

16-A
2ej



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"

"CARBENOS ORGANOMETALICOS COMO
INTERMEDIARIOS EN SINTESIS ORGANICA"
(MONOGRAFIA)

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A

Gloria Angelina Ferrara Suárez



V N A M

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1987.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO 1. Principios fundamentales de la Química Organometálica.

- 1.1 Interacción metal-carbono.
- 1.2 Transformación dentro de la esfera de coordinación.

CAPITULO 2. Estabilización de entidades inestables por metales de transición.

- 2.1 Ciclobutadieno.
- 2.2 Estabilización de tautómeros termodinámicamente no favorecidos.
- 2.3 Estabilización de carbenos.

CAPITULO 3. Estructura, Clasificación, Reactividad y espectro de complejos -- carbénicos.

CAPITULO 4. Síntesis y funcionalización del ligante carbeno

- 4.1 Estrategias para la síntesis de complejos carbénicos.
- 4.2 Alquilación de acil metalatos de litio.
- 4.3 Sales de complejos carbénicos a partir de la alquilación de complejos acil neutros.
- 4.4 Adición electrofílica para imidoles coordinados.
- 4.5 Adición nucleofílica a isonitrilos coordinados.
- 4.6 Adición nucleofílica a los complejos carbénicos.
- 4.7 Diversos.

CAPITULO 5. Reacciones de complejos carbénicos de metales de transición.

- 5.1 Reacciones de sustitución nucleofílica.
- 5.2 Reacciones de adición-rearreglo.
- 5.3 Desplazamiento de ligante no carbénicos.
- 5.4 Reacciones con reactivos electrofílicos.
- 5.5 Reacciones de carbenos aniónicos.
- 5.6 Adición conjugada a ligante carbénicos α, β insaturados.

5.7 Liberación del ligante carbénico.

CAPITULO 6. Complejos carbénicos como intermediarios.

6.1 Síntesis de ciclopropanos y rompimiento de alquenos.

6.2 Síntesis de Fischer-Tropsch.

6.3 Polimerización Ziegler-Natta de olefinas.

6.4 Metatesis Olefínica.

6.5 Reacciones con alquinos.

CAPITULO 7. Síntesis de Productos Naturales.

7.1 Síntesis péptidica.

7.2 Síntesis de vitamina K y E.

7.3 Síntesis de antibióticos.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTROUCCION

Una de las aplicaciones más importantes de los complejos de transición es su utilidad como catalizadores en fase homogénea o heterogénea para la síntesis de compuestos orgánicos.

Esta última aplicación tiene un desarrollo considerable sobre todo después de 1940. Entre los procedimientos industriales que utilizan actualmente los metales de transición se pueden citar las reacciones de hidroformilación de olefinas, reacción de oligomerización, polimerización, hidrogenación, oxidación y metátesis.

Lo que ha hecho y hace el éxito de las reacciones catalizadas por los metales de transición es su selectividad; se obtienen comúnmente productos de gran pureza con rendimientos elevados. Paralelamente al desarrollo de nuevos procesos industriales que utilizan a los metales de transición, la química organometálica se ha desarrollado impresionantemente.

Estudios fundamentales han permitido conocer los mecanismos de un cierto número de las transformaciones antes mencionadas y esos trabajos han permitido mejorar los procesos industriales. Es así que se han descubierto un gran número de entidades que pueden estar ligadas a los metales de transición, no sólo a moléculas estables como las olefinas, los alquinos, sino también entidades inestables de la química orgánica, tales como: el ciclobutadieno, el benceno, los enoles y los carbencs. El objeto de esta monografía es el estudio de la síntesis y reactividad de los complejos carbénicos en síntesis orgánica.

CAPITULO 1.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA QUIMICA ORGANOMETALICA.

La transformación de un sustrato, catalizado por un metal de transición puede ser descrita por un cierto número de reacciones bien conocidas de la química organometálica. Los pasos clave son:

- coordinación del sustrato en el metal
- transformación dentro de la esfera de coordinación del metal
- decoordinación del metal en su estado inicial.

1.1 INTERACCION METAL-CARBONO.

Los hidrocarburos insaturados forman un gran número de complejos con los metales de transición. Estos complejos están implicados dentro de reacciones tales como hidrogenación, isomerización, carbonilación, hidroformilación, metátesis y oxidación. Dentro del caso de las olefinas un cierto número de hechos deben ser mencionados: primeramente, una olefina coordinada debe ser considerada como un grupo dador de dos electrones con un carácter π aceptor - importante. La coordinación de olefinas está fuertemente ligada a factores de tipo estérico: así los complejos con el etileno son los más estables, la estabilidad disminuye con la sustitución y depende igualmente del tipo de isomería, una olefina *cis* forma compuestos más estables que la olefina *trans*.

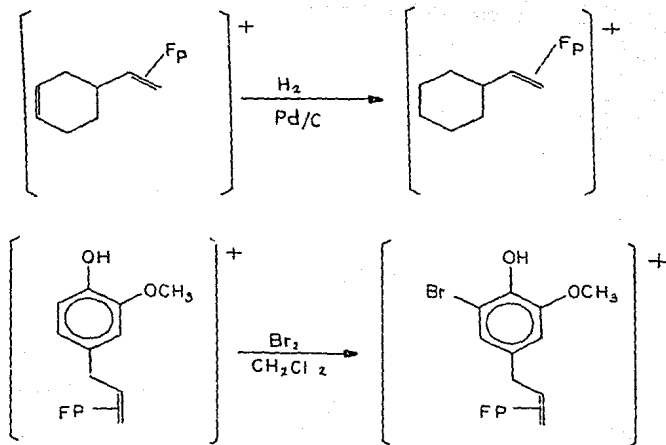
a). Protección de olefinas.

La coordinación de una olefina (ó de un hidrocarburo insaturado) a un metal de transición, modifica profundamente su densidad electrónica y de hecho su reactividad. Esta modificación puede hacerla más susceptible frente a ciertos reactivos o por lo contrario inerte.

Para el caso de los complejos del tipo $Fp(olefina)^+$ donde $Fp = C_5H_5Fe(CO)_2$ la reactividad de la olefina coordinada se ve aumentada frente a reactivos de tipo nucleofílico, pero se disminuye frente a reactivos de tipo electrofílico. Se puede utilizar esta última propiedad para proteger las olefinas del ataque de reactivos electrofílicos, este método de protección puede tener más ventajas que los métodos clásicos de bromación-desbromación ó epoxi-

dación-desoxigenación, este método ha sido útil en las reacciones siguientes:

(1, 2)



b). Organometálicos como electrófilos.

Los hidrocarburos insaturados como el etileno, el butadieno o el benceno no dan reacciones de sustitución nucleofílica en condiciones normales de reacción; sin embargo, luego que estas moléculas están coordinadas a un metal de transición, las propiedades de este para atraer los electrones (efecto similar al producido por el ión bromonio) permite el ataque a la olefina por una gran variedad de agentes nucleofílicos tales como: H⁻, R⁻, CN⁻, OR⁻, ---R₃N, etc.

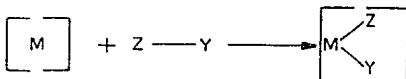


Tales reacciones pueden ser estequiométricas o catalíticas.

1.2 TRANSFORMACION DENTRO DE LA ESFERA DE COORDINACION.

a). Adición Oxidativa.

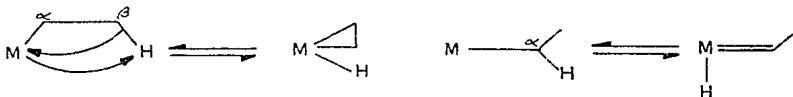
Ciertos ligantes como el hidrógeno, los derivados halogenados, los hidrocarburos, pueden ser introducidos a la esfera de coordinación sufriendo una modificación profunda dentro de su estructura; esto es lo que pasa en la adición oxidativa de un sustrato Z—Y sobre el metal de transición, esquematizado de la siguiente manera:



Z—Y = H₂, R₃SiH, R—H, X₂, H—Y, etc.

b). β -eliminación (y α -eliminación).

La β eliminación representada de la siguiente manera es un caso particular de la adición oxidativa.

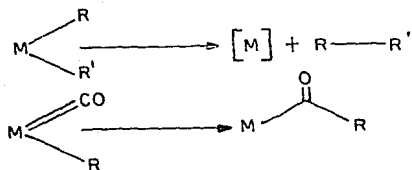


c). Reacciones de inserción.

La reacción inversa de la β eliminación es una reacción muy importante: el hidrógeno se inserta dentro del enlace metal-carbono, y de ese hecho, el metal es reducido; por lo que esta reacción es una reacción de eliminación reductiva.



Se puede clasificar dentro del mismo tipo, las reacciones de migración (unión de grupos alquilo, carbonilación de olefinas).



CAPITULO 2.

ESTABILIZACION DE ENTIDADES INESTABLES POR METALES DE TRANSICION.

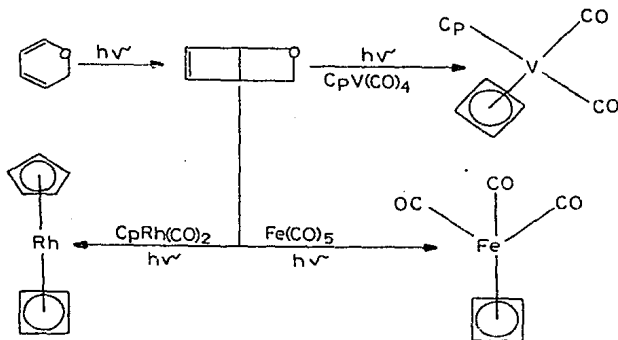
El cambio en la reactividad observada luego de la coordinación - de los ligantes a los metales de transición, permite estabilizar especies muy reactivas teniendo tiempos de vida muy cortos, tales compuestos como el ciclo-butadieno, los cicloalquinos inestables en el estado libre, forman entidades - estables cuando están coordinados a un metal de transición.

La coordinación a los metales de transición de especies termodi-- namicamente no favorecidas, tales como algunos tautómeros (enoles) permiten -- también su estabilización y su conservación.

2.1 Ciclobutadieno.

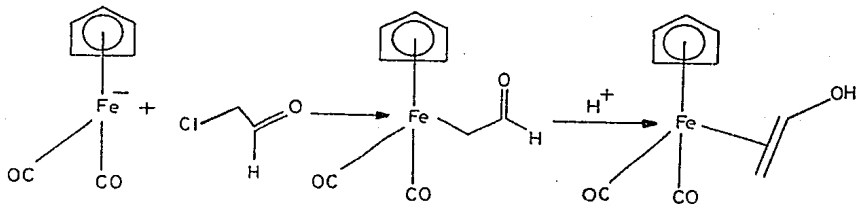
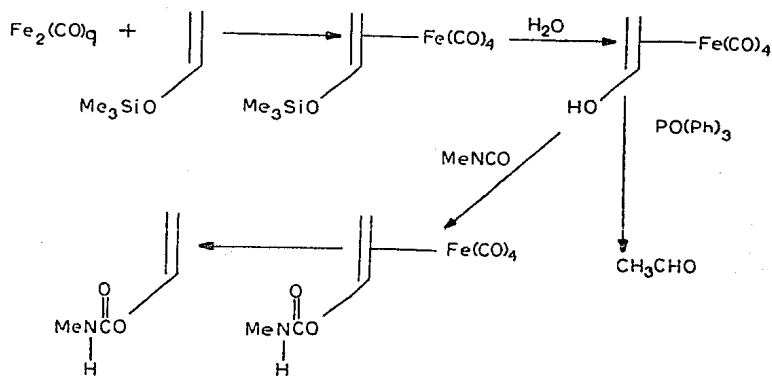
Es un compuesto muy reactivo no aislable (3), sin embargo sus com- puestos organometálicos son relativamente estables.

Existen numerosos métodos de preparación de estos complejos, así una serie de ellos ha sido obtenida a partir de la α -pirona (4), según el esquema siguiente:



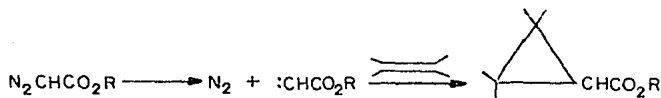
2.2 ESTABILIZACION DE TAUTOMEROS TERMODINAMICAMENTE NO FAVORECIDOS.

El alcohol vínico es aproximadamente de 12.9 a 14.6 Kcal/mol menos estable que su tautómero (acetaldehído) lo que no permite aislarlo como una molécula libre, pero su existencia se ha comprobado por la formación de complejos estables de Fe [0] obtenidos a partir del trimetil silil eter (5) 6 del α -cloro acetaldehído (6).

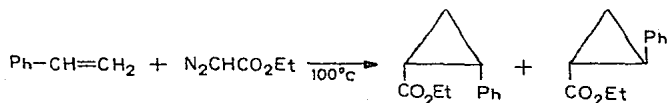


2.3 ESTABILIZACION DE CARBENOS.

Los carbenos son también entidades inestables altamente reactivas: por ejemplo los diazoesteres en presencia de los alquenos dan los productos de ciclopropanación. En la primera etapa de la reacción, el diazoester pierde térmica o fotoquímicamente una molécula de nitrógeno para producir un carbeno intermediario que se va adicionar a la olefina.

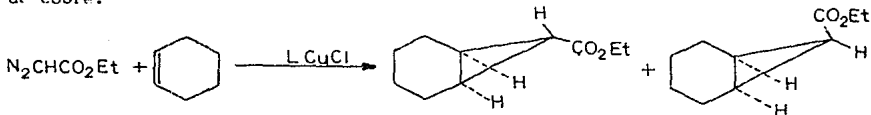


Así la reacción del diazoacetato de etilo con el estireno produce los derivados de ciclopropanos correspondientes (7).

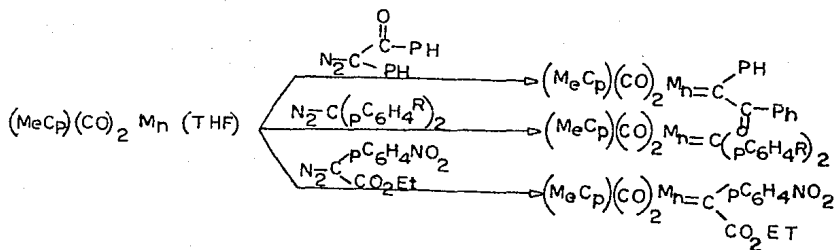


Las reacciones de este tipo son catalizadas por los metales de transición y así Moser (8) a hecho reaccionar el diazoacetato de etilo sobre el ciclohexeno, utilizando un compuesto de Cu (1) como catalizador.

Sin embargo la relación de diastereoisómeros exo y endo varían al cambiar L, por lo que Moser propone como intermediario un complejo carbénico de cobre.



Carbenos, estabilizados por el manganeso, han podido ser identificados recientemente. En efecto, Herrmann (9), haciendo reaccionar los derivados diazo con complejos de manganeso, pudo aislar los carbenos bajo la forma de complejos carbénicos.



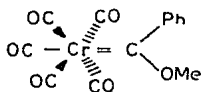
Pero es Fischer quien tiene el merito de haber sintetizado los - primeros complejos carbénicos de metales de transición y de haber desarrollado su química.

CAPITULO 3.

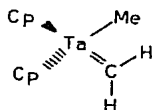
ESTRUCTURA, CLASIFICACION, REACTIVIDAD Y ESPECTRO DE COMPLEJOS CARBENICOS.

Los complejos carbénicos, en los cuales un carbeno, está estabilizado por un metal de transición (10), pueden ser divididos en 2 clases: los de "Fischer" (11) y los de "Schrock" (12).

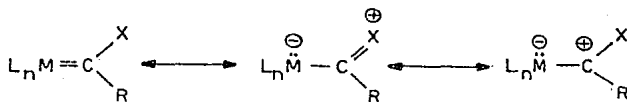
Los carbenos de tipo Fischer, $\underline{1}$, son formados normalmente por un metal de los grupos VI a VIII, en un estado de oxidación bajo. Son estabilizados por una serie de ligandos con pronunciadas propiedades π - aceptoras - (ejem. CO). El típico representante es el pentacarbonil (metoxi) (fenil) carbeno de cromo [0], $\underline{1}$, primer complejo carbénico que fue caracterizado por difracción de rayos X (13). Se considera que el carbono carbénico de $\underline{1}$, tiene una hibridación sp^2 ; las distancias entre él y sus sustituyentes, especialmente los heteroátomos son cortas en comparación a los enlaces simples. El enlace puede, por lo tanto, ser descrito por las 3 estructuras de resonancia A,B,C esquema 3.1., la importancia relativa de ellas puede diferir en casos individuales.



1



2



A

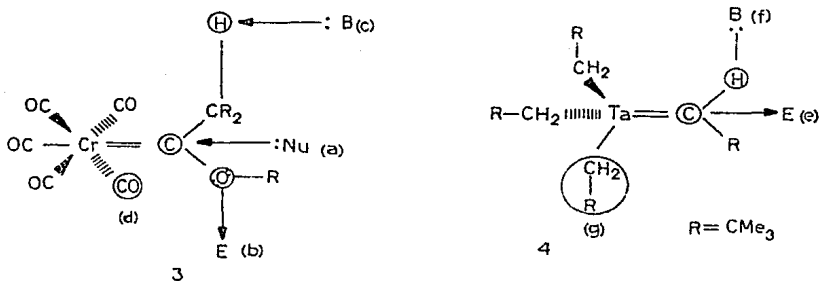
B

C

esquema 3.1

Los complejos del tipo de "Schrock", 2, (Cp= ciclopentadienil) - son característicos por no contener heteroátomos estabilizadores.

La reactividad de los complejos carbénicos de "Fischer" es ilustrada por 3 (esquema 3.2.) (14). Entre las reacciones más comunes que presentan estos complejos, como consecuencia de las estructuras resonantes, podemos citar el ataque nucleofílico sobre el átomo de carbono carbénico (electrófilo), ruta (a). En contraste, los reactivos electrofílicos E^+ se pueden coordinar al heteroátomo del carbono ruta (b). Esto ofrece un fácil acceso a los complejos carbénicos (10, 15). La acidez de los grupos C—H en la posición α del ligante carbeno ofrece una nueva posibilidad de reacción. De esta manera, los complejos alquilcarbénicos, son desprotonados por bases $:B$, y convertidos en aniones carbeno metálicos, los cuales pueden formar un nuevo enlace con una serie de electrófilos ruta (c). Finalmente, otros ligantes pueden sustituir al CO, ruta (d).

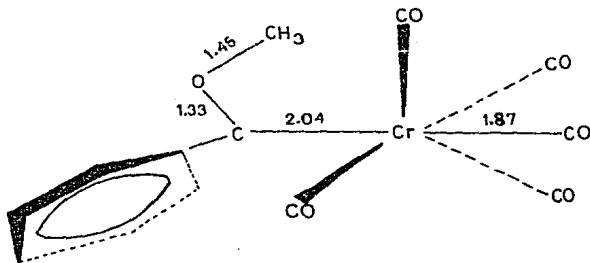


esquema 3.2

La polaridad del enlace C-M es contraria a los complejos carbénicos de Fischer 3 en los compuestos de tipo de Schrock 4 (esquema 3.2.) (12), consistente en una distribución de carga $M^{\delta+} - C^{\delta-}$, los electrófilos se adhieren al carbono, ruta (e). Además, las bases fuertes desprotonan en el ligante -

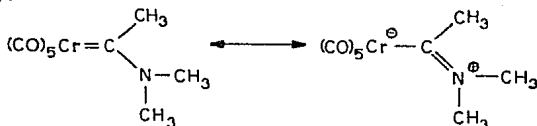
del neopentilideno de 4 directamente en el carbono coordinado al metal ruta - (f).

La determinación de rayos X de las estructuras cristalinas de varios complejos carbénicos de Fischer han confirmado el arreglo de las 3 estructuras resonantes (16, 17). En la estructura cristalina de $(CO)_5CrC(OCH_3)C_6H_5$ - (18), el átomo de carbono carbénico y los 3 átomos (Cr, C, O) ligados a él son coplanares. La distancia entre el átomo de carbono carbénico y el cromo es de 2.04 \AA más pequeña que la distancia para un enlace simple C-Cr 2.21 \AA , pero más grande que el valor encontrado para un enlace doble C-Cr (1.88 \AA) lo que indica un cierto carácter de doble enlace entre el átomo de carbono carbénico y el metal. La longitud de la unión entre el oxígeno y el átomo de carbono carbénico 1.33 \AA , es considerablemente más corta que la longitud de la unión entre el oxígeno y el carbono del metilo lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre carbono-oxígeno. El grupo metilo es coplanar con el grupo carbeno y el ángulo C-O-CH₃ es de 121° en concordancia con un doble enlace parcial carbono-oxígeno.

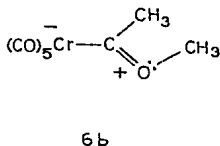
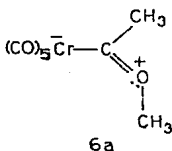


Los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) confirman un cierto porcentaje de doble enlace entre el carbono y el heteroátomo en la es-

estructura resonante B. La barrera rotacional entre el enlace C-N de 5 es del orden de 25 Kcal/mol (19). Similarmente la energía de activación para la interconversión de los 2 isómeros geométricos 6a y 6b se encontró ser de 12.4 Kcal/mol (20).



5



El espectro infrarrojo de $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, en la región de los CO consiste en 3 bandas a 2066, 1992 y 1953 cm^{-1} (21). La absorción debida al CO-trans en $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ a 1953 cm^{-1} es transferida a una energía mucho más baja que la banda de absorción de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ el cual se encuentra a 2108 cm^{-1} . Esto indica que el enlace carbénico es un fuerte donador σ y un débil aceptor π .

El espectro de masas del $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ indica que el enlace carbénico es más fuerte que los enlaces metal-CO (22), debido a que primero se pierden los ligantes CO.

CAPITULO 4.

SINTESIS Y FUNCIONALIZACION DEL LIGANTE CARBENICO.

4.1 ESTRATEGIAS PARA LA SINTESIS DE COMPLEJOS CARBENICOS.

Después de la primera síntesis directa de un complejo carbénico estable efectuada por Fischer y Maasböl en 1964 (23), un gran número de métodos han sido desarrollados, proviendo acceso a varios cientos de compuestos involucrando casi todos los metales de transición. Básicamente, 3 estrategias son usadas para la preparación de complejos carbénicos (fig. 4.1.)

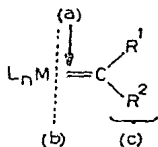
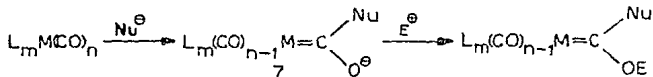


figura 4.1

- La transformación de un enlace metal-carbono que esta presente ($R^1, R^2 = O$).
- la adición de un carbeno precursor a un complejo metálico coordinativamente insaturado.
- la modificación de un complejo carbénico.

