



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Diéteres acetilénicos: síntesis y estudio

Miquel Àngel Pericàs i Brondo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**

DIETRES ACETILENICOS:

SINTESIS Y ESTUDIO

R. 17.178

Memoria presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
por Miquel Àngel Pericàs i Brondo

MIGUEL PERICÀS

Revisada

Fèlix Serratosa

Dr Fèlix Serratosa i Palet

Barcelona, marzo de 1979

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



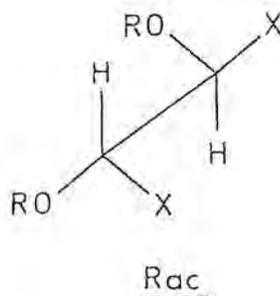
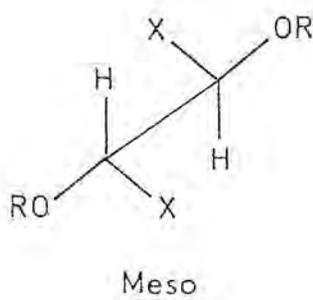
0700449136

IX. ESTEREOQUIMICA DE PROCESOS Y
REACTIVIDAD DE INTERMEDIOS EN LA
SINTESIS DE DIETERES ACETILENICOS

A) Equilibración $\text{rac} \rightleftharpoons \text{meso}$ de los 1,2-dialcoxi-1,2-dicloroetanos

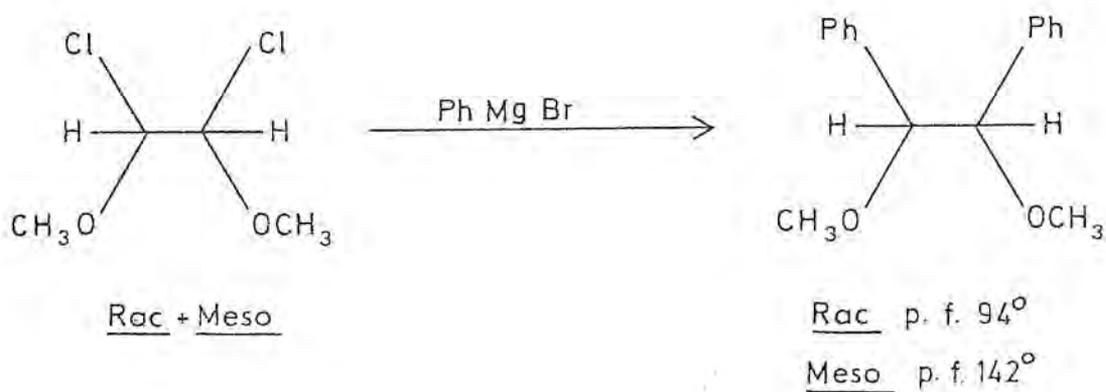
Los 1,2-dialcoxi-1,2-dicloroetanos contienen en su estructura dos átomos de carbono asimétricos igualmente substituidos, por lo que pueden existir en forma de dos diastereoisómeros:

$(1R^* , 2S^*) \equiv \text{meso}$ y $(1R^* , 2R^*) \equiv \text{rac}$

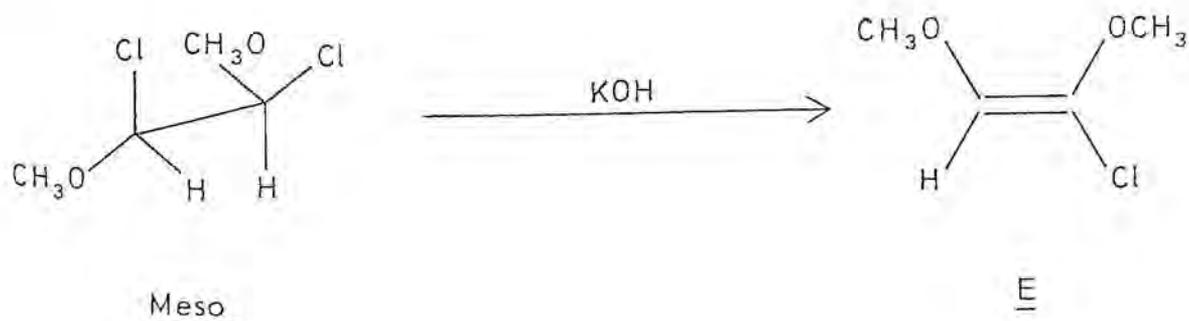


Por lo que respecta a los 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietanos (2a), Fiesselmann y Hörndler⁹⁸ fueron los primeros en notar este

hecho y, si bien no lograron separar los diastereoisómeros como tales, obtuvieron evidencia indirecta de su existencia por reacción con bromuro de fenilmagnesio, al obtener y aislar los dos diastereoisómeros difenílicos correspondientes:



