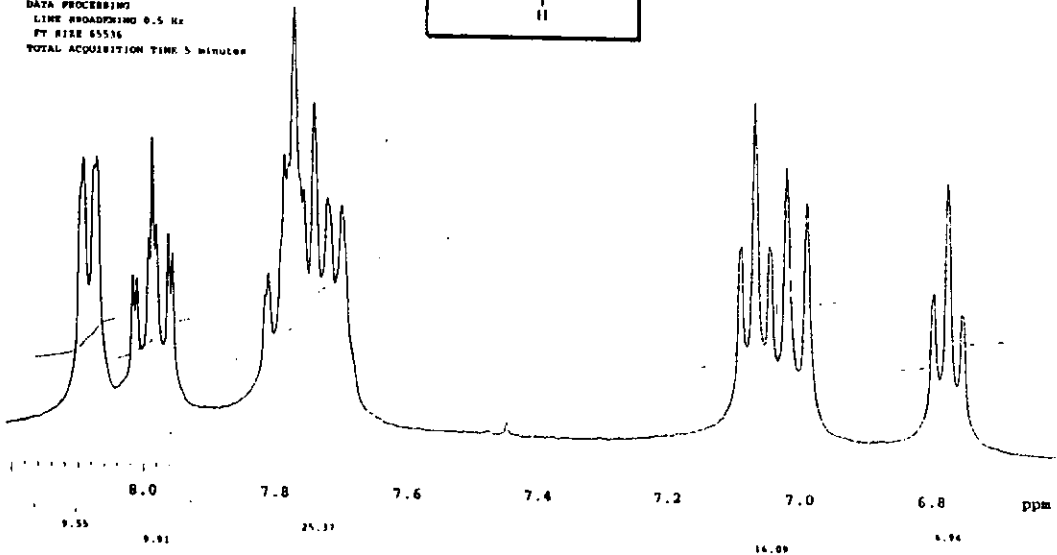
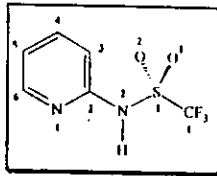
Espectro No. 44

TEST: A. Toccano 80  
 OBSERVE: H1  
 FREQUENCY: 299.949 MHz  
 SPECTRAL WIDTH: 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME: 3.000 sec  
 RELAXATION DELAY: 3.000 sec  
 PULSE WIDTH: 11.1 usec  
 TEMPERATURE: 20.0 deg. C.  
 NO. REPETITIONS: 64  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING: 0.5 Hz  
 FT SIZE: 65511  
 TOTAL ACQUISITION TIME: 5 minutes



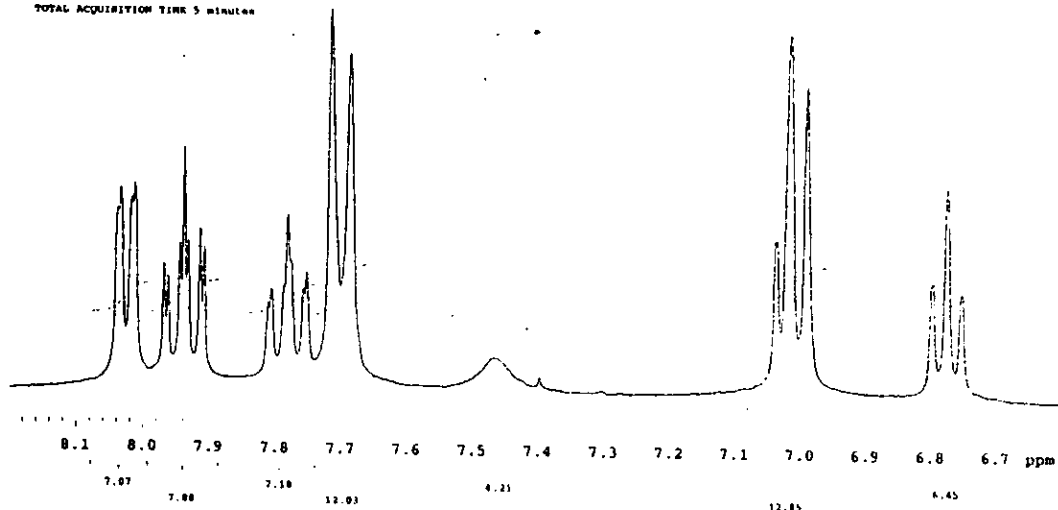
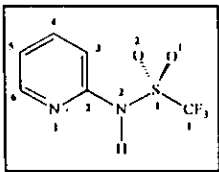
Espectro No. 45a

TEST: A. Toccano 80  
 OBSERVE: H1  
 FREQUENCY: 299.949 MHz  
 SPECTRAL WIDTH: 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME: 3.000 sec  
 RELAXATION DELAY: 3.000 sec  
 PULSE WIDTH: 11.1 usec  
 TEMPERATURE: 40.0 deg. C.  
 NO. REPETITIONS: 64  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING: 0.5 Hz  
 FT SIZE: 65516  
 TOTAL ACQUISITION TIME: 5 minutes



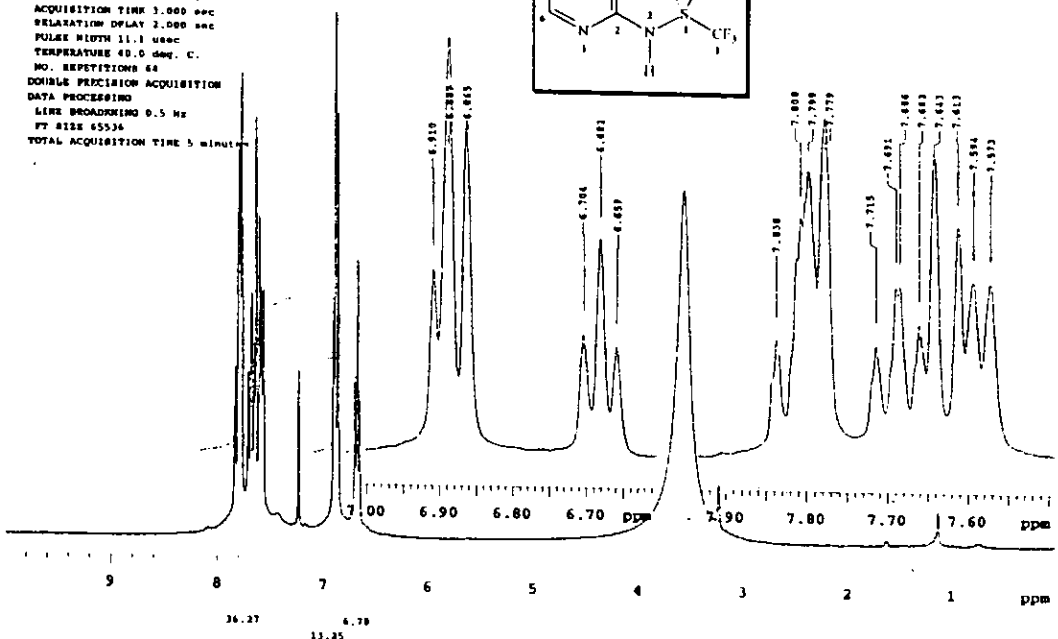
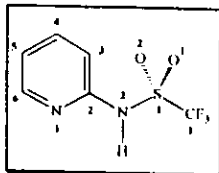
Espectro No. 45b

TES-6 A.Torcano RD  
 OBSERVE H1  
 FREQUENCY 299.945 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.000 sec  
 RELAXATION DELAY 2.000 sec  
 PULSE WIDTH 11.1 usec  
 TEMPERATURE 40.0 deg. C.  
 NO. REPETITIONS 64  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 0.5 Hz  
 FT SIZE 45536  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

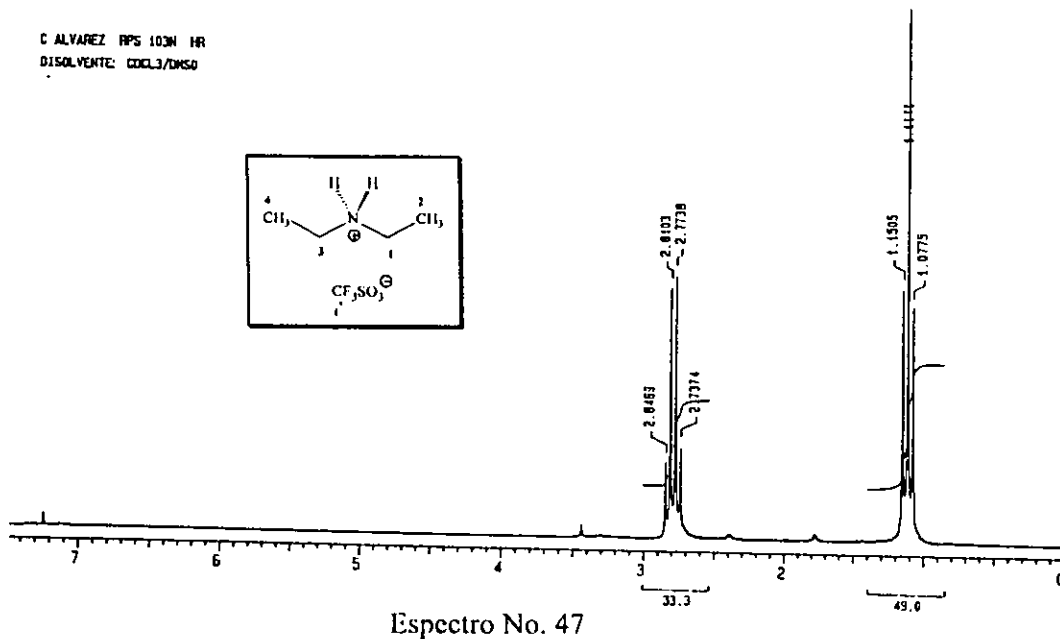
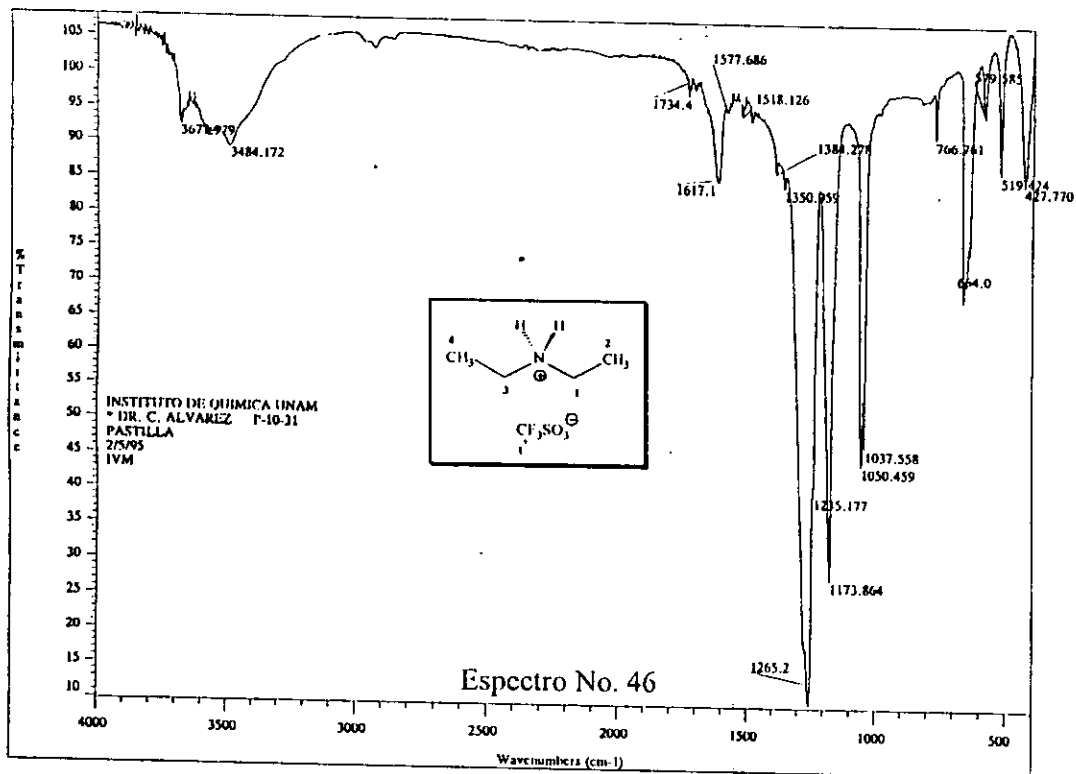


Espectro No. 45c

TES-6 A.Torcano RD  
 OBSERVE H1  
 FREQUENCY 299.945 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.000 sec  
 RELAXATION DELAY 2.000 sec  
 PULSE WIDTH 11.1 usec  
 TEMPERATURE 40.0 deg. C.  
 NO. REPETITIONS 64  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 0.5 Hz  
 FT SIZE 45536  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

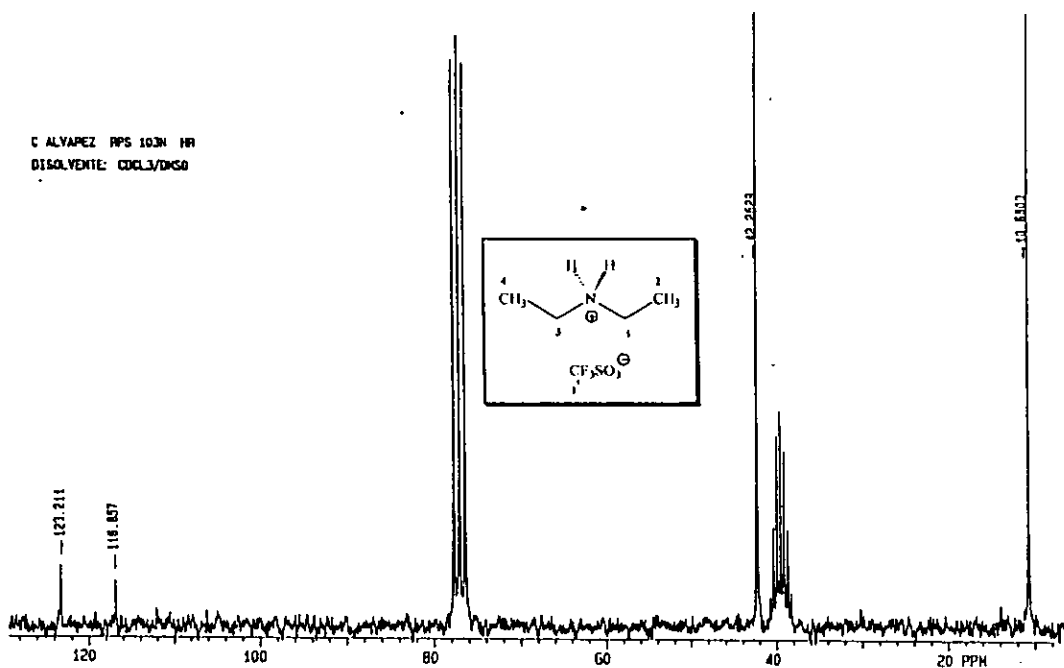


Espectro No. 45d





C ALVAREZ RPS 103M HR  
DISOLVENTE: CDCL<sub>3</sub>/DMSO



Espectro No. 48

## Estudios cristalográficos de los compuestos

Monocristales de los compuestos fueron obtenidos por evaporación lenta del disolvente. Un resumen de los principales parámetros se presentan en las Tablas 1, 4 y 6 (ver texto). Las intensidades de haces difractados fueron colectadas (barridos en  $\omega$ ) a temperatura ambiente (20° C) en un difractómetro Siemens P4/PC y fueron corregidas por factores de Lorentz, efectos de polarización, y por efectos de absorción (ligantes: utilizando el programa XABS2<sup>(103)</sup>, complejos: por el método de asignación de índices y medición de caras del cristal). Las estructuras fueron determinadas por métodos directos (programa SIR92<sup>(104)</sup>) y refinadas mediante un procedimiento de cuadrados mínimos [ligantes: programa SHELXL93<sup>(105)</sup>, complejos: programa SHELXL90<sup>(106)</sup>] utilizando factores de temperatura anisotrópicos para los átomos diferentes a H. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas al final de cada ciclo de refinamiento y sus contribuciones incluidas en el cálculo de los factores de estructura. Las coordenadas atómicas finales, distancias y ángulos de enlace se presentan en las Tabla S1-S21.