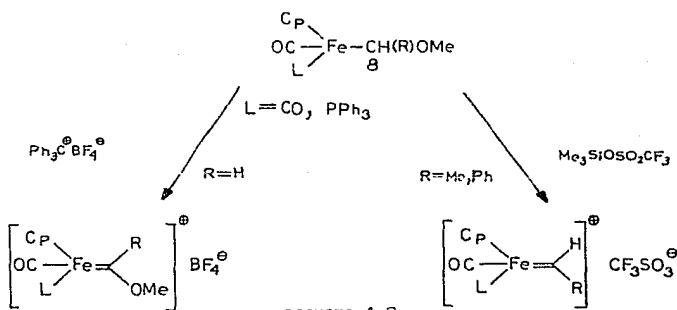
La ruta a) es la de mayor potencial (esquema 4.1.), en particular debido a la gran cantidad de carbonilos metálicos disponibles que pueden ser comercialmente usados como reactivos. En este método un ligante carbonilo es convertido en un ligante alcoxi- o aril oxycarbeno por adiciones sucesivas de un nucleófilo y un electrófilo. Los compuestos organóliticos son especialmente útiles como nucleófilos ya que aún a bajas temperaturas ellos se adicionan ra-



esquema 4.1

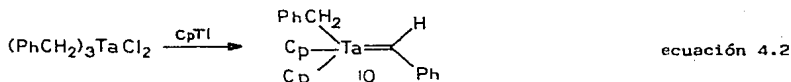
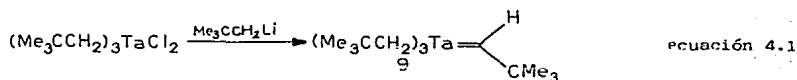
pidamente y se prefieren a los reactivos de Grignard (24), aunque existen algunos complejos carbeno metálicos que sólo pueden ser sintetizados por esta última vía (24b). La velocidad de adición depende de la polarización del carbonilo y de factores estéricos, los cuales son determinados por el número y clase de coligandos. Así, el metil litio reacciona con $W(CO)_6$ cerca de 230 veces más rápido que con $(CO)_5WP(OPh)_3$, cerca de 380 veces más rápido que con $(CO)_5WP(c-C_6H_{11})_3$ (25). Los acil metalatos **7** (esquema 4.1.) son preferiblemente alquilados con sales de oxonio o fluoroalcanosulfonatos; como una regla, los complejos carbeno neutros son formados en 70 a 90% de rendimiento (26).

Además de las reacciones de adición mencionadas anteriormente, la eliminación de sustituyentes de la posición α de ligantes alquilo, también conducen a complejos carbénicos. En los complejos carbonil (ciclopentadienil) de hierro **8**, un sustituyente hidruro o metoxi es eliminado por tritil tetrafluoroborato ó trimetil silil trifluorometanosulfonato, respectivamente (esquema 4.2.) (27, 28).

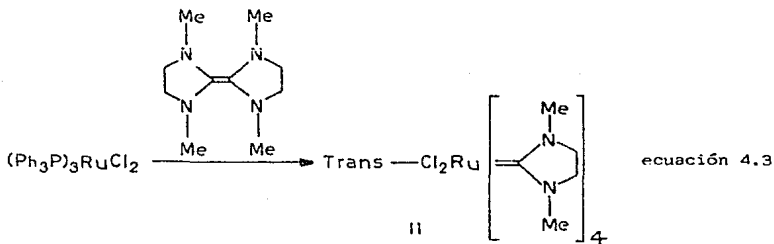


La síntesis de compuestos del tipo de Schrock se basan en la eliminación de un hidrógeno α del neopentilideno y otros sistemas de ligantes similares (12), los factores estéricos del ligante se consideran que son la

fuerza motriz para la formación de complejos alquilidénicos 9 (ecuación 4.1) y 10 (ecuación 4.2). La estabilidad de estos compuestos es por lo tanto, ---- también incrementada por la introducción de ligantes ciclopentadienilo.

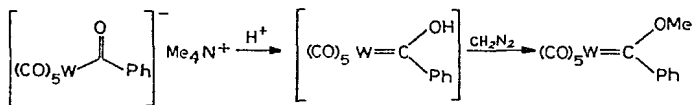
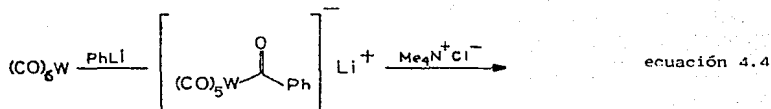


La preparación de complejos carbénicos a partir de generadores de carbenos ha sido aplicada, principalmente a compuestos diazo (29) y alquenos - ricos en electrones (30). Por ruptura de derivados de tetraamino eteno, varios ligandos carbénicos pueden ser coordinados al metal, como en 11 (ecuación 4.3) (31).

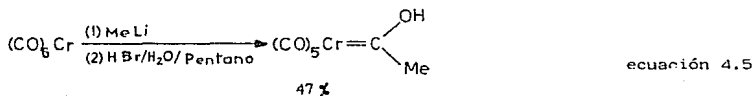


4.2 ALQUILACION DE ACIL METALATOS DE LITIO.

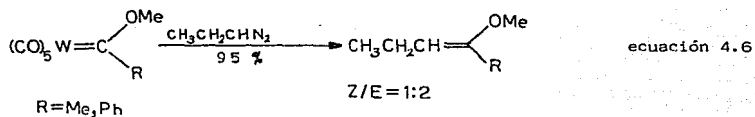
El método empleado por Fischer (ecuación 4.4.) (32) para generar el primer complejo carbénico continúa siendo el camino más útil y general para la preparación de estos complejos de precursores no carbénicos. Esta técnica involucra el tratamiento de un carbonilo metálico con un reactivo organolítico para generar una sal acil litio aniónica que puede ser subsecuentemente transformada al complejo carbénico por alquilación (ver esquema 4.1.).



Los complejos hidroxycarbénicos resultaron ser muy difíciles de aislarse, ya que el enlace carbeno fácilmente se disocia del metal y sufre una transferencia de hidrógeno 1,2, seguida de una reacción de eliminación reductiva, para formar aldehídos (33, 34). Sin embargo el primer complejo hidroxycarbénico, $(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}$, fue aislado en 1968 (35). Los correspondientes complejos de los metales del grupo VI no se obtuvieron analíticamente en forma pura hasta 1973 (ecuación 4.5) (36). Otros complejos hidroxycarbénicos ya han sido preparados (37, 38).



El hidroxycarbénico intermediario puede ser alquilado con $(\text{PhN}_2)^+\text{BF}_4^-$ así como con diazometano (39). En retrospectiva es sorprendente que estas alquilaciones se trabajaran tan favorablemente ya que se conoce ahora que los complejos carbénicos reaccionan rápidamente con compuestos diazo (ecuación 4.6) Este método de preparación fue perfeccionado por el descubrimiento de que los



compuestos acilítico pueden ser directamente alquilados con sales de oxonio - (40).

El fluorosulfonato de metilo, MeOSO_2F , y etilo, EtOSO_2F , (metil y etil mágico), también sirven como excelentes agentes metilantes en estas reacciones (41). El trimetil clorosilano puede ser usado para generar complejos si liloxi-carbénico (42, 43).

Muchos otros reactivos organolíticos se han empleado para sintetizar una amplia variedad de complejos carbénicos. Por ejemplo un dialquil amido de litio se usó para preparar el primer complejo carbénico diheteroatómico (44) (ecuación 4.7.). Algunos ejemplos adicionales están presentados en la tabla 4.1.

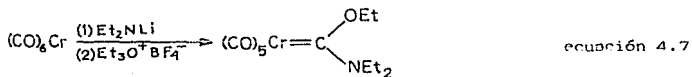


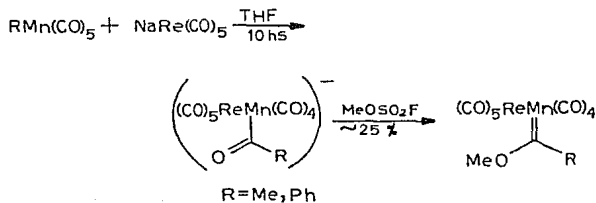
Tabla 4.1
Alquilación de Acil metalatos de litio.

Reacciones	ecuación	referencia
$(\text{CO})_2\text{Mo} \xrightarrow[\text{(2) Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) LiSiPh}_3} (\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{SiPh}_3 \end{array}$	4.8	45, 46
$(\text{CO})_2\text{Cr} \xrightarrow[\text{(2) Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) } \begin{array}{c} \text{Li} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}} (\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{---} \end{array}$ <p style="text-align: center;">35 %</p>	4.9	47, 48
$(\text{CO})_2\text{Cr} \xrightarrow[\text{(2) Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) LiN}=\text{CPh}_2} (\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{N}=\text{CPh}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">40 %</p>	4.10	49
$(\text{CO})_2\text{Mo} \xrightarrow[\text{(2) MeOSO}_2\text{F}]{\text{(1) MeLi}} \text{cis}-(\text{CO})_2\text{Mo} \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{Me} \end{array}$	4.11	50
$(\text{CO})_2\text{W} \xrightarrow[\text{(2) Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) LiPMe}_2} \text{cis}-(\text{CO})_2\text{W} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \text{---} \\ \text{PMe}_2 \end{array}$	4.12	51
$(\text{CO})_2\text{Cr} \xrightarrow[\text{(2) Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) LiFc}^a} (\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{Fc} \end{array}$ <p style="text-align: center;">47 %</p>	4.13	52
$(\text{CO})_2\text{Cr} \xrightarrow[\text{(2) Cp}_2\text{TiCl}_2]{\text{(1) MeLi}} (\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OTiCp}_2\text{Cl} \\ \text{Me} \end{array}$	4.14	53, 54
$(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{GePh}_3) \xrightarrow[\text{(2) HCl/H}_2\text{O}]{\text{(1) MeLi}} (\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{Ph}_3\text{Ge-O} \end{array}$	4.15	55
$(\text{CO})_2\text{Cr} \xrightarrow[\text{(2) Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) } \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{Li}} (\text{CO})_2\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \text{---} \\ \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array}$	4.16	56
$\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2 \xrightarrow[\text{(2) Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4]{\text{(1) } \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}} \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO}) \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} + \text{Cp}^*\text{Fe} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	4.17	57
$(\text{CO})_2\text{M}(\text{THF}) \xrightarrow{\text{Li}(\text{SPh})_2} (\text{CO})_2\text{M}(\text{C}(\text{SPh})_2)$	4.18	58

^aFc = ferrocenil

Un gran número de diferentes carbonilos metálicos han sido usados como precursores de complejos carbénicos (59), incluyendo $(\text{CO})_6\text{W}$, $(\text{CO})_6\text{Cr}$, $(\text{CO})_6\text{Mo}$, $(\text{CO})_{10}\text{Mn}_2$, $(\text{CO})_{10}\text{Tc}_2$, $(\text{CO})_{10}\text{Re}_2$, $(\text{CO})_5\text{Fe}$ y $(\text{CO})_4\text{Ni}$. Estos compuestos están colocados en orden decreciente de la estabilidad del producto; en adición, los carbonilos metálicos monosustituídos son fácilmente transformados - en los complejos carbénicos cis-sustituídos correspondientes, a menos de que factores estéricos de los sustituyentes forcen una geometría trans (60).

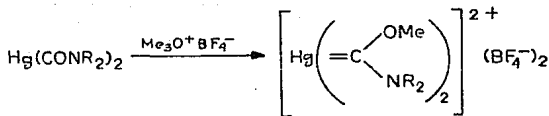
Una técnica relacionada, pero menos empleada, involucra la interacción de aniones metálicos con carbonilos organometálicos. El primer ejemplo de un complejo carbénico binuclear con dos diferentes metales de transición -- fue preparado de esta manera (ecuación 4.19) (61).



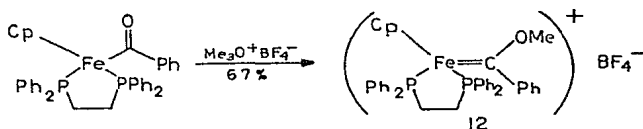
ecuación 4.19

4.3 SALES DE COMPLEJOS CARBENICOS A PARTIR DE LA ALQUILACION DE COMPLEJOS ACIL NEUTROS.

Justo como los acil metalatos de litio pueden ser alquilados para dar complejos carbénicos, ciertos acil complejos neutros pueden ser alquilados con el mismo fin. Uno de los primeros ejemplos de este tipo de síntesis involucra la metilación de un compuesto de mercurio (ecuación 4.20) (62). Los complejos acil de hierro reaccionan de una manera similar (ecuación 4.21) (3B) El complejo 12 es uno de los pocos carbenos metálicos que carece completamente

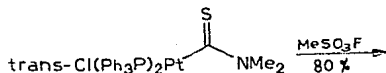


ecuación 4.20

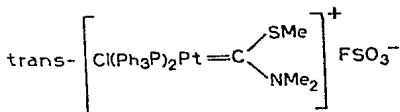


ecuación 4.21

de algunos enlaces carbonilos estabilizadores. Los precursores tioaciles también han sido convertidos a complejos carbénicos (ecuación 4.22) (63). Esta --

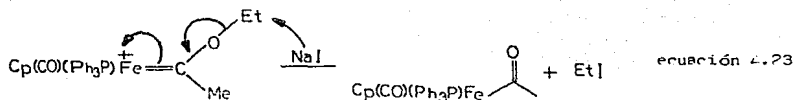


ecuación 4.22

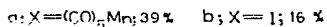
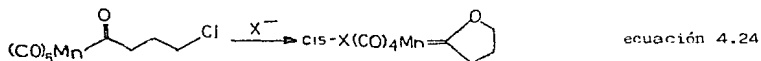


transformación provee el primer ejemplo de un complejo en donde el átomo de -- carbono carbénico soporta a ambos sustituyentes: sulfuro y nitrógeno. Estas -- reacciones pueden ser reversibles por tratamiento del complejo carbénico cati6

nico con nucleófilos tales como ioduro de sodio (64) y metil litio (65) (ecuación 4.23).

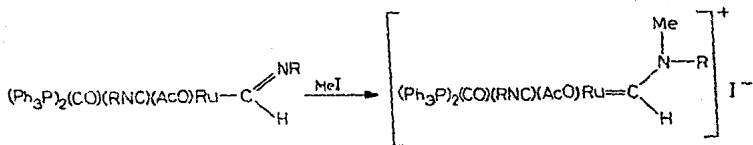
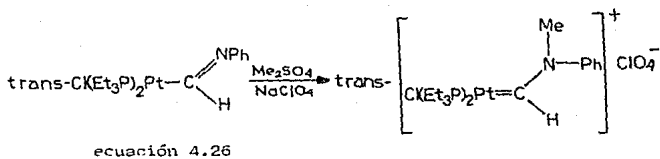
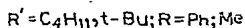
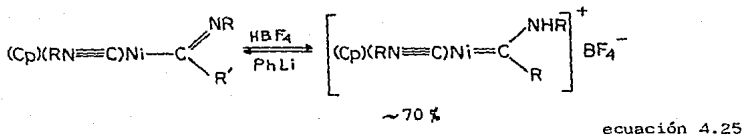


La alquilación intramolecular para dar un complejo carbénico cíclico también se ha observado (66, 67) (ecuación 4.24). Tales complejos carbénicos cíclicos reflejan el comportamiento de su contraparte no cíclica por reacción nucleofílica iniciada por reacciones de apertura de anillos (68).



4.4 ADICION ELECTROFILICA PARA IMIDOLES COORDINADOS.

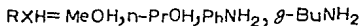
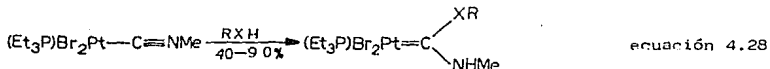
Una técnica sintética involucra adición electrofílica al átomo de nitrógeno de un grupo imino complejo σ . Esta adición puede tomar la forma de una reacción simple de protonación la cual es reversible por la adición de una base (ecuación 4.25) (69). Alternativamente el complejo imina puede ser alquilado con sulfato de metilo o ioduro de metilo (70). Las ecuaciones 4.26 y 4.27 ilustran la formación de complejos carbénicos secundarios en donde uno de los sustituyentes en el carbono carbénico es el hidrógeno de los correspondientes formimidoles.



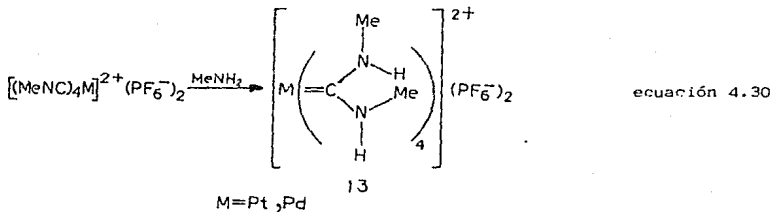
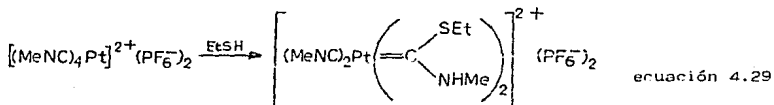
Se han preparado complejos carbénicos de níquel, hierro y cobalto a través de la protonación de complejos del tio monoimino y poliimino (71).

4.5 ADICION NUCLEOFILICA A ISONITRILLOS COORDINADOS.

Los alcoholes y aminas se adicionan a los complejos conteniendo -isonitrilos como ligantes para producir complejos carbénicos (ecuación 4.28). Esta reacción fue primeramente reportada en 1969 (72-74). Los tioles también



han sido utilizados como nucleófilos (ecuación 4.29) (75). Los complejos per-carbenos poco usuales, 13, son sorprendentemente estables (ecuación 4.30) (75).



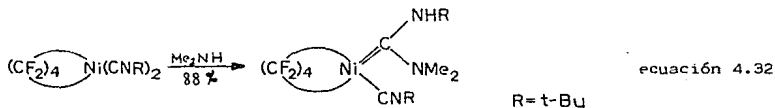
El análisis por difracción de rayos X confirma que los nitrógenos sustituyen--

tes del enlace carbénico se mantienen en la configuración "amphi" ilustrada - (76, 77).

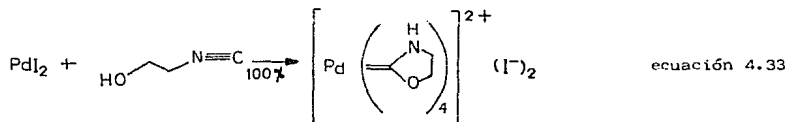
Los complejos carbénicos de oro se han preparado de manera similar (ecuación 4.31) (78). Tales técnicas también condujeron al aislamiento del



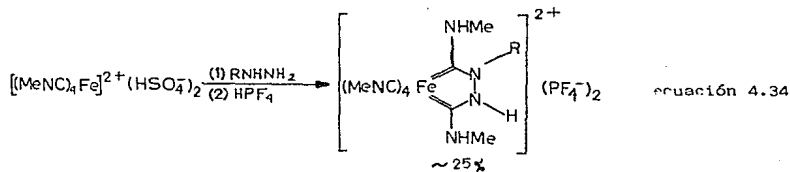
primer complejo monocarbénico de níquel (II) (ecuación 4.32) (79).



Los complejos carbénicos cíclicos se han obtenido por el empleo - de isonitrilos, conteniendo un segundo grupo funcional (ecuación 4.33) (80). -



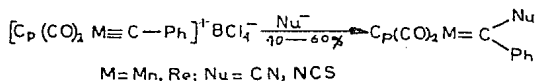
Las hidrazinas reaccionan con complejos polisocianuros para dar complejos bicarbénicos cíclicos (ecuación 4.34) (81).



R = H, Me, Ph

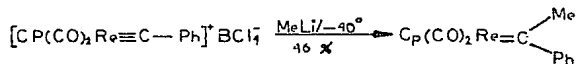
4.6 ADICION NUCLEOFILICA A LOS COMPLEJOS CARBINICOS.

El descubrimiento fortuito de los complejos carbénicos por Fischer en 1973 provee una nueva ruta para carbenos metálicos. Puesto que los carbénicos son inicialmente obtenidos de complejos carbénicos, esto parece ser una técnica indirecta. Sin embargo, conduce a carbenos metálicos de transición que son inaccesibles por algunos de los otros métodos sintéticos. Los nucleófilos se adicionan fácilmente al carbono carbénico de estos compuestos (ecuación 4.35) (82). Las correspondientes transformaciones se han observado con aminas simples (83) o alcoholes (84) y con metil litio (85, 86). En el último



ecuación 4.35

caso se ha generado un complejo sin un heteroátomo estabilizador (ecuación 4.36)



ecuación 4.36

4.7 DIVERSOS.

Varias síntesis interesantes de nuevos complejos carbénicos que no entraron bajo algunas de las categorías sintéticas ya mencionadas se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2

Diversas preparaciones de complejos carbenicos

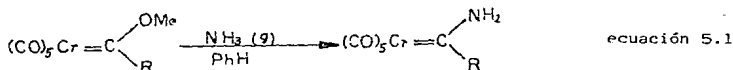
Reacciones	ecuación	Referencia
$\text{(CO)(Ph}_3\text{P)}_2\text{(RNC)Os(CS}_2\text{)} \xrightarrow[\text{(2) NaClO}_4]{\text{(1) Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}} \left[\text{Br(CO)(Ph}_3\text{P)}_2\text{(RNC)Os} \equiv \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C} \\ \text{S} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	4.37	87
$\text{(Ph}_3\text{P)}_2\text{C}(\text{CO})\text{HOs-C} \equiv \text{NCH}_2\text{Ts} \xrightarrow[\text{-TsH}]{\text{PhCHO/N}_2\text{OMe}} \text{(Ph}_3\text{P)}_2\text{C}(\text{CO})\text{HOs} \equiv \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \end{array} \text{Ph}$	4.38	88
$\text{(CO)}_2\text{Fe} + \text{Me}_3\text{SnNMe}_2 \xrightarrow{\text{5:1}} \text{(CO)}_2\text{Fe} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \text{OSnMe} \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	4.39	89
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH} \xrightarrow{\text{MeC} \equiv \text{CNEt}_2} \text{Cp}(\text{CO})_2\text{W} \begin{array}{c} \text{NEt}_2 \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{MoO}_4^{2-} \text{Fg}^-} \text{Cp}(\text{CO})_2\text{W} \begin{array}{c} \text{NEt}_2 \\ \text{C} \\ \text{OMe} \end{array}$	4.40	90
$\text{TPP}-\text{Fe}^{\text{II}} + (\text{p-C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCCl}_3 \xrightarrow{\text{Fe}^+} \text{TPP}-\text{Fe} \equiv \text{C} \equiv \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ <p style="text-align: center;">"DDT"</p> <p>TPP = tetrafenilporfirina Ts = p-MeC₆H₄SO₂</p>	4.41	91

CAPITULO 5.

REACCIONES DE COMPLEJOS CARBENICOS DE METALES DE TRANSICION.

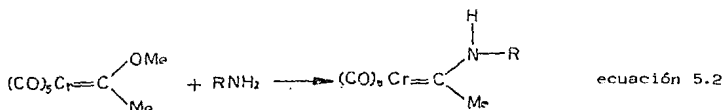
5.1. REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA.

La reactividad de los complejos pentacarbonil alcocarbénicos -- puede ser considerada similar a aquella de los esterés orgánicos. Fischer reconoció esta semejanza y realizó reacciones de aminólisis en buen rendimiento -- (ecuación 5.1) (92, 93).



Se ha observado una reacción similar con complejos carbénicos bi-metálicos (94). En concordancia con el concepto de una donación electrónica -- fuertemente estabilizadora del nitrógeno al átomo de carbono carbénico en estos complejos, los estudios de RMN indican un impedimento rotacional importante en el enlace C-N (95).

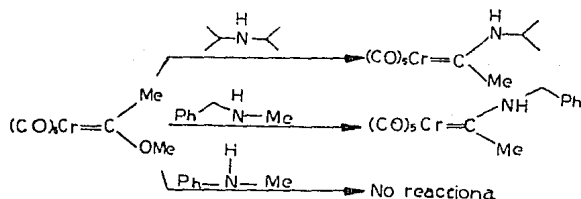
Este concepto se extendió para incluir el uso de aminas primarias las cuales sufren reacciones cuantitativas con complejos alcocarbénicos en hexano a temperatura ambiente (ecuación 5.2) (96). La velocidad de la reacción



de sustitución nucleofílica decrece a medida que el factor estérico de la amina se incrementa. Se observa la misma regla en la aminólisis de acetato de metilo.