Posteriormente, A. Messeguer²³ observó que el sólido que cristaliza parcialmente de las mezclas de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano se hallaba constituido por un solo diastereoisómero, al que pudo asignarse la configuración meso a través de su deshidrocloración estereoespecífica a (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno:



Por otra parte, en ninguno de los otros 1,2-dialcoxi-1,2-dicloroetanos descritos con anterioridad al presente trabajo habían sido separados o caracterizados espectroscópicamente los posibles diastereoisómeros.

En el curso de las investigaciones realizadas por nosotros para optimizar la preparación del dimetoxietino, resultó interesante disponer de 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano rico en la forma rac, por cuanto su deshidrocloración conduce al (Z)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno y este isómero olefínico es fácilmente atacado por el amiduro sódico para formar dimetoxietino. Consecuentemente, el 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano preparado según lo comentado en el capítulo IV se sometía a cristalización por enfriamiento para separar la máxima cantidad posible de forma meso.

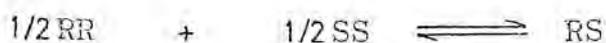
El líquido residual presentaba inicialmente una composición rac/meso = 85/15, satisfactoria para nuestros objetivos, pero, dejado en reposo, se observaba al cabo de algunos días la cristalización de una cantidad adicional del diastereoisómero meso sin que, en contra de lo que cabía esperar, la fase líquida se enriqueciera en el racémico, sino todo lo contrario. Repitiendo la cristalización de la forma meso a baja temperatura, se reproducía al cabo de algunos días el proceso de cristalización espontánea, de tal manera que por sucesivas cristalizaciones resultaba posible obtener exclusivamente la forma meso. A la luz de estos hechos resultaba evidente la existencia de un proceso de equilibración entre ambas formas diastereoisómeras, y que la forma meso, a una concentración menor a la de equilibrio, era insoluble en el racémico.

Para evitar estos problemas, se ensayó la conservación del derivado diclorado 2a en disolución. En medio hexánico se alcanzaba una composición rac/meso \cong 35/65, que se mantenía estacionaria, mientras que en cloruro de metileno la composición de equilibrio era rac/meso \cong 45/55.

A fin de determinar la constante de equilibrio del proceso y la diferencia standard de energía libre (ΔG°) entre los diastereoisómeros en el seno de los disolventes comentados, se prepararon dos soluciones 1M de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (rac/meso = 80/20) en los mismos, y se mantuvieron a $20 \pm 1^\circ$, controlando periódicamente por RMN la composición isomérica del derivado diclorado. En ambos casos se alcanzó, al término de 8 días, una composición constante. Los puntos finales se determinaron por espectroscopía de RMN, expandiendo la región de los protones cloroacetálicos a 50 Hz y realizando la integración en las dos direcciones. A continuación se resumen los valores promedio obtenidos sobre 5 determinaciones independientes, así como sus desviaciones standard (S)

solución hexánica	% <u>rac</u> : 36	s = 1.2%
	% <u>meso</u> : 64	
solución de cloruro de metileno	% <u>rac</u> : 45	s = 1.5%
	% <u>meso</u> : 55	

El equilibrio entre los diastereoisómeros puede formularse:



y la constante de equilibrio (K_e) vendrá dada por:

$$K_e = \frac{[RS]}{[RR]^{1/2} [SS]^{1/2}}$$

Por otra parte, dado que $[RR] = [SS]$, se cumplirá:

$$K_e = \frac{[RS]}{[RR]^{1/2} [SS]^{1/2}} = \frac{[RS]}{[RR]} = \frac{[RS]}{[SS]}$$

por lo que del valor de la constante de equilibrio K_e podrá deducirse la diferencia standard de energía libre de Gibbs entre la forma meso y cada una de las formas activas de acuerdo con la expresión,

$$\Delta G_{293}^{\circ} = RT \ln K_e$$

Los valores resultantes de la aplicación de esta ecuación son:

en solución hexánica	$\Delta G_{293}^{\circ} = 0.74 \pm 0.03$ Kcal/mol
en solución de cloruro de metileno	$\Delta G_{293}^{\circ} = 0.52 \pm 0.04$ Kcal/mol

Según Eliel¹³¹, la diferencia de estabilidad entre diastereoisómeros depende fundamentalmente de la diferencia energética entre las conformaciones más estables de los mismos. Consecuentemente,

la variación observada en la diferencia de energía libre entre los diastereoisómeros con el cambio de disolvente, podrá atribuirse a una variación en las poblaciones de los rotámeros presentes en el equilibrio.