**Tabla S1.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

| Compuesto 12b |          |         |          |        |
|---------------|----------|---------|----------|--------|
| Átomo         | x        | y       | z        | Ueq    |
| S(1)          | 2120(1)  | 1933(2) | 9644(1)  | 98(1)  |
| F(1)          | 3688(3)  | 1720(5) | 8574(4)  | 146(2) |
| F(2)          | 4243(3)  | 1970(5) | 10305(4) | 166(2) |
| F(3)          | 3608(3)  | -108(5) | 9626(3)  | 139(1) |
| O(1)          | 2155(3)  | 3512(4) | 9525(3)  | 123(1) |
| O(2)          | 2034(3)  | 1342(5) | 10676(3) | 123(1) |
| N(1)          | 1327(3)  | 1088(4) | 8701(4)  | 89(1)  |
| C(1)          | 3473(5)  | 1351(9) | 9528(6)  | 115(2) |
| C(2)          | 912(4)   | 1847(6) | 7781(5)  | 86(1)  |
| C(3)          | 183(4)   | 1294(6) | 6900(5)  | 86(1)  |
| C(4)          | -263(4)  | 2166(6) | 5989(4)  | 82(1)  |
| C(5)          | -1024(4) | 1751(6) | 5102(4)  | 84(1)  |
| C(6)          | -1415(4) | 2721(6) | 4262(5)  | 92(2)  |
| N(2)          | -2170(3) | 2508(5) | 3371(4)  | 92(1)  |
| C(7)          | -2744(5) | 1090(7) | 3197(5)  | 119(2) |
| C(8)          | -3640(5) | 942(7)  | 3796(6)  | 149(3) |
| C(9)          | -2471(5) | 3641(8) | 2508(5)  | 120(2) |
| C(10)         | -3627(5) | 4123(7) | 2288(5)  | 124(2) |

**Tabla S2.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

Compuesto 14a

| Átomo | x        | y        | z       | Ueq    |
|-------|----------|----------|---------|--------|
| S(1)  | 859(2)   | 8857(1)  | 1454(1) | 71(1)  |
| F(1)  | 1241(5)  | 9984(3)  | 2248(2) | 133(2) |
| F(2)  | 2837(4)  | 9526(3)  | 1853(3) | 130(2) |
| F(3)  | 1716(6)  | 10364(3) | 1392(3) | 158(2) |
| O(1)  | 1462(5)  | 8663(3)  | 923(2)  | 108(2) |
| O(2)  | -340(4)  | 9165(3)  | 1421(2) | 86(1)  |
| N(1)  | 1110(4)  | 8162(3)  | 1917(2) | 68(1)  |
| N(2)  | -1653(5) | 6804(3)  | 4605(2) | 77(2)  |
| C(1)  | 1727(7)  | 9735(5)  | 1746(4) | 91(2)  |
| C(2)  | 325(5)   | 8095(3)  | 2360(3) | 65(2)  |
| C(3)  | 491(5)   | 7572(4)  | 2824(3) | 62(2)  |
| C(4)  | -384(6)  | 7574(4)  | 3261(3) | 70(2)  |
| C(5)  | -415(6)  | 7163(4)  | 3772(3) | 72(2)  |
| C(6)  | -1439(6) | 7203(4)  | 4123(3) | 73(2)  |
| C(7)  | -2802(7) | 6892(5)  | 4906(3) | 103(2) |
| C(8)  | -786(7)  | 6236(6)  | 4863(3) | 115(3) |
| S(1') | 3629(2)  | 5783(1)  | 4312(1) | 89(1)  |
| F(1') | 5641(5)  | 4969(4)  | 4247(2) | 164(2) |

---

| Átomo | x       | y       | z       | Ueq    |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| F(2') | 5463(5) | 5958(5) | 3638(3) | 157(2) |
| F(3') | 4525(6) | 4832(4) | 3510(3) | 164(3) |
| O(1') | 2971(6) | 5092(4) | 4516(2) | 127(2) |
| O(2') | 4142(5) | 6385(4) | 4694(2) | 117(2) |
| N(1') | 2833(5) | 6249(3) | 3825(2) | 72(1)  |
| C(1') | 4894(9) | 5363(7) | 3909(4) | 109(3) |
| C(2') | 3087(6) | 7103(4) | 3674(3) | 75(2)  |
| C(3') | 2547(5) | 7461(4) | 3243(3) | 77(2)  |
| C(4') | 1640(6) | 7059(4) | 2853(3) | 71(2)  |
| C(5') | 1486(6) | 6165(4) | 3030(3) | 69(2)  |
| C(6') | 2019(5) | 5804(4) | 3461(3) | 68(2)  |

---

**Tabla S3.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

**Compuesto 14b**

| Átomo  | x        | y        | z         | Ueq     |
|--------|----------|----------|-----------|---------|
| S(1)   | 6581(2)  | 1249(1)  | 2350(3)   | 98(1)   |
| F(1)   | 8607(4)  | 1353(3)  | 3054(7)   | 150(2)  |
| F(2)   | 7885(4)  | 2415(3)  | 2492(7)   | 166(2)  |
| F(3)   | 7542(5)  | 1926(4)  | 4319(8)   | 170(3)  |
| O(1)   | 6445(4)  | 601(3)   | 3190(6)   | 123(2)  |
| O(2)   | 6920(5)  | 1115(4)  | 1038(7)   | 132(2)  |
| N(1)   | 5587(4)  | 1820(3)  | 2526(6)   | 92(2)   |
| N(2)   | 2971(6)  | 4846(4)  | -1204(7)  | 109(2)  |
| C(1)   | 7702(7)  | 1749(5)  | 3101(15)  | 120(3)  |
| C(2)   | 5430(5)  | 2365(4)  | 1606(8)   | 88(2)   |
| C(3)   | 4576(5)  | 2875(4)  | 1655(8)   | 83(2)   |
| C(4)   | 4482(5)  | 3404(4)  | 625(8)    | 86(2)   |
| C(5)   | 3672(5)  | 3917(4)  | 338(8)    | 86(2)   |
| C(6)   | 3717(7)  | 4381(4)  | -764(9)   | 102(2)  |
| C(7)   | 1918(6)  | 4919(4)  | -577(9)   | 104(3)  |
| C(8)   | 1151(7)  | 4288(5)  | -947(9)   | 124(3)  |
| C(9)   | 3138(14) | 5351(9)  | -2373(15) | 173(6)  |
| C(10A) | 2971(32) | 5003(14) | -3320(35) | 203(19) |
| C(10B) | 3948(21) | 5091(20) | -3320(30) | 186(14) |

---

| Átomo | x       | y       | z        | Ueq    |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| S(1') | 485(2)  | 3970(1) | 3066(3)  | 109(1) |
| F(1') | 34(4)   | 2774(3) | 4481(6)  | 149(2) |
| F(2') | 676(5)  | 3722(4) | 5543(7)  | 151(2) |
| F(3') | -960(4) | 3757(4) | 4827(7)  | 167(3) |
| O(1') | 616(5)  | 4767(3) | 3349(8)  | 150(3) |
| O(2') | -248(5) | 3682(4) | 2091(7)  | 136(2) |
| N(1') | 1663(4) | 3598(3) | 2864(7)  | 92(2)  |
| C(1') | 20(8)   | 3536(6) | 4560(11) | 120(3) |
| C(2') | 1767(6) | 2854(4) | 2275(8)  | 103(3) |
| C(3') | 2694(6) | 2500(4) | 2198(9)  | 106(3) |
| C(4') | 3744(5) | 2821(4) | 2703(8)  | 94(2)  |
| C(5') | 3541(6) | 3568(4) | 3399(8)  | 97(2)  |
| C(6') | 2602(6) | 3904(4) | 3469(9)  | 97(2)  |

---

**Tabla S4.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

Complejo 15

| Átomo | x        | y       | z        | Ueq    |
|-------|----------|---------|----------|--------|
| Fe    | 2070(1)  | 1784(1) | 9625(1)  | 44(1)  |
| S(1)  | 733(2)   | 1618(1) | 7486(1)  | 49(1)  |
| F(1)  | -779(6)  | 330(5)  | 8360(3)  | 93(2)  |
| F(2)  | -1599(5) | 1896(6) | 7903(5)  | 109(3) |
| F(3)  | -1389(6) | 549(6)  | 6942(4)  | 104(2) |
| O(1)  | 1449(6)  | 602(5)  | 7429(4)  | 78(2)  |
| O(2)  | 459(6)   | 2320(5) | 6682(3)  | 69(2)  |
| O(11) | -461(6)  | 1425(6) | 10257(4) | 80(2)  |
| O(12) | 3147(7)  | 1049(7) | 11439(5) | 104(3) |
| O(13) | 3167(9)  | -348(6) | 8970(5)  | 112(3) |
| N(1)  | 1196(5)  | 2331(4) | 8367(3)  | 45(2)  |
| N(2)  | 4951(6)  | 2828(5) | 8662(4)  | 50(2)  |
| C(1)  | -845(8)  | 1072(7) | 7673(5)  | 64(3)  |
| C(2)  | 848(7)   | 3482(6) | 8399(5)  | 51(2)  |
| C(3)  | 1231(7)  | 4058(6) | 9154(5)  | 55(2)  |
| C(4)  | 2100(7)  | 3523(5) | 9869(4)  | 50(2)  |
| C(5)  | 3367(6)  | 3171(5) | 9736(4)  | 47(2)  |
| C(6)  | 3813(6)  | 3123(5) | 8854(4)  | 46(2)  |
| C(7)  | 5964(7)  | 2439(7) | 9385(5)  | 62(3)  |



---

| Átomo | x       | y       | z        | Ueq   |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| C(8)  | 6796(9) | 341(1)  | 9752(7)  | 92(4) |
| C(9)  | 5233(8) | 2749(7) | 7690(5)  | 61(3) |
| C(10) | 502(1)  | 1583(8) | 7309(7)  | 83(4) |
| C(11) | 510(8)  | 1530(6) | 9995(5)  | 53(2) |
| C(12) | 2771(8) | 1349(7) | 10731(5) | 65(3) |
| C(13) | 2732(8) | 476(7)  | 9166(6)  | 63(3) |

---

**Tabla S5.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

Complejo 16

| Átomo | x       | y        | z       | Ueq    |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| Fe    | 4082(1) | 1009(1)  | 3043(1) | 69(1)  |
| S(1)  | 5760(1) | 813(2)   | 2782(1) | 73(1)  |
| S(1') | 2344(1) | -2006(2) | 5125(1) | 98(1)  |
| F(1)  | 5414(3) | 281(3)   | 1578(2) | 114(2) |
| F(2)  | 5896(2) | -840(4)  | 2139(2) | 106(2) |
| F(3)  | 6503(2) | 337(3)   | 1742(2) | 115(2) |
| F(1') | 1289(3) | -1031(3) | 4658(3) | 138(3) |
| F(2') | 2236(2) | -246(3)  | 4652(2) | 118(2) |
| F(3') | 2067(3) | -1365(4) | 3938(2) | 133(2) |
| O(1)  | 6350(2) | 561(4)   | 3172(2) | 95(2)  |
| O(2)  | 5673(2) | 1794(3)  | 2543(2) | 86(2)  |
| O(1') | 2250(3) | -1614(5) | 5768(3) | 129(3) |
| O(2') | 2062(3) | -2912(4) | 4929(3) | 125(3) |
| O(11) | 4534(3) | 2276(4)  | 4132(3) | 113(3) |
| O(12) | 2688(3) | 1779(4)  | 3149(3) | 106(2) |
| O(13) | 4258(3) | 2053(5)  | 1764(3) | 125(3) |
| N(1)  | 5054(2) | 399(4)   | 3075(2) | 67(2)  |
| N(2)  | 3642(3) | -985(4)  | 1832(3) | 77(2)  |
| N(1') | 3155(3) | -1978(4) | 4941(3) | 75(2)  |

---

| Átomo | x       | y        | z       | Ueq    |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| C(1)  | 5913(4) | 117(7)   | 2030(4) | 84(3)  |
| C(2)  | 5088(4) | -381(5)  | 3526(3) | 73(3)  |
| C(3)  | 4511(4) | -673(5)  | 3815(3) | 68(3)  |
| C(4)  | 3857(3) | -201(5)  | 3598(3) | 72(3)  |
| C(5)  | 3561(3) | -349(4)  | 2961(3) | 65(2)  |
| C(6)  | 3909(3) | -783(4)  | 2419(3) | 65(2)  |
| C(7)  | 2910(4) | -774(6)  | 1671(4) | 99(4)  |
| C(8)  | 2431(5) | -1543(7) | 1925(5) | 145(5) |
| C(9)  | 4067(4) | -1464(5) | 1323(3) | 90(3)  |
| C(10) | 4183(4) | -852(6)  | 712(3)  | 106(4) |
| C(11) | 4361(4) | 1804(6)  | 3695(4) | 87(3)  |
| C(12) | 3239(4) | 1477(5)  | 3093(3) | 79(3)  |
| C(13) | 4218(4) | 1642(6)  | 2255(4) | 87(3)  |
| C(1') | 1964(5) | -1126(6) | 4563(4) | 93(4)  |
| C(2') | 3608(4) | -1288(5) | 5250(3) | 81(3)  |
| C(3') | 4222(4) | -1077(5) | 4988(3) | 83(3)  |
| C(4') | 4487(4) | -1466(5) | 4337(3) | 76(3)  |
| C(5') | 4027(4) | -2291(5) | 4115(3) | 84(3)  |
| C(6') | 3418(4) | -2500(5) | 4383(4) | 82(3)  |

---

**Tabla S6.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

**Compuesto 13b**

| Átomo | x         | y        | z          | Uiso    |
|-------|-----------|----------|------------|---------|
| S(1)  | 9687(12)  | 0        | 982(24)    | 109(4)  |
| F(1)  | 8580(29)  | 0        | -453(55)   | 154(12) |
| O(1)  | 10013(14) | 1204(18) | 2347(30)   | 84(5)   |
| N(1)  | 6779(21)  | 0        | -8533(44)  | 58(7)   |
| C(1)  | 6165(23)  | 691(31)  | -10765(50) | 105(10) |
| C(2)  | 5589(24)  | 0        | -12789(50) | 51(7)   |
| C(3)  | 5000      | 527(42)  | -15000     | 105(15) |
| C(6)  | 7067(20)  | 1184(26) | -7455(42)  | 81(8)   |

**Tabla S7.** Coordenadas Atómicas Finales ( $\times 10^4$ ) y Factores de Temperatura ( $\times 10^3$ )

## Compuesto 17

| Átomo | x        | y        | z       | Ueq   |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| S(1)  | 645(2)   | 1689(1)  | 3072(1) | 47(1) |
| F(1)  | 466(6)   | 3353(3)  | 568(3)  | 87(1) |
| F(2)  | 2418(6)  | 973(3)   | 204(3)  | 76(1) |
| F(3)  | 4090(5)  | 2590(4)  | 1142(4) | 85(1) |
| O(1)  | 299(6)   | 3125(3)  | 3881(3) | 68(1) |
| O(2)  | -1494(5) | 1162(4)  | 2822(4) | 69(1) |
| N(2)  | 2737(5)  | 455(3)   | 3713(3) | 44(1) |
| N(1)  | 5258(6)  | -1947(4) | 3966(4) | 46(1) |
| C(1)  | 1980(8)  | 2160(5)  | 1156(5) | 55(1) |
| C(2)  | 3312(6)  | -1104(4) | 3336(4) | 42(1) |
| C(3)  | 2222(8)  | -1928(5) | 2432(5) | 54(1) |
| C(4)  | 3115(9)  | -3504(5) | 2218(6) | 62(2) |
| C(5)  | 5154(9)  | -4321(5) | 2865(5) | 59(2) |
| C(6)  | 6166(8)  | -3510(4) | 3756(5) | 53(1) |

**Tabla S8.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: **1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.**

| Distancias     |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| S(1)-O(2)      | 1.419(4) | C(3)-C(4)       | 1.396(6) |
| S(1)-O(1)      | 1.437(4) | C(4)-C(5)       | 1.345(6) |
| S(1)-N(1)      | 1.561(4) | C(5)-C(6)       | 1.373(6) |
| S(1)-C(1)      | 1.800(6) | C(6)-N(2)       | 1.306(6) |
| F(1)-C(1)      | 1.317(7) | N(2)-C(7)       | 1.461(7) |
| F(2)-C(1)      | 1.331(6) | N(2)-C(9)       | 1.474(7) |
| F(3)-C(1)      | 1.332(8) | C(7)-C(8)       | 1.476(9) |
| N(1)-C(2)      | 1.341(6) | C(9)-C(10)      | 1.472(7) |
| C(2)-C(3)      | 1.361(6) |                 |          |
| Ángulos        |          |                 |          |
| O(2)-S(1)-O(1) | 118.5(3) | F(3)-C(1)-S(1)  | 112.6(5) |
| O(2)-S(1)-N(1) | 109.8(3) | N(1)-C(2)-C(3)  | 124.7(5) |
| O(1)-S(1)-N(1) | 115.9(2) | C(2)-C(3)-C(4)  | 121.9(5) |
| O(2)-S(1)-C(1) | 102.6(3) | C(5)-C(4)-C(3)  | 126.6(5) |
| O(1)-S(1)-C(1) | 103.4(3) | C(4)-C(5)-C(6)  | 121.3(5) |
| N(1)-S(1)-C(1) | 104.3(3) | N(2)-C(6)-C(5)  | 128.9(5) |
| C(2)-N(1)-S(1) | 117.3(4) | C(6)-N(2)-C(7)  | 119.6(5) |
| F(1)-C(1)-F(2) | 107.2(6) | C(6)-N(2)-C(9)  | 122.8(5) |
| F(1)-C(1)-F(3) | 106.8(6) | C(7)-N(2)-C(9)  | 117.6(5) |
| F(2)-C(1)-F(3) | 107.0(6) | N(2)-C(7)-C(8)  | 113.8(5) |
| F(1)-C(1)-S(1) | 112.0(5) | C(10)-C(9)-N(2) | 115.2(5) |
| F(2)-C(1)-S(1) | 111.0(5) |                 |          |