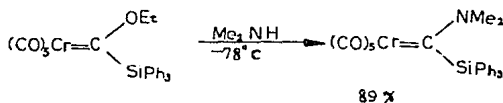
Las aminas secundarias reaccionan análogamente a las aminas prima

rias pero aquí los factores estéricos parecen extremadamente importantes (101) En algunos casos el complejo aminocarbénico resultante ha perdido uno de los sustituyentes N-alkilados (ecuación 5.3). La aminólisis con simples alquila-



ecuación 5.3

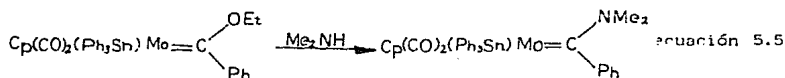
minas secundarias da el producto esperado N,N-dialquilaminocarbeno, como se ilustra para un carbeno sustituido por silicio (ecuación 5.4) (45, 46) y uno -



ecuación 5.4

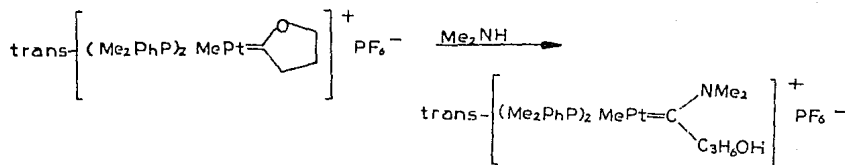
89 %

conteniendo un enlace metal-metal (ecuación 5.5) (102). Los complejos carbénico-



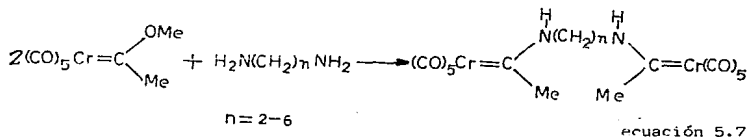
ecuación 5.5

cos de platino reaccionan de una manera similar (ecuación 5.6) (103). Las ami-



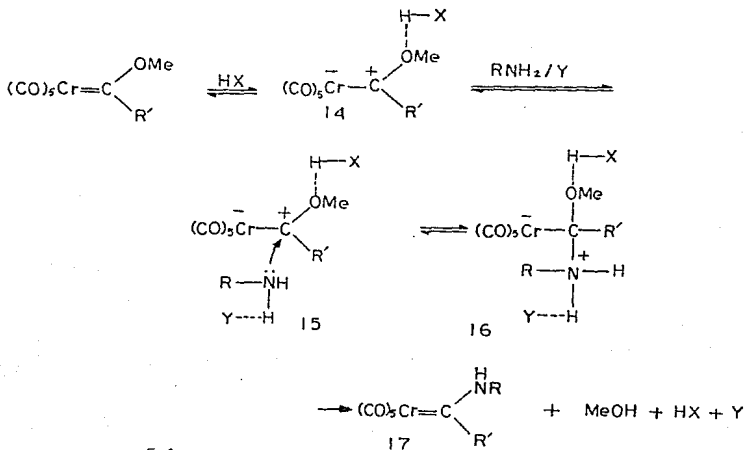
ecuación 5.6

nas cíclicas se han empleado en estas reacciones con igual éxito (104). Las alquildiaminas reaccionan para formar complejos carbénicos binucleares (ecuación 5.7) (105). Sin embargo las diaminas aromáticas tales como benzidina ó o-



toluidina dan sólo el complejo mononuclear aminocarbénico. Este resultado se atribuye a la reducción en basicidad que ocurre cuando el primer grupo amino reacciona y parece unirse al átomo, altamente electropositivo, del carbono carbénico.

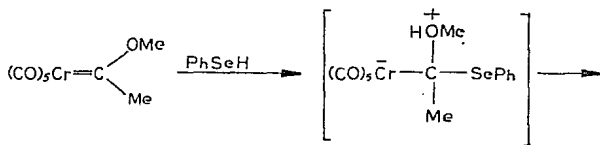
Fischer ha hecho un estudio cinético detallado de la reacción de aminólisis (106, 107). El mecanismo propuesto sobre la base de los resultados cinéticos es esbozado en el esquema 5.1.



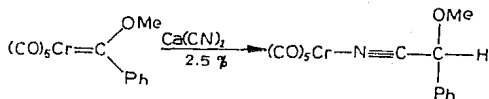
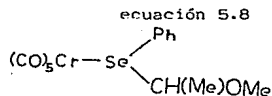
El primer paso de esta reacción es la formación de un aducto con un puente de hidrógeno 14. Esta etapa conduce a un debilitamiento del carácter de doble enlace de la unión C_{carbénico}-O e incrementa la carga parcial positiva en el átomo de C_{carbénico}. El carbono carbénico es de este modo susceptible de sufrir un ataque nucleofílico por la amina. El carácter nucleofílico de la amina puede ser aumentado por el efecto polarizante de la formación de un enlace de hidrógeno con una molécula aceptora de protón. La figura 15 contiene todos los requisitos para la reacción de aminólisis. La existencia de un aducto con un puente de hidrógeno a la amina y al complejo carbénico han sido demostrado por estudios de RMN de complejos nitrogenados tipo iluro tales como 16.

5.2 REACCIONES DE ADICION-REARREGLO.

En ciertos casos la reacción de metalocarbénos con compuestos --próticos han conducido al aislamiento de productos en donde el enlace original del carbénico ha sido desplazado del metal pero permanece unido al complejo en -- una forma rearrreglada. Estas reacciones pueden ser formalmente visualizadas como inserciones en el enlace M-C_{carbénico}. Fischer fue el primero en observar -- tal producto rearrreglado en la reacción de fenilselenio con un complejo carbénico (ecuación 5.8) (108). La inserción del cianuro también ha sido observada

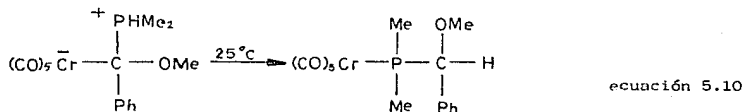


(ecuación 5.9) (109).

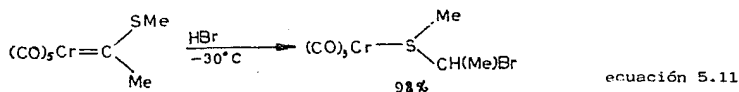


ecuación 5.9

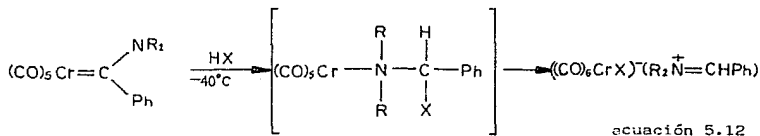
En ambos casos ocurre la migración de un átomo de hidrógeno al átomo de C_{carbénico}. Se cree que la reacción procede por una protonación inicial del heteroátomo del carbeno seguida de una adición nucleofílica sobre el átomo de carbono carbénico, para entonces altamente electrofílico, un subsecuente cambio del hidrógeno al carbono carbénico y rearrreglo del ligante, resulta en el complejo metálico. Este mecanismo es soportado por la observación de que los iluros complejos de fósforo sufren rearrreglos análogos (ecuación -- 5.10) (110).



Un tipo similar de transformación ocurre cuando los complejos carbénicos son tratados con haluros de hidrógeno a temperaturas bajas (ecuación -- 5.11) (111).

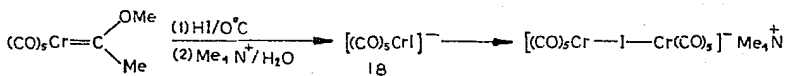


Los complejos aminocarbénicos reaccionan de la misma manera, pero puesto que el aducto de haluro de hidrógeno es inestable en este caso, una fuerte reacción ocurre a la sal mesomérica (ecuación 5.12) (112). La hidrólisis



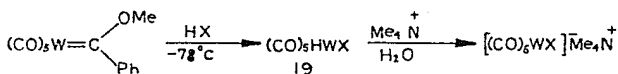
de estas reacciones con haluros de hidrógeno, pueden conducir a sales bimetálicas enlazadas al halogeno vía los complejos metálicos aniónicos interme---

diarios, tal como 18 (ecuación 5.13). En efecto, nuevos trabajos han sugerido



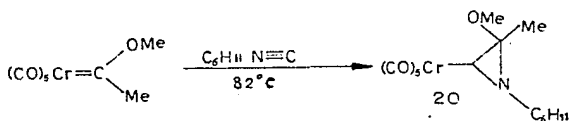
ecuación 5.13

que el hidruro metálico 19 es el precursor del intermediario sustituido por -halógeno (ecuación 5.14) (113).



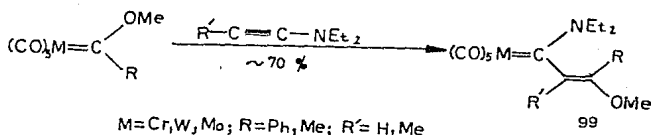
ecuación 5.14

La reacción de un complejo metoximetil carbénico con ciclohexil isonitrilo condujo al aislamiento de un producto de adición-rearreglo, el cual se postuló ser el complejo aziridina 20 (ecuación 5.15) (114, 115).



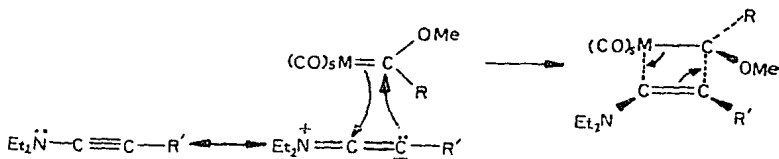
ecuación 5.15

Las inaminas también reaccionan con complejos carbénicos para -- dar productos de inserción en el enlace $\text{C}_{\text{carbénico}}-\text{M}$ (ecuación 5.16) (116, 117) Lo cual provee una nueva ruta para la obtención de complejos amino vinil carbénicos persustituidos, así como de amidas $\text{C}=\text{C}$ insaturadas y etilenos --



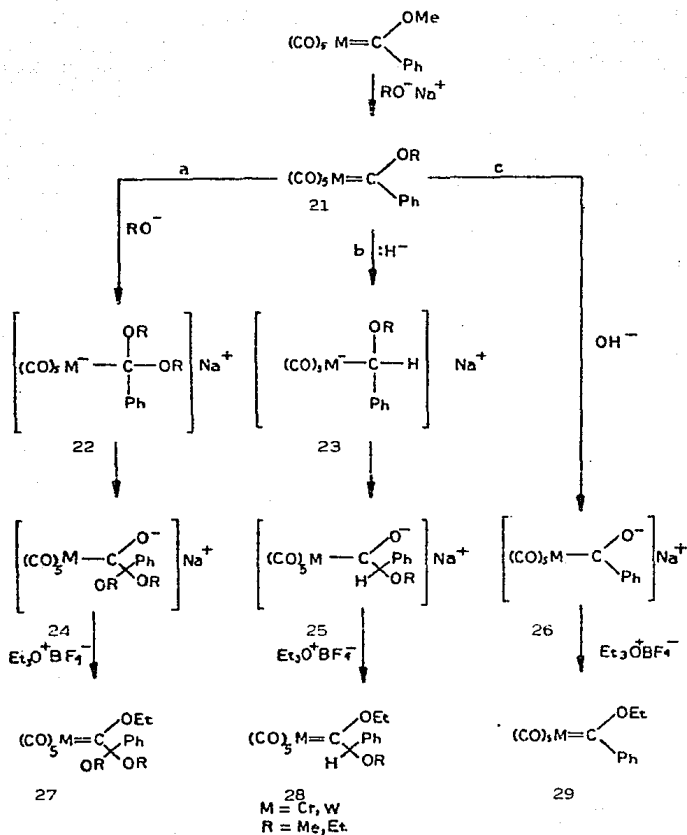
ecuación 5.16

persustituidos. Reacciones que son además importantes para comprender la polimerización de alquinos catalizada por metales de transición, puesto que se cree que este proceso involucra inserción en un enlace metal-carbono. Los estudios espectroscópicos indican que la conversión procede estereoespecíficamente para dar un vinil carbeno de configuración E, esto es R y R' son trans en 99 (118). La reacción es probablemente iniciada por un ataque nucleofílico de la imamina al carbono carbénico seguida por la formación del enlace sobre el metal para formar un estado de transición de 4 centros (ecuación 5.17).



ecuación 5.17

La reacción de complejos metoxicarbénicos con alcóxidos de sodio dan los mismos rearrreglos como se ilustra en el esquema 5.2 (119, 120). En los productos, 27-29, el grupo metoxi original del carbene ha sido sustituido. En vista de la facilidad del reemplazamiento nucleofílico del metóxido, no es sorprendente el intercambio del alcóxido para formar el nuevo complejo carbénico 21. Las rutas a y b corresponden a la adición nucleofílica al carbono carbénico por iones alcóxidos e iones hidruros respectivamente, para formar los com



esquema 5.2

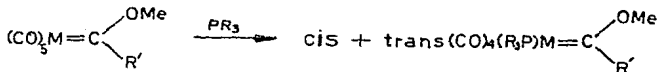
puestos 22 y 23. Estos compuestos sufren entonces inserción carbonílica en el enlace metal-carbono para dar los complejos acil aniónicos 24-26, la subsecuente alquilación, da los productos observados.

5.3 DESPLAZAMIENTO DE LIGANTES NO CARBENICOS.

De la misma manera que algunos complejos de los metales de transición, los carbenos metálicos dan también reacciones de sustitución del ligante. Dichas sustituciones, a menudo proceden por mecanismos disociativos, el estudio de estas reacciones proveen información acerca de los intermediarios carbénicos coordinativamente insaturados que son importantes en los procesos de ciclopropanación y metátesis de olefinas. La reacción de sustitución del ligante más estudiada para carbenos metálicos es el desplazamiento de monóxido de carbono por fosfinas.

a). Sustitución del grupo carbonilo por fosfinas.

Bajo condiciones térmicas suaves, ó por una fototransformación a temperatura ambiente, las fosfinas terciarias pueden desplazar un ligante carbonilo de los carbenos metálicos (ecuación 5.18) (121—124).

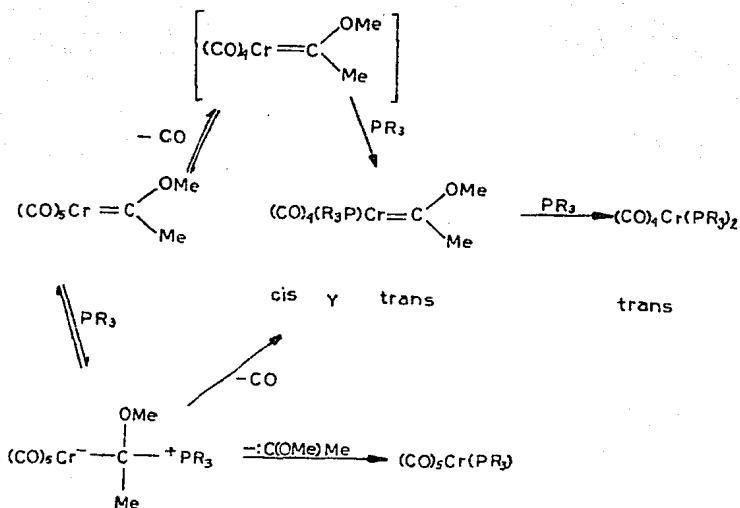


$\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; \text{R}' = \text{Ph, Me, } i\text{-Pr}; \text{R}_3 = \text{Et}_3, n\text{-BU}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Ph}_3, i\text{-Pr}_3, \text{Me}_3, \text{Et Ph}_3$

ecuación 5.18

Los complejos carbénicos de cromo son mucho más susceptibles a la disociación del monóxido de carbono que otros carbonilos de cromo (125, 126).

Las investigaciones de los mecanismos de reacción de fosfinas y aminas con complejos carbénicos han sido brevemente bosquejadas por Werner (esquema 5.3) (127).



esquema 5.3

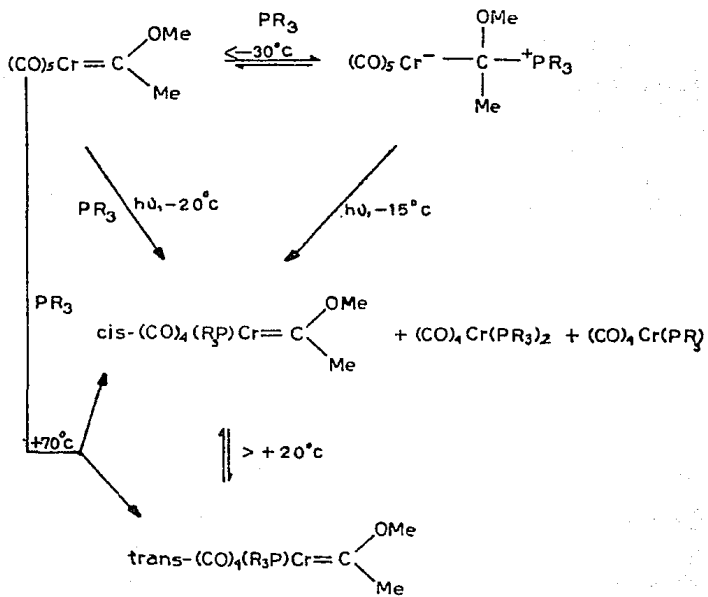
El esquema 5.4 resume las reacciones representativas de fosfinas terciarias con carbenos de cromo. Las reacciones de desplazamiento carbonílico de los muchos otros carbenos metálicos siguen una ruta similar (128).

b). Otras reacciones de sustitución de ligante.

De igual manera que los carbonilos pueden ser sustituidos por fosfinas se pueden usar otros agentes nucleofílicos, como se muestra en la Tabla 5.1.

5.4 Reacciones con reactivos electrofílicos.

Preparación de complejos carbenílicos de metales de transición.

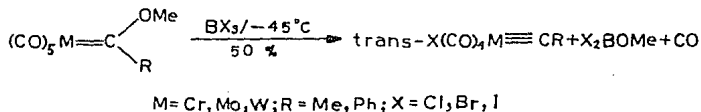


esquema 5.4

Tabla 5.1
Reacciones de sustitución de ligante.

Reacción	Ecuación Referencia
$\text{trans-Cl}_4\text{Ru} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right) \xrightarrow[60\%]{\text{PF}_5} \text{trans-(PF}_5\text{)ClRu} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right)$	5.19 50
$\text{(CO)}_2\text{Br}_2\text{Mo} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{NO}} \text{(NO)}_2\text{Br}_2\text{Mo} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right)$	5.20 129
$\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NMe}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow[80^\circ\text{c}]{\text{EtOH}} \text{Cl}_2\text{H}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NMe}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	5.21 129
$\text{(CO)}_2\text{Mn}^+ \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right) \xrightarrow{\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-} \text{cis-(CO)}_2\text{Mn} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)$	5.22 130
$\text{trans-(PhNC)Cl}_2\text{Pd}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NHPH} \\ \diagup \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me} \end{array} \xrightarrow[60\%]{\text{SnCl}_4} \text{trans-(PhNC)(Cl}_2\text{Sn)}_2\text{Pd}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NHPH} \\ \diagup \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me} \end{array}$	5.23 131
$\text{trans-Cl}_2(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{MeLi}} \text{trans-Me}_2(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right)$	5.24 132
$\text{trans-Me}(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pt}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{trans-Cl}(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pt}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	5.25 103
$\text{(Ph}_3\text{P)}_2\text{ClRh} \left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{CO}} \text{(CO)(Ph}_3\text{P)}_2\text{ClRh} \left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \right)$	5.26 133

La reacción sintética de los carbenos metálicos con electrófilos, involucrando un ácido de Lewis, conduce a la formación de carbinos metálicos. El primer carbino metálico fue reportado en 1973 (134, 135), esto originó una nueva clase de compuestos organometálicos, que surgió, accidentalmente, durante un intento para reemplazar el grupo metoxi de un complejo carbénico, por un átomo de cloro del tricloruro de boro (ecuación 5.27).



ecuación 5.27

Esta técnica es completamente general (136) y se ha empleado para preparar una gran variedad de complejos carbénicos (tabla 5.2) que son en turno precursores de nuevos carbenos metálicos.

Diferentes tipos de heteroátomos tales como fenoles, a~~mi~~nas, ~~este~~res y tioles (141), pueden ser desplazados en el carbono carbénico para dar -- complejos carbénicos.

Los resultados de Fischer sobre los complejos carbénicos y algunas conclusiones sobre los mecanismos de formación de los mismos fueron reportados en 1975 (141).

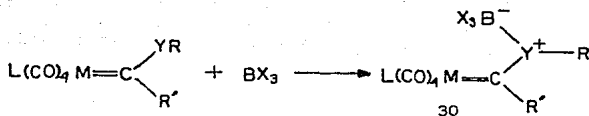
El esquema de reacción general puede ser descompuesto en tres etapas distintas.

En la primera el complejo carbénico reacciona con un agente electrófilico (ejemplo BBr_3) para formar un aducto 30 (ecuación 5.36) en donde el enlace carbono carbénico-heteroátomo (Y) se debilita.

Tabla 5.2
Reacciones con Reactivos electrofílicos

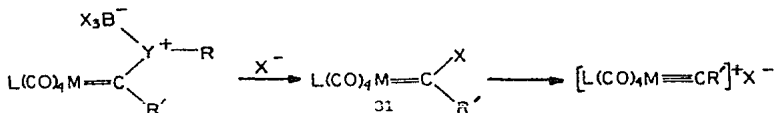
Reacciones	ecuación	Referencia
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{C} \\ \text{NEt}_2 \end{matrix} \xrightarrow[79\%]{\text{BBr}_3} \text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CNEt}_2$	5.28	137, 138
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\begin{matrix} \text{OPh} \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Me} \end{matrix} \xrightarrow{\text{BBr}_3} \text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me}$	5.29	139
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{C} \\ \text{C}\equiv\text{CPh} \end{matrix} \xrightarrow[60\%]{\text{BX}_3} \text{X}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CC}\equiv\text{CPh}$	5.30	140
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me} \\ \text{C} \\ \text{Ph} \end{matrix} \xrightarrow{\text{BBr}_3} \text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CPh}$	5.31	141
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{S} \end{matrix} \xrightarrow[30\%]{\text{BBr}_3} \text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{S} \end{matrix}$	5.32	142
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{OMe} \\ \text{C} \\ \text{SiPh}_3 \end{matrix} \xrightarrow[93\%]{\text{Al}_2\text{Br}_6} \text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CSiPh}_3$	5.33	143
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{C} \\ \text{Fc}^{\#} \end{matrix} \xrightarrow[70\%]{\text{Al}_2\text{Br}_6} \text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CFc}^{\#}$	5.34	144, 145
$(\text{CO})_5\text{W}=\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{C} \\ \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cp} \end{matrix} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{Br}_6} \text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CMn}(\text{CO})_5\text{Cp}$	5.35	146

* Fc = —C₅H₄FcC₅H₅



ecuación 5.36

Como una segunda etapa, se tiene un ataque nucleofílico sobre el carbono carbénico causando la ruptura completa del enlace carbono carbénico-Y con el par electrónico enlazante remanente en el heteroátomo. Si el nucleófilo es un ión haluro, se forma un complejo inestable halo-carbeno intermediario 31 (ecuación 5.37), que subsecuentemente se descompone a un complejo carbino catiónico

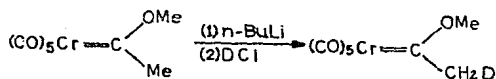
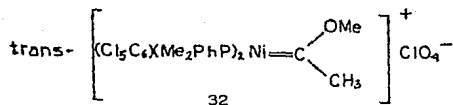


ecuación 5.37

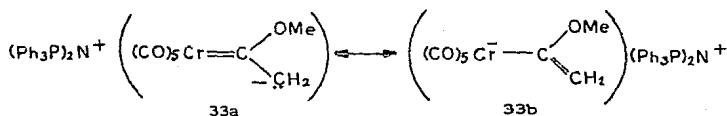
nico. La fuerza impulsora para esta reacción es la habilidad del reactivo electrofílico para formar un enlace más estable con el heteroátomo, que aquel existente entre el heteroátomo y el carbono carbénico.