Con objeto de comprobar los resultados obtenidos, se estudió el proceso de equilibración alternativo, partiendo de meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano. Para ello, se prepararon dos soluciones 0.5M del mencionado diastereoisómero en hexano y cloruro de metileno y se comprobó periódicamente su composición por espectroscopía de RMN. A diferencia de lo observado cuando se partía del racémico, no se apreció variación con el tiempo de la composición del producto, lo que llevó a pensar en la necesidad de un catalizador para que el proceso transcurriera con velocidad apreciable. En el caso directo (rac \rightarrow meso), tal efecto catalítico podía ser debido a trazas de PCl_5 existentes en el producto, por lo que se decidió estudiar el efecto de sustancias iónicas sobre la velocidad de equilibración. Tanto el cloruro de bencil-trietilamonio (TEBA) como el yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) fueron igualmente efectivos, alcanzándose en ambos casos, si bien más lentamente que en el proceso rac \rightarrow meso, una composición final idéntica a la determinada previamente.

El derivado etílico 2b, 1,2-dicloro-1,2-dietoxietano experimentó, a velocidad muy superior que el 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (2a), un proceso similar de equilibración (véase pág 357). A diferencia de lo observado en el estudio del derivado metílico, el sistema se mantuvo homogéneo, debido, probablemente, a una

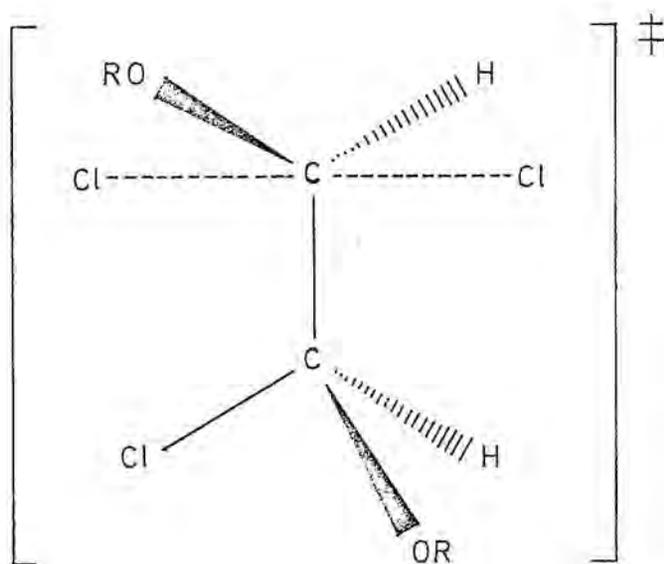
mayor solubilidad de la forma meso en el compuesto racémico, por lo que el proceso de equilibración pudo ser estudiado en el líquido puro. En el transcurso de un período largo de tiempo se apreció una variación cíclica de la composición isomérica con la temperatura ambiente, de manera que a 18° la composición rac/ meso era 35/65 y a 28° era 40/60. La composición de equilibrio y la diferencia de energía libre entre los diastereoisómeros se determinaron con precisión a $28 \pm 1^\circ$, y arrojaron los siguientes resultados:

% rac	: 40.3	
% meso	: 59.7	s = 1.3%
$\Delta G^\circ_{301} = 0.65 \pm 0.03 \text{ Kcal/mol}$		

Por lo que respecta a los derivados isopropílico (2c) y tert-butílico (2d), ya se ha comentado en el capítulo VI que cuando se obtuvieron por reacción de acetales mixtos del glioxal (3 ó 4) con PCl_5 , su composición diastereoisomérica no mostró variación apreciable con el tiempo, lo que puede interpretarse en el sentido de que el producto crudo de la reacción ya responde al equilibrio termodinámico. Para analizar este fenómeno, es interesante tomar en consideración los mecanismos probables de los procesos de equilibración y de la reacción de los acetales mixtos 3 ó 4 con PCl_5 .