**Tabla S9.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: **1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dimetilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.**

| Distancias |          |             |           |
|------------|----------|-------------|-----------|
| S(1)-O(2)  | 1.426(4) | C(5)-C(6)   | 1.398(9)  |
| S(1)-O(1)  | 1.427(5) | S(1')-O(1') | 1.408(6)  |
| S(1)-N(1)  | 1.566(5) | S(1')-O(2') | 1.424(5)  |
| S(1)-C(1)  | 1.836(8) | S(1')-N(1') | 1.613(5)  |
| F(1)-C(1)  | 1.335(9) | S(1')-C(1') | 1.816(9)  |
| F(2)-C(1)  | 1.306(8) | F(1')-C(1') | 1.302(8)  |
| F(3)-C(1)  | 1.295(8) | F(2')-C(1') | 1.303(11) |
| N(1)-C(2)  | 1.347(7) | F(3')-C(1') | 1.318(10) |
| N(2)-C(6)  | 1.302(8) | N(1')-C(6') | 1.425(7)  |
| N(2)-C(8)  | 1.454(9) | N(1')-C(2') | 1.439(8)  |
| N(2)-C(7)  | 1.462(8) | C(2')-C(3') | 1.294(8)  |
| C(2)-C(3)  | 1.371(8) | C(3')-C(4') | 1.495(9)  |
| C(3)-C(4)  | 1.399(8) | C(4')-C(5') | 1.500(8)  |
| C(3)-C(4') | 1.522(8) | C(5')-C(6') | 1.293(8)  |
| C(4)-C(5)  | 1.348(8) |             |           |

| Ángulos        |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| O(2)-S(1)-O(1) | 118.1(3) | F(3)-C(1)-F(1)  | 107.9(7) |
| O(2)-S(1)-N(1) | 116.8(3) | F(2)-C(1)-F(1)  | 107.4(8) |
| O(1)-S(1)-N(1) | 110.0(3) | F(3)-C(1)-S(1)  | 111.2(6) |
| O(2)-S(1)-C(1) | 104.3(3) | F(2)-C(1)-S(1)  | 111.8(6) |
| O(1)-S(1)-C(1) | 103.4(4) | F(1)-C(1)-S(1)  | 109.4(5) |
| N(1)-S(1)-C(1) | 101.7(3) | N(1)-C(2)-C(3)  | 123.4(5) |
| C(2)-N(1)-S(1) | 117.0(4) | C(2)-C(3)-C(4)  | 117.6(5) |
| C(6)-N(2)-C(8) | 122.2(6) | C(2)-C(3)-C(4') | 118.5(5) |
| C(6)-N(2)-C(7) | 121.1(6) | C(4)-C(3)-C(4') | 123.8(5) |
| C(8)-N(2)-C(7) | 116.7(6) | C(5)-C(4)-C(3)  | 130.0(6) |
| F(3)-C(1)-F(2) | 109.0(7) | C(4)-C(5)-C(6)  | 120.1(6) |

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| N(2)-C(6)-C(5)    | 128.2(6) | F(2')-C(1')-F(3') | 106.9(8) |
| O(1')-S(1')-O(2') | 122.5(4) | F(1')-C(1')-S(1') | 111.8(6) |
| O(1')-S(1')-N(1') | 108.0(3) | F(2')-C(1')-S(1') | 110.5(7) |
| O(2')-S(1')-N(1') | 109.6(3) | F(3')-C(1')-S(1') | 110.6(7) |
| O(1')-S(1')-C(1') | 106.5(5) | C(3')-C(2')-N(1') | 120.9(6) |
| O(2')-S(1')-C(1') | 104.7(5) | C(2')-C(3')-C(4') | 125.7(6) |
| N(1')-S(1')-C(1') | 104.1(3) | C(3')-C(4')-C(5') | 109.0(5) |
| C(6')-N(1')-C(2') | 117.4(5) | C(3')-C(4')-C(3)  | 111.3(5) |
| C(6')-N(1')-S(1') | 121.7(4) | C(5')-C(4')-C(3)  | 115.5(5) |
| C(2')-N(1')-S(1') | 120.0(4) | C(6')-C(5')-C(4') | 125.6(6) |
| F(1')-C(1')-F(2') | 109.3(9) | C(5')-C(6')-N(1') | 121.3(5) |
| F(1')-C(1')-F(3') | 107.5(8) |                   |          |



**Tabla S10.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: **1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.**

Distancias

|            |           |             |           |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| S(1)-O(1)  | 1.423(6)  | C(7)-C(8)   | 1.484(11) |
| S(1)-O(2)  | 1.439(7)  | C(9)-C(10A) | 1.16(3)   |
| S(1)-N(1)  | 1.583(5)  | C(9)-C(10B) | 1.48(3)   |
| S(1)-C(1)  | 1.790(10) | S(1')-O(1') | 1.413(6)  |
| F(1)-C(1)  | 1.309(9)  | S(1')-O(2') | 1.427(7)  |
| F(2)-C(1)  | 1.329(11) | S(1')-N(1') | 1.603(6)  |
| F(3)-C(1)  | 1.307(12) | S(1')-C(1') | 1.811(11) |
| N(1)-C(2)  | 1.345(8)  | F(1')-C(1') | 1.316(11) |
| N(2)-C(6)  | 1.293(9)  | F(2')-C(1') | 1.321(11) |
| N(2)-C(7)  | 1.464(10) | F(3')-C(1') | 1.299(10) |
| N(2)-C(9)  | 1.50(2)   | N(1')-C(6') | 1.405(10) |
| C(2)-C(3)  | 1.370(9)  | N(1')-C(2') | 1.423(9)  |
| C(3)-C(4)  | 1.400(9)  | C(2')-C(3') | 1.298(9)  |
| C(3)-C(4') | 1.504(10) | C(3')-C(4') | 1.490(10) |
| C(4)-C(5)  | 1.361(9)  | C(4')-C(5') | 1.495(10) |
| C(5)-C(6)  | 1.389(10) | C(5')-C(6') | 1.296(10) |

Ángulos

|                |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| O(1)-S(1)-O(2) | 119.0(4) | F(1)-C(1)-F(2)  | 106.3(9) |
| O(1)-S(1)-N(1) | 108.5(4) | F(3)-C(1)-S(1)  | 113.5(8) |
| O(2)-S(1)-N(1) | 116.4(4) | F(1)-C(1)-S(1)  | 112.6(7) |
| O(1)-S(1)-C(1) | 102.3(5) | F(2)-C(1)-S(1)  | 110.3(8) |
| O(2)-S(1)-C(1) | 104.3(5) | N(1)-C(2)-C(3)  | 121.5(7) |
| N(1)-S(1)-C(1) | 104.0(4) | C(2)-C(3)-C(4)  | 116.2(7) |
| C(2)-N(1)-S(1) | 117.1(5) | C(2)-C(3)-C(4') | 121.3(7) |
| C(6)-N(2)-C(7) | 121.8(7) | C(4)-C(3)-C(4') | 122.3(6) |
| C(6)-N(2)-C(9) | 122.2(9) | C(5)-C(4)-C(3)  | 129.5(7) |
| C(7)-N(2)-C(9) | 116.0(8) | C(4)-C(5)-C(6)  | 120.7(7) |
| F(3)-C(1)-F(1) | 107.5(9) | N(2)-C(6)-C(5)  | 127.1(8) |
| F(3)-C(1)-F(2) | 106.2(9) | N(2)-C(7)-C(8)  | 112.9(7) |

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(10A)-C(9)-N(2)  | 111(2)    | F(3')-C(1')-F(2') | 109.0(10) |
| C(10B)-C(9)-N(2)  | 117.2(14) | F(1')-C(1')-F(2') | 106.3(9)  |
| O(1')-S(1')-O(2') | 123.4(4)  | F(3')-C(1')-S(1') | 111.6(7)  |
| O(1')-S(1')-N(1') | 108.4(4)  | F(1')-C(1')-S(1') | 110.7(8)  |
| O(2')-S(1')-N(1') | 109.4(4)  | F(2')-C(1')-S(1') | 110.5(7)  |
| O(1')-S(1')-C(1') | 105.2(5)  | C(3')-C(2')-N(1') | 122.3(7)  |
| O(2')-S(1')-C(1') | 104.3(5)  | C(2')-C(3')-C(4') | 124.3(7)  |
| N(1')-S(1')-C(1') | 104.3(4)  | C(3')-C(4')-C(5') | 109.5(6)  |
| C(6')-N(1')-C(2') | 116.5(6)  | C(3')-C(4')-C(3)  | 111.8(7)  |
| C(6')-N(1')-S(1') | 122.1(5)  | C(5')-C(4')-C(3)  | 114.3(6)  |
| C(2')-N(1')-S(1') | 120.2(5)  | C(6')-C(5')-C(4') | 124.6(7)  |
| F(3')-C(1')-F(1') | 108.6(8)  | C(5')-C(6')-N(1') | 122.3(7)  |

**Tabla S11.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: [Fe ( $\sigma$ -N,  $\pi$ (4,5)-1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno) (CO)<sub>3</sub>].

| Distancias     |           |                |           |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| Fe-N(1)        | 2.069(5)  | O(11)-C(11)    | 1.133(10) |
| Fe-C(4)        | 2.067(6)  | O(12)-C(12)    | 1.124(10) |
| Fe-C(5)        | 2.119(6)  | O(13)-C(13)    | 1.117(11) |
| Fe-C(11)       | 1.804(8)  | N(1)-C(2)      | 1.399(8)  |
| Fe-C(12)       | 1.780(8)  | N(2)-C(6)      | 1.304(9)  |
| Fe-C(13)       | 1.836(8)  | N(2)-C(7)      | 1.496(9)  |
| S(1)-O(1)      | 1.415(6)  | N(2)-C(9)      | 1.477(10) |
| S(1)-O(2)      | 1.437(6)  | C(2)-C(3)      | 1.318(10) |
| S(1)-N(1)      | 1.568(5)  | C(3)-C(4)      | 1.458(9)  |
| S(1)-C(1)      | 1.827(9)  | C(4)-C(5)      | 1.429(10) |
| F(1)-C(1)      | 1.321(10) | C(5)-C(6)      | 1.410(9)  |
| F(2)-C(1)      | 1.313(11) | C(7)-C(8)      | 1.503(13) |
| F(3)-C(1)      | 1.311(10) | C(9)-C(10)     | 1.482(12) |
| Ángulos        |           |                |           |
| N(1)-Fe-C(4)   | 81.1(2)   | O(1)-S(1)-O(2) | 120.0(4)  |
| N(1)-Fe-C(5)   | 93.4(2)   | O(1)-S(1)-N(1) | 111.7(3)  |
| C(4)-Fe-C(5)   | 39.9(3)   | O(2)-S(1)-N(1) | 112.6(3)  |
| N(1)-Fe-C(11)  | 88.6(3)   | O(1)-S(1)-C(1) | 102.3(4)  |
| C(4)-Fe-C(11)  | 96.3(3)   | O(2)-S(1)-C(1) | 102.0(4)  |
| C(5)-Fe-C(11)  | 134.7(3)  | N(1)-S(1)-C(1) | 106.2(3)  |
| N(1)-Fe-C(12)  | 177.5(3)  | Fe-N(1)-S(1)   | 129.4(3)  |
| C(4)-Fe-C(12)  | 97.4(3)   | Fe-N(1)-C(2)   | 111.4(4)  |
| C(5)-Fe-C(12)  | 86.7(3)   | S(1)-N(1)-C(2) | 118.6(4)  |
| C(11)-Fe-C(12) | 89.6(3)   | C(6)-N(2)-C(7) | 122.6(6)  |
| N(1)-Fe-C(13)  | 95.1(3)   | C(6)-N(2)-C(9) | 119.8(6)  |
| C(4)-Fe-C(13)  | 152.2(3)  | C(7)-N(2)-C(9) | 117.3(6)  |
| C(5)-Fe-C(13)  | 113.7(3)  | S(1)-C(1)-F(1) | 111.2(6)  |
| C(11)-Fe-C(13) | 111.2(3)  | S(1)-C(1)-F(2) | 111.3(6)  |
| C(12)-Fe-C(13) | 87.2(4)   | F(1)-C(1)-F(2) | 106.2(7)  |

|                |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| S(1)-C(1)-F(3) | 112.0(6) | Fe-C(5)-C(6)    | 99.8(4)  |
| F(1)-C(1)-F(3) | 107.0(7) | C(4)-C(5)-C(6)  | 122.3(6) |
| F(2)-C(1)-F(3) | 108.8(7) | N(2)-C(6)-C(5)  | 126.9(6) |
| N(1)-C(2)-C(3) | 117.4(6) | N(2)-C(7)-C(8)  | 111.8(7) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 119.7(6) | N(2)-C(9)-C(10) | 112.3(7) |
| Fe-C(4)-C(3)   | 107.6(4) | Fe-C(11)-O(11)  | 176.1(7) |
| Fe-C(4)-C(5)   | 72.0(4)  | Fe-C(12)-O(12)  | 176.0(8) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 123.9(6) | Fe-C(13)-O(13)  | 173.5(8) |
| Fe-C(5)-C(4)   | 68.1(4)  |                 |          |

**Tabla S12.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: [Fe ( $\sigma$ -N,  $\pi$ (4,5)-1-Tri-fluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno) (CO)<sub>3</sub>].

Distancias

|             |           |             |           |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Fe-N(1)     | 2.046(5)  | O(11)-C(11) | 1.139(10) |
| Fe-C(4)     | 2.037(7)  | O(12)-C(12) | 1.141(9)  |
| Fe-C(5)     | 2.112(6)  | O(13)-C(13) | 1.135(11) |
| Fe-C(11)    | 1.781(8)  | N(1)-C(2)   | 1.399(9)  |
| Fe-C(12)    | 1.743(7)  | N(2)-C(6)   | 1.314(8)  |
| Fe-C(13)    | 1.821(9)  | N(2)-C(7)   | 1.471(9)  |
| S(1)-O(1)   | 1.421(5)  | N(2)-C(9)   | 1.461(9)  |
| S(1)-O(2)   | 1.431(5)  | N(1')-C(2') | 1.423(9)  |
| S(1)-N(1)   | 1.582(5)  | N(1')-C(6') | 1.421(9)  |
| S(1)-C(1)   | 1.807(8)  | C(2)-C(3)   | 1.313(10) |
| S(1')-O(1') | 1.409(6)  | C(3)-C(4)   | 1.477(10) |
| S(1')-O(2') | 1.406(6)  | C(3)-C(4')  | 1.506(9)  |
| S(1')-N(1') | 1.601(6)  | C(4)-C(5)   | 1.414(9)  |
| S(1')-C(1') | 1.802(9)  | C(5)-C(6)   | 1.407(9)  |
| F(1)-C(1)   | 1.337(9)  | C(7)-C(8)   | 1.487(12) |
| F(2)-C(1)   | 1.325(11) | C(9)-C(10)  | 1.500(10) |
| F(3)-C(1)   | 1.308(9)  | C(2')-C(3') | 1.324(11) |
| F(1')-C(1') | 1.317(10) | C(3')-C(4') | 1.499(9)  |
| F(2')-C(1') | 1.322(10) | C(4')-C(5') | 1.499(10) |
| F(3')-C(1') | 1.309(10) | C(5')-C(6') | 1.317(11) |

Ángulos

|               |          |                |          |
|---------------|----------|----------------|----------|
| N(1)-Fe-C(4)  | 81.2(2)  | N(1)-Fe-C(12)  | 174.3(3) |
| N(1)-Fe-C(5)  | 94.5(2)  | C(4)-Fe-C(12)  | 94.0(3)  |
| C(4)-Fe-C(5)  | 39.8(2)  | C(5)-Fe-C(12)  | 83.4(3)  |
| N(1)-Fe-C(11) | 87.1(3)  | C(11)-Fe-C(12) | 90.8(3)  |
| C(4)-Fe-C(11) | 99.0(3)  | N(1)-Fe-C(13)  | 95.1(3)  |
| C(5)-Fe-C(11) | 137.3(3) | C(4)-Fe-C(13)  | 152.8(3) |