5.5 REACCIONES DE CARBENOS ANIONICOS.

Los átomos de hidrógeno en \propto al átomo de carbono carbénico en los complejos alcoxycarbénicos son rápidamente intercambiados por deuterio en deuterometanol alcalino (147). Un complejo de níquel catiónico, 32, fue fácilmente desprotonado con trietanol amina (148). Un complejo metoximetil carbénico ha sido convertido en el análogo deuterado en 90% de rendimiento (ecuación 5.38) (149). Estos resultados sugieren la existencia de un anión carbénico altamente estabilizado. Lo cual fue comprobado al aislar la sal del anión, (33a, 33b) (150). Los estudios de espectroscopía sugieren que es más correcto formularla como un anión vinil cromo, 33b, que como un carbanión 33a.



ecuación 5.38



Los carbenos metálicos aniónicos son generados estequiométricamente por tratamiento con n-butil litio sobre los complejos carbénicos, a bajas temperaturas y reaccionan fácilmente con agentes alquilantes a temperaturas ambiente (tabla 5.3). En contraste, con los yoduros de alquilo primarios menos reactivos, se requiere que la mezcla de reacción sea calentada a 65°C obteniéndose bajos rendimientos del producto alquilado (151).

5.6 ADICIÓN CONJUGADA A LIGANTES CARBENICOS α, β INSATURADOS

La gran estabilidad termodinámica de los aniones carbénicos sugirió que pueden proveer la formación de enlaces C-C.

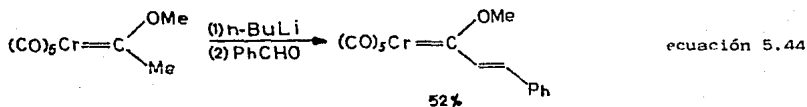
Los complejos vinil carbénicos se pueden preparar entre otros métodos por reacción de aldehídos con aniones carbénicos (ecuación 5.44) (153),

Tabla 5.3

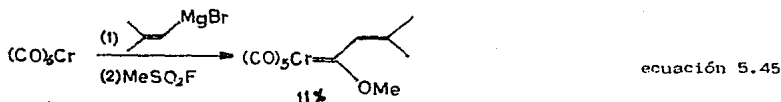
Reacciones con carbenos anionicos

Reacción	ecuación	Referencia
$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C} \begin{matrix} \text{OMe} \\ \text{Me} \end{matrix} \xrightarrow[\text{(2) Me}_3\text{O}^+\text{-BF}_4]{\text{(1) n-BuLi}} (\text{CO})_5\text{W}=\text{C} \begin{matrix} \text{OMe} \\ \text{Et} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">40%</p>	5.39	149
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix} \xrightarrow[\text{(2) Me}_3\text{O}^+\text{-BF}_4]{\text{(1) n-BuLi}} (\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">40%</p>	5.40	149
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix} \xrightarrow[\text{(2) } \text{Cyclopentane-CH}_2\text{Br}]{\text{(1) n-BuLi}} (\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">67%</p>	5.41	151
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix} \xrightarrow[\text{(2) Ph-CH}_2\text{-I}]{\text{(1) n-BuLi}} (\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">45%</p>	5.42	151
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix} \xrightarrow[\text{(2) Br}_2]{\text{(1) n-BuLi}} (\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cyclopentane} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">Br</p>	5.43	152

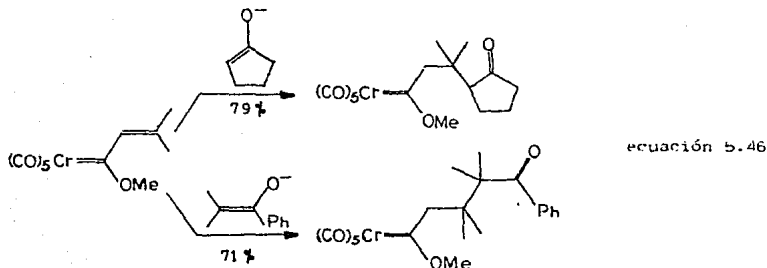
y por la reacción de los reactivos de Grignard vinílicos con carbonilos metálicos



seguida por metilación (ecuación 5.45) (154).



Las adiciones conjugadas de los iones enolato, a vinilcarbano, -
proceden con altos rendimientos (ecuación 5.46) (154). Esta conversión es inte-

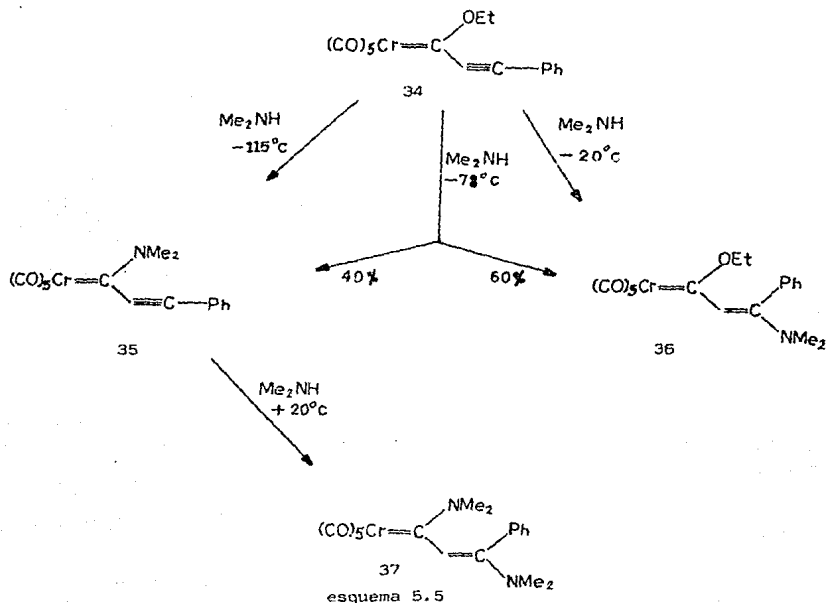


resante porque la formación del enlace carbono-carbono genera 2 centros cuaternarios adyacentes.

Parece que el factor estérico del nucleófilo, hace más favorable

el ataque al carbono vinylico más alejado del vinil carbeno para dar productos de adición 1, 4.

Fischer ha reportado la adición conjugada de la dimetil amina a los ligantes acetileno alcoxycarbénicos (155). Una investigación detallada reveló que dependiendo de la temperatura, la reacción puede ser aminólisis selectiva o de adición conjugada (esquema 5.5) (156). A muy bajas temperaturas la aminólisis es la reacción favorecida (ver esquema 5.1). La reacción de adición



conjugada es dominante a temperaturas más altas. Por ejemplo, se requiere tem-

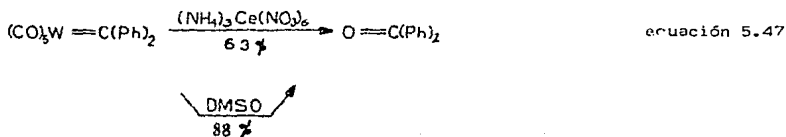
peratura de +20°C para la conversión de 35 a 37, mientras que -20°C es suficiente para convertir 34 a 36. El nuevo heteroátomo sobre el átomo de carbono carbénico, fuertemente donador de electrones, neutraliza la polarización formada por el enlace acetilénico, de esta manera se vuelve menos activo al ataque nucleofílico. Si la adición conjugada ocurre primero, la molécula de imamina resultante es eficientemente compensada por la deficiencia electrónica del carbono carbénico, que no es más susceptible al ataque nucleofílico (36 no puede ser transformado a 37). La adición conjugada de dimetil amina se observa también con los complejos carbénicos acetilénicos análogos (140).

5.7 LIBERACION DEL LIGANTE CARBENICO.

Uno de los problemas más difíciles relacionados con el uso de complejos carbénicos en síntesis orgánica ha sido encontrar caminos de desprendimiento del ligante carbénico del complejo metálico. Algunos métodos para el desprendimiento de este ligante han sido desarrollados, de esta manera se hacen los complejos útiles como reactivos sintéticos.

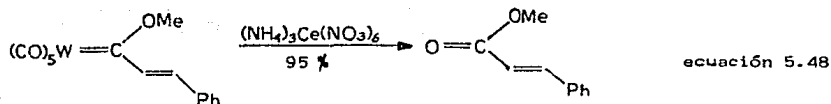
a). Ruptura oxidativa.

La oxidación de un complejo carbénico, permite la ruptura del enlace carbono carbénico-metal para formar un doble enlace carbono-oxígeno. Varios métodos son eficaces (ecuaciones 5.47 y 5.48) (149, 157, 158). Estas reac-

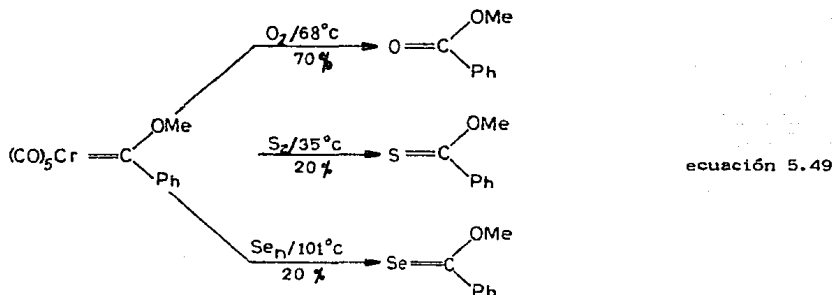


ciones son normalmente de alto rendimiento.

Los primeros trabajos indicaron que el oxígeno puede ser usado directamente como agente oxidante (159). Fischer empleó azufre y selenio (ecua-

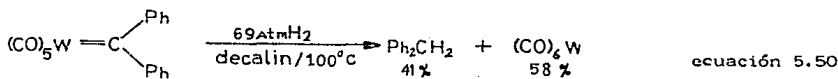


ción 5.49). Estas reacciones constituyen un método interesante para la preparación de ésteres carboxílicos, y los derivados análogos altamente interesantes del azufre y selenio (160). Se sugiere un ataque electrofílico sobre el carbono estabilizado por el heteroátomo.



b). Ruptura reductiva.

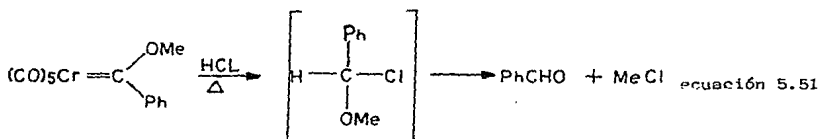
La reacción del hidruro de litio y aluminio no es un método muy satisfactorio para efectuar la ruptura reductiva sobre el ligando carbénico - (101, 161). Sin embargo, la reacción con hidrógeno en la ausencia de catalizadores da la hidrogenólisis de los complejos (ecuación 5.50) (162).



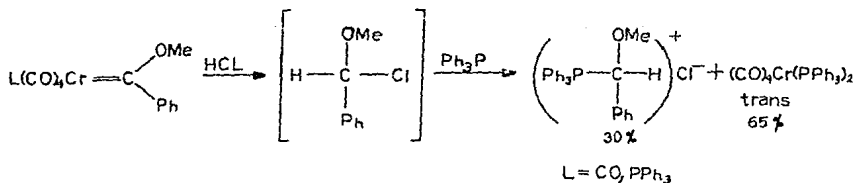
La pérdida de monóxido de carbono para dar un intermediario coordinativamente insaturado puede ser una faceta importante del mecanismo

c). Descomposición ácida.

Fischer encontró que los ligantes carbénicos pueden ser liberados de su complejo metálico por la acción de halogenuros de hidrógeno (ecuación 5.51) (163).



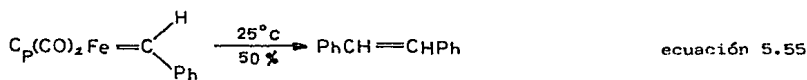
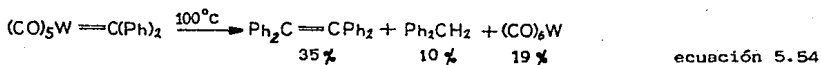
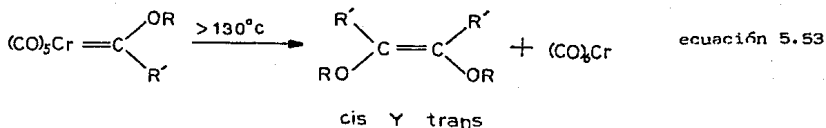
Las rupturas iniciadas por ácidos pueden ser usadas para sintetizar sales de fosonio adicionando un exceso de una fosfina terciaria a la mezcla de reacción (ecuación 5.52) (164).



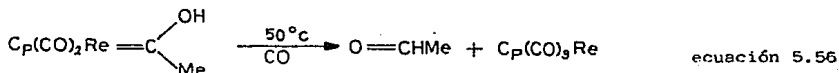
ecuación 5.52

d). Descomposición térmica.

La descomposición térmica de los complejos carbénicos conduce al aislamiento de dímeros del ligante carbénico (ecuación 5.53) (165-167). La reacción es considerablemente más rápida con carbenos no estabilizados por heteroátomos y ocurre a más bajas temperaturas (ecuación 5.54) (157, 158). Se han efectuado una gran variedad de reacciones diferentes de este tipo de descomposición (168, 169). Por ejemplo: (ecuación 5.55) (170).

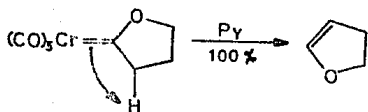


Es importante notar que los complejos carbénicos sufren dimerizaciones térmicas análogas en calentamiento suave para dar acetilenos (171). Los complejos hidroxycarbénicos proceden de forma diferente: la transposición del hidrógeno del grupo OH al átomo de carbono carbénico es observada, en lugar de la dimerización (ecuación 5.56) (35).



e). Descomposición inducida por bases.

El desplazamiento, catalizado por una base, de los ligantes alcoiorganil carbénicos, ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas para la descomposición térmica. Además el producto de la descomposición básica resulta del desplazamiento 1,2 de un átomo de hidrógeno al átomo de carbono carbénico, al contrario de la dimerización (ecuación 5.57) (172).



ecuación 5.57

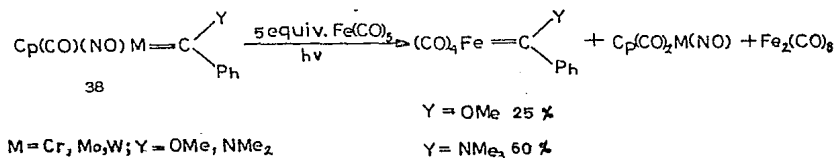
f). Sustitución del ligante.

Hay, por supuesto un número de reacciones en donde el ligante carbénico es desplazado del metal por otro ligante. No se sabe con certeza que factores controlan la labilidad del ligante carbénico. Algunos ejemplos representativos de estas reacciones están dados en la tabla 5.4.

Table 5.4		
Liberación del ligante carbénico.		
Reacción	ecuación	Referencia
$(\text{CO})_3\text{Mo}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{Me} \end{array} \xrightarrow[60\%]{\text{PBr}_3} (\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PBr}_2) + \dots$	5.58	173
$(\text{CO})_3\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{Me} \end{array} \xrightarrow[\text{h}\nu]{2\text{Pr}_3} \text{cis}-(\text{I}_2\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Cr} + \text{MeOMe}$	5.59	174, 175
$(\text{CO})_3\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{Ph} \end{array} \xrightarrow[44\%]{\text{Et}_2\text{S}} (\text{CO})_3\text{Cr}(\text{SEt}_2) + \dots$	5.60	176
$\left(\text{Cp} \begin{array}{c} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^+ \\ \text{Cp} \end{array} \right) \text{PF}_6^- \xrightarrow{\text{LiI}} \text{Cp} \begin{array}{c} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \text{I} \end{array} + \text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$	5.61	177, 178

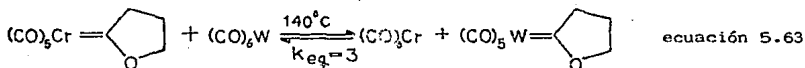
g). Transferencia intermetálica del ligante carbénico.

Sólo unos cuantos casos de la transferencia de un ligante carbénico de un metal a otro han sido reportados. Se encontró que el complejo **38** es una fuente de carbenos bajo irradiación. De esta manera el ligante carbénico de **38** es atrapado por las especies coordinativamente insaturadas de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -- (ecuación 5.62) (179-181).



ecuación 5.62

Se ha observado una transferencia inducida térmicamente del ligante carbénico de cromo a tungsteno (ecuación 5.63) (172).



CAPITULO 6.

COMPLEJOS CARBENICOS COMO INTERMEDIARIOS.

Se postulan mecanismos involucrando un complejo carbénico como -- intermediario, como en la reacción de metátesis, en la que los complejos carbénicos originales son capaces de iniciar un ciclo catalítico.

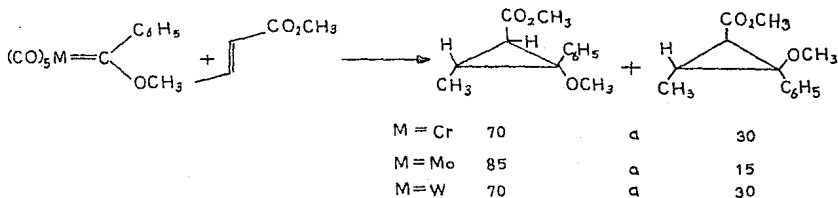
Los intermediarios en procesos catalíticos son usualmente difíciles de detectar debido a su corta vida media y baja concentración. En consecuencia los procesos catalíticos son comunmente simulados usando complejos modelo estables.

6.1 SINTESIS DE CICLOPROPANOS Y ROMPIMIENTO DE ALQUENOS.

Aunque no se ha observado la formación de cicloropano en las reacciones entre complejos carbénicos, estabilizados por heteroátomos, con alquenos simples tales como ciclohexeno o tetrametil etileno, la formación de cicloropano ha sido observada con: olefinas deficientes en electrones (ésteres α , β insaturados), o bien con alquenos ricos en electrones (vinil éteres). Los mecanismos involucrados en la formación de cicloropano en esta clase de alquenos son sustancialmente diferentes.

a). Con ésteres α , β insaturados.

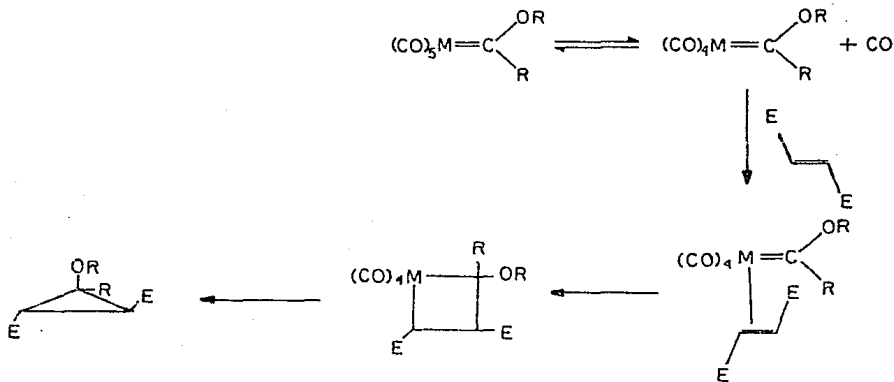
La reacción de trans crotonato de metilo con complejos carbénicos se realiza a temperaturas entre 90-140°C para dar mezclas de cicloropanos en 60% de rendimiento (182-183). Ambos cicloropanos son formados estereoespecíficamente, pero la proporción de isómeros depende del metal (ecuación 6.1)



ecuación 6.1

La formación de ciclopropanos de ésteres α, β insaturados --- ocurre bajo condiciones por lo menos tan severas como las empleadas en la sustitución de fosfinas y en las reacciones de intercambio de CO de los complejos carbénicos.

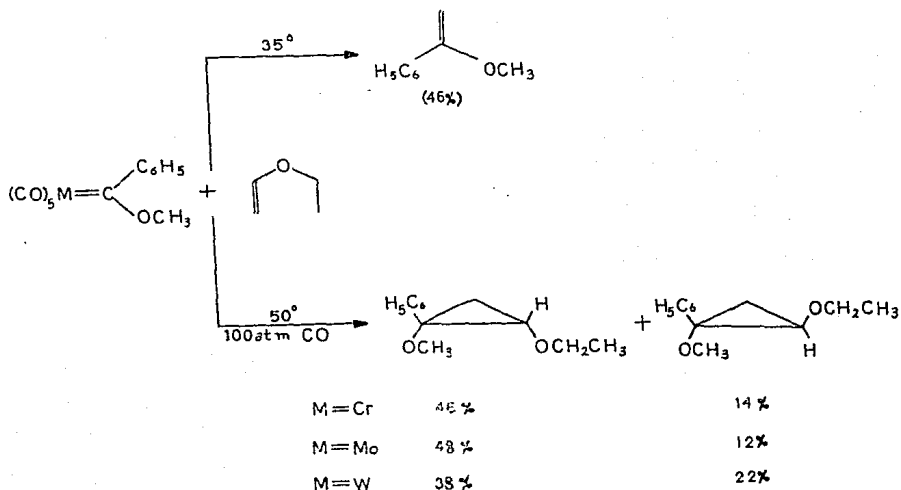
Los complejos carbénicos coordinativamente insaturados son, por lo tanto, intermediarios en estas reacciones. En la reacción de un alqueno con un complejo carbénico se supone la formación de un metalociclobutano intermedio el cual por una eliminación reductiva da un derivado ciclopropánico de acuerdo al mecanismo propuesto por Casey (151) (esquema 6.1).



b). Con alquenos ricos en electrones.