Los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos son, según revelan sus modelos moleculares compactos, moléculas congestionadas, tanto

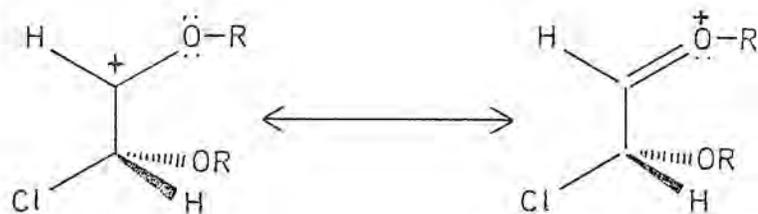
más cuanto más voluminosos son los restos alcoxi que contienen. De esta manera, el establecimiento de estados de transición pentacoordinados, como son los inherentes a los procesos de sustitución nucleófila bimolecular, en los que el sustituyente adicional sea, a su vez, voluminoso, debe implicar una aportación energética notable



y, consecuentemente, la velocidad de un proceso S_N2 de este tipo debe ser tanto menor cuanto más voluminosos sean los restos R ¹⁸⁸⁻⁹. Es interesante recordar aquí que la equilibración del 1,2-dicloro-1,2-dietoxietano es mucho más rápida que la del 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano, contrariamente a lo que cabría esperar si operara un mecanismo S_N2 .

Por otra parte, la presencia como sustituyente de un resto alcoxi en el carbono que experimenta la sustitución, debe conferir al posible carbocatión originado por la ionización del enlace C-Cl una notable estabilización por resonancia (véase

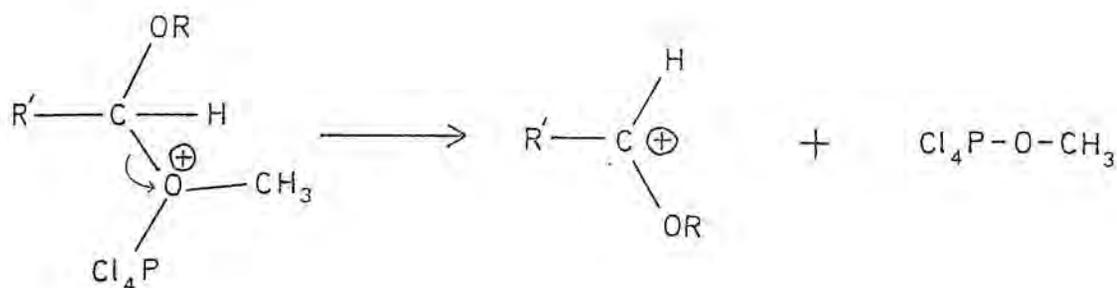
pág 288):



además de representar una liberación importante de congestión estérica.

Consecuentemente, parece lógico pensar en la intervención de mecanismo S_N1 en el proceso de equilibración y en que esta intervención será tanto más favorable cuanto más voluminosos sean los restos alquilo unidos a los átomos de oxígeno²⁰⁰.

Por lo que respecta a la reacción de los acetales mixtos del glioxal 3 ó 4 con pentacloruro de fósforo, si bien no existen estudios mecanísticos de la reacción, parece lógico pensar que el proceso se inicie mediante el ataque del catión PCl_4^+ , presente en el PCl_5 sólido, sobre el átomo de oxígeno más básico y menos impedido estéricamente, con posterior rotura del enlace C-O que genera el ión carbenio más estable:



y que el proceso se complete mediante ataque del anión cloruro (PCl_6^-) sobre el carbocación intermedio. Es importante señalar que la naturaleza del subproducto de la reacción de los 2,3-di(sec o tert)alcoxi-1,4-dioxanos con PCl_5 sustenta las anteriores suposiciones.

Parece, pues, factible que la equilibración de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos y la reacción de los acetales mixtos del glioxal 3 ó 4 con PCl_5 transcurran a través de un intermedio común.

En estos últimos procesos, dado que las energías de activación para la combinación de los iones carbenio intermedios con el anión cloruro deben ser esencialmente pequeñas, cabe esperar que la composición diastereoisomérica de los derivados diclorados, en el momento de su formación, responda a las poblaciones de las distintas conformaciones de los intermedios y a las preferencias reaccionales de estas (véase pág 289). Consecuentemente, la

velocidad de equilibración dependerá de la facilidad con que los productos finales regeneren el intermedio. De entre los factores que pueden influir en esta facilidad cabe señalar la congestión estérica, que aumenta uniformemente con el volumen de los restos alcoxi y actúa estabilizando el intermedio carbocatiónico frente al bis-cloroacetal, y la polaridad del medio de reacción, pues es bien sabido que los aumentos en la polaridad de los medios de reacción aceleran muy pronunciadamente la velocidad de los procesos S_N1 ²⁰¹⁻². Un ejemplo de la operatividad del primer factor considerado es la mayor velocidad de equilibración del derivado etílico 2b frente al metílico 2a en idénticas condiciones experimentales. La posible influencia de la polaridad del medio de reacción puede deducirse de la comparación de los resultados de las reacciones de los acetales mixtos 4c y 4d con PCl_5 y de las cloraciones de los 1,2-dialcoxietenos 6c y 6d, en el supuesto de que ambos procesos transcurran con un intermedio común e independiente de la composición isomérica del producto de partida