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(5)-Fe-C(13)     | 114.6(3) | N(1)-C(2)-C(3)    | 118.5(6) |
| C(11)-Fe-C(13)    | 107.7(4) | C(2)-C(3)-C(4)    | 117.1(6) |
| C(12)-Fe-C(13)    | 90.5(3)  | C(2)-C(3)-C(4')   | 123.4(6) |
| O(1)-S(1)-O(2)    | 120.3(3) | C(4)-C(3)-C(4')   | 119.5(6) |
| O(1)-S(1)-N(1)    | 113.1(3) | Fe-C(4)-C(3)      | 109.6(4) |
| O(2)-S(1)-N(1)    | 111.1(3) | Fe-C(4)-C(5)      | 73.0(4)  |
| O(1)-S(1)-C(1)    | 101.7(3) | C(3)-C(4)-C(5)    | 123.1(6) |
| O(2)-S(1)-C(1)    | 103.4(3) | Fe-C(5)-C(4)      | 67.2(4)  |
| N(1)-S(1)-C(1)    | 105.2(3) | Fe-C(5)-C(6)      | 101.8(4) |
| O(1')-S(1')-O(2') | 122.7(4) | C(4)-C(5)-C(6)    | 124.5(6) |
| O(1')-S(1')-N(1') | 109.0(3) | N(2)-C(6)-C(5)    | 126.5(6) |
| O(2')-S(1')-N(1') | 109.4(3) | N(2)-C(7)-C(8)    | 112.2(7) |
| O(1')-S(1')-C(1') | 105.5(4) | N(2)-C(9)-C(10)   | 113.8(6) |
| O(2')-S(1')-C(1') | 104.8(4) | Fe-C(11)-O(11)    | 176.7(7) |
| N(1')-S(1')-C(1') | 103.6(4) | Fe-C(12)-O(12)    | 177.6(6) |
| Fe-N(1)-S(1)      | 128.6(3) | Fe-C(13)-O(13)    | 175.4(7) |
| Fe-N(1)-C(2)      | 111.9(4) | S(1')-C(1')-F(1') | 111.9(6) |
| S(1)-N(1)-C(2)    | 118.3(4) | S(1')-C(1')-F(2') | 111.1(6) |
| C(6)-N(2)-C(7)    | 121.9(6) | F(1')-C(1')-F(2') | 106.3(7) |
| C(6)-N(2)-C(9)    | 120.1(6) | S(1')-C(1')-F(3') | 111.8(6) |
| C(7)-N(2)-C(9)    | 118.0(5) | F(1')-C(1')-F(3') | 108.2(7) |
| S(1')-N(1')-C(2') | 120.7(5) | F(2')-C(1')-F(3') | 107.3(7) |
| S(1')-N(1')-C(6') | 121.0(5) | N(1')-C(2')-C(3') | 121.1(6) |
| C(2')-N(1')-C(6') | 117.2(6) | C(2')-C(3')-C(4') | 124.8(7) |
| S(1)-C(1)-F(1)    | 111.2(6) | C(3)-C(4')-C(3')  | 111.2(6) |
| S(1)-C(1)-F(2)    | 112.1(5) | C(3)-C(4')-C(5')  | 110.5(5) |
| F(1)-C(1)-F(2)    | 105.1(6) | C(3')-C(4')-C(5') | 109.0(6) |
| S(1)-C(1)-F(3)    | 112.9(6) | C(4')-C(5')-C(6') | 124.4(7) |
| F(1)-C(1)-F(3)    | 106.5(6) | N(1')-C(6')-C(5') | 121.9(7) |
| F(2)-C(1)-F(3)    | 108.7(7) |                   |          |

**Tabla S13.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: **Trifluorometansulfonato de 1,5-Bis(dimetilamino)pentametinio.**

Distancias

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| S(1)-O(1) | 1.391(19) | N(1)-C(7) | 1.292(26) |
| S(1)-C(1) | 1.776(38) | C(2)-C(3) | 1.343(35) |
| C(1)-F(1) | 1.359(34) | C(3)-C(4) | 1.365(28) |
| N(1)-C(2) | 1.444(34) |           |           |

Ángulos

|                |           |                |           |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| O(1)-S(1)-O(2) | 112.1(17) | C(7)-N(1)-C(8) | 122.9(27) |
| O(1)-S(1)-C(1) | 104.4(20) | N(1)-C(2)-C(3) | 123.1(23) |
| F(1)-C(1)-F(2) | 111.6(13) | C(2)-C(3)-C(4) | 128.7(20) |
| S(1)-C(1)-F(1) | 108.4(13) | C(3)-C(4)-C(5) | 136.5(33) |
| C(2)-N(1)-C(7) | 91.3(16)  |                |           |

**Table S14.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para: **N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina.**

| Distancias     |           |                |           |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| S(1)-O(1)      | 1.429(3)  | N(1)-C(6)      | 1.354(5)  |
| S(1)-O(2)      | 1.434(3)  | C(2)-C(3)      | 1.391(6)  |
| S(1)-N(2)      | 1.562(3)  | C(3)-H(3)      | 0.918(49) |
| S(1)-C(1)      | 1.818(4)  | C(3)-C(4)      | 1.364(6)  |
| F(1)-C(1)      | 1.329(5)  | C(4)-H(4)      | 1.010(69) |
| F(2)-C(1)      | 1.317(5)  | C(4)-C(5)      | 1.394(7)  |
| F(3)-C(1)      | 1.324(6)  | C(5)-H(5)      | 0.943(45) |
| N(2)-C(2)      | 1.369(4)  | C(5)-C(6)      | 1.348(7)  |
| N(1)-H(1)      | 0.860(49) | C(6)-H(6)      | 0.942(51) |
| N(1)-C(2)      | 1.355(5)  |                |           |
| Ángulos        |           |                |           |
| O(1)-S(1)-O(2) | 118.6(2)  | N(2)-C(2)-N(1) | 113.0(3)  |
| O(1)-S(1)-N(2) | 107.7(2)  | N(2)-C(2)-C(3) | 130.4(3)  |
| O(2)-S(1)-N(2) | 116.9(2)  | N(1)-C(2)-C(3) | 116.6(3)  |
| O(1)-S(1)-C(1) | 102.9(2)  | C(2)-C(3)-H(3) | 116.6(32) |
| O(2)-S(1)-C(1) | 103.3(2)  | C(2)-C(3)-C(4) | 120.2(4)  |
| N(2)-S(1)-C(1) | 105.4(2)  | H(3)-C(3)-C(4) | 123.2(33) |
| S(1)-N(2)-C(2) | 123.0(3)  | C(3)-C(4)-H(4) | 121.5(30) |
| H(1)-N(1)-C(2) | 115.1(28) | C(3)-C(4)-C(5) | 121.4(5)  |
| H(1)-N(1)-C(6) | 120.9(28) | H(4)-C(4)-C(5) | 116.6(30) |
| C(2)-N(1)-C(6) | 123.7(4)  | C(4)-C(5)-H(5) | 122.3(31) |
| S(1)-C(1)-F(1) | 110.7(3)  | C(4)-C(5)-C(6) | 117.7(4)  |
| S(1)-C(1)-F(2) | 112.6(3)  | H(5)-C(5)-C(6) | 120.0(30) |
| F(1)-C(1)-F(2) | 107.1(4)  | N(1)-C(6)-C(5) | 120.4(4)  |
| S(1)-C(1)-F(3) | 112.2(3)  | N(1)-C(6)-H(6) | 114.2(32) |
| F(1)-C(1)-F(3) | 106.5(4)  | C(5)-C(6)-H(6) | 125.3(32) |
| F(2)-C(1)-F(3) | 107.3(3)  |                |           |



**Tabla S15.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno de: **1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.**

| Átomo  | x     | y    | z    | Uiso |
|--------|-------|------|------|------|
| H(2)   | 1138  | 2822 | 7743 | 80   |
| H(3)   | -24   | 306  | 6904 | 80   |
| H(4)   | -8    | 3134 | 5995 | 80   |
| H(5)   | -1290 | 787  | 5058 | 80   |
| H(6)   | -1100 | 3658 | 4339 | 80   |
| H(7A)  | -2216 | 302  | 3426 | 80   |
| H(7B)  | -3048 | 967  | 2418 | 80   |
| H(8A)  | -3980 | -10  | 3646 | 80   |
| H(8B)  | -4177 | 1702 | 3561 | 80   |
| H(8C)  | -3344 | 1037 | 4570 | 80   |
| H(9A)  | -2005 | 4499 | 2717 | 80   |
| H(9B)  | -2313 | 3255 | 1833 | 80   |
| H(10A) | -3748 | 4857 | 1718 | 80   |
| H(10B) | -3790 | 4536 | 2944 | 80   |
| H(10C) | -4098 | 3290 | 2057 | 80   |

**Tabla S16.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno de: **1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dimetilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.**

| Átomo | x     | y    | z    | Uiso |
|-------|-------|------|------|------|
| H(2)  | -365  | 8421 | 2350 | 80   |
| H(4)  | -1045 | 7912 | 3187 | 80   |
| H(5)  | 244   | 6851 | 3891 | 80   |
| H(6)  | -2042 | 7560 | 3996 | 80   |
| H(7A) | -2798 | 6554 | 5251 | 80   |
| H(7B) | -3439 | 6713 | 4654 | 80   |
| H(7C) | -2922 | 7466 | 5011 | 80   |
| H(8A) | -1111 | 6006 | 5215 | 80   |
| H(8B) | -60   | 6534 | 4950 | 80   |
| H(8C) | -613  | 5793 | 4594 | 80   |
| H(2') | 3648  | 7402 | 3889 | 80   |
| H(3') | 2738  | 8015 | 3169 | 80   |
| H(4') | 1983  | 7057 | 2461 | 80   |
| H(5') | 960   | 5842 | 2811 | 80   |
| H(6') | 1869  | 5243 | 3536 | 80   |

**Tabla S17.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno de 1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno.

| Átomo  | x    | y    | z     | Uiso |
|--------|------|------|-------|------|
| H(2)   | 5910 | 2397 | 921   | 80   |
| H(4)   | 5058 | 3404 | 52    | 80   |
| H(5)   | 3082 | 3958 | 886   | 80   |
| H(6)   | 4352 | 4354 | -1237 | 80   |
| H(7A)  | 1597 | 5415 | -812  | 80   |
| H(7B)  | 2030 | 4913 | 359   | 80   |
| H(8A)  | 477  | 4363 | -511  | 80   |
| H(8B)  | 1457 | 3796 | -699  | 80   |
| H(8C)  | 1025 | 4298 | -1870 | 80   |
| H(9A)  | 2653 | 5794 | -2340 | 80   |
| H(9B)  | 3879 | 5543 | -2367 | 80   |
| H(10A) | 3081 | 5334 | -4058 | 80   |
| H(10B) | 2235 | 4819 | -3331 | 80   |
| H(10C) | 3458 | 4569 | -3357 | 80   |
| H(10D) | 3980 | 5459 | -4019 | 80   |
| H(10E) | 3741 | 4592 | -3658 | 80   |
| H(10F) | 4648 | 5054 | -2898 | 80   |
| H(2')  | 1148 | 2613 | 1935  | 80   |
| H(3')  | 2704 | 2015 | 1801  | 80   |
| H(4')  | 4025 | 2452 | 3352  | 80   |
| H(5')  | 4130 | 3809 | 3809  | 80   |
| H(6')  | 2547 | 4363 | 3938  | 80   |

**Tabla S18.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno del complejo [Fe ( $\sigma$ -N,  $\pi$ (4,5)-1-Trifluorometansulfonil-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno) (CO)<sub>3</sub>].

| Átomo  | x    | y    | z     | Uiso |
|--------|------|------|-------|------|
| H(2)   | 517  | 3865 | 7839  | 80   |
| H(3)   | 1084 | 4744 | 9139  | 80   |
| H(4)   | 1989 | 3595 | 10443 | 80   |
| H(5)   | 3894 | 3055 | 10094 | 80   |
| H(6)   | 3296 | 3360 | 8343  | 80   |
| H(7A)  | 6486 | 1874 | 9128  | 80   |
| H(7B)  | 5571 | 2098 | 9886  | 80   |
| H(8A)  | 7276 | 3231 | 10328 | 80   |
| H(8B)  | 6264 | 4058 | 9843  | 80   |
| H(8C)  | 7374 | 3601 | 9304  | 80   |
| H(9A)  | 6105 | 2963 | 7647  | 80   |
| H(9B)  | 4698 | 3277 | 7327  | 80   |
| H(10A) | 4253 | 1270 | 7512  | 80   |
| H(10B) | 5720 | 1095 | 7520  | 80   |
| H(10C) | 4942 | 1611 | 6647  | 80   |

**Tabla S19.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno del complejo [Fe ( $\sigma$ -N,  $\pi$ (4,5)-1-Trifluorometansulfonil-3-(4-(1-trifluorometansulfonil)-1,4-dihidropiridinil)-6-(dietilamino)-1-azahexa-1,3,5-trieno) (CO)<sub>3</sub>].

| Átomo  | x    | y     | z    | Uiso |
|--------|------|-------|------|------|
| H(2)   | 5519 | -681  | 3516 | 80   |
| H(4)   | 3568 | -172  | 3966 | 80   |
| H(5)   | 3020 | -296  | 2900 | 80   |
| H(6)   | 4371 | -1019 | 2492 | 80   |
| H(7A)  | 2785 | -152  | 1860 | 80   |
| H(7B)  | 2854 | -732  | 1196 | 80   |
| H(8A)  | 2579 | -2169 | 1758 | 80   |
| H(8B)  | 2451 | -1549 | 2403 | 80   |
| H(8C)  | 1958 | -1428 | 1792 | 80   |
| H(9A)  | 4510 | -1626 | 1516 | 80   |
| H(9B)  | 3850 | -2064 | 1184 | 80   |
| H(10A) | 4355 | -224  | 852  | 80   |
| H(10B) | 4510 | -1155 | 415  | 80   |
| H(10C) | 3751 | -773  | 478  | 80   |
| H(2')  | 3462 | -959  | 5649 | 80   |
| H(3')  | 4529 | -647  | 5228 | 80   |
| H(4')  | 4951 | -1712 | 4397 | 80   |
| H(5')  | 4187 | -2676 | 3745 | 80   |
| H(6')  | 3144 | -3023 | 4200 | 80   |

**Tabla S20.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno de **Trifluorometansulfonato de 1,5-Bis(dimetilamino)pentametinio.**

| Átomo | x    | y    | z      | Uiso |
|-------|------|------|--------|------|
| H(2)  | 6166 | 1692 | -10826 | 80   |
| H(3)  | 5596 | -998 | -12661 | 80   |
| H(4)  | 5000 | 1529 | -15000 | 80   |
| H(7A) | 7518 | 1028 | -5805  | 80   |
| H(7B) | 7484 | 1696 | -8102  | 80   |
| H(7C) | 6421 | 1709 | -7665  | 80   |

**Tabla S21.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno de **N'-Trifluorometansulfonil-2-aminopiridina.**

| Átomo | x         | y         | z        | Uiso   |
|-------|-----------|-----------|----------|--------|
| H(1)  | 5824(81)  | -1435(50) | 4585(52) | 53(12) |
| H(3)  | 893(91)   | -1359(54) | 2012(54) | 70(14) |
| H(4)  | 2486(109) | -4103(68) | 1471(67) | 97(18) |
| H(5)  | 5797(83)  | -5408(55) | 2722(49) | 62(12) |
| H(6)  | 7528(93)  | -3937(58) | 4264(55) | 73(14) |

## Pruebas de Actividad Biológica

Las pruebas para la Determinación de la Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) antimicrobiana se realizaron por el método de Dilución Seriada en Medio Líquido, de acuerdo al siguiente protocolo recomendado por The National Committee for Clinical Laboratory Standards.(106)

1. Diluciones (10 a 200  $\mu\text{g/ml}$ ) en agua bidestilada estéril de los compuestos fueron adicionadas a caldo Mueller-Hinton en tubos de cultivo con tapa de aereación. Los volúmenes finales fueron de 1 ml.
2. A partir de un cultivo reciente de *Enterococcus faecalis* ATCC29212, se inocularon en los medios de cultivo un total de  $10^6$  UFC/ml evaluados nefelométricamente.
3. Los tubos fueron incubados con agitación (150 rpm) a  $37^\circ\text{C}$  durante 24 horas.
4. La turbidez de los cultivos se evaluó espectrofotométricamente a 550 nm; la concentración mínima que inhibió totalmente el desarrollo bacteriano se interpretó como la Concentración Mínima Inhibitoria.