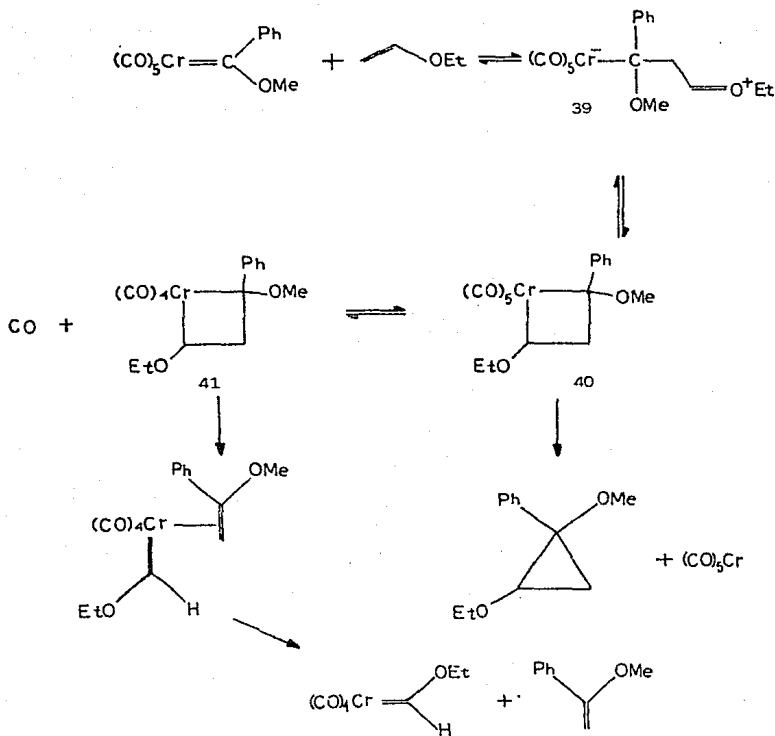
La reacción de complejos carbénicos con vinil éteres, ocurre bajo condiciones más suaves que la reacción con ésteres insaturados. Las condiciones son también más suaves que las requeridas para la sustitución de ligandos en los complejos carbénicos. Los productos de reacción dependen fuertemente de la presión de CO; sin la adición de CO, predominan los productos de rompimiento de alquenos (182, 184), bajo 100 atm de presión de CO, se forman los ciclopro-

panos en un 60% de rendimiento (185) (esquema 6.2). La proporción de los ciclopropanos isómeros varía con la naturaleza del átomo de metal del complejo carbénico y provee la evidencia contra carbenos libres.



esquema 6.2

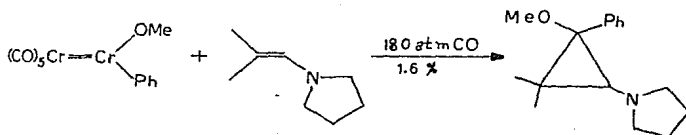
La inaccesibilidad de un sitio de coordinación, vacante en el complejo carbénico, bajo las condiciones empleadas para las reacciones de vinil éteres, simultáneamente, con la naturaleza nucleofílica de los vinil éteres crea un mecanismo de reacción que involucra inicialmente un ataque nucleofílico de un vinil éter sobre el carbono carbénico (esquema 6.3) (151). El aducto inicial 39, puede formar un metalociclobutano heptacoordinado 40. Esta especie puede disociarse reversiblemente para formar un metalociclobutano hexacoordinado 41. El heptacoordinado es favorecido a altas presiones de CO, y sufre una eliminación reductiva para dar ciclopropano y $Cr(CO)_5$. La eliminación reductiva



esquema 6.3

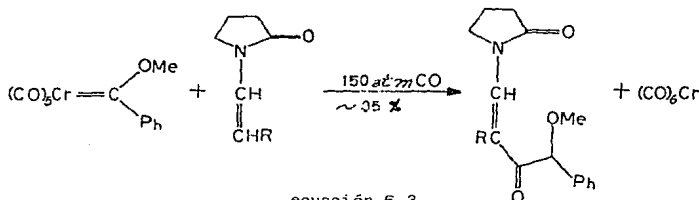
del hexacoordinado no es probable, ya que es un proceso altamente energético - debido a que puede producir el fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_4$. En vez de eso, ocurre la apertura de anillo para generar los productos de la escisión de alquenos (metátesis).

La reacción de complejos carbénicos con inaminas dan ciclopropa--nos en bajo rendimiento (ecuación 6.2) (186). Las N-vinil-2-pirrolidonas dan, sorprendentemente una reacción diferente. Bajo condiciones muy similares se



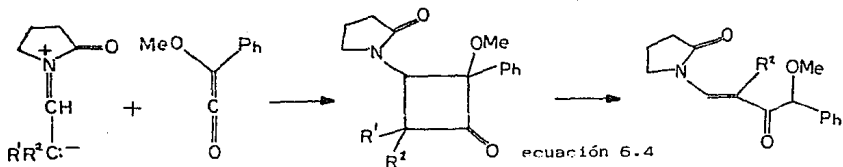
ecuación 6.2

obtuvieron vinil cetonas altamente sustituidas en lugar de los derivados de ci clopropano esperados (ecuación 6.3) (187). El aislamiento del producto, surgiendo de la aparente inserción de una molécula de CO entre la pirrolidona y el i

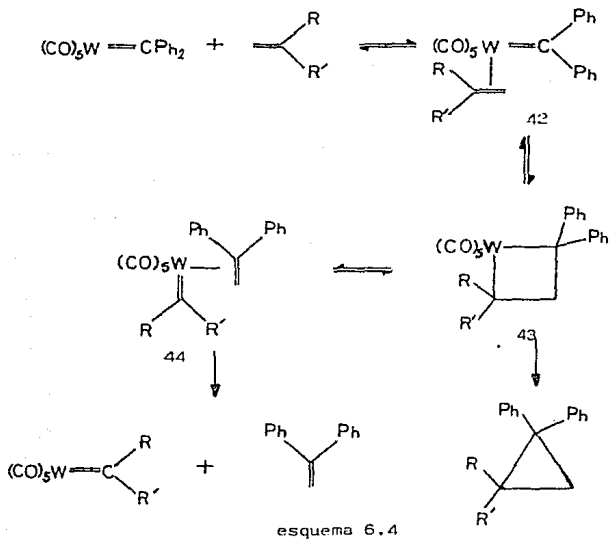


ecuación 6.3

gante carbénico fue explicado asumiendo una reacción inicial entre el complejo carbénico y el CO para formar metoxifenilcetená. Tales reacciones, catalizadas por metales de transición, entre precursores de carbenos orgánicos (ejemplo -- diazoalcanos) y CO para formar cetenas, se han observado (188). La cetená puede entonces reaccionar con la olefina polarizada en una cicloadición 2+2 formando un derivado de ciclobutanona que subsecuentemente abre el anillo al producto observado (ecuación 6.4). Fischer aisló el intermediario ciclobutanona en el caso $\text{R}^1=\text{R}^2 = \text{metilo}$; ya que tal sustitución impide la apertura del anillo.

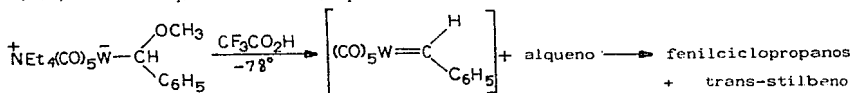


Un mecanismo similar al postulado para la conversión de esteres α, β insaturados a ciclopropanos vía un metalociclobutano puede explicar la ciclopropanación y las reacciones de ruptura olefínica observadas en complejos carbénicos no estabilizados por heteroátomos (esquema 6.4) (189). El rearre



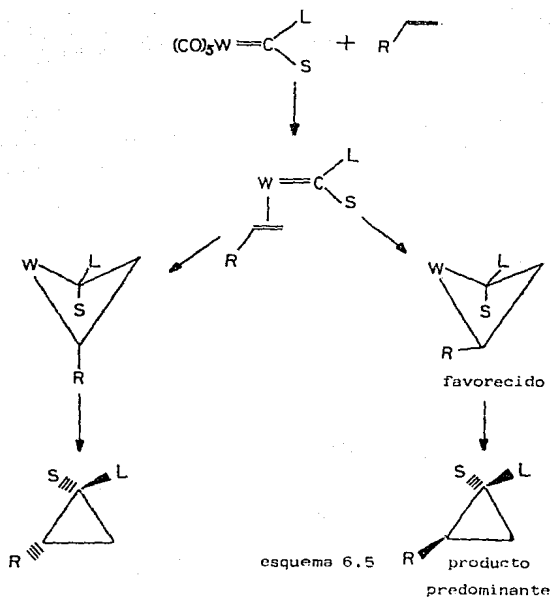
glo de un complejo metálico conteniendo los ligantes carbeno y alqueno 42 a un metalociclobutano 43 es el paso clave en este mecanismo. La eliminación reductiva de este intermediario dió ciclopropanos. Sin embargo, el metalociclobutano puede también romperse para formar un nuevo complejo alqueno-carbénico 44, en donde, los ligantes alqueno y carbeno difieren de aquellos encontrados en 42. La descomposición del complejo 44 dió el producto de división olefínica y un nuevo complejo carbénico.

Casey reportó la reacción estereoespecífica de un complejo hidrógeno-fenilcarbénico con una serie de olefinas inactivadas para dar fenil ciclopropanos sustituidos y trans-stilbeno (el producto de dimerización del carbeno) (168). Se cree que la formación predominante de los isómeros cis menos estables



alqueno	fenilciclopropanos %	relación de isómeros syn/anti	trans-stilbeno.
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	98		1
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	80	2	17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	39	9	17
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$	69	0.01	2
cis $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	60	40	24
trans $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	82		7

de los derivados fenil ciclopropano es debido a la formación de un intermediario metalociclobutano más estable (190). La difracción de rayos X ha mostrado que los metalociclobutanos existen en 2 configuraciones (191). Como consecuencia, los sustituyentes del anillo ocupan posiciones pseudoecuatorial y pseudoaxial. Así las interacciones estéricas 1,3 diaxiales de los sustituyentes en los 2 carbonos enlazados al metal son importantes para determinar la estabilidad relativa de estos complejos. Esta clase de análisis predice que un complejo carbénico con sustituyentes estéricamente grandes y "pequeños" en el carbono carbénico pueden reaccionar con alquenos para dar preferentemente derivados cis ciclopropanos. Como se ilustra en el esquema 6.5, un complejo metálico soportando un enlace carbénico y un alqueno puede formar estereoespecíficamente 2 metalociclobutanos químicamente diferentes.



6.2 SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH.

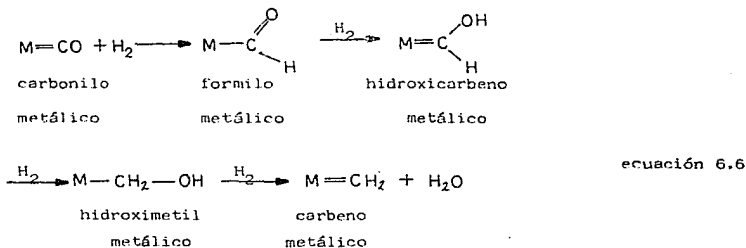
La síntesis de Fischer-Tropsch usando catalizadores con cobalto o hierro, mezclados con metales alcalinos y el gas de síntesis, conducen principalmente a hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, yendo desde metano a ceras y alcoholes (ecuación 6.5) (192).



ecuación 6.5

El carbono elemental (el cual puede quizás formar carburos con -- los catalizadores) se puede obtener vía el equilibrio de Boudouard ($2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$).

Aparte de los catalizadores heterogéneos, más comúnmente empleados, Fe y Co mezclados con metales alcalinos, también son de interés el Ni, Rh Ru y Cu. Muchos de los catalizadores no son selectivos y por lo tanto una gran variedad de productos de reacción se obtienen. Los alcanos y alquenos son usualmente los productos de reacción dominantes (193). Las revisiones de la síntesis de Fischer-Tropsch por Hermann (194, 195), Muetterties-Stein (196) y Masters (197) ilustran las complejidades asociadas para encontrar un mecanismo común para todos los productos posibles. Se cree que la aplicación de catalizadores homogéneos producen productos más selectivos. Fischer y Tropsch anunciaron, en su primer trabajo (198), que la polimerización de los grupos metilénicos dependen de las especies carburo. Los carburos pueden ser reducidos a $(\text{CH})_x$ ($x = 1, 2, 3$), el cual es, entonces, capaz de producir una cadena de hidrocarburos. Esta idea está aún vigente. Otra reacción la cual forma grupos metileno iguales es la hidrogenación paso por paso del CO coordinado (ecuación 6.6) (199).

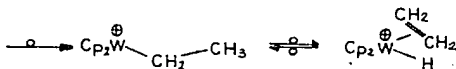


Un experimento interesante sobre la polimerización de grupos metileno involucra el uso de $\text{H}_2/\text{CH}_2\text{N}_2$, en vez de H_2/CO con catalizadores de Fischer-Tropsch (200, 201). Los productos de reacción son muy similares a aquellos obtenidos normalmente, los cuales sugieren un intermediario común, compuesto de fragmentos de metileno. Se cree que el crecimiento de la cadena se debe a la combinación de estos fragmentos.

Otra reacción modelo es la mostrada en la ecuación 6.7 (202)



ecuación 6.7



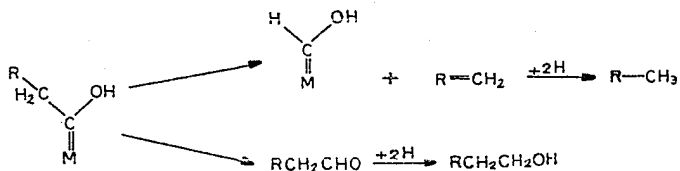
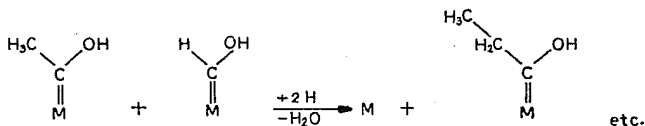
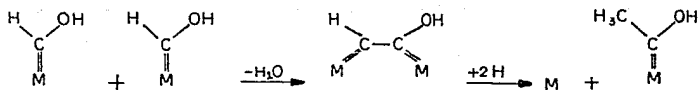
Esta inserción carbeno-metileno en un enlace metal-metileno puede explicar el crecimiento de la cadena mientras la β eliminación del hidrógeno provee un posible paso terminal en la polimerización.

Un segundo mecanismo para la reacción de Fischer-Tropsch, propuesto primero por Storch (203) es conocido como el mecanismo hidroxycarbénico (204). Se cree que el crecimiento de la cadena ocurre por la eliminación de agua del hidroxycarbeno (esquema 6.6).

En contraste al mecanismo carburo/metileno, la ruta hidroxycarbénico involucra grupos conteniendo oxígeno y pueden por lo tanto, ofrecer una explicación para la síntesis de alcoholes, aldehídos, ácidos y ésteres.

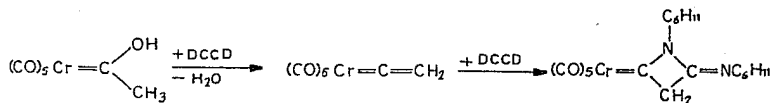
Los complejos hidroxycarbénicos pueden ser utilizados como modelos en el mecanismo propuesto. También se postularon como intermediarios en la primera síntesis de complejos metoxycarbénicos de Fischer (205), pero sólo pudieron ser aislados varios años después (36).

La eliminación del agua de estos complejos hidroxycarbénicos acilados con dicitclohexilcarbodiimida (DCCD) resulta en una variedad de productos de reacción (206-208), los cuales dependen del átomo del metal y los --



esquema 6.6

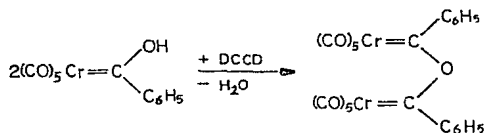
sustituyentes R. Para R = CH₃ y M = Cr es posible la eliminación del agua intramolecular (ecuación 6.8)



ecuación 6.8

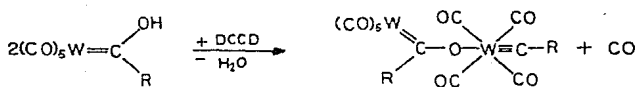
El complejo metileno carbénico no se puede aislar debido a que --- reacciona inmediatamente con DCCD para formar un complejo carbénico azetidina por cicloadición (2+2). Tal eliminación de agua intramolecular puede representar un paso terminal de la cadena en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Para $R=C_6H_5$ y $M=Cr$, la eliminación del agua intermolecular conduce al complejo anhídrido hidroxycarbénico (ecuación 6.9).



ecuación 6.9

La reacción de complejos hidroxycarbénicos (para $R=CH_3$ ó C_6H_5 y $M=W$) con DCCD llegó a ser una gran sorpresa. Los productos de reacción aislados fueron complejos carbeno-carbénicos (ecuación 6.10).



ecuación 6.10

Los complejos carbénicos intermediarios formados de hidroxycarbénicos pueden también ser intermediarios activos en la síntesis de Fischer-Tropsch.

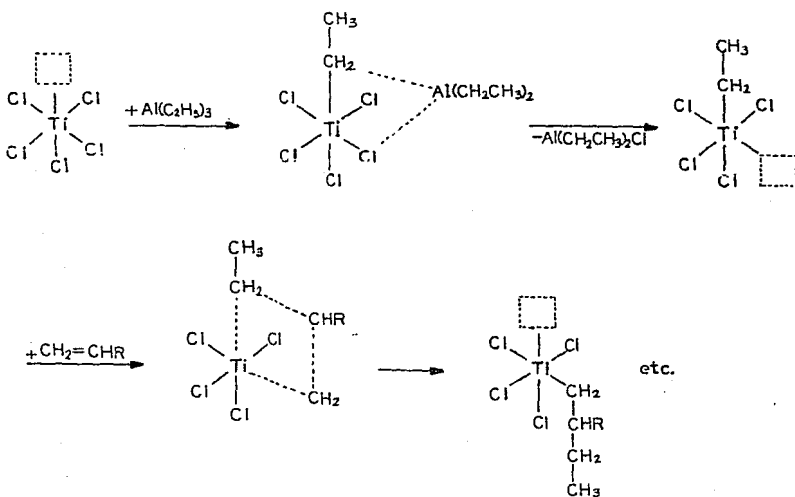
6.3 POLIMERIZACION ZIEGLER-NATTA DE OLEFINAS.

La polimerización de etileno y olefinas terminales a baja presión puede ser efectuada utilizando catalizadores formados de haluros, alcóxidos o

alquilos de aluminio. La mayoría de los productos tienen estructura estereoespecífica (209, 210). Generalmente los catalizadores son heterogéneos aunque -- los hay homogéneos. Sin embargo la estereorregulación y estereoselectividad aún no se han aclarado. Se han escrito recientemente algunas revisiones sobre la -- polimerización de Ziegler-Natta (211-214).

Como en algunas otras reacciones catalíticas, el mecanismo de la polimerización de Ziegler-Natta, no está aún claro a nivel molecular. Sin embargo, esta polimerización es uno de los mejores procesos organometálicos industriales.

El mecanismo Cosse-Arlman (215, 216) (esquema 6.7), provee un modo

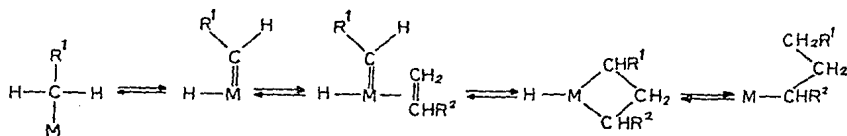


esquema 6.7

lo ampliamente aceptado, sin embargo, algunas de las etapas de reacción son si milares a aquellas mostradas en el mecanismo de complejos carbénicos. El inter cambio de un sitio de coordinación vacante es característico del mecanismo pos tulado.

Se contempla un mecanismo de 2 etapas, la primera es la coordinaci ón del monómero y la segunda una inserción estereorregulada del monómero activa do dentro del enlace metal-carbono (211, 214).

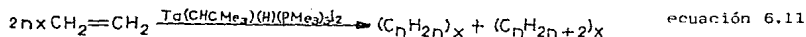
Existe otro mecanismo propuesto por Green, Ivin y Rooney (217-219) que involucra intermediarios complejos y metalociclobutanos (esquema 6.8)



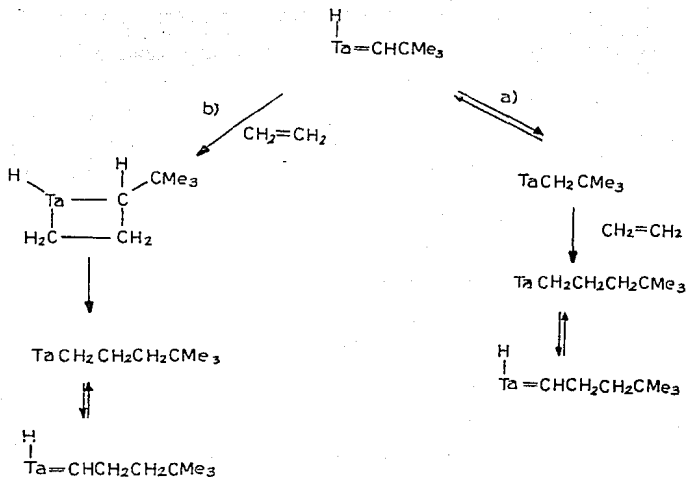
esquema 6.8

El cual puede servir como mecanismo común para las reacciones de polimerización y metátesis olefínica. Cuando el paso clave en la reacción es lento o el hidrógeno puede ser removido del metal, la metátesis puede ocurrir (219).

Turner y Schrock reportaron recientemente (220) que han aislado-- una especie que cataliza la polimerización del etileno, un hidrato complejo -- de tantalio neopentilideno (ecuación 6.11). Con este catalizador en particular, la reacción procede lentamente, lo suficiente para que el crecimiento de la cadena sea observada, además de que no es necesario un cocatalizador. Hay 2



caminos para la reacción (esquema 6.9)



esquema 6.9

El primero, (a), incorpora algunos de los mecanismos clásicos de Cosse en donde el etileno es insertado en un enlace neopentilideno tantalato (III) y subsecuentemente los enlaces alquilo tantalato (III) se forman. Los complejos alquilo están en equilibrio con los hidruros complejos carbénicos de tantalato (V).

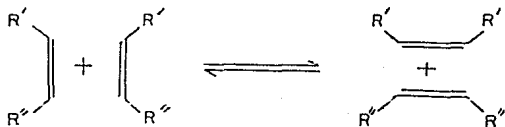
El segundo, (b), es análogo al propuesto por Green y Rooney donde hay un intermediario metalociclobutano. Turney y Schrock prefieren la segunda alternativa, puesto que los ligandos alquilidénicos de otros complejos de tantalato (V) reaccionan extremadamente rápido con alquenos (221) y hay pocos ejemplos de complejos alquilo-metálicos aislables que reaccionan de la misma manera con etileno (222). En los 2 mecanismos propuestos, (a) y (b), la polimeriza

ción del etileno es iniciada por un complejo carbénico del tipo de Schrock: -
 Ta (CHCMe)₃(H)(PMc₃)₃I₂.

6.4 METATESIS OLEFINICA.

La reacción de metátesis de olefinas, llamada también dismutación fue descubierta en 1964 por Bank y Bailey (223), se ha desarrollado notablemente en el plano industrial, ya que permite obtener olefinas difíciles de preparar por los métodos clásicos, del mismo modo, en el plan teórico es interesante por que involucra simultáneamente los electrones σ y π del doble enlace.

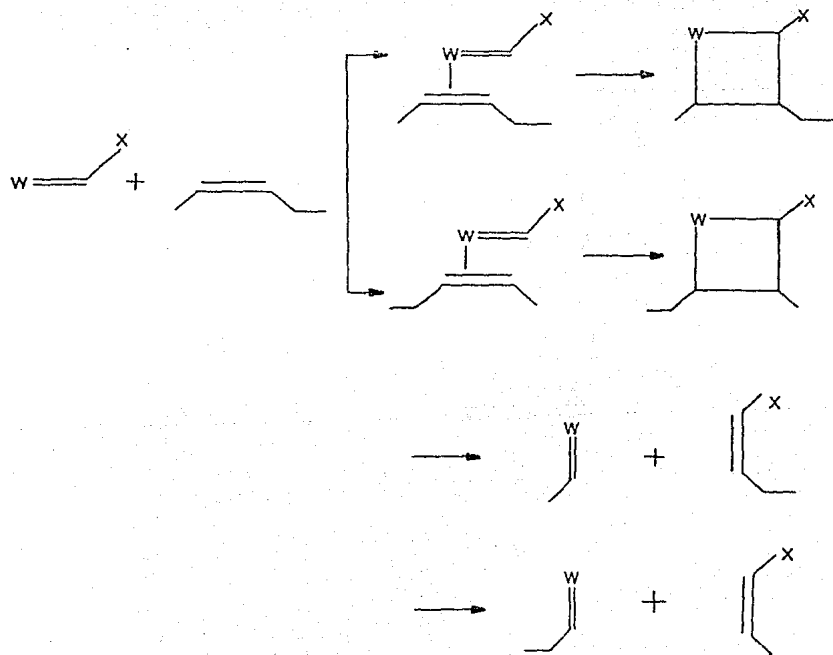
La reacción de metátesis se representa esquemáticamente de la siguiente manera:



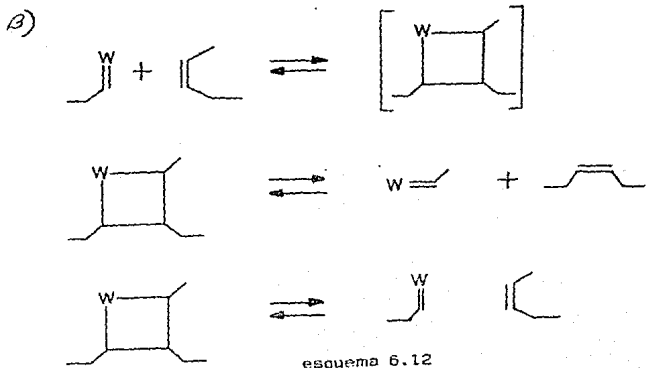
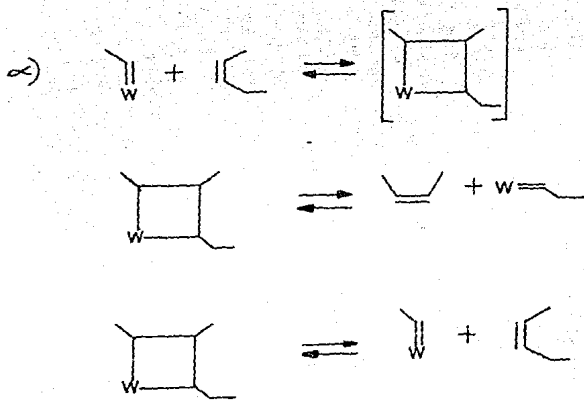
Las olefinas disimétricas producen una mezcla en el equilibrio de olefinas simétricas y olefinas disimétricas de las iniciales. Varios mecanismos se han propuesto para explicar esta reacción (224), sin embargo el que mejor se adapta a los resultados experimentales es el mecanismo de Chauvin (225) que propone como intermediarios a complejos carbénicos del metal de transición utilizado, dicho de otra forma carbenos, en el sentido de la química orgánica, estabilizados por un metal de transición.

Mecanismo de Chauvin.

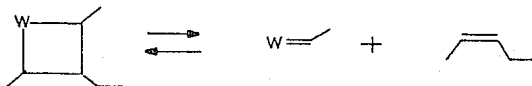
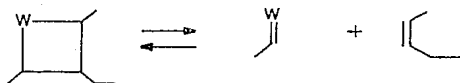
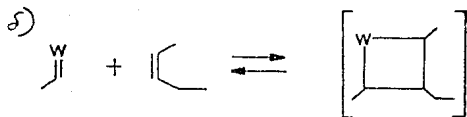
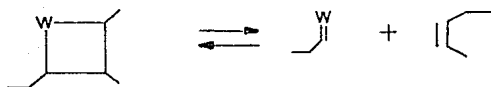
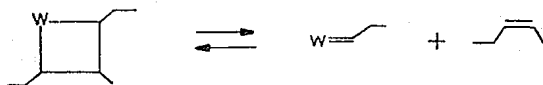
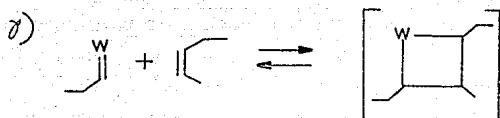
El mecanismo de Chauvin implica la interacción entre una olefina y un complejo carbénico, para explicar la formación del complejo carbénico primario $W \equiv C^X$ 45, iniciador de la reacción de metátesis, se admite que hay en todos los casos una reacción de α eliminación sobre un derivado alquilado --



esquema 6.11



esquema 6.12



esquema 6.12

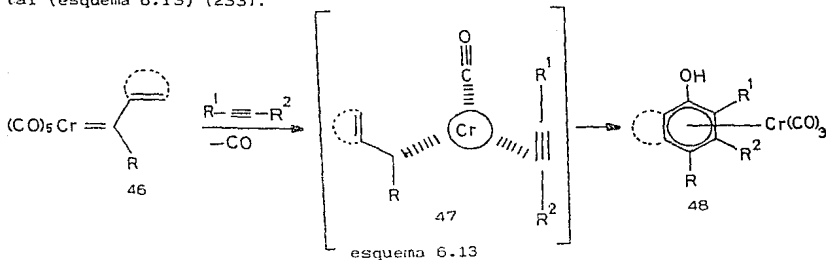
6.5 REACCIONES CON ALQUINOS.

Los complejos carbonil carbénicos contienen monóxido de carbono unido al metal. El amplio uso de los carbonilos metálicos en las reacciones de carbonilación (229, 230), sugiere que el ligante carbonilo de los complejos carbénicos puede ser utilizado en síntesis. El comportamiento bifuncional de esta clase de compuestos se manifiesta en sus reacciones con alquinos.

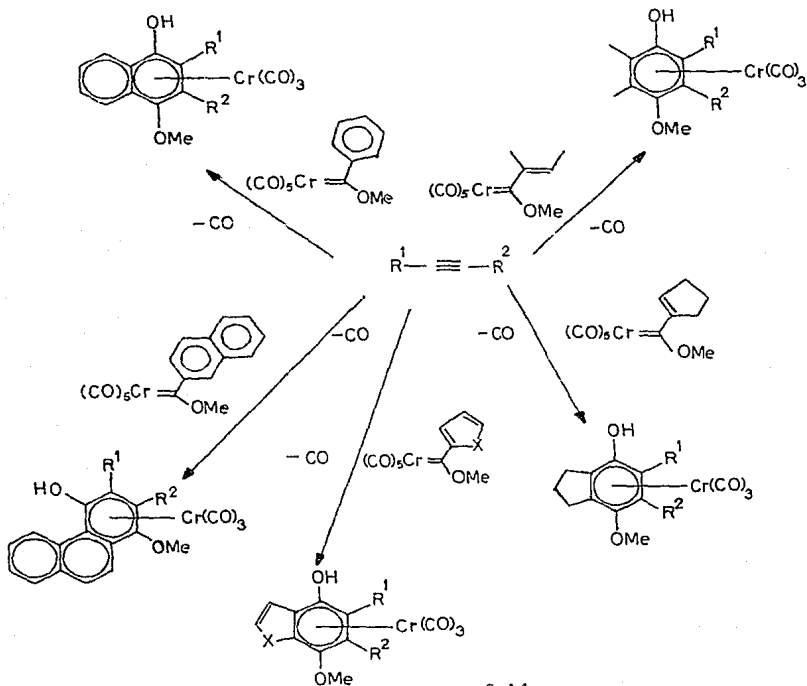
a) Cocciclización con alquinos.

La formación de un enlace entre el ligante y monóxido de carbono con alquinos puede ser realizada utilizando como metal central el cromo (231) El prerequisite es que los 3 componentes tiendan a ser directamente coordinables al metal. Si los complejos pentacarbonil carbénicos y alquinos son usados, los sitios de coordinación libres requeridos pueden ser generados por una ruptura del enlace M-CO, inducida térmica o fotoquímicamente. La labilidad del CO depende de la habilidad donadora-aceptora del ligante carbénico y paralelamente a la electrofilicidad del átomo de carbono carbénico.

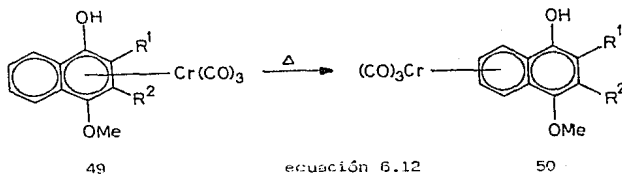
En los complejos pentacarbonil carbénicos con geometría octaédrica existen 4 ligantes CO cis y uno trans que pueden ser diferenciados en concordancia con las propiedades donadoras-aceptoras de un ligante carbénico y carbonilo, la eliminación de un ligante CO-cis se espera que se favorezca (232) esto ha sido confirmado por reacciones de intercambio de CO. La reacción entre el complejo 46, (que contiene un ligante insaturado unido al carbono carbénico) y el alquino, condujo a un complejo carbonilo-carbénico-alquino 47. Este intermedio no ha sido aislado, pero sufre una clara reacción de cicloadición para generar un ciclo aromático de 6 miembros, el cual está π -enlazado al metal (esquema 6.13) (233).



El alquino es incorporado en la posición C_2 y C_3 del derivado de la hidroquinona 4B. Las posiciones C_4 a C_6 del anillo vienen del ligante carbénico mientras que el ligante carbonilo contribuye con C-1. La cicloadiición toma lugar en solventes donadores (ejemplo éteres) bajo condiciones suaves (40-60°C). Los rendimientos son usualmente del 60 al 90%. La formación del complejo areno 4B no está limitada a los sustituyentes vinil- (234) y fenil carbénico (231, 235, 236). Los ligantes carbocíclicos, heterocíclicos y policíclicos areno (237), pueden también servir como ligantes carbénicos para la síntesis de complejos con arenos benzoanellados (esquema 6.14). El metal está siempre

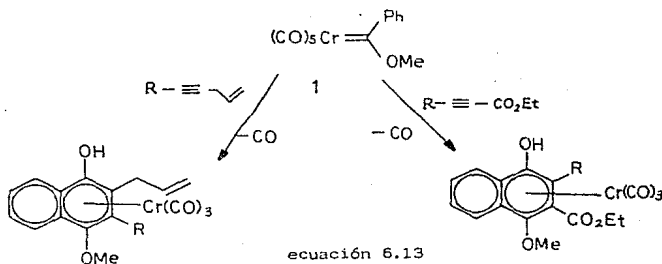


enlazado al nuevo anillo aromático formado bajo condiciones de control cinético. Sin embargo, en los complejos naftalenos 49, la migración del metal para dar 50, termodinámicamente más estable, ocurren si el tiempo de reacción es más largo y si las temperaturas de reacción son más elevadas (ecuación 6.12).



La formación de un sitio de coordinación vacante en los complejos carbonil carbénicos puede ser influenciada por otros ligantes, facilitándose con ligantes aceptores π .

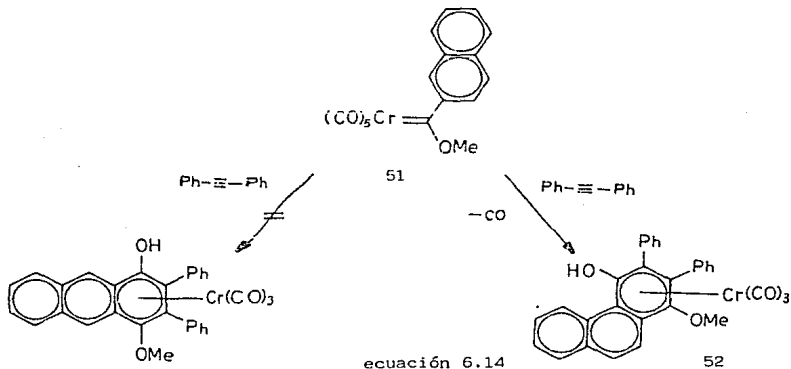
Además de los alquinos alifáticos y aromáticos discutidos es posible utilizar alquinos funcionalizados. Por otra parte los alquinoxilatos (235, -238) y los eninos conjugados (239) pueden ser utilizados ya que la formación del enlace entre el ligante carbénico y el enlace $C\equiv C$ en la cicloadición, --procede apreciablemente más rápida que la ciclopropanación. Por esta razón, la cicloadición es también interesante para la síntesis de estructuras más complejas (ecuación 6.13).



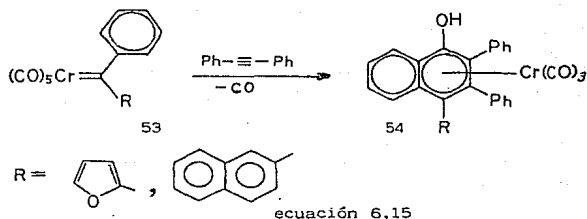
Un criterio importante para valorar una cicloadición es su regioselectividad. En el presente caso, se refiere a:

- un sustituyente carbénico, el cual ofrece 2 posibilidades para la anelación (237).
- una anelación competitiva, tal como la esperada para ligandos diaril-carbénicos (237).
- la incorporación de alquinos no simétricos en el anillo aromático (234, 236, 237, 240).

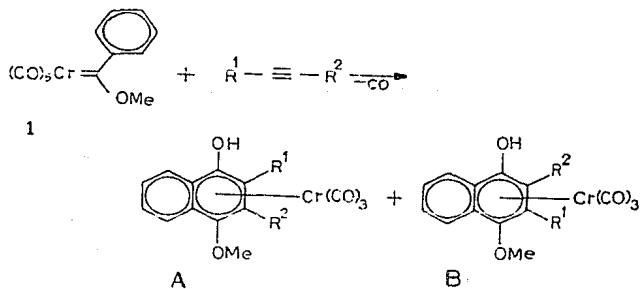
La anelación regioselectiva de un sustituyente carbénico es ejemplificada por el complejo 2-naftil carbénico 51. El nuevo anillo formado puede a priori, incorporarse a la posición 1 o a la posición 3. Exclusivamente el complejo fenantreno 52 es aislado de la reacción. Solamente cuando la posición 1 está bloqueada es obtenido el sistema antraceno (ecuación 6.14) (241). Simi-



larmente, en los complejos diaril carbénicos 53, los cuales poseen un sustituyente furilo o naftilo unido al carbono carbénico, el cual contiene un anillo fenilo, la anelación del anillo fenil se prefiere, así que los complejos naftol 54 se forman (ecuación 6.15).



La regioselectividad en la incorporación del alquino depende fuertemente de éste. En la reacción con los complejos metoxi(fenil)carbénicos **1**, la regioselectividad se incrementa en el orden diaril- < dialquil alquinos < alquinos terminales (esquema 6.15) (236, 240). Esta tendencia también la tienen los complejos vinilcarbénicos (234).



R ¹	Ph	p-MeC ₆ H ₄	Et	Phytyl	tBu	Ph	Pr	Octyl
R ²	p-CF ₃ C ₆ H ₄	p-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	Me	Me	Me	H	H
A/B	54/46	56/44	69/31	63/37	92/8	>97/<3	>97/<3	>97/<3

esquema 6.15

b) vinil cetenas como intermediarios.

Los estudios iniciales sobre el mecanismo de reacción entre alquinos y carbonos metálicos han mostrado que la cicloadición, discutida anteriormente, es suprimida por la presencia de monóxido de carbono (235). Esto último sugiere la ruptura de CO en la primera etapa, lo cual fue confirmado posteriormente por un estudio cinético más escrupuloso (242).

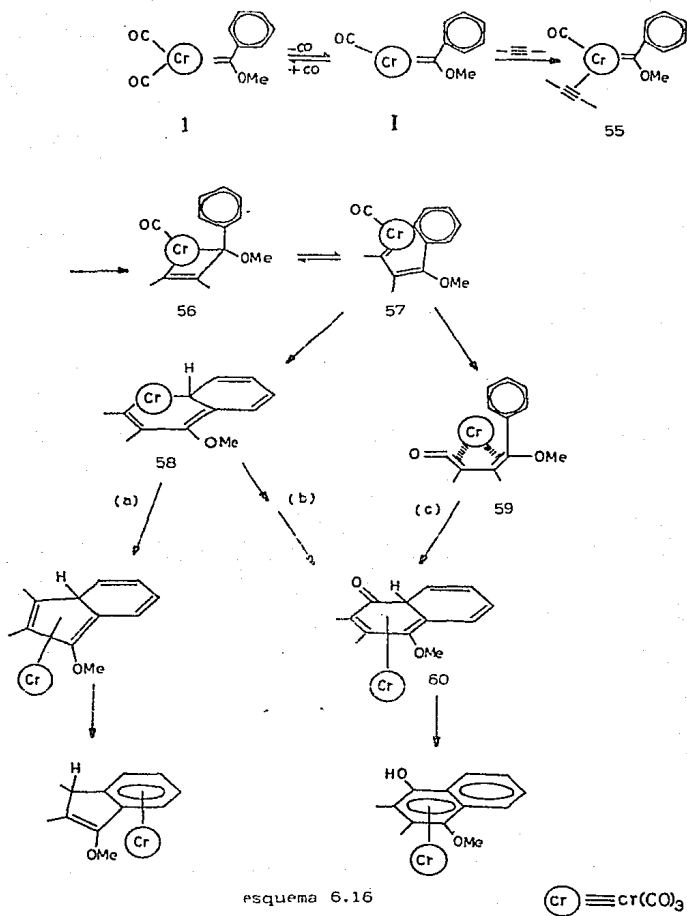
La eliminación de CO dió un complejo tetracarbonil carbénico coordinativamente insaturado, por el que el alquino y el ligante CO desplazado compiten (esquema 6.16). La reedición del CO toma lugar más rápido que la formación del complejo con el alquino. La velocidad de coordinación del alquino aumenta con el incremento de la densidad electrónica del mismo.

Puesto que la sustitución del CO toma lugar preferiblemente en la posición cis al ligante carbénico (232, 121), la formación de un intermediario 55, es postulada.

En comparación con los 2 primeros pasos de reacción, los subsiguientes proceden tan rápido que las cinéticas de la reacción no proveen más información acerca de ellos. Sin embargo, se asume la formación del enlace entre el alquino y el carbeno metálico para dar el intermediario metalociclobuteno 56.

La posterior apertura del mismo da un complejo alquenal carbénico, 57, coordinativamente insaturado, a partir del cual, varios caminos de reacción son concebibles (233, 243):

- a) la adición oxidativa del sustituyente fenilcarbénico al metal para formar un cromaciclohexadieno 58, el cual, por un rearreglo $\sigma - \pi$, una rearomatización, y la migración del metal, produce un complejo indeno.
- b) el cromaciclohexadieno 58 puede sufrir una inserción de CO en el enlace carbono-metal y dar, vía rearreglo $\sigma - \pi$, una ciclohexadienona coordinada al cromo 60, la cual se isomeriza al complejo naftol.



c) alternativamente, la formación del esqueleto naftol puede tomar lugar por la carbonilación del carbono alquénico carbénico en 57 para dar el complejo vinil ceteno 59, -- que sufre una ciclización del anillo 1, 6 involucrando -- el fenilo y producir el complejo naftol vía la ciclohexa dienona 60.

De los pasos de reacción sugeridos, la ruta de la vinil ceteno c) esta soportada por una serie de resultados experimentales, tales que la formación de un enlace entre el carbeno y los ligandos carbonilo en compuestos de -- hierro (244) y manganeso (245), así como para complejos pentacarbonil(difenil carbénicos) de cromo y tungsteno (246).

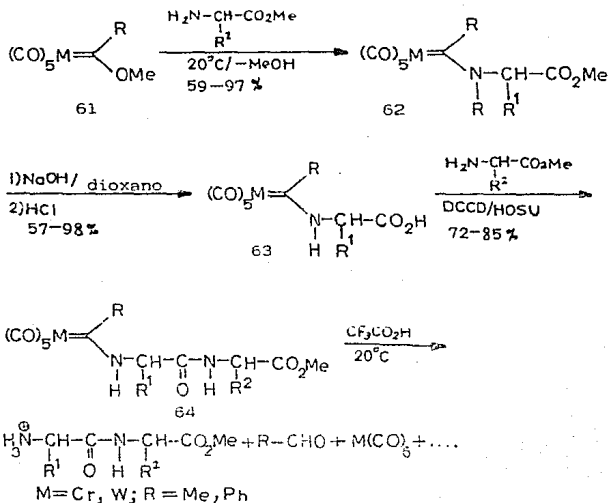
CAPITULO 7.

SINTESIS DE PRODUCTOS NATURALES.

La sencilla preparación, fácil manipulación y posibilidad de funcionalización hace que los complejos de Fischer sean de interés en la síntesis de productos naturales. Los ejemplos conocidos se basan en la polarización del carbono carbénico por un lado, y por otro en la cicloadición de los ligantes -alquino, carbeno y carbonilo para formar el esqueleto de la hidroquinona.

7.1 SINTESIS PEPTIDICA.

Fischer ha aprovechado la reacción de aminólisis anteriormente discutida (ver capítulo 5), para desarrollar una síntesis peptídica, basada en el uso de los complejos carbénicos como grupos protectores de aminas (esquema 7.1) (247, 248)

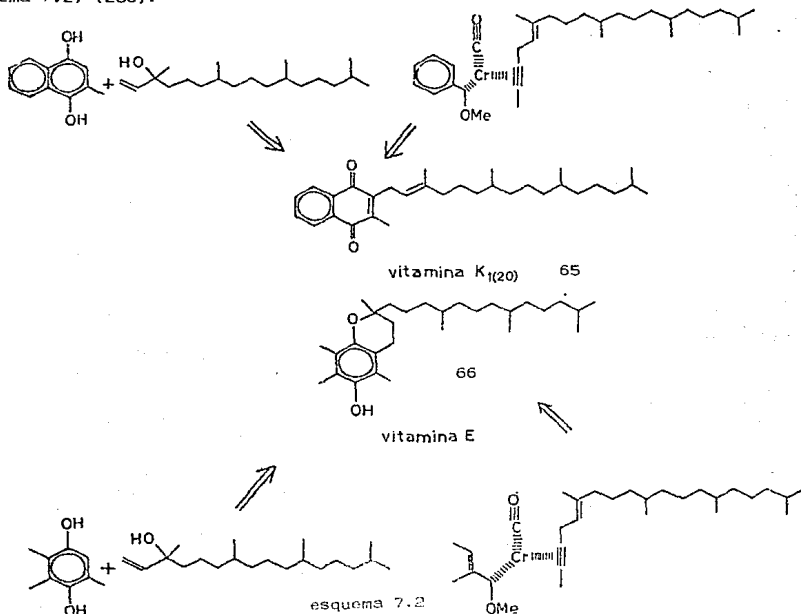


esquema 7.1

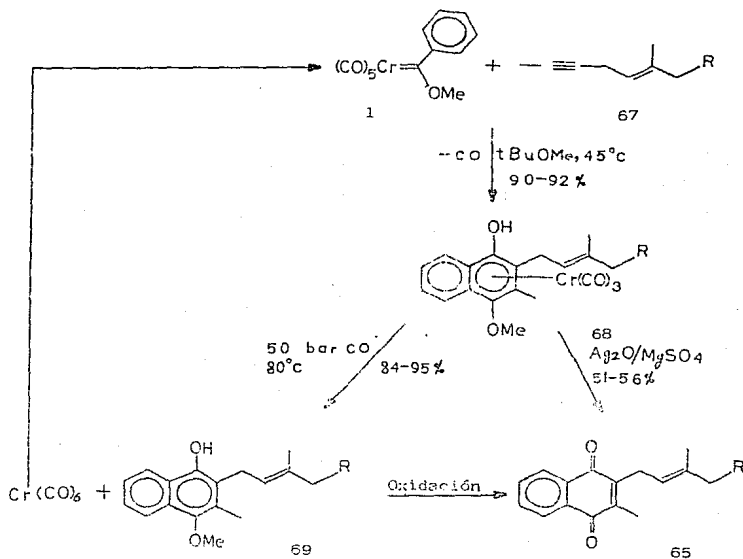
El metil éster de un aminoácido reacciona fácilmente con el pentacarbonil(metoxifenilcarbeno) de cromo o tungsteno (O) 61, para dar un complejo aminocarbénico 62. La hidrólisis básica del éster 62, conduce a un aminoácido 63, que puede ser unido con un segundo aminoéster en presencia de la N-hidroxisuccinimida/diciclohexil carbodimida (HOSU/DCCD) (150) para dar 64. El péptido es recuperado por medio de hidrólisis ácida de 64 (ácido trifluoroacético ó ácido acético al 80%), o por tratamiento con tribromuro de boro a -25°C . La utilidad del método ha sido demostrada por la síntesis del tetrapéptido $\text{Gli-Gli-Pro-Gli-OMe}$, presente en la proinsulina humana (248).

7.2 SINTESIS DE VITAMINAS K Y E.

La síntesis convencional de vitaminas K 65, y E 66, se basa en la condensación de alcoholes isoprenoides con hidroquinonas (250). En contraste, una ruta con complejos carbénicos para estos compuestos apunta a la formación del anillo de hidroquinona dentro de la esfera de coordinación del cromo (esquema 7.2) (233).