## Referencias

- (1) G. Wilkinson, Ed., 1982, *Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*. Vol 4, Oxford: Pergamon Press. *Idem, ibid.*, Vol. 8, 939.
- (2) A.J. Pearson, 1994, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, London: Academic Press.
- (3) P. J. Harrington, 1960, *Transition Metals in Total Synthesis*, New York: John Wiley & Sons,
- (4) R. Gree, *Synthesis*, 1989, 341.
- (5) A. Hafner, W. von Phiipsborn, A. Salzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 1985, 126.
- (6) G. R. Stephenson, H. Finch, D. A. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **49**, 1993, 5649.
- (7) C. Quirosa-Guillou, J. -P.. Lellouche, *J. Org. Chem.* **59**, 1994, 4693.
- (8) W. R. Roush, C. K. Wada, *Tetrahedron Lett.* **35**, 1994, 7374.
- (9) W. R. Roush, C. K. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1994, 2151.
- (10) M. Uemura, T. Minami, Y. Yamashita, K. Hiyoshi, Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **28**, 1987, 641.
- (11) C. Iwata, Y. Takemoto, *Chem. Commun.*, 1996, 2497.
- (12) H. Sliwa, A. Tartar, *Tetrahedron* **35**, 1979, 341
- (13) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **72**, 1972, 1.
- (14) A. Weissberger, (ed.), *"The Chemistry of Heterocyclic Compounds"*, E. Klingsberg, (ed.), *Pyridine and its Derivatives*" 1960, Part 1, pp. 57-280, 1961, Part 2, pp. 30-80, 1974, Part 1 supplement, pp. 102-376, 1974. Part 2 supplement, pp. 81-94.
- (15) T. Zinke, W. Würker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **338**, 1904, 121.
- (16) W. Köning, *J. Prakt. Chem.* **69**, 1904, 105.



- (17) P. Baumgarten, *Ber. Chem.* **57**, 1924, 1622.
- (18) A. Ibbotson, A. C. Reduto dos Reis, S. P. Saberi, A. M. Z. Slawin, S. E. Thomas, G. J. Tustin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1992, 1251.
- (19) M. K. Hassan, R. M. Hassan, M. A. Abd-Alla, *Monatsh. Chem.* **122**, 1991, 829.
- (20) R. D. Howells, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.* **77**, 1977, 69.
- (21) T. Gramstad, R. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4069.
- (22) J. K. Harrington, R. D. Trepka, *US Patent* 3 629 332 (1971); *Chem Abstr.* **76**, 1971, 72254c.
- (23) J. B. Hendrickson, R. Bergeron, A. Giga, D. Sternbach, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1973, 3412.
- (24) P. von R. Schleyer, W. F. Sliwinsky, G. W. VanDine, U. Scholikopf, J. Paust, K. Fellenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1972, 125.
- (25) Z-Ch. Chu, P. J. Stang, *Tetrahedon Lett.* **25**, 1984, 3923.
- (26) J. Becher, *Synthesis*, 1980, 589.
- (27) T. J. van Bergen, R. M. Kellog, *J. Org. Chem.* **36**, 1971, 1705.
- (28) B.F. Hallam, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1958, 642.
- (29) H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling, O. Pferengle, *Ann. Chem.* **482**, 1930, 161.
- (30) M.L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3753.
- (31) R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, 594.
- (32) B. Dickens, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **37**, 1962, 2084.
- (33) J. D. Edwards, J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, V. Riera, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1976, 75.
- (34) R.B.King, T.A. Manuel, F.G.A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 1961, 233.
- (35) H.D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1963, 1588.
- (36) H.W. Whitlock, V.N. Chuah, *Inorg. Chem.* **4**, 1965, 424.
- (37) Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Organometallic Chem.* **269**, 1984, 191.

- (38) G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 1969, Vol II, p. 65.
- (39) R. Pettit and G. F. Emerson, *Advances in Organometallic Chemistry*, 1964, Vol 1, p. 1.
- (40) A. J. Birch, W. D. Raverty, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1980, 197.
- (41) L. Hill, C. J. Richards, S. P. Saberi, S. E. Thomas, *Pure Appl. Chem.* **64**, 1992, 371.
- (42) D. Leibfritz, H. Dieck, *J. Organomet. Chem.* **105**, 1976, 255.
- (43) G. Cardaci, G. Bellachioma, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1976, 1735.
- (44) A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, N. A. Stelzer, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **182**, 1979, 393.
- (45) L. A. P. Kane -Maguire, S. G. Pyne, A. F. H. Siu, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **49**, 1996, 673.
- (46) H. J. Knölker, P. Gonser, P. G. Jones, *Synlett*, 1994, 405.
- (47) K. G. Morris, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1991, 97.
- (48) T. N. Danks, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1990, 761.
- (48) T. N. Danks, S. E. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **29**, 1988, 1425.
- (50) S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inor. Chem.* **6**, 1967, 20.
- (51) A. De Cian, R. Weiss, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1972, 3264.
- (52) D. C. Dittmer, K. Takahashi, M. Iwanami, A. I. Tsai, P. I. Chang, B. B. Blinder, I. K. Stamus, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1976, 2795.
- (53) R. L. Harlow, C. E. Pfluger, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1973, 2633.
- (54) K. Takahashi, M. Iwanami, A. Tsai, P. L. Chang, R. L. Harlow, L. E. Harris, J. E. McCaskie, C. E. Pfluger, D. C. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1973, 6113.
- (55) M. Franck-Newman, D. Martina, M. P. Heitz, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1982, 3493.
- (56) M. Franck-Newman, C. Briswalter, P. Chemla, D. Martina, *Synlett*, 1990, 637.
- (57) C. H. De Puy, T. Jones, R. L. Parton, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1974, 5602.

- (58) R. Roulet, E. Tagliaferri, P. Vogel, G. Chapuis, *J. Organomet. Chem.* **208**, 1981, 353.
- (59) Y. Takemoto, J. Takeuchi, C. Iwata, *Tetrahedron Lett.* **34**, 1993, 6069.
- (60) A. J. Carty, G. Kan, D. P. Madden, V., Snieckus, M. Stanton, T. Birchall, *Organometal. Chem.* **32**, 1971, 241.
- (61) J. Streith, A. Blind, J. -M. Cassal, C. Sogwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 948.
- (62) J. Streith, J. -M. Cassal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 1968, 129.
- (63) J. Streith, J. -M. Cassal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2175.
- (64) Maas, G., Feith, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 1985, 511.
- (65) Molyneux, R. J., Wong, R. Y., *Tetrahedron* **33**, 1977, 1931.
- (66) Zoltewicz, J. A., Helmick, L. S., O'Halloran, J. K., *J. Org. Chem.* **41**, 1976, 1303.
- (67) Olofson, R. A. Zimmerman, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1967, 5057.
- (68) Kennard K. C., Hamilton, C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1955, 1156.
- (69) Damji, S. W., Fyfe, C. A., Smith, D., Sharom, F. J., *J. Org. Chem.* **44**, 1979, 1757
- (70) Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1968, 223
- (71) Kruger, G. J., Gafner, G., *Acta Cryst.* **B27**, 1971, 326.
- (72) *Idem, ibid.*, **B28**, 1972, 272.
- (73) Basak, A. K., Chaudhuri, S., Mazumdar, S. K., *Acta Cryst.* **C40**, 1990, 1848.
- (74) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. González, R. L. Martín, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, *Gaussian 92/DFT, Revision G. 2*. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA., 1993.
- (75) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 1988, 785.
- (76) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1993, 1372. *Idem, ibid.*, *item*, 5648.
- (77) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys* **58**, 1980, 1200.

- (78) E. D. Glending, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 4.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison WI, 1994.
- (79) M. Green, B. Lewis, J. J. Daly, F. Sanz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 1118.
- (80) E. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, S. Toma, S. A. Sim, D. I. Woodhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 257.
- (81) M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **9**, 1970, 2430.
- (82) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1979, 3801.
- (83) F. U. Axe, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1984, 6230.
- (84) H. W. Fruhauf, F. Seils, M. J. Romao, R. J. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 1983, 992.
- (85) A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, Y. M. Antipin, Y. T. Struch, Y. A. Belousov, V. N. Babin, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* **137**, 1977, 207.
- (86) P. L. Rodrique, M. Van Meerssche, P. Piret, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1969, 519.
- (87) Ch. H. Sun, T. J. Chow, L. K. Liu, *Organometallics* **9**, 1990, 560.
- (88) A. N. Nesmeyanov, L. V. Tybin, N. A. Stelzer, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **182**, 1979, 399.
- (89) J. O. Selzer, B. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **80**, 1976, 631.
- (90) M. Honda, Ch. Katayama, J. Yanaka, *Acta Crystallogr.* **B42**, 1986, 90.
- (91) B. Ziemer, S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **317**, 1975, 185.
- (92) T. J. Rink, S. B. Hladky, 1982, *Red Cell Membranes-A methodological Approach*, edited by J. C. Ellory & J. D. Young, pp 321-334, London: Academic Press.
- (93) F. M. Hamer, 1964, *The Cyanine Dyes and Related Compounds. The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, edited by A. Weissberg. New York, London: Wiley-Interscience.
- (94) B. G. Anex, W. T. Simpson, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 1960, 466.
- (95) M. Emmelius, G. Pawloski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 1989, 1445.

- (96) Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc. 1980 *Standard Spectra Collection*. Researchers, Editors and Publishers, USA. 2-aminopiridina:  $^1\text{H}$ , Espectro No. 10399;  $^{13}\text{C}$ , Espectro No. 6447C. 2-piridinol:  $^1\text{H}$ , espectros No. 9064M y 9891M;  $^{13}\text{C}$ , Espectro No. 2633C.
- (97) A. Kvick, S. S. Booles, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1972, 3405.
- (98) I. Bar, J. Berstein, *J. Pharm. Sci.* **74**, 1985, 255
- (99) M., Alleaume, J. Decap, *Acta Crystallogr.* **18**, 1965, 731.
- (100) G. J. Kruger, C. Gafner, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1972, 272.
- (101) P. H. Bell, R. O. Robin, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1942, 2905.
- (102) J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach, K. W. Bair, *Acc. Chem. Res.* **10**, 1977, 306.
- (103) S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Cryst.* **28**, 1995, 53.
- (104) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **27**, 1994, 435.
- (105) G.M. Sheldrick, *SHELXL93. Program for Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany 1993.
- (106) G.M. Sheldrick, *SHELXTL/PC User's Manual*. Siemens Analytical X-rays Instruments, Inc. Madison Wisconsin USA, 1990.
- (107) National Committee for Clinical Laboratory Standards. *Methods for dilution Antimicrobial Susceptibility Test for Bacteria that Grow Aerobically*, (1993), 3rd. Edition. NCCLS, Villanova.

## Nucleophilic Reactions on 1-Trifluoromethanesulfonylpyridinium Trifluoromethanesulfonate (Triflylpyridinium Triflate, TPT). Ring-Opening and "Unexpected" 1,4-Dihydropyridine Reaction Products<sup>1)</sup>

Rubén Alfredo TOSCANO,\* María del Carmen HERNÁNDEZ-GALINDO, Raúl ROSAS, Olivia GARCÍA-MELLADO,<sup>2)</sup> Federico del RÍO PORTILLA, Carlos AMÁBILE-CUEVAS,<sup>3)</sup> and Cecilio ÁLVAREZ-TOLEDANO

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-213, México, D. F., México. Received October 18, 1996; accepted February 14, 1997

The reaction products of 1-trifluoromethanesulfonylpyridinium trifluoromethanesulfonate (TPT) with secondary amines have been thoroughly examined by spectroscopic and X-ray diffraction methods. The products include the normal ones expected for a ring-opening reaction (1-azahexatriene and cyanine) in addition to the "unexpected" formation of a 4-substituted 1,4-dihydropyridine. Tandem reactions—ring-opening, nucleophilic addition—on the pyridinium ring seems to be the most probable pathway to the 1,4-dihydropyridine compounds. Preliminary tests on the compounds revealed significant anti-microbial activity against Gram-positive bacteria, with moderate specificity towards *Enterococcus faecalis*.

**Key words** pyridinium salt; pyridinium ring-opening; 1-azahexatriene; 1,4-dihydropyridine

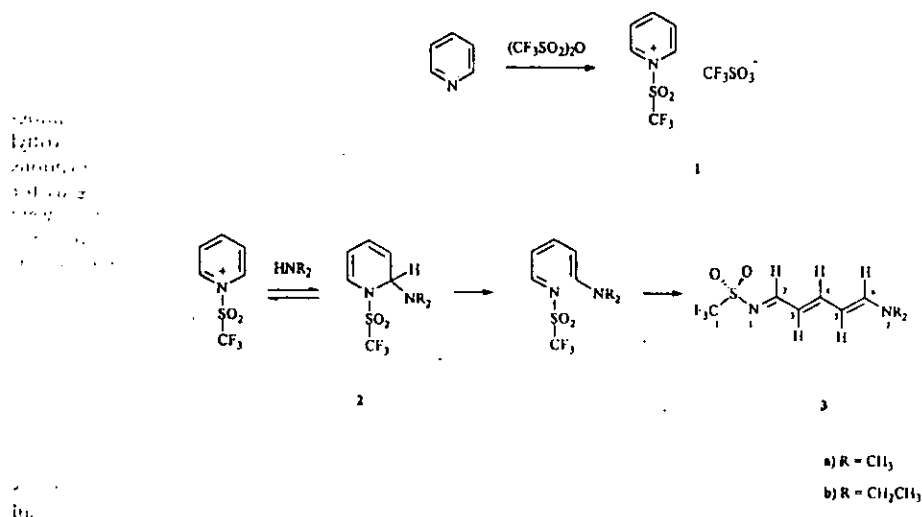
It is well known that the treatment of pyridinium compounds with nucleophiles results in an isolable ring-opened product<sup>4)</sup> or the formation of dihydropyridines.<sup>5)</sup> The most important condition for a successful pyridine ring-opening is the presence of an electrophilic substituent at the pyridine nitrogen, as in the classical Zincke,<sup>6)</sup> Köning,<sup>7)</sup> and Baumgarten<sup>8)</sup> ring-opening reactions. Nucleophiles other than hydroxide, such as ammonia, compounds containing active methylenes or an amine, have also been used to promote the opening of the pyridine ring.

In connection with studies upon the coordination ability of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  towards conjugated systems, we have achieved the synthesis of 1-azahexatrienes and the product of a  $\gamma$ -addition to the pyridinium ring by utilizing trifluoromethanesulfonylpyridinium trifluoromethanesulfonate (TPT).

### Results and Discussion

We have found that TPT (1), which is readily accessible from the trifluoromethanesulfonic anhydride  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  and pyridine (see Experimental), is attacked at the  $\alpha$ -carbon by secondary amines. As usual, the primary product (2) undergoes ring-opening to give the 1-azahexatriene (3) (Chart 1).

When gaseous dimethylamine was bubbled into a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspension of TPT, the 1,5-bis(dimethylamino)pentamethinium trifluoromethanesulfonate 4a and the 1,4-dihydropyridine 5a were obtained as the only products. In a second run, the bubbling rate was reduced (visually evaluated) to the minimum, and again the only products were 4a and 5a, although the yield of the latter was increased. Likewise, when the nucleophilic agent was changed to diethylamine, stoichiometric quantities were used and the addition rate of nucleophile and reaction



\* To whom correspondence should be addressed.

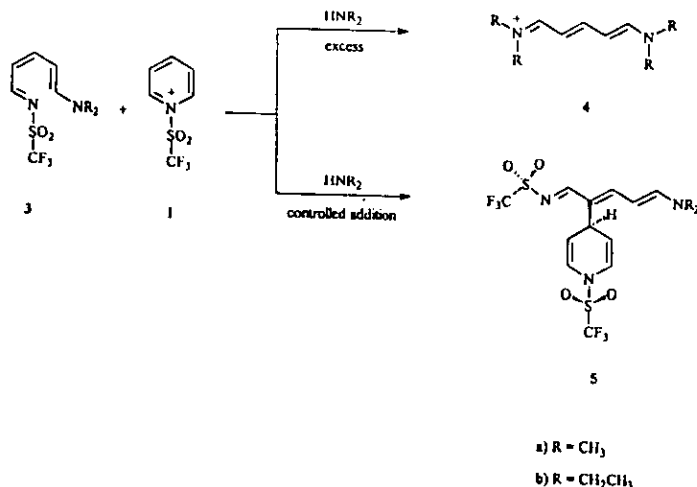


Chart 2

Table 1.  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$ -NMR Data for Compounds in This Paper (in  $\text{CDCl}_3$ )

|                    | 3b                        | 4a                        | 5a                         | 5b                        |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| C-1 <sup>a)</sup>  | 120.03<br>( $J = 321$ Hz) | 120.30<br>( $J = 319$ Hz) | 119.92<br>( $J = 319$ Hz)  | 119.92<br>( $J = 321$ Hz) |
| C-2                | 172.21                    | 103.30                    | 170.42                     | 171.13                    |
| C-3                | 114.22                    | 163.84                    | 123.14                     | 123.38                    |
| C-4                | 165.95                    | 161.99                    | 165.60                     | 165.37                    |
| C-5                | 103.66                    | same as C-3               | 102.12                     | 101.26                    |
| C-6                | 159.39                    | same as C-2               | 162.82                     | 159.33                    |
| C-7                | 44.05 <sup>b)</sup>       | 38.00                     | 38.41                      | 44.55 <sup>b)</sup>       |
| C-8                | 12.18 <sup>a)</sup>       | 46.13                     | 46.62                      | 11.90 <sup>a)</sup>       |
| C-9                | 51.88 <sup>b)</sup>       | same as C-7               | —                          | 52.18 <sup>b)</sup>       |
| C-10               | 14.35 <sup>a)</sup>       | same as C-8               | —                          | 14.41 <sup>a)</sup>       |
| C-4'               | —                         | —                         | 35.88                      | —                         |
| C-3'               | —                         | —                         | 112.47                     | 112.32                    |
| C-2'               | —                         | —                         | 121.37                     | 121.09                    |
| C-1' <sup>a)</sup> | —                         | —                         | 119.87<br>( $J = 325$ Hz)  | 119.57<br>( $J = 323$ Hz) |
| F <sup>a)</sup>    | -80.0                     | -86.01                    | -79.60<br>-81.55<br>-80.50 | -81.55<br>-85.21          |

a) Quartet. b, c) May be interchanged in each column. d) Relative to  $\text{C}_6\text{F}_6$ .

time were carefully controlled, we were able to isolate the new crystalline solids 3b and 5b. These observations are consistent with the initial formation of 1-azahexatriene (3), which, in the presence of TPT, competes with the secondary amine to give 4-substituted 1,4-dihydropyridine (Chart 2). This reaction pathway was supported by the quantitative conversion of 3b into 5b under the same reaction conditions but in the absence of amine.

Although classical<sup>6-8)</sup> or modified<sup>9)</sup> pyridine ring-opening reactions have been widely studied or applied as synthetic methods, to our knowledge this is the first report of a pyridinium ring alkylation by a reagent self-produced by the substrate. The factors favoring  $\alpha$ - or  $\gamma$ -attack of nucleophiles on pyridinium salts are still unclear,<sup>10)</sup> though Klopman<sup>11)</sup> has suggested a correlation of attack at the 2 and 4 positions in pyridines with the hardness and softness, respectively, of the nucleophile.

Table 2. Crystal Data and Structure Refinements

| Compound                               | 3b                                 | 5a                 | 5b                                 |
|--|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| Crystal dimensions, mm                 | 0.60 × 0.20 × 0.02                 | 0.40 × 0.24 × 0.12 | 0.70 × 0.24 × 0.04                 |
| Formula weight                         | 284.30                             | 467.41             | 495.46                             |
| Crystal system                         | Monoclinic                         | Orthorhombic       | Monoclinic                         |
| <i>a</i> , Å                           | 12.450 (1)                         | 11.144 (1)         | 12.311 (2)                         |
| <i>b</i> , Å                           | 9.044 (2)                          | 16.023 (1)         | 17.221 (4)                         |
| <i>c</i> , Å                           | 12.468 (2)                         | 22.995 (3)         | 10.286 (3)                         |
| $\beta$ , °                            | 102.45 (1)                         | —                  | 91.04 (3)                          |
| Cell volume, Å <sup>3</sup>            | 1370.9 (4)                         | 4106.0 (7)         | 2180.5 (9)                         |
| Space group                            | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> | <i>P</i> bca       | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> |
| Formula units                          | 4                                  | 8                  | 4                                  |
| $D_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1.378                              | 1.512              | 1.509                              |
| $\mu_{\text{calc}}$ , mm <sup>-1</sup> | 2.430                              | 3.104              | 2.956                              |
| $2\theta$ range, deg                   | 3.0 to 105                         | 3.0 to 113.5       | 3.0 to 105                         |
| Refins./parameters                     | 1565/164                           | 2745/263           | 2496/290                           |
| <i>R</i> , <i>wR</i> <sub>2</sub>      | 0.0621, 0.159                      | 0.065, 0.1546      | 0.0769, 0.2154                     |
| <i>S</i>                               | 1.032                              | 1.031              | 1.055                              |
| Min., max. residuals $e\text{Å}^{-3}$  | -0.23, 0.26                        | -0.31, 0.23        | -0.57, 0.30                        |

**Structure Determination of Products** Practical separation of the products was achieved by column chromatography on silica gel. In all cases the presence of a triflyl group was firmly established by its infrared absorptions and  $^{19}\text{F}$  resonance, and the all-*trans* conformations for the 1-azahexatriene and pentamethinium moieties were proposed on the basis of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra. Individual assignments of proton and carbon resonances (Table 1) were obtained from heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC) and heteronuclear multiple bond correlation (HMBC) experiments and the proposed structures were confirmed by single crystal X-ray analysis<sup>12)</sup> (Table 2 and Figs. 1 to 3). The simplicity of the NMR spectra of compound 4a implies a highly symmetric structure. Thus, the structure can grossly be represented as the resonance hybrid depicted in Chart 3. The crystal structures reveal that the 1-azahexatriene moiety is essentially planar with an all-*trans* conformation in all

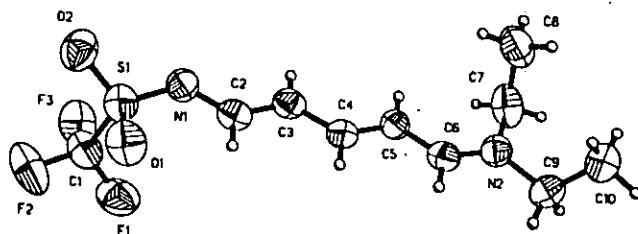


Fig. 1. ORTEP-Type Drawing of Compound 3b  
Thermal ellipsoids at 30% probability level.

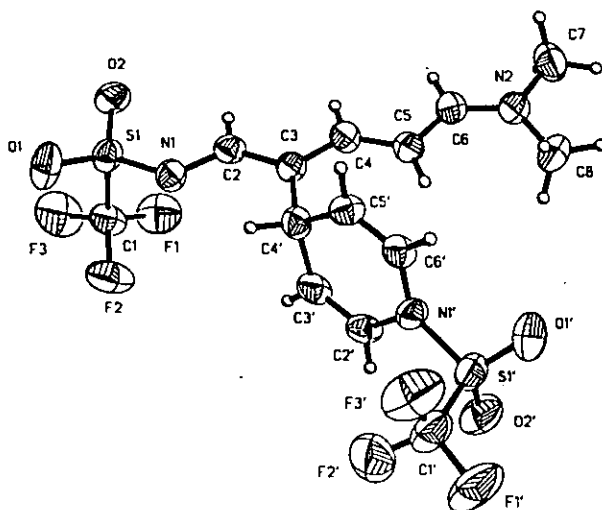


Fig. 2. ORTEP-Type Drawing of Compound 5a  
Thermal ellipsoids at 30% probability level.

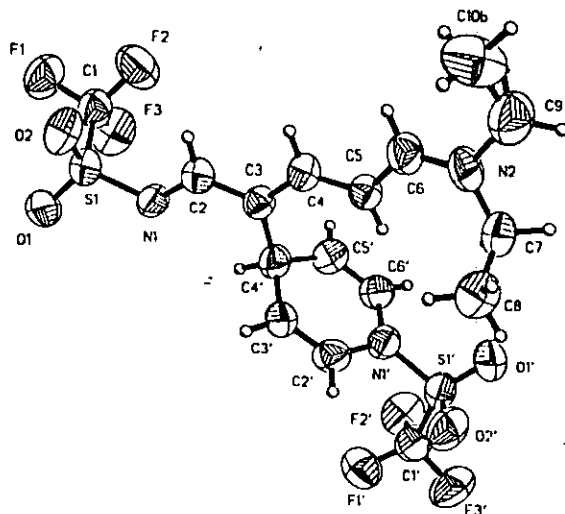


Fig. 3. ORTEP-Type Drawing of Compound 5b  
Thermal ellipsoids at 30% probability level.



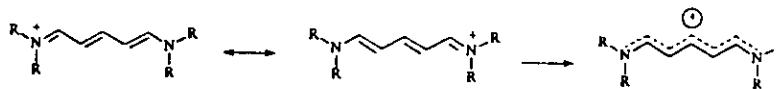


Chart 3

Table 3. Final Atomic Coordinates and Equivalent Temperature Factor

| Compd. | Atom      | x         | y         | z         | $U_{eq}$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 3b     | S(1)      | 2120 (1)  | 1933 (2)  | 9644 (1)  | 98 (1)   |
|        | F(1)      | 3688 (3)  | 1720 (5)  | 8574 (4)  | 146 (2)  |
|        | F(2)      | 4243 (3)  | 1970 (5)  | 10305 (4) | 166 (2)  |
|        | F(3)      | 3608 (3)  | -108 (5)  | 9626 (3)  | 139 (1)  |
|        | O(1)      | 2155 (3)  | 3512 (4)  | 9525 (3)  | 123 (1)  |
|        | O(2)      | 2034 (3)  | 1342 (5)  | 10676 (3) | 123 (1)  |
|        | N(1)      | 1327 (3)  | 1088 (4)  | 8701 (4)  | 89 (1)   |
|        | C(1)      | 3473 (5)  | 1351 (9)  | 9528 (6)  | 115 (2)  |
|        | C(2)      | 912 (4)   | 1847 (6)  | 7781 (5)  | 86 (1)   |
|        | C(3)      | 183 (4)   | 1294 (6)  | 6900 (5)  | 86 (1)   |
| C(4)   | -263 (4)  | 2166 (6)  | 5989 (4)  | 82 (1)    |          |
| C(5)   | -1024 (4) | 1751 (6)  | 5102 (4)  | 84 (1)    |          |
| C(6)   | -1415 (4) | 2721 (6)  | 4262 (5)  | 92 (2)    |          |
| N(2)   | -2170 (3) | 2508 (5)  | 3371 (4)  | 92 (1)    |          |
| C(7)   | -2744 (5) | 1090 (7)  | 3197 (5)  | 119 (2)   |          |
| C(8)   | -3640 (5) | 942 (7)   | 3796 (6)  | 149 (3)   |          |
| C(9)   | -2471 (5) | 3641 (8)  | 2508 (5)  | 120 (2)   |          |
| C(10)  | -3627 (5) | 4123 (7)  | 2288 (5)  | 124 (2)   |          |
| 5a     | S(1)      | 859 (2)   | 8857 (1)  | 1454 (1)  | 71 (1)   |
|        | F(1)      | 1241 (5)  | 9984 (3)  | 2248 (2)  | 133 (2)  |
|        | F(2)      | 2837 (4)  | 9526 (3)  | 1853 (3)  | 130 (2)  |
|        | F(3)      | 1716 (6)  | 10364 (3) | 1392 (3)  | 158 (2)  |
|        | O(1)      | 1462 (5)  | 8663 (3)  | 923 (2)   | 108 (2)  |
|        | O(2)      | -340 (4)  | 9165 (3)  | 1421 (2)  | 86 (1)   |
|        | N(1)      | 1110 (4)  | 8162 (3)  | 1917 (2)  | 68 (1)   |
|        | N(2)      | -1653 (5) | 6804 (3)  | 4605 (2)  | 77 (2)   |
|        | C(1)      | 1727 (7)  | 9735 (5)  | 1746 (4)  | 91 (2)   |
|        | C(2)      | 325 (5)   | 8095 (3)  | 2360 (3)  | 65 (2)   |
| C(3)   | 491 (5)   | 7572 (4)  | 2824 (3)  | 62 (2)    |          |
| C(4)   | -384 (6)  | 7574 (4)  | 3261 (3)  | 70 (2)    |          |
| C(5)   | -415 (6)  | 7163 (4)  | 3772 (3)  | 72 (2)    |          |
| C(6)   | -1439 (6) | 7203 (4)  | 4123 (3)  | 73 (2)    |          |
| C(7)   | -2802 (7) | 6892 (5)  | 4906 (3)  | 103 (2)   |          |
| C(8)   | -786 (7)  | 6236 (6)  | 4863 (3)  | 115 (3)   |          |
| S(1')  | 3629 (2)  | 5783 (1)  | 4312 (1)  | 89 (1)    |          |
| F(1')  | 5641 (5)  | 4969 (4)  | 4247 (2)  | 164 (2)   |          |
| F(2')  | 5463 (5)  | 5958 (5)  | 3638 (3)  | 157 (2)   |          |
| F(3')  | 4525 (6)  | 4832 (4)  | 3510 (3)  | 164 (3)   |          |
| O(1')  | 2971 (6)  | 5092 (4)  | 4516 (2)  | 127 (2)   |          |
| O(2')  | 4142 (5)  | 6385 (4)  | 4694 (2)  | 117 (2)   |          |
| N(1')  | 2833 (5)  | 6249 (3)  | 3825 (2)  | 72 (1)    |          |
| C(1')  | 4894 (9)  | 5363 (7)  | 3909 (4)  | 109 (3)   |          |
| C(2')  | 3087 (6)  | 7103 (4)  | 3674 (3)  | 75 (2)    |          |
| C(3')  | 2547 (5)  | 7461 (4)  | 3243 (3)  | 77 (2)    |          |
| C(4')  | 1640 (6)  | 7059 (4)  | 2853 (3)  | 71 (2)    |          |
| C(5')  | 1486 (6)  | 6165 (4)  | 3030 (3)  | 69 (2)    |          |
| C(6')  | 2019 (5)  | 5804 (4)  | 3461 (3)  | 68 (2)    |          |
| 5b     | S(1)      | 6581 (2)  | 1249 (1)  | 2350 (3)  | 98 (1)   |
|        | F(1)      | 8607 (4)  | 1353 (3)  | 3054 (7)  | 150 (2)  |
|        | F(2)      | 7885 (4)  | 2415 (3)  | 2492 (7)  | 166 (2)  |
|        | F(3)      | 7542 (5)  | 1926 (4)  | 4319 (8)  | 170 (3)  |
|        | O(1)      | 6445 (4)  | 601 (3)   | 3190 (6)  | 123 (2)  |
|        | O(2)      | 6920 (5)  | 1115 (4)  | 1038 (7)  | 132 (2)  |
|        | N(1)      | 5587 (4)  | 1820 (3)  | 2526 (6)  | 92 (2)   |
|        | N(2)      | 2971 (6)  | 4846 (4)  | -1204 (7) | 109 (2)  |
|        | C(1)      | 7702 (7)  | 1749 (5)  | 3101 (15) | 120 (3)  |
|        | C(2)      | 5430 (5)  | 2365 (4)  | 1606 (8)  | 88 (2)   |
| C(3)   | 4576 (5)  | 2875 (4)  | 1655 (8)  | 83 (2)    |          |
| C(4)   | 4482 (5)  | 3404 (4)  | 625 (8)   | 86 (2)    |          |
| C(5)   | 3672 (5)  | 3917 (4)  | 338 (8)   | 86 (2)    |          |

Table 3. (continued)

| Compd. | Atom     | x         | y         | z          | $U_{eq}$ |
|--------|----------|-----------|-----------|------------|----------|
| 3b     | C(6)     | 3717 (7)  | 4381 (4)  | -764 (9)   | 102 (2)  |
|        | C(7)     | 1918 (6)  | 4919 (4)  | -577 (9)   | 104 (3)  |
|        | C(8)     | 1151 (7)  | 4288 (5)  | -947 (9)   | 124 (3)  |
|        | C(9)     | 3138 (14) | 5351 (9)  | -2373 (15) | 173 (6)  |
|        | C(10A)   | 2971 (32) | 5003 (14) | -3320 (35) | 203 (19) |
|        | C(10B)   | 3948 (21) | 5091 (20) | -3320 (30) | 186 (14) |
|        | S(1')    | 485 (2)   | 3970 (1)  | 3066 (3)   | 109 (1)  |
|        | F(1')    | 34 (4)    | 2774 (3)  | 4481 (6)   | 149 (2)  |
|        | F(2')    | 676 (5)   | 3722 (4)  | 5543 (7)   | 151 (2)  |
|        | F(3')    | -960 (4)  | 3757 (4)  | 4827 (7)   | 167 (3)  |
| O(1')  | 616 (5)  | 4767 (3)  | 3349 (8)  | 150 (3)    |          |
| O(2')  | -248 (5) | 3682 (4)  | 2091 (7)  | 136 (2)    |          |
| N(1')  | 1663 (4) | 3598 (3)  | 2864 (7)  | 92 (2)     |          |
| C(1')  | 20 (8)   | 3536 (6)  | 4560 (11) | 120 (3)    |          |
| C(2')  | 1767 (6) | 2854 (4)  | 2275 (8)  | 103 (3)    |          |
| C(3')  | 2694 (6) | 1500 (4)  | 2198 (9)  | 106 (3)    |          |
| C(4')  | 3744 (5) | 2821 (4)  | 2703 (8)  | 94 (2)     |          |
| C(5')  | 3541 (6) | 3568 (4)  | 3399 (8)  | 97 (2)     |          |
| C(6')  | 2606 (6) | 3904 (4)  | 3469 (9)  | 97 (2)     |          |

Table 4. Selected Bond Lengths for Compounds in This Work

| Bond      | Compound 3b | Compound 5a | Compound 5b |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| S(1)-N(1) | 1.561 (4)   | 1.566 (5)   | 1.583 (5)   |
| N(1)-C(2) | 1.341 (6)   | 1.347 (7)   | 1.345 (8)   |
| C(2)-C(3) | 1.361 (6)   | 1.371 (8)   | 1.370 (9)   |
| C(3)-C(4) | 1.396 (6)   | 1.399 (8)   | 1.400 (9)   |
| C(4)-C(5) | 1.345 (6)   | 1.348 (8)   | 1.361 (9)   |
| C(5)-C(6) | 1.373 (6)   | 1.398 (9)   | 1.389 (10)  |
| C(6)-N(2) | 1.306 (6)   | 1.302 (8)   | 1.293 (9)   |

three cases. The 1,4-dihydropyridine ring in compounds **5a** and **5b** adopts a planar conformation that is almost perfectly bisected by the plane of 1-azahexatriene.