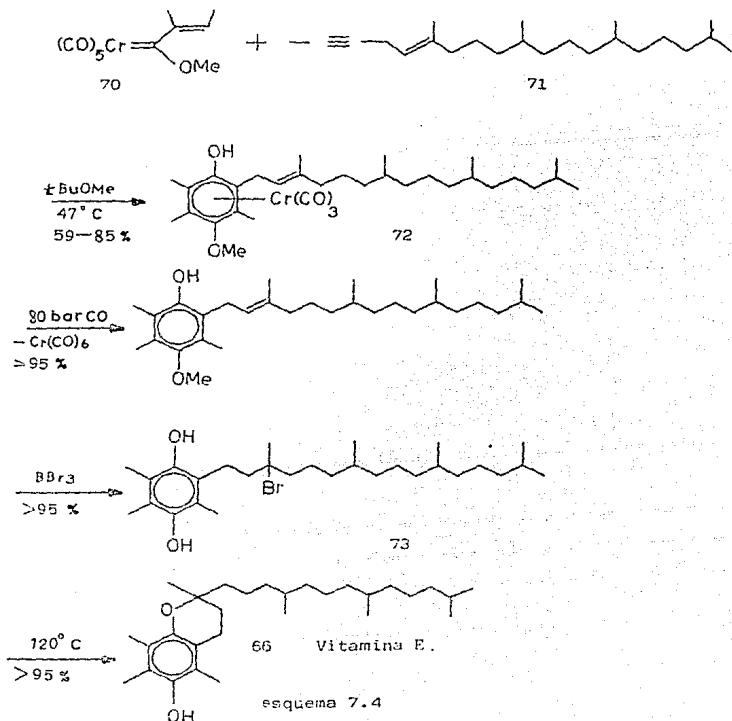


La síntesis de vitaminas de la serie K se efectúan a partir del complejo metoxi(fenil)carbénico 1 y los eninos 67. La reacción de cicloadición en éter dió una mezcla 2:1 de regioisómeros de complejos del monoéster de la dihidrovitamina K 68 en 90% de rendimiento (251, 252). La ruptura del enlace metal-areno es básicamente posible por 2 caminos diferentes: por oxidación o por intercambio del ligante. La oxidación con óxido de plata da directamente vitamina K. Sin embargo, el rendimiento es solamente alrededor de 55%. Esta -- desventaja puede ser evitada por sustitución de un ligante bajo presión de CO. El fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se desprende practica y cuantitativamente como hexacarbonyl cromo, lo cual sirve como reactivo para la preparación del complejo carbénico y puede por lo tanto ser reusado en un proceso cíclico. La oxidación del intermediario 69 es entonces realizada (esquema 7.3).



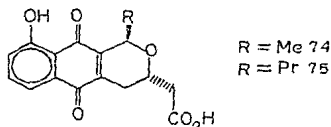
esquema 7.3

La vitamina E también puede ser sintetizada acorde a una secuencia de reacción similar. Un buen reactivo es el E-2-butenil carbeno 70. La cicloadición con la C₂₃-enina 71 dió el complejo tricarbonyl cromo 72 como una mezcla 70:30 de los regioisómeros posibles, de donde el metal es separado como Cr(CO)₆ bajo presión de CO. Es necesario el rompimiento del éter para la ciclización del anillo y obtener el esqueleto cromo. Esto se logra mejor con tribromuro de boro, y el doble enlace alílico es hidrobrominado simultáneamente. La ciclización del bromoderivado 73 para dar la vitamina E 66 puede ser realizada en la presencia de ácidos de Lewis (253) o en rendimientos cuantitativos por calentamiento a 120°C (esquema 7.4) (254).



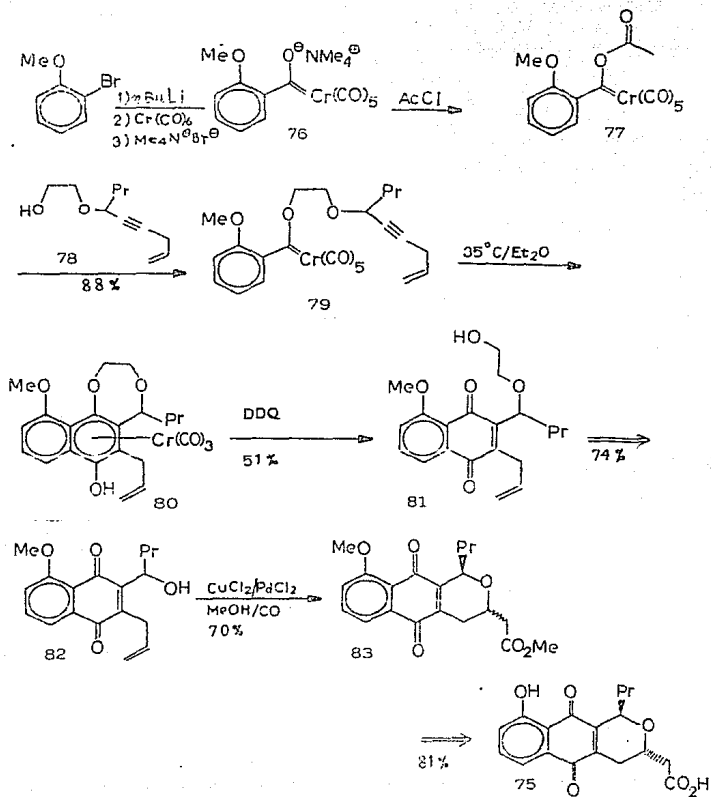
7.3 SINTESIS DE ANTIBIOTICOS.

El esqueleto de la nartaquinona es la estructura de algunas series de antibioticos, tales como la nanaomicina A 74 y deoxifrenolicina 75. La síntesis con complejos carbénicos de 75 se basa en 2 reacciones claves: la formación del anillo de la quinona por una reacción de cicloadición, y la alcoxicar bonilación intramolecular de un hidroxialqueno para dar el heterociclo conte-- niendo oxígeno (255).



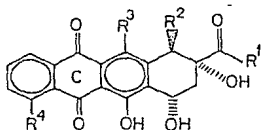
El acil cromato, el cual es estable y fácil de manejar como sal - de tetrametilamonio 76, se obtiene por adición de 2-litio anisol a hexacarbonil cromo. Su acetilación dió el complejo acetoxicarbénico 77, este reacciona con el hidroxienino 78, para dar el compuesto alquénil oxicarbénico 79, el cual sufre una cicloadición intramolecular para dar el complejo hidroquinona 80, el cual es oxidado con el 2,3-dicloro-5,6-dicianquinona (DDQ) para obtener directamente la quinona 81 (la cual es finalmente aislada en 51% de rendimiento), la ruptura del grupo protector del alcohol en 81 conduce a 82 en el cual la estructura hidroxialqueno esta presente, lo que facilita una alcoxicarbonilación catalizada por paladio para conducir al dihidropirano 83. De este modo 83, es formado como una mezcla cis/trans (25:75). Sin embargo, durante la subsecuente desmetilación con tribromuro de boro, una isomerización completa toma lugar hacia la configuración trans de la deoxifrenolicina 75 (esquema 7.5).

Las antracilquinonas son reactivos ideales para la síntesis de otra serie de antibioticos con complejos carbénicos.

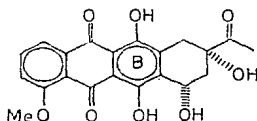


esquema 7.5

Los aglicones de las antraciclinas han demostrado ser efectivos - agentes antitumorales (256), tienen un esqueleto básico tetracíclico 84, el cual siempre tiene un anillo quinoide C y, en muchos casos, incluyendo la representante más importante de esta serie, la daunomicinona 85, un sistema hidroquinona B. La síntesis de daunomicinona puede seguir 4 rutas independientes cada una empezando con un complejo carbénico y un alquino (esquema 7.6). Así -

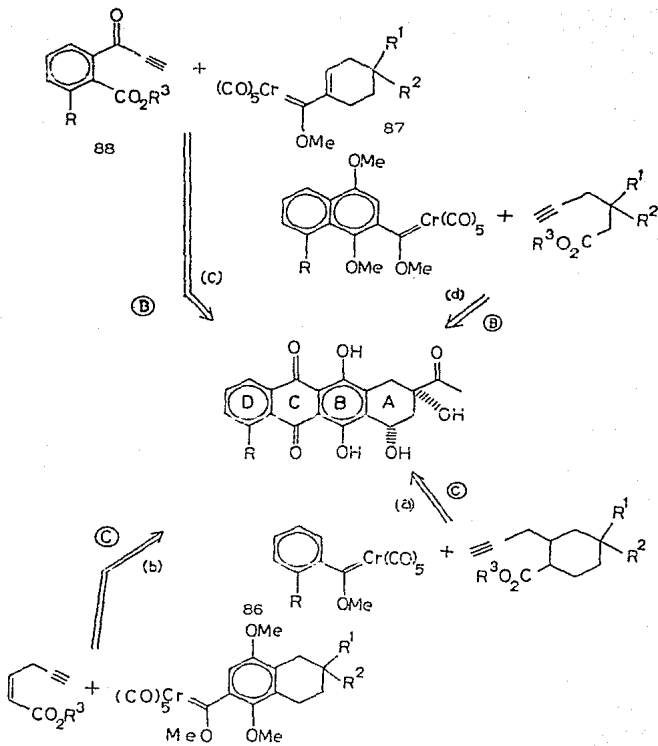


84



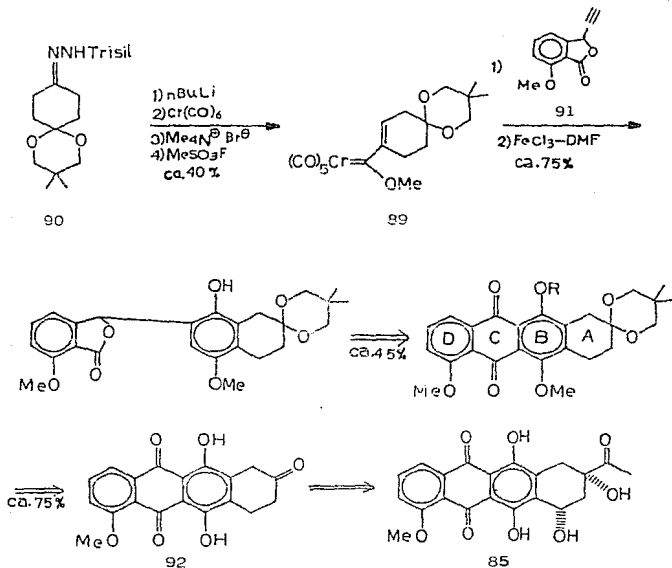
85

el anillo quinona puede ser formado a partir del complejo 86 y un éster alquino conteniendo un anillo A (ruta a) o del complejo carbénico bicíclico y un éster 1,4-enino (ruta b). Alternativamente una ciclización del anillo para dar el anillo hidroquinona B puede ser considerado el principio básico de la ruta c, se realiza en la cicloadición del complejo ciclohexenil carbénico 87 y el éster alquino 88 (257). Los anillos componentes C y D pueden sin embargo, ser introducidos vía el ligante carbénico. Siguiendo la anelación del ligante carbénico con el éster alquino para dar la hidroquinona, el anillo A puede ser cerrado en el siguiente paso (ruta d) (258).



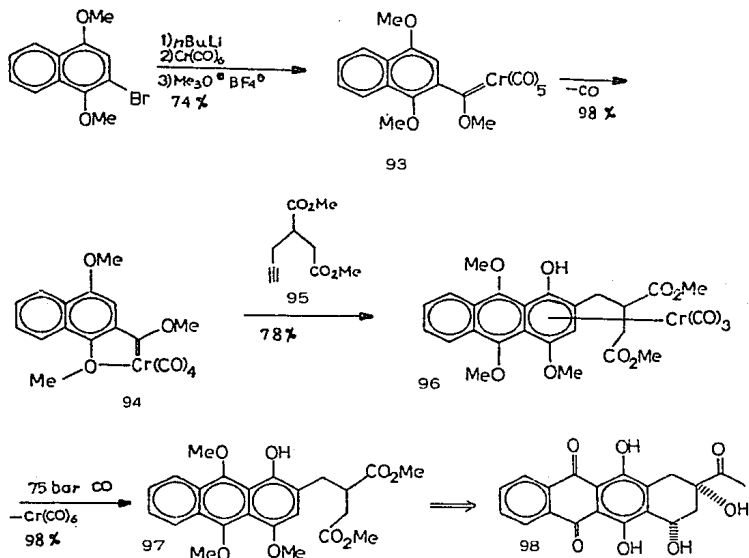
esquema 7.6

El complejo ciclohexenil carbónico 89 fue preparado de la hidrazo na 90 (257). La cicloadición con un acil acetileno concuerda con la ruta c (esquema 7.6) sin embargo, procede con bajos rendimientos. Por lo tanto es preferible usar la lactona 91 como componente alquino, ya que es fácilmente obtenible de 2 metoxibenzamida y propargil aldehído. Después de la ruptura oxidativa del fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$, el anillo C es cerrado y oxidado a la quinona, usando un grupo protector para la función hidroxilo. Una dealquilación en el anillo B ofrece la tricetona 92. El anillo A puede ser nuevamente funcionalizado para dar daunomicinona 85 (esquema 7.7) (259).



esquema 7.7

Una ruta alternativa (esquema 7.8) es empleando el complejo alcarbénico 93, preparado de 2-bromo-1,4-dimetoxinaftaleno (241). Los complejos aril carbénicos con funciones alcoxi en la posición orto, tal como 93 sufre fácilmente desplazamiento de un ligante cis CO por el grupo aril alcoxi (260). Se forma un complejo tetracarbonilo 94 conteniendo un ligante carbénico quelatante. Tales compuestos son estables al aire y por lo tanto muy útiles como reactivos almacenables. 94 reacciona lentamente con el éster alquino 95 (el cual es obtenido en 2 pasos de acetoacetato de metilo), para dar el complejo antra-



esquema 7.8

ceno 96. Este compuesto es muy sensible a la oxidación, pero fácilmente se separa debido a su baja solubilidad; bajo presión de CO, es cuantitativamente complejado para dar el ligante aromático 97 y el hexacarbonil cromo, el cual puede ser reusado en la síntesis del complejo carbénico. El antracénil éster 97 es un intermediario adecuado en la preparación de 4-desmetoxidaunomicinona 98

CONCLUSIONS

- a) Ciertos metales de transición estabilizan a entidades inestables de la química orgánica como los carbenos en forma de complejos.
- b) La formación de estos complejos de coordinación confieren una reactividad especial lo cual lleva a un uso más amplio de estas entidades.
- c) Los carbenos metálicos han sido propuestos como intermediarios en reacciones tan importantes como la polimerización de Ziegler-Natta, la reacción de Fischer-Tropsch, metátesis de olefinas y reacciones de ciclopropanación.
- d) La utilización de los carbenos metálicos permite el efectuar la síntesis de productos naturales difíciles de obtener por los métodos clásicos.
- e) En la mayoría de las reacciones en las que intervienen la función carbónica se postula como intermediario un metalociclobutano precursor de los diferentes tipos de reacciones de estas entidades.
- f) Dado que el primer carbeno fue preparado en 1964 y que su química se empezó a desarrollar fuertemente en años recientes, el estudio de estos complejos organometálicos se vuelve de vital importancia desde el punto de vista teórico como práctico por sus aplicaciones potenciales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Nicholas, K. M., J. Amer. Chem. Soc., (1975) 97, 3254.
- 2.- Sanders, A. and Giering, W. P., J. Amer. Chem. Soc., (1975) 97, 919.
- 3.- Kutney, J. P., Heterocycles (1977) 7, 593.
- 4.- Rauschand, M. P. and Grossi, A. V., J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1978) 401.
Rosenblum, M. and North, B. J., J. Amer. Chem. Soc., (1968) 90, 1060.
Rosenblum, M. and Gatsonis, C., J. Amer. Chem. Soc., (1967) 89, 5074.
- 5.- Thyret, H., Angew. Chem. Int. Ed., (1972) 11, 520.
- 6.- Ariyaratne, J. K. P. and Green, M. L. H., J. Chem. Soc., (1964) 1.
- 7.- Burger, A. and Yost, W. L., J. Amer. Chem. Soc., (1948) 70, 2198.
- 8.- Moser, W. R., J. Amer. Chem. Soc., (1969) 91, 1135.
- 9.- Hermann, W. A., Angew. Chem. Int. Ed., (1974) 13, 599.
Hermann, W. A., Chem. Ber., (1975) 108, 486.
Hermann, W. A., Chem. Ber., (1975) 108, 3412.
- 10.- Dötz, K. H., Fischer, H., Hofmann, P., Kreissl, F. R., Schubert, U., Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim 1983
Casey, C. P., Jones, M. Jr. and Moss, R. A.: Reactive Intermediates vol. 2. Wiley, New York 1981.
Brown, F. J., Prog. Inorg. Chem., (1980) 27, 1.
- 11.- Fischer, E. O., Angew. Chem., (1974) 86, 651.
- 12.- Schrock, R. R., Acc. Chem. Res., (1979) 12, 98.
- 13.- Mills, O. S. and Redhouse, A. D., J. Chem. Soc. A, (1968), 642.
- 14.- Kreissl, F. R., Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie Weinheim (1983), 151.
- 15.- Schubert, U. in Hartley, F. R., Patai, S.: The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Wiley, Chichester 1982, 233.
- 16.- Cardin, D. J., Centikaya, B., and Lappert, M. F., Chem. Rev., (1972) 72, 545.
Cardin, D. J., Centikaya, B., Doyle, M. J. and Lappert, M. F., Chem. Soc. Rev., (1973) 2, 99.
- 17.- Cotton, F. A. and Lukehart, C. M., Prog. Inorg. Chem., (1972) 16, 487.
- 18.- Mills, O.S. and Redhouse, A. D., J. Chem. Soc. A, (1968), 642.
- 19.- Fischer, E. O. and Moser, E., J. Organomet. Chem., (1968) 13, 387.
- 20.- Fischer, E. O. and Kreiter, C. G., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. (1969) 8, 761.

- 21.- Fischer, E. O. and Maasböl, A., Chem. Ber., (1967) 100, 2445.
- 22.- Connor, J. A. and Müller, J., Chem. Ber., (1969) 102, 1148.
- 23.- Fischer, E. O. and Maasböl, A., Angew. Chem., (1964) 76, 645.; Angew. Chem Int. Ed. Engl., (1964) 3, 5tO.
- 24.- Darensbourg, D. J. and Darenbourg, M. Y., Inorg. Chim. Acta, (1971) 5, 247
- 25.- Dobsor, G. R. and Paxson, J. R., J. Am. Chem. Soc., (1973) 95, 5925.
- 26.- Shriver, D. F., Inorg. Synth., (1979) 19, 164.
- 27.- Cutler, A. R., J. Am. Chem. Soc., (1979) 101, 604.
- 28.- Brookhart, M., Tucker, J. R., Husk, G. R., J. Am. Chem. Soc., (1983) 105, 258.
29. Herrmann, W. A., Angew. Chem., (1974) 86, 556. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1974) 13, 599.
- 30.- Cardin, D. J., Centikaya, B., Centikaya, E. and Lappert, M. F., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973), 514.
- 31.- Hitchcock, P. B., Lappert, M. F. and Pye, P. B., J. Chem. Soc. Chem. Commun, (1976), 644.
- 32.- Fischer, E. O. and Maasböl, A., Angew. Chem. Int. Ed., (1964) 3, 580.
- 33.- Fischer, E. O. and Kiener, V., J. Organomet. Chem., (1970) 23, 215.
- 34.- Ryang, M., Rhee, I. and Tsutsumi, S., Bull. Chem. Soc. Jap., (1964) 37, - 341.
- 35.- Fischer, E. O. and Riedel, A., Chem. Ber., (1968) 101, 156.
- 36.- Fischer, E. O. Kreis, G., and Kreissl, F. R., J. Organomet. Chem., (1973) 56, C 37.
- 37.- Connor, J. A. and Jones, E. M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 2119.
- 38.- Felkin, H., Meunier, B., Pascard, C. and Prange, T., J. Organomet. Chem. (1977) 135, 361.
- 39.- Fischer, E. O. and Kalbfus, W., J. Organomet. Chem., (1972) 46, C15.
- 40.- Fischer, E. O. and Aumann, R., Chem. Ber., (1969) 102, 1495.
- 41.- Casey, C. P., Cyr, C. R. and Boggs, R. A., Syn. Inorg. Met. Org. Chem. -- (1973) 3, 249.
- 42.- Fischer, E. O., Selmayr, T., Kreissl, F. R. and Schubert, U., Chem. Ber., (1977) 110, 2574.

- 43.- Moser, E. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem., (1968) 12, P1
- 44.- Fischer, E. O. and Kollmeier, H. J., Angew. Chem., Int. Ed., (1970) 9, 309
- 45.- Fischer, E. O., Hollfelder, H., Friedrich, P., Kreissl, F. R. and Huttner G., Chem. Ber., (1977), 110, 3467.
- 46.- Fischer, E. O., Hollfelder, H., Kreissl, F. R. and Uedelhoven, W., J. Organomet. Chem., (1976) 113, C31.
- 47.- Connor, J. A. and Jones, E. M., J. Chem. Soc. (A) (1971) 1974.
- 48.- Wilson, J. W. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem., (1973) 57, C63.
- 49.- Doyle, M. J., Lappert, M. F., McLaughlin, G. M. and McMeeking, J., J. Chem Soc., Dalton Trans., (1974), 1494.
- 50.- Lappert, M. F., Pye, P. L. and McLaughlin, G. M., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977), 1272.
- 51.- Fischer, E. O., Kreissl, F. R. and Meincke, E. W., Chem. Ber., (1972) 105 2558.
- 52.- Connor, J. A. and Lloyd, J. P., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 1470.
- 53.- Fischer, E. O. and Fontana, S., J. Organomet. Chem., (1972) 40, 159.
- 54.- Raubenheimer, H. G. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem. (1975) 91, C23
- 55.- Webb, M. J., Stewart, R. P. Jr. and Graham, W. A. G., J. Organomet. Chem. (1973) 59, C21.
- 56.- Raubenheimer, H. G., Lotz, S. and Coetzer, J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976), 732.
- 57.- Klemarczyk, P. and Price, T., J. Organomet. Chem. (1977) 139 (1), C25-C28.
- 58.- Raubenheimer, H. and Swanepoel, H., J. Organomet. Chem., (1977) 141 (2), C21-C22.
- 59.- Fischer, E. O., Angew. Chem. (1974) 86, 651; Adv. Organomet. Chem. (1976) 14, 1.
- 60.- Hyde, C. L. and Darensbourg, D. J., Inorg. Chim. Acta., (1973) 7, 145.
- 61.- Casey, C. P. and Cyr, C. R., J. Organomet. Chem., (1973) 57, C69.
- 62.- Schöllkopf, U. and Gerhart, F., Angew. Chem., Int. Ed., (1967) 6, 560.
- 63.- Dobrzynski, F. D. and Angelici, R. J., Inorg. Chem., (1975) 14, 1513.
- 64.- Davison, A. and Reger, D. L., J. Am. Chem. Soc., (1972) 94, 9237.
- 65.- Green, M. L. H., Mitchard, L. C. and Swanwick, M. G., J. Chem. Soc. (A), (1971), 794.
- 66.- Bowen, D. H., Green, M., Grove, D. M., Moss, J. R. and Stone, F. G. A., J.