In the three crystal structures, the canonical form depicted in Charts 1 and 2 for the 1-azahexatriene moiety (imino-amine, for N1, N2 respectively) does not exist. Instead, an "amine-imine" tautomer resulting from the "push-pull" effect due to the conjugated double bonds is found, with lengthening of the N1-C2 bond and shortening of the S1-N1 and C6-N2 bonds as compared with closely related molecules such as sulfathiazole<sup>13)</sup> and sulphapyridine<sup>14)</sup> (Table 4). This finding prompted us to test compounds **3** and **5** for biological activity.<sup>15)</sup> Preliminary tests revealed significant anti-microbial activity against Gram-positive bacteria with moderate specificity towards *Enterococcus faecalis*.

Hence, we have established that TPT is an excellent substrate for nucleophilic attack by secondary amines, and the yields of the reaction products can be modified by manipulation of the nucleophile addition and reaction time. The corresponding carbonyl iron complexes have already been obtained, as will be reported elsewhere.

## Experimental

Unless otherwise stated, the following procedures were adopted. Melting points were determined on a Mel-Temp II melting point apparatus and are uncorrected. IR spectra were taken on a Nicolet FTIR Magna 750 spectrophotometer and the data are given in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR spectra were measured on Varian Gemini 200 and Unity Plus (200 MHz for  $^1\text{H}$  and 500 MHz for  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$ ) spectrometers with tetramethylsilane as an internal standard and the chemical shifts are given in  $\delta$  values. Mass spectra (MS) and high-resolution MS (HRMS) were taken with a JEOL JMS-SX102A at 70 eV and  $M^+$  are indicated as  $m/z$  (%). Column chromatography was performed on silica gel (Merck, 70–230 mesh). Yields are expressed in percent (mol/mol) referred to the quantity of pyridine used.

**1-Trifluoromethanesulfonylpyridinium Trifluoromethanesulfonate (TPT) (1)** Trifluoromethanesulfonic anhydride (2 ml, 12 mmol) was added dropwise to a stirred solution of pyridine (1 ml, 12 mmol) in methylene chloride ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (40 ml) at  $-25^\circ\text{C}$  under a nitrogen atmosphere. Stable, crystalline, albeit very hygroscopic TPT was obtained in excellent yields. The product was used without further purification.

**Preparation of the Reaction Products of TPT and Dimethylamine** In a three-necked round-bottomed flask equipped with an inlet, outlet and mechanical stirring, gaseous dimethylamine was bubbled into a continuously stirred suspension of freshly prepared TPT in methylene chloride at  $-30^\circ\text{C}$  during 45 min. The reaction mixture changed from colorless to yellow and finally deep red. The reaction mixture was separated by elution through a silica gel column (50:50 ethyl acetate and acetone) affording **4a** (34.2%) and **5a** (13.3%).

**Preparation of the Reaction Products of TPT and Diethylamine** In a similar system to that used for the reaction with dimethylamine, an addition funnel replaced the inlet-outlet gas pipes and a stoichiometric amount of diethylamine was added dropwise to the continuously stirred suspension of freshly prepared TPT in methylene chloride at  $-30^\circ\text{C}$  during 45 min to give **3b** in 14.7% yield and **5b** in 21.8% yield. Work-up of the reaction mixture followed the same procedure outlined above.

**Conversion of 3b to 5b** Equimolar quantities of **1** and **3b** were allowed to react under the same general conditions (*vide supra*), just excluding the presence of diethylamine. The course of the reaction and the identity of the sole product formed were monitored by TLC.

**X-Ray Crystal Analysis** Single crystals of compounds were obtained from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions by slow evaporation. Crystal data, structure solution and refinement details are summarized in Table 2. Intensities collected at room temperature ( $20^\circ\text{C}$ ) on a Siemens P4/PC diffractometer were corrected for Lorentz and polarization effects, and an empirical absorption correction using XABS2<sup>19</sup> was also employed. The structures were determined by direct methods (program SIR92<sup>19</sup>) and refined by least-squares (program SHELXL93<sup>19</sup>) using anisotropic temperature factors for non-H atoms. Ideal positions for H atoms were calculated and included in the structure factor calculations. The function  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$  was minimized in each case. For refinement the present discrepancy indexes  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2} / [\sum w(F_o^2)]^{1/2}$  and  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (M - N)^{1/2}$ , where  $M$  = no. of reflections and  $N$  = no. of variables, were used. The final parameters and ORTEP-type drawings of the molecules are given in Table 3 and Figs. 1–3.<sup>19</sup>

**1,5-Bis(dimethylamino)pentamethinium Trifluoromethanesulfonate (4a)** Light-orange crystals from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mp  $108-110^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1610, 1550, 1271, 1182, 1111.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.10 (6H, s,  $\text{NCH}_3 \times 2$ ), 3.33 (6H, s,  $\text{NCH}_3 \times 2$ ), 5.65 (2H, dd,  $J = 11.9, 11.9$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$  and  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 7.59 (2H, d,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$  and  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.60 (1H, t,  $J = 12.7$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ). FAB-MS  $m/z$ : 148.9516 (Calcd for  $\text{SO}_3\text{CF}_3$ : 148.9520). FAB-MS  $m/z$ : 153 (pentamethinium).

**1-Trifluoromethanesulfonyl-3-(4-(1-trifluoromethanesulfonyl)-1,4-dihydropyridinyl)-6-(dimethylamino)-1-azabexa-1,3,5-triene (5a)** Yellow laminar crystals from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mp  $121-123^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1640, 1582, 1522, 1229, 1189, 1113.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.07 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.24 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.83 (1H, br d,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 4.99 (2H, dd,  $J = 8.25, 3.81$  Hz,  $\text{C}_{3,5}\text{-H}$ ), 5.89 (1H, t,  $J = 12.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 6.52 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{C}_{7,8}\text{-H}$ ), 7.21 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.25 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 8.06 (1H, s,  $\text{C}_2\text{-H}$ ). MS  $m/z$ : 467 ( $M^+$ , 6), 334 ( $M^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ , 28), 290 (14), 212 (100), 157 (77).

**1-Trifluoromethanesulfonyl-6-(diethylamino)-1-azabexa-1,3,5-triene (3b)** Yellow laminar crystals from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mp  $144-146^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1645, 1587, 1544, 1263, 1183, 1112.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.29 (3H, t,

$J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.46 (2H, q,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3.51 (2H, q,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 5.76 (1H, t,  $J = 12.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 6.16 (1H, t,  $J = 12.0$  Hz,  $\text{C}_7\text{-H}$ ), 7.38 (1H, d,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.43 (1H, t,  $J = 12.8$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 8.15 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz,  $\text{C}_2\text{-H}$ ). MS  $m/z$ : 284 ( $M^+$ , 48), 212 ( $M^+ - \text{NEt}_2$ , 62), 151 ( $M^+ - \text{SO}_2\text{CF}_3$ , 100).

**1-Trifluoromethanesulfonyl-3-(4-(1-trifluoromethanesulfonyl)-1,4-dihydropyridinyl)-6-(diethylamino)-1-azabexa-1,3,5-triene (5b)** Yellow laminar crystals from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mp  $125-127^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1630, 1584, 1525, 1242, 1184, 1115.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.29 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3.51 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4.85 (1H, br d,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 5.02 (2H, dd,  $J = 8.4, 3.3$  Hz,  $\text{C}_{3,5}\text{-H}$ ), 6.01 (1H, t,  $J = 13.4, 12.2$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 6.52 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{C}_{7,8}\text{-H}$ ), 7.3 (1H, d,  $J = 13.4$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.28 (1H, d,  $J = 12.2$  Hz,  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 8.02 (1H, s,  $\text{C}_2\text{-H}$ ). MS  $m/z$ : 495 ( $M^+$ , 3), 362 ( $M^+ - \text{SO}_2\text{CF}_3$ , 63), 290 (7), 212 (57), 157 (100).

**Acknowledgments** We thank to CONACYT for financial support and M. C. Isabel Chávez Uribe and M. C. Francisco Javier Pérez Flores for assistance in obtaining spectroscopic data.

## References and Notes

- Contribution No. 1540 of Instituto de Química, UNAM.
- Present address: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Campo 1, Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, México.
- Present address: Departamento de Farmacología, Facultad de Medicina, Circuito de las Facultades, Ciudad Universitaria, México D. F., 04510, México.
- Weissberger A. (ed.), "The Chemistry of Heterocyclic Compounds," Klingsberg E. (ed.), "Pyridine and its Derivatives" 1960, Part 1, pp. 57–280, 1961, Part 2, pp. 30–80, 1974, Part 1 supplement, pp. 102–376, 1974, Part 2 supplement, pp. 81–94.
- Eisner U., Kuthan J., *Chem. Rev.*, **72**, 1–42 (1972).
- Zinke T., Würker W., *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **338**, 121–126 (1904).
- König W., *J. Prakt. Chem.*, **69**, 105 (1904).
- Baumgarten P., *Ber.*, **57**, 1622–1627 (1924).
- a) Maas G., Feith B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 511–513 (1985); b) Molyneux R. J., Wong R. Y., *Tetrahedron*, **33**, 1931–1934 (1977); c) Zoltewicz J. A., Helmick L. S., O'Halloran J. K., *J. Org. Chem.*, **41**, 1303–1313 (1976); d) Olsson R. A., Zimmerman D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5057–5059 (1967); e) Kennard K. C., Hamilton C. S., *ibid.*, **77**, 1156–1159 (1955).
- Danji S. W., Fyfe C. A., Smith D., Sharom F. J., *J. Org. Chem.*, **44**, 1757–1795 (1979).
- Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223–234 (1968).
- Although **4a** was obtained as a "single" crystal and its structure solution attempted with several samples, it seems probable that the samples used could have been twinned specimens. A unit cell dimensions comparison against the NIST Data Base,<sup>20</sup> reveals that this compound could be isomorphous to the perchlorate reported by Honda, *et al.*<sup>21</sup>
- a) Kruger G. J., Gafner G., *Acta Cryst.*, **B27**, 326–333 (1971); b) *ibid.*, **B28**, 272–283 (1972).
- Basak A. K., Chaudhuri S., Mazumdar S. K., *Acta Cryst.*, **C40**, 1848–1851 (1990).
- Anti-microbial bioassays were performed by addition of serial dilutions of compounds **3** and **5** to liquid media containing a control stock of *Enterococcus faecalis*.
- Parkin S., Moezzi B., Hope II., *J. Appl. Cryst.*, **28**, 53–56 (1995).
- Altomare A., Casciaro G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M., *J. Appl. Cryst.*, **27**, 435 (1994).
- Sheldrick G. M., SHELXL93, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany 1993.
- Anisotropic thermal parameters of non-H atoms, atomic coordinates and isotropic thermal parameters of H atoms, bond lengths and bond angles have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre.
- National Institute of Standards and Technology, "NIST Crystal Data 1993: A Comprehensive Database of Physical, Chemical and Crystallographic Information," Gaithersburg, MD 20899, U.S.A. 1993.
- Honda M., Katayama C., Tanaka J., *Acta Cryst.*, **B42**, 90–95 (1986).

# Synthesis and structural characterization of tricarbonyl 1-azahexa-1,3,5-triene iron(0) complexes\*

Rubén A. Toscano,<sup>1</sup> Raúl Rosas, María del Carmen Hernández-Galindo and Cecilio Álvarez-Toledano

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-213, México, D.F., México

Olivia García-Mellado

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Dpto. de Ciencias Químicas, Sección de Química Orgánica, Av. 1<sup>o</sup> de Mayo s/n Campo 1, Col. Sta. María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, 57740 Edo. de México, México

## Summary

1-Trifluoromethanesulfonyl-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-triene and 1-trifluoromethanesulfonyl-3-[4-(1-trifluoromethanesulfonyl)-1,4-dihydropyridinyl]-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-triene react with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> to yield σ-N, π-tricarbonyl complexes. The 'unexpected' π binding to the C(4) and C(5) carbon atoms of the 1-azahexa-1,3,5-triene moiety, inferred by spectroscopic data, was confirmed by single crystal X-ray diffraction studies. The ligands are arranged around the central Fe atom as a trigonal bipyramid.

## Introduction

Although many π(1,3-diene)iron tricarbonyl complexes have been reported<sup>(1,2)</sup> and their reactivity investigated, less is known of the corresponding trienes and still less of the heterotriene complexes. In the latter compounds, which may be regarded as being derived from the basic hexatriene unit by replacement of one carbon atom by oxygen or nitrogen, the lone pair electrons of the heteroatom may be involved in the metal-ligand bond. To date comparatively little structural information is available in this context, although a single crystal X-ray analysis<sup>(3)</sup> of the 5,6,7,8-tetrakis(methylene)bicyclo [2.2.2]oct-2-ene complex has shown that the ligand is bonded in a manner such that the oxygen lone pair contributes to a significant extent. Recently<sup>(4)</sup>, we have prepared a potentially antimicrobial 1-azahexatriene by a novel method of pyridine ring opening (Scheme 1), and in connection with our studies on the coordination ability of Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> towards unsaturated systems, in this paper we report the preparation and characterization of two new iron tricarbonyl complexes with 1-azatrienes.

## Experimental

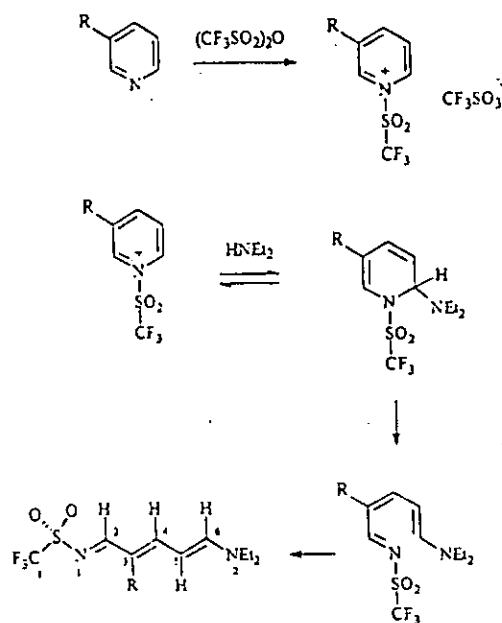
### Ligands

1-Trifluoromethanesulfonyl-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-triene (1) and 1-trifluoromethanesulfonyl-3-[4-(1-trifluoromethanesulfonyl)-1,4-dihydropyridinyl]-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-triene (2) were prepared by our<sup>(4)</sup> modification to the classical pyridine ring opening (Scheme 1).

### Complexes

The 1-azahexa-1,3,5-trienes (0.001 mol) were treated with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (0.005 mol) in Et<sub>2</sub>O (50 cm<sup>3</sup>) at the reflux

\* Contribution No. 1263 of Instituto de Química, UNAM.  
 † Author to whom all correspondence should be directed.



- (1) R = H,
- (2) R = 1,4-dihydropyridine

Scheme 1. Synthesis of ligands: (i) trifluoromethanesulfonic anhydride was added dropwise to a stirred solution of pyridine in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -25 °C under a N<sub>2</sub> atmosphere. (ii) A stoichiometric amount of Et<sub>3</sub>NH was added dropwise to the continuously stirred suspension of freshly prepared triflylium triflate in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -30 °C during 45 min.

temperature for 3 h. Filtration, concentration and chromatography led to the isolation of the corresponding novel tricarbonyliron(0) complexes, which were identified by their n.m.r., i.r. and mass spectra. Yields were 28% for σ-N,π(4,5)-1-trifluoromethanesulfonyl-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-trieneiron(0) tricarbonyl (3) (m.p. 81-83 °C and 26% for σ-N,π(4,5)-1-trifluoromethanesulfonyl-3-[4-(1-trifluoromethanesulfonyl)-1,4-dihydropyridinyl]-6-(diethylamino)-1-azahexa-1,3,5-trieneiron(0) tricarbonyl (4), m.p. 146-148 °C.