- Chem. Soc., Dalton Trans., (1974), 1189.
- 67.- Game, C. H., Green, M., Moss, J. R. and Stone, F. G. A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974), 351.
- 68.- Lukehart, C. M. and Zeile, J. V., J. Organomet. Chem. (1975) 97, 421.
- 69.- Yamamoto, Y. and Yamazaki, H., Bull. Chem. Soc. Jap. (1975) 48, 3691.
- 70.- Cristian, D. F., Clark, H. C. and Stepaniah, R. F., J. Organomet. Chem. - (1976) 112, 227.
- 71.- Yamamoto, Y. and Yamazaki, H., Bull. Chem. Soc. Jap. (1975) 48, 3691.
- 72.- Badley, E. M., Chatt, J. and Richards, R. L., J. Chem. Soc. (A), (1971), 21.
- 73.- Badley, E. M., Chatt, J., Richards, R. L., and Sim, G. A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969), 1322.
- 74.- Cristian, D. F., Clark, G. R. and Roper, W. R., J. Organomet. Chem. (1974) 81, C7.
- 75.- Miller, J. S. and Balch, A. L., Inorg. Chem. (1972) 11, 2069.
- 76.- Crociani, B. and Richards, R. L., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974), - 693.
- 77.- Goldberg, S. Z., Eisenberg, R., and Miller, J. S., Inorg. Chem., (1977) - 16, 1502.
- 78.- Bonati, F. and Minghetti, G., Gazz. Chim. Italy. (1973) 103, 373.
- 79.- Davies, C. H., Game, C. H., Green, M. and Stone, F. G. A., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1974), 357.
- 80.- Bartel, K., and Fehlhammer, W. P., Angew. Chem., Int. Ed., (1974) 13, 599
- 81.- Balch, A. L. and Miller, J., J. Am. Chem. Soc. (1972) 94, 417.
- 82.- Fischer, E. O., Stückler, P. and Kreissl, F. R., J. Organomet. Chem. (1977) 129, 197.
- 83.- Fischer, E. O., Stückler, P., Beck, H. J. and Kreissl, F. R., Chem. Ber. (1976) 109, 3089.
- 84.- Fischer, E. O. and Richter, K., Angew. Chem., Int. Ed., (1975) 14, 345.
- 85.- Fischer, E. O., Clough, R. L., Besl, G. and Kreissl, F. R., Angew. Chem. Int. Ed., (1976) 15, 543.
- 86.- Fischer, E. O., Clough, R. L. and Stückler, P., J. Organomet. Chem., ---- (1976) 120, C6.

- 87.- Collins, T. J., Grundy, K. R., Roper, W. R. and Wong, S. F., J. Organomet. Chem. (1976) 107, C37.
- 88.- Grundy, K. R. and Roper, W. R., J. Organomet. Chem. (1975) 91, C61.
- 89.- Petz, W. and Jonas, A., J. Organomet. Chem. (1976) 120, 423.
- 90.- Beck, W., Brix, H. and Köhler, F. H., J. Organomet. Chem. (1976) 121, 211
- 91.- Mansuy, D., Lange, M. and Chottard, J. C., J. Am. Chem. Soc. (1978) 100, 3213.
- 92.- Fischer, E. O. and Kollmeier, H. J., Chem. Ber. (1971) 104, 1339.
- 93.- Fischer, E. O., J. Am. Chem. Soc. (1967) 89, 7141.
- 94.- Fischer, E. O. and Offhaus, E., Chem. Ber. (1969) 102, 2449.
- 95.- Moser, E. and Fischer, E. O., Naturwissenschaften, (1967) 54, 615.
- 96.- Connor, J. A. and Fischer, E. O., J. Chem. Soc. (A) (1969), 578+
- 97.- Baikie, P. E., Fischer, E. O. and Mills, O.S., J. Chem. Soc., Chem. Commun (1967), 1199.
- 98.- Moser, E. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem. (1968) 15, 147.
- 99.- Brunner, H., Fischer, E. O. and Lappus, M., Angew. Chem., Int. Ed. (1971) 10, 924.
- 100.- Moser E. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem. (1969) 16, 275.
- 101.- Connor, J. A. and Fischer, E. O., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1967), 1024.
- 102.- Dean, W. K. and Graham, W. A. G., Inorg. Chem. (1977) 16, 106.
- 103.- Chisholm, M. H., Clark, H. C., Johns, W. S., Ward, J. E. H. and Yasuruku K., Inorg. Chem. (1975) 14, 900.
- 104.- Connor, J. A. and Rose, P. D., Tetrahedron Lett. (1970), 3623.
- 105.- Fischer, E. O. and Fontana, S., J. Organomet. Chem. (1972) 40, 367.
- 106.- Heckl, B., Werner, H. and Fischer, E. O., Angew. Chem., Int. Ed. (1968) 7, 817.
- 107.- Werner, H., Fischer, E. O., Heckl, B. and Kreiter, C. G., J. Organomet. Chem. (1971) 28, 367.
- 108.- Fischer, E. O. and Kiener, V., Angew. Chem., Int. Ed. (1967) 6, 961.
- 109.- Fischer, E. O., Fontana, S. and Schubert, U., J. Organomet. Chem. (1975) 91, C7.
- 110.- Kreissl, F. R., Fischer, E. O., Kreiter, C. G. and Fischer, H., Chem. --

- Ber. (1973) 106, 1262.
- 111.- Fischer, E. O. and Kreis, G., Chem. Ber. (1973) 106, 2310.
- 112.- Fischer, E. O., Schmid, K. R., Kalbfus, W. and Kreiter, C. G., Chem. Ber. (1973) 106, 3893.
- 113.- Fischer, E. O., Walz, S., Kreis, G. and Kreissl, F. R., Chem. Ber. (1977) 110, 1651.
- 114.- Aumann, R. and Fischer, E. O., Angew. Chem., Int. Ed., (1967) 6, 879.
- 115.- Aumann, R. and Fischer, E. O., Chem. Ber. (1968) 101, 954.
- 116.- Dötz, K. H., Chem. Ber., (1977) 110, 78.
- 117.- Dötz, K. H. and Kreiter, C. G., J. Organomet. Chem. (1975) 99, 309.
- 118.- Dötz, K. H. and Pruskil, I., Chem. Ber. (1978) 111, 2059.
- 119.- Fischer, E. O., Schubert, U., Kalbfus, W. and Kreiter, C. G., Z. Anorg. Allg. Chem. (1975) 416, 135.
- 120.- Schubert, U. and Fischer, E. O., Justus Liebig's Ann. Chem. (1975), 393.
- 121.- Fischer, E. O. and Fischer, H., Chem. Ber. (1974) 107, 657.
- 122.- Fischer, E. O., Fischer, H. and Werner, H., Angew. Chem., Int. Ed. (1972) 11, 644.
- 123.- Werner, H., Kiener, V. and Rascher, H., Angew. Chem., Int. Ed. (1967) 6, 1001.
- 124.- Werner, H. and Rascher, H., Inorg. Chim. Acta. (1968) 2, 181.
- 125.- Werner, H., Angew. Chem., Int. Ed. (1968) 7, 930.
- 126.- Werner, H. and Rascher, H., Helv. Chim. Acta. (1968) 51, 1765.
- 127.- Werner, H., J. Organomet. Chem. (1975) 94, 285.
- 128.- Green, M., Stone, F. G. A. and Underhill, M., J. Chem. Soc., Dalton Trans (1975), 939.
- 129.- Lappert, M. F., J. Organomet. Chem. (1975) 100, 139.
130. Fraser, P. J., Roper, W. P. and Stone, F. G. A., J. Chem. Soc., Dalton - Trans. (1974), 760.
- 131.- Bonati, F., Minghetti, G., Boschi, T. and Crociani, B., J. Organomet. - Chem. (1970) 25, 255.
- 132.- Centikaya, B., Centikaya, E. and Lappert, M. F., J. Chem. Soc. Dalton - Trans. (1973), 906.
- 133.- Cardin, D. J., Centikaya, B. and Lappert, M. F., Chem. Rev. (1972) 72, -

545.

- 134.- Fischer, E. O., Kreis, G., Kreiter, C. G., Muller, J., Huttner, G. and Lorenz, H., Angew. Chem., Int. Ed. (1973) 12, 564.
- 135.- Huttner, G., Lorenz, H. and Gartzke, W., Angew. Chem., Int. Ed. (1974) - 13, 609.
- 136.- Fischer, E. O. and Kreis, G., Chem. Ber. (1976) 109, 1673.
- 137.- Fischer, E. O., Huttner, G., Kleine, W. and Frank, A., Angew. Chem. Int. Ed. (1975) 14, 760.
- 138.- Fischer, E. O., Kreis, G., Kreissl, F. R., Kalbfuss, W., and Winkler, E. J. Organomet. Chem. (1974) 65, C53.
- 139.- Fischer, E. O., Selmayr, T. and Kreissl, R., Monatsh. Chem. (1977) 108, 759.
- 140.- Fischer, E. O., Kalder, H. J. and Köhler, F. H., J. Organomet. Chem. -- (1974) 81, C23.
- 141.- Fischer, E. O. and Schubert, U., J. Organomet. Chem. (1975) 100, 59.
- 142.- Fischer, E. O. and Selmayr, T., Z. Naturforsch. (1977) 32B, 105.
- 143.- Fischer, E. O., Hollfelder, H., Friedrich, P., Kreissl, F. R. and Huttner G., Angew. Chem., Int. Ed. (1977) 16, 401.
- 144.- Fischer, E. O., Schluge, M. and Besenhard, J. O., Angew. Chem., Int. Ed. (1976) 15, 683.
- 145.- Fischer, E. O., Schluge, M., Besenhard, J. O., Friedrich, P., Huttner, G. and Kreissl, F. R., Chem. Ber., (1978) 111, 3530.
- 146.- Fischer, E. O., Postnov, V. N. and Kreissl, F. R., J. Organomet. Chem. - (1977) 127, C19.
- 147.- Kreiter, C. G., Angew. Chem., Int. Ed. (1968) 7, 390.
- 148.- Oguro, K., Wada, M. and Okawara, R., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1975) 899.
- 149.- Casey, C. P., Boggs, R. A. and Anderson, R. L., J. Am. Chem. Soc. (1972) 94, 8947.
- 150.- Casey, C. P. and Anderson, R. L., J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, 1230.
- 151.- Casey, C. P., in Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Vol. 1, H. Alper, Ed. Academic Press, New York, 1976.
- 152.- Casey, C. P., Brunsvold, W. R. and Scheck, D. M., Inorg. Chem. (1977) 16

3059.

- 153.- Casey, C. P. and Brunsvold, W. R., J. Organomet. Chem. (1974) 77, 345.
- 154.- Casey, C. P. and Brunsvold, W. R., Inorg. Chem. (1977) 16, 391.
- 155.- Fischer, E. O. and Kreissl, F. R., J. Organomet. Chem. (1972) 35, C47.
- 156.- Fischer, E. O. and Kalder, H. J., J. Organomet. Chem. (1977) 131, 57
- 157.- Casey, C. P. and Burkhardt, T. J., J. Am. Chem. Soc. (1973) 95, 5833.
- 158.- Casey, C. P., Burkhardt, T. J., Bunnell, C. A. and Calabrese, J. C., J. Am. Chem. Soc. (1977) 99, 2127.
- 159.- Silverman, R. B. and Olofson, R. A., J. Chem. Soc., Chem. Commun (1968), 1313.
- 160.- Fischer, E. O. and Riedmüller, S., Chem. Ber. (1974) 107, 915.
- 161.- Knauss, L. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem. (1971) 31, C71.
- 162.- Casey, C. P., and Neuman, S. M., J. Am. Chem. Soc. (1977) 99, 1651.
- 163.- Schubert, U. and Fischer, E. O., Chem. Ber. (1973) 106, 3882.
- 164.- Schubert, U. and Fischer, E. O., J. Organomet. Chem. (1973) 51, C11.
- 165.- Connor, J. A. and Lloyd, J. P., J. Chem. Soc. (A) (1970), 3237.
- 166.- Fischer, E. O. and Dötz, K. H., J. Organomet. Chem. (1972) 36, C4.
- 167.- Fischer, E. O. and Plabst, D., Chem. Ber. (1974) 107, 3326.
- 168.- Casey, C. P. and Polichnowski, S. W., J. Am. Chem. Soc. (1977) 99, 6097.
- 169.- Herrmann, W. A., Chem. Ber. (1975) 108, 486.
- 170.- Brookhart, M. and Nelson, G. O., J. Am. Chem. Soc. (1977) 99, 6099.
- 171.- Fischer, E. O., Ruhs, A. and Plabst, D., Z. Naturforsch. (1977) 32B, 802
- 172.- Casey, C. P. and Anderson, R. L., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1975), - 895.
- 173.- Fischer, E. O. and Knauss, L., Chem. Ber. (1969) 102, 223.
- 174.- Fischer, E. O., Louis, E. and Bathelt, W., J. Organomet. Chem. (1969) 20 147.
- 175.- Fischer, E. O., Louis, E., Bathelt, W., Moser, E. and Müller, J., J. Organomet. Chem. (1968) 14, P9.
- 176.- Raubenheimer, H. G., Boeyens, J. C. A. and Lotz, S., J. Organomet. Chem. (1976) 112, 145.
- 177.- Sanders, A., Bauch, T., Magatti, C. V., Lorence, C. and Giering, W. P., J. Organomet. Chem. (1976) 107, 359.

- 178.- Sanders, A., Cohen, L., Giering, W. P., Kenedy, D. and Magatti, C. V., -
J. Am. Chem. Soc., (1973) 95, 5430.
- 179.- Fischer, E. O. and Beck, H. J., Angew. Chem., Int. Ed. (1970) 9, 72.
- 180.- Fischer, E. O. and Beck, H. J., Chem. Ber. (1971) 104, 3101.
- 181.- Fischer, E. O., Beck, H. J., Kreiter, C. G., Lynch, J. Müller, J. and -
Winkler, E., Chem. Ber. (1972) 105, 162.
- 182.- Dötz, K. H. and Fischer, E. O., Chem. Ber. (1972) 105, 1356.
- 183.- Fischer, E. O. and Dötz, K. H., Chem. Ber. (1970) 103, 1273.
- 184.- Connor, J. A. and Lloyd, J. P., J. Chem. Soc., Pekin, (1973) 1, 17.
- 185.- Fischer, E. O. and Dötz, K. H., Chem. Ber. (1972) 105, 3966.
- 186.- Dorrer, B., Fischer, E. O. and Kalbfus, W., J. Organomet. Chem. (1974) -
81, C20.
- 187.- Dorrer, B. and Fischer, E. O., Chem. Ber. (1974) 107, 2683.
- 188.- Rüdhardt, C. and Schrauzer, G. N., Chem. Ber. (1960) 93, 1840.
- 189.- Casey, C. P. and Burkhardt, T. J., J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, 7808.
- 190.- Casey, C. P., Tuinstra, H. E. and Saeman, M. C., J. Am. Chem. Soc. (1976)
98, 608.
- 191.- Schloder, R., Ibers, J. A., Lenarda, J. and Graziani, M., J. Am. Chem.
Soc. (1974) 96, 6893.
- 192.- Tkatchenko, J., in Tsutsui, M., Fundamental Research in Homogeneous Cata
lysis, Plenum Press, New York 1979, 3, 119.
- 193.- Henrici-Olivé G. and Olivé, S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1976) 15,
136.
- 194.- Herrmann, W. A., Angew. Chem. (1982) 94, 118.
- 195.- Herrmann, W. A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1982) 21, 117.
- 196.- Mitterties, E. L. and Stein, J., Chem. Reviews (1979) 79, 479.
- 197.- Masters, C., Adv. Organomet. Chem. (1979) 17, 61.
- 198.- Fischer, F. and Tropsch, H., Brennst. Chem. (1926) 7, 97.
- 199.- Schrock, R. R., Acc. Chem. Res. (1979) 12, 98.
- 200.- Brady III, R. C. and Pettit, R., J. Am. Chem. Soc. (1980) 102, 6182.
- 201.- Henrici-Olivé G. and Olivé, S., J. Mol. Cat. (1982) 16, 111.
- 202.- Hayes, J. C., Pearson G. D. N. and Cooper, N. J., J. Am. Chem. Soc. (1981)
103, 4648.

- 203.- Storch, H. H., Columbic, N. and Anderson, R. B., The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York (1951).
- 204.- Anderson, R. B., Hofer, L. J. and Storch, H. H., Chem. Ing. Tech (1958) 30, 560.
- 205.- Fischer, E. O. and Maasböl, A., Chem. Ber. (1967) 100, 2445.
- 206.- Fischer, E. O., Weiss, K. and Kreiter, C. G., Chem. Ber. (1974) 107, 3554
- 207.- Fischer, E. O. and Weiss, K., Chem. Ber. (1976) 109, 1128.
- 208.- Weiss, K., Fischer, E. O. and Müller, J., Chem. Ber. (1974) 107, 3548.
- 209.- Ziegler, K., Holzkamp, E., Martin, M. and Bell, H., Angew. Chem. (1955) 67, 541.
- 210.- Natta, G., J. Polym. Sci. (1955) 16, 143.
- 211.- Count, A. D., Ziegler Polymerization in: Catalysis, The Chemical Society London (1977) 1, 234.
- 212.- Sinn, H. and Kaminsky, W., Adv. Organomet. Chem. (1980) 18, 99.
- 213.- Pino, P. and Mülhaupt, R., Angew. Chem. (1980) 92, 869. Angew. Int. Ed. Engl. (1980) 857.
- 214.- Boor, J., Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization, Academic Press, New York 1979.
- 215.- Cossee, P., Tetrahedron Lett. (1966) 17, 12; J. Cat. (1964) 8, 80.
- 216.- Arlman, E. J., J. Cat. (1964) 3, 89.
- 217.- Ivin, K. J., Rooney, I. I., Stewart, C. D., Green, M. L. H. and Mahtab, R., J. Chem. Soc. Chem. Com. (1978) 604.
- 218.- Green, M. L. H., Pure Appl. Chem. (1978) 50, 27.
- 219.- Colquhoun, H. M., Holton, I. and Twigg, M. V., Ann. Rep. Prog. Chem. (— 1977) 11, 277.
- 220.- Turner, H. W. and Schrock, R. R., J. Am. Chem. Soc., (1982) 104, 2331.
- 221.- Fellman, J. D., Schrock, R. R. and Rupprecht, G. A., J. Am. Chem. Soc. - (1981) 102, 5752.
- 222.- Evitt, E. R. and Bergman, R. G., J. Am. Chem. Soc. (1979) 101, 3973.
- 223.- Banks, R. L. and Bailey, G. C., Ind. and Eng. Chem. (1964) 3, 170.
- 224.- Bradshaw, P. C., Howan, A. J. and Turner, J., J. Catalysis (1967) 7, 269
Calderon, N. Ofstead, E. A., Ward, J. P., Judy, W. A. and Scott, K. W., J. Amer. Chem. Soc. (1968) 90, 4133.

- Lewandos, G. S., Pettit, R., J. Amer. Chem. Soc. (1971) 93, 7087.
- Grubbs, R. H., Brunck, T. K., J. Amer. Chem. Soc. (1972) 94, 2538.
- 225.- Herrison, J. L., Chauvin, Y., Makromol. Chem. (1970) 141, 161.
- 226.- Jelly, P. W. and Pettit, R., J. Amer. Chem. Soc. (1966) 88, 5044.
- 227.- Schock, R. R., J. Amer. Chem. Soc. (1976) 98, 5399.
- 228.- Levisalles, J., Rudler, H. and Villemin, D., J. Organomet. Chem. (1980) 192, 195.
- Levisalles, J., Rudler, H. and Villemin, D., J. Organomet. Chem. (1980) 193, 69.
- Levisalles, J., Rudler, H. and Villemin, D., J. Organomet. Chem. (1980) 193, 235.
- 229.- Wender, I., Pino, P.: Organic Synthesis via Metal Carbonyls, vol. 1, -- Interscience, New York 1968; vol. 2, Wiley, New York, 1977.
- 230.- Falbe, J.: New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlin 1980.
- 231.- Dötz, K. H., Angew. Chem. (1975) 87, 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - (1975) 14, 644.
- 232.- Casey, C. P., Cesa, M. C., Organometallics (1982) 1, 87.
- 233.- Dötz, K. H., Pure Appl. Chem. (1983) 55, 1689.
- 234.- Dötz, K. H. and Kuhn, W., J. Organomet. Chem. (1983) 252, C78.
- 235.- Dötz, K. H. and Dietz, R., Chem. Ber. (1977) 110, 1555.
- 236.- Dötz, K. H., Mühlemeier, J., Schubert, U. and Orama, O., J. Organomet. Chem. (1983) 247, 187.
- 237.- Dötz, K. H. and Dietz, R., Chem. Ber. (1978) 111, 2517.
- 238.- Semmelhack, M. F., Pure Appl. Chem. (1981) 53, 2379.
- 239.- Dötz, K. H. and Pruskil, I., Chem. Ber. (1980) 113, 2876.
- 240.- Wulff, W. D., Tang, P. C. and McCallum, J. S., J. Am. Chem. Soc. (1981) 103, 7677.
- 241.- Dötz, K. H. and Popall, M., Tetrahedron, In press.
- 242.- Fischer, H., Mühlemeier, J., Märkl, R. and Dötz, K. H., Chem. Ber. (1982) 115, 1355.
- 243.- Recent reviews: a) Dötz, K. H., Fischer, H., Hofmann, P., Kreissl, F. R. Schubert, U., and Weib, K., Transition Metal Carbene Complexes, Verlag - Chemie, Weinheim 1983; b) Casey, C. P., in Jones M. Jr., Moss, R. A.: --

- Reactive Intermediates, vol. 2, Wiley, New York, 1981. c) Brown, F. J., Prog. Inorg. Chem. (1980) 27, 1.
- 244.- Mitsudo, T., Sasaki, T., Watanabe, Y., Takegami, Y., Nishigaki, S. and Nakatsu, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1978), 252.
- 245.- High-pressure carbonylation of diphenylcarbenemanganese complexes: Herrmann, W. A., Plank, J., Angew. Chem. (1978) 90, 555; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1978) 17, 525.
- 246.- Fischer, H., Angew. Chem. (1983) 95, 913; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1983) 22, 874.
- 247.- Weiss, K., Fischer, E. O., Chem. Ber. (1973) 106, 1277.
- 248.- Weiss, K. and Fischer, E. O., Chem. Ber. (1976) 109, 1868.
- 249.- Weygand, F., Hoffmann, D. and Wüsch, E., Z. Naturforsch. (1966) B21, 426
- 250.- Review: Mayer, H., Isler, O., in McCormick, D. B. and Wright, L. D.,: Methods in Enzymology, vol. 18, Part. C, Academic Press New York, 1971.
- 251.- Dötz, K. H. and Pruskil, I., J. Organomet. Chem. (1981) 209, C4.
- 252.- Dötz, K. H., Pruskil, I. and Mühlemeier, J., Chem. Ber. (1982) 115, 1278
- 253.- Karrer, P., Fritzsche, J., Ringier, B. H. and Salomon, H., Helv. Chim. Acta. (1938) 21, 520.
- 254.- Dötz, K. H., Kuhn, W., Angew. Chem. (1983) 95, 750; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1983) 22, 732.; Angew. Chem. Suppl. (1983), 1045.
- 255.- Semmelhack, M. F., Bozell, J. J., Sato, T., Wulff, W., Spiess, E. and Zask, A., J. Am. Chem. Soc. (1982) 104, 5850.
- 256.- Recent reviews: a) H. S. El Khadem: Anthracycline Antibiotics, Academic Press, New York, 1982; b) Arcamons, F.,: Doxorubicin Anticancer Antibiotics, Academic Press, New York, 1981.
- 257.- Wulff, W. D. and Tang, P. C., J. Am. Chem. Soc. (1984) 106, 434.
- 258.- Dötz, K. H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1984) 23, 587-608
- 259.- Kende, A. S., Tsay, Y. G. and Mills, J. E., J. Am. Chem. Soc. (1976) 98, 1967.
- 259.- Kende, A. S., Tsay, Y. G. and Mills, J. E., J. Am. Chem. Soc. (1976) 98, 1967.
- 260.- Schubert, U. Friedrich, P., and Orama, O., J. Organomet. Chem. (1978) 144, 175.