### Physical measurements

I.r. spectra in the 4000-400 cm<sup>-1</sup> range were obtained on a Nicolet Magna 750 FTIR spectrophotometer as KBr pellets. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-n.m.r. spectra were measured on a Varian Gemini 200 spectrometer in CDCl<sub>3</sub> at

room temperature; TMS was used as internal standard for  $^1\text{H}$  and the central peak of  $\text{CDCl}_3$  at  $\delta$  76.90 was used for  $^{13}\text{C}$ . Mass spectra were obtained on a Jeol JMS-SX102A at 70 eV. M.p.s were determined using a Mel-Temp II apparatus and are uncorrected.

#### X-ray data collection and structure determination for (3) and (4)

Air-stable crystals of (3) and (4) were mounted on a Siemens P4/PC diffractometer using graphite monochromated  $\text{MoK}\alpha$ , or on a Nicolet P3/F using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation, respectively. Lattice parameters and an orientation matrix for data collection were obtained from a least-squares refinement of the setting angles of 25 automatically centred reflections. Crystal conditions for data collections are given in Table 1. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects. An empirical absorption correction was applied by the face-indexed method. The space groups were assumed by systematic absences analysis and confirmed by the successful solution and refinement of the structures. Both structures were solved by direct methods<sup>(5)</sup> and refined<sup>(6)</sup> anisotropically with the observed  $[F \geq 4\sigma(F)]$  reflections. Hydrogen atoms were located at idealized positions, forced to ride on the parent C-atoms and included in the calculations as fixed contributions with a C—H bond length of 0.96 Å and an isotropic temperature factor  $U$  of 0.08 Å<sup>2</sup>. Neutral scattering factors were used with anomalous dispersion correction applied.

#### Results and discussion

The i.r. spectra exhibit strong bands in the metal carbonyl region and characteristic absorptions due to the ligand triflyl, sulfonyl and heterotriene moieties

(Table 2). The mass spectra of the complexes are in agreement with their formulation as iron tricarbonyl derivatives, showing consecutive peaks corresponding to  $m/z = [M^+ - \text{CO}]$ ,  $[M^+ - 2\text{CO}]$ , and  $[M^+ - 3\text{CO}]$ , followed by the peak base corresponding to  $m/z = [M^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3]$ ; the rest of the spectra are very similar to that of the free ligand. Individual assignment of proton and carbon resonances were obtained from HMQC and HMBC experiments. The chemical shift data for free ligands and complexes are listed in Table 2.

Comparing the  $\delta$  values of C(4) and C(5), [or H(4) and H(5)] between the corresponding ligands and complexes one can unambiguously assign the position of the metal. For example, the olefinic  $^1\text{H}$  signals of H(4) (double doublet at  $\delta$  4.83 p.p.m.) and H(5) (double doublet at  $\delta$  3.21 p.p.m.) of complex (3) appear at a higher field than those of ligand (1) (triplets at  $\delta$  7.43 and 5.76 p.p.m., respectively); likewise the olefinic  $^{13}\text{C}$  signal pattern of C(4) and C(5) (doublets at  $\delta$  61.3 and 51.8 p.p.m., respectively) of complex (3) shows an analogous trend compared with those of ligand (1) (doublets at  $\delta$  165.95 and 103.66 p.p.m., respectively). These observations therefore established the bonding positions between Fe and C=C. However, the bonding character between Fe and the nitrogen is still unclear. Additionally, a change in the coupling constants from *trans* to *cis* values for all the protons, except H(6), strongly suggests a complete conformational reorganization of the 1-azahexa-1,3,5-triene moiety in the ligand upon coordination. A crystal structure determination of (3) and (4) was therefore undertaken to clarify these two points.

#### X-ray structures of (3) and (4)

Compounds (3) and (4) are the first examples of X-ray characterized 1-azahexa-1,3,5-triene tricarbonyliron(0)

Table 1. Crystal data

| Data                                       | (3)  | (4)  |
|--|--|--|
| Crystal size (mm)                          | 0.48 × 0.24 × 0.14   | 0.56 0.20 × 0.16   |
| Crystal shape and colour                   | orange plates  | orange prism   |
| Formula                                    | $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{FeN}_2\text{O}_5\text{S}$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_5\text{S}$ |
| Molecular weight                           | 424.2  | 635.3  |
| Crystal system                             | monoclinic   | orthorhombic   |
| Space group                                | $P2_1/n$   | $Pbca$   |
| $a$ (Å)                                    | 10.540(2)  | 19.210(4)  |
| $b$ (Å)                                    | 11.708(2)  | 13.641(3)  |
| $c$ (Å)                                    | 14.556(2)  | 20.058(4)  |
| $\alpha$ (°)                               | 90   | 90   |
| $\beta$ (°)                                | 95.58(2)   | 90   |
| $\gamma$ (°)                               | 90   | 90   |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                      | 1787.7(3)  | 5256(3)  |
| $Z$  | 4  | 8  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                  | 1.015  | 6.894  |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g cm <sup>-3</sup> ) | 1.576  | 1.606  |
| $2\theta$ range (°)                        | 3.0 to 50.0  | 3.0 to 115.0   |
| Scan type                                  | $\omega$   | $\omega$   |
| Reflections collected                      | 3217   | 2996   |
| Unique reflections                         | 3037   | 2996   |
| Observed reflections                       | 2070   | 1987   |
| Min. and max. transmission                 | 0.7714, 0.8735   | 0.2019, 0.3926   |
| $R^a$                                      | 0.063  | 0.046  |
| $R_w^b$                                    | 0.076  | 0.039  |
| Weighting scheme                           | $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0016F^2$                                   | $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0012F^2$                                   |
| $S^c$ (GOF)                                | 1.21   | 1.22   |
| No. of variables                           | 226  | 344  |
| Residuals (min./max., $e\text{Å}^{-3}$ )   | -0.55/0.83   | -0.26/0.23   |

<sup>a</sup> $R = \sum |F_o| - F_c| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup> $wR = [\sum (w|F_o - F_c|)^2 / \sum (w|F_o|)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup> $S = [\sum (w|F_o - F_c|^2) / (\text{no. reflections} - \text{no. parameters})]^{1/2}$ .

Table 2. Spectral data

| Selected data                       | (1)  | (2)  | (3)   | (4)  | Assignment  |
|-------------------------------------|--|--|---|--|---|
| I.r. <sup>a</sup>                   |  |  | 2051vs, 1992vs<br>1970vs<br>1602vs<br>1216vs<br>1182vs<br>1153s | 2054vs, 1982vs<br><br>1600vs<br>1233s<br>1199vs<br>1166s | $\nu(\text{CO})$<br><br>$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$<br>$\nu(\text{CF}_3)$<br>$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$<br>$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ |
| <sup>1</sup> H-n.m.r. <sup>b</sup>  | 8.15(d, 11.4)<br>6.16(t, 12.0)<br>7.43(t, 12.8)<br>5.76(t, 12.3) | 8.02(s)<br>—<br>7.3(d, 13.4)<br>6.01(dd, 13.4, 12.2) | 6.17(d, 5.1)<br>5.19(t, 5.1)<br>4.83(dd, 7.5, 5.1)              | 6.1(s)<br>—<br>3.80(d, <1)                               | H(2)<br>H(3)<br>H(4)  |
| <sup>13</sup> C-n.m.r. <sup>b</sup> | 172.21<br>114.22<br>165.95<br>103.66<br>159.39                   | 171.13<br>123.38<br>165.37<br>101.26<br>159.33       | 138.00<br>112.80<br>61.50<br>51.80<br>155.00                    | 134.13<br>127.01<br>59.35<br>51.58<br>155.96             | C(2)<br>C(3)<br>C(4)<br>C(5)<br>C(6)  |

<sup>a</sup> cm<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>  $\delta$  (p.p.m.).

complexes. The molecular structures and the numbering schemes given in Figures 1 and 2, clearly show the  $\sigma(\text{N}1)$ ,  $\pi(\text{C}4,5)$  bonding nature of the complexes.

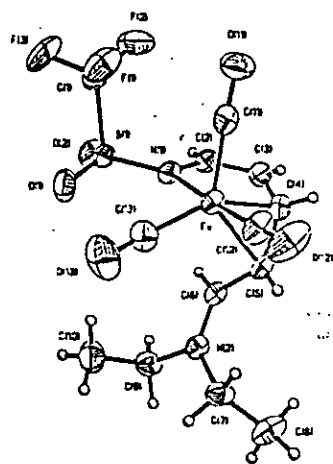


Figure 1. Complex (3) showing the labelling of the non-H atoms. Thermal ellipsoids are shown at 30% probability levels.

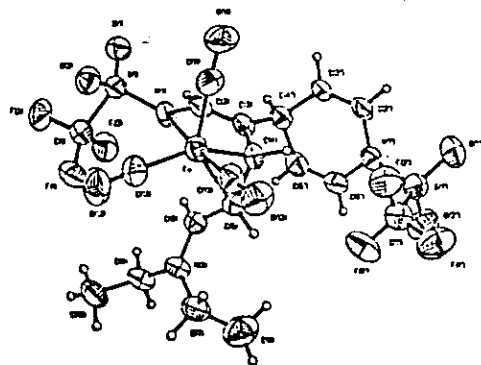


Figure 2. Complex (4) showing the labelling of the non-H atoms. Thermal ellipsoids are shown at 30% probability levels.

Selected bond lengths and bond angles are given in Table 3.

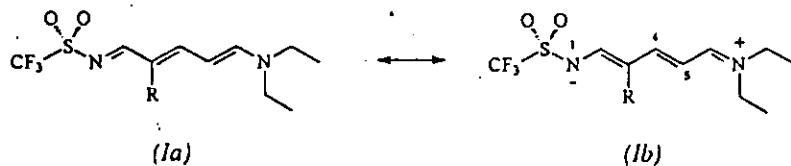
Both structures are almost identical except for the orientation of the triflyl group attached to N(1), indicating that the bulky 1,4-dihydropyridine substituent has little or no effect upon the metal tricarbonyl coordination. The arrangement of ligands around the central Fe can be described as a trigonal bipyramid. The three equatorial sites are occupied by two COs and the midpoint of the C(4)=C(5) bond, with the C=C double bond making angles of 14.2 and 14.7° with the equatorial planes in complexes (3) and (4), respectively. The apical sites are occupied by one CO and the N(1), with only a small deviation from the ideal apex position, i.e. the N–Fe–C(*trans*) angle values are 177.4 and 174.4°. The Fe–N bond distances are slightly longer than those reported<sup>(7,8)</sup> for two compounds bearing the N-olefin fragment (Fe–N: 1.977 and 2.035 Å), while correlate well for the observed values for some Fe–N(sulfonyl) compounds<sup>(9,10)</sup> (2.043 and 2.059 Å), pointing towards a relative destabilization effect by the electron-withdrawing trifluoromethanesulfonyl group. The change in conformation inferred by the n.m.r. spectra for the 1-azahexa-1,3,5-triene backbone is confirmed by the X-ray structures. The all-*trans* planar conformation in the free ligand is replaced by a two-plane conformation; atoms N(1), C(2), C(3) and C(4) lie on one plane (within 0.023 and 0.015 Å), while atoms C(4), C(5), C(6) and N(2) lie on another plane (mean deviation 0.005 and 0.021 Å). The dihedral angle formed by the two planes is 61.8 and 66° for complexes (3) and (4), respectively, only the *trans* configuration remaining with respect to the C(5)–C(6) 'double' bond. The 'unexpected'  $\pi$  binding of the tricarbonyl iron moiety to carbon atoms C(4) and C(5), as well as the extended role of the lone pair in the Fe–N bond, seem to have their origin in a push-pull effect exerted by the amino group at C(6) and the trifluorosulfonyl group at N(1), so that resonance structure (1b) predominates, increasing the electron density at the N(1), C(4) and C(5) centres.

#### Supplementary material

Tables of final atomic positional and thermal parameters, lists of bond distances and angles and tables of

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

| Bond lengths   |          | (3)      | (4)            | (3)       | (4)       |
|----------------|----------|----------|----------------|-----------|-----------|
| Fe—N(1)        | 2.069(5) | 2.046(5) | N(1)—C(2)      | 1.399(8)  | 1.399(9)  |
| Fe—C(4)        | 2.067(6) | 2.037(7) | C(2)—C(3)      | 1.318(10) | 1.313(10) |
| Fe—C(5)        | 2.119(6) | 2.112(6) | C(3)—C(4)      | 1.458(9)  | 1.477(10) |
| Fe—C(11)       | 1.804(8) | 1.781(8) | C(4)—C(5)      | 1.429(10) | 1.414(9)  |
| Fe—C(12)       | 1.780(8) | 1.743(7) | C(5)—C(6)      | 1.410(9)  | 1.407(9)  |
| Fe—C(13)       | 1.836(8) | 1.821(9) | N(2)—C(6)      | 1.304(9)  | 1.314(8)  |
| Bond angles    |          | (3)      | (4)            | (3)       | (4)       |
| N(1)—Fe—C(4)   | 81.1(2)  | 81.2(2)  | C(11)—Fe—C(13) | 111.2(3)  | 107.7(4)  |
| N(1)—Fe—C(5)   | 93.4(2)  | 94.5(2)  | C(12)—Fe—C(13) | 87.2(4)   | 90.5(3)   |
| N(1)—Fe—C(11)  | 88.6(3)  | 87.1(3)  | S(1)—N(1)—C(2) | 118.6(4)  | 118.3(4)  |
| C(4)—Fe—C(11)  | 96.3(3)  | 99.0(3)  | C(6)—N(2)—C(7) | 122.6(6)  | 121.9(6)  |
| C(5)—Fe—C(11)  | 134.7(3) | 137.3(3) | C(6)—N(2)—C(9) | 119.8(6)  | 120.1(6)  |
| N(1)—Fe—C(12)  | 177.5(3) | 174.3(3) | C(7)—N(2)—C(9) | 117.3(6)  | 118.0(5)  |
| C(4)—Fe—C(12)  | 97.4(3)  | 94.0(3)  | N(1)—C(2)—C(3) | 117.4(6)  | 118.5(6)  |
| C(5)—Fe—C(12)  | 86.7(3)  | 83.4(3)  | C(2)—C(3)—C(4) | 119.7(6)  | 119.1(6)  |
| C(11)—Fe—C(12) | 89.6(3)  | 90.8(3)  | C(3)—C(4)—C(5) | 123.9(6)  | 123.1(6)  |
| N(1)—Fe—C(13)  | 95.1(3)  | 95.1(3)  | C(4)—C(5)—C(6) | 122.3(6)  | 124.5(6)  |
| C(4)—Fe—C(13)  | 152.2(3) | 152.8(3) | N(2)—C(6)—C(5) | 126.9(6)  | 126.5(6)  |
| C(5)—Fe—C(13)  | 113.7(3) | 114.6(3) |                |           |           |



(1) R = H, (2) R = 1,4-dihydropyridine

observed and calculated structure factors have been deposited with the Editor.

#### Acknowledgements

We thank the DGAPA-UNAM (IN 204395) for financial support and Q. Rocio Patiño, M. C. Isabel Chávez Uribe and I. Q. Luis Velasco Ibarra for assistance in obtaining spectroscopic data.

#### References

- G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 1969, Vol. 11, p. 65.
- R. Pettit and G. F. Emerson, *Advances in Organometallic Chemistry*, 1964, Vol. 1, p. 1.
- R. Roulet, E. Tagliaferri, P. Vogel and G. Chapuis, *J. Organometal. Chem.*, 208, 353 (1981).
- R. A. Toscano, M. C. Hernández-Galindo, R. Rosas, O. García-Mellado, F. del Río Portilla, C. Amábilis-Cuevas and C. Álvarez-Toledano, *Bull. Chem. Pharm. Jpn.*, 45, 957 (1997).
- A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 435 (1994).
- Sheldrick, G. M., *SHELXTL/PC User's Manual*, Siemens Analytical X-rays Instruments, Inc. Madison, WI, USA, 1990.
- A. N. Nasmeyanov, G. G. Aleksandrov, Y. M. Antipin, Y. T. Struch, Y. A. Belousov, V. N. Babin and N. S. Kochetkova, *J. Organometal. Chem.*, 137, 207 (1977).
- H. W. Fruhauf, F. Seils, M. J. Romao and R. J. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 992 (1983).
- P. L. Rodrigue, M. Van Meerssche and P. Piret, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25, 519 (1969).
- Ch. H. Sun, T. J. Chow and L. K. Liu, *Organometallics*, 9, 560 (1990).

(Received 25 April 1997

Accepted 11 June 1997)

TMC 3974