	<u>4</u> + PCl_5		<u>6</u> + Cl_2	
	disolvente	<u>rac/meso</u>	disolvente	<u>rac/meso</u>
<u>2c</u>	<u>4c</u> + <u>2c</u> + $POCl_3$	35/65	CCl_4	56/44
<u>2d</u>	CCl_4	0/100	CCl_4	0/100

Admitiendo que la cloración de los 1,2-dialcoxietenos, que se comentará más adelante en este mismo capítulo, transcurra con control cinético, las diferencias observadas entre la composición del 1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano 2c obtenido por reacción del

acetal mixto 4c con PCl_5 y por cloración de 6c son atribuibles a la mayor velocidad de equilibración en el primer caso como consecuencia de la elevada polaridad del medio de reacción. Por lo que respecta al derivado tert-butílico 2d, la situación es distinta pues a causa de la inestabilidad de 2d tanto la reacción del acetal mixto 4d con PCl_5 como la cloración de 6d tuvieron que realizarse en disolución de tetracloruro de carbono y condujeron en ambos casos exclusivamente a la forma meso. En estas condiciones resulta difícil discernir entre el control cinético y el control termodinámico como responsable de la composición diastereo-isomérica obtenida en cada caso si bien el considerable volumen de los grupos tert-butoxi, cuyo efecto debe manifestarse tanto en el intermedio como en el producto final, puede ser responsable de que ambos tipos de control conduzcan a la misma composición de producto. En este sentido, es importante comparar lo comentado en el capítulo VI sobre las interacciones 1,4-sinclinales existentes en rac y meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano con la discusión sobre la conformación preferente del catión tert-butoxi(tert-butoxiclorometil)carbenio realizada en el apartado E de este mismo capítulo.

Admitiendo que las composiciones de 2c y 2d detectadas en la reacción de los acetales mixtos 4 con PCl_5 sean las correspondientes al equilibrio termodinámico, y suponiendo un límite de detección del 5% para el rac-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano, las diferencias standard de energía libre entre los pares de diastereoisómeros de 2c y 2d resultan ser, a temperatura ambiente:

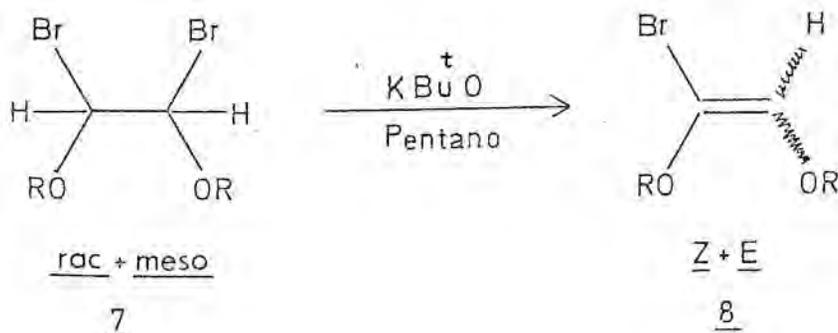
$$\text{para } \underline{2c} \quad \Delta G^{\circ}_{298} \approx 0.8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{para } \underline{2d} \quad \Delta G^{\circ}_{298} \approx 2.1 \text{ Kcal/mol}$$

En conjunto, pues, las diferencias de energía libre a favor del diastereoisómero meso tienen un valor muy similar en los derivados metílico, etílico e isopropílico, y netamente superior en el tert-butílico, de acuerdo con las diferencias generales existentes entre los grupos alquilo terciarios y los secundarios y primarios.

B) Isomerización térmica de los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos

Como ya se ha indicado en otros lugares del presente trabajo, las composiciones isoméricas de los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos (8), obtenidos por deshidrobromación de los 1,2-dialcoxi-1,2-dibromoetanos (7), experimentaron variaciones apreciables durante los tratamientos térmicos inherentes a su destilación o, incluso, en su posterior almacenamiento a temperatura ambiente. A continuación se resumen los datos cuantitativos de estas variaciones:



S (Z/E)

	R	Crudo	Destilado	Almacenado a t.amb.
<u>8a</u>	Me	40/60	50/50	53/47
<u>8b</u>	Et	8/92	22/78	54/46
<u>8c</u>	ⁱ Pr	0/100	12/88	57/43
<u>8d</u>	^t Bu	0/100	0/100	0/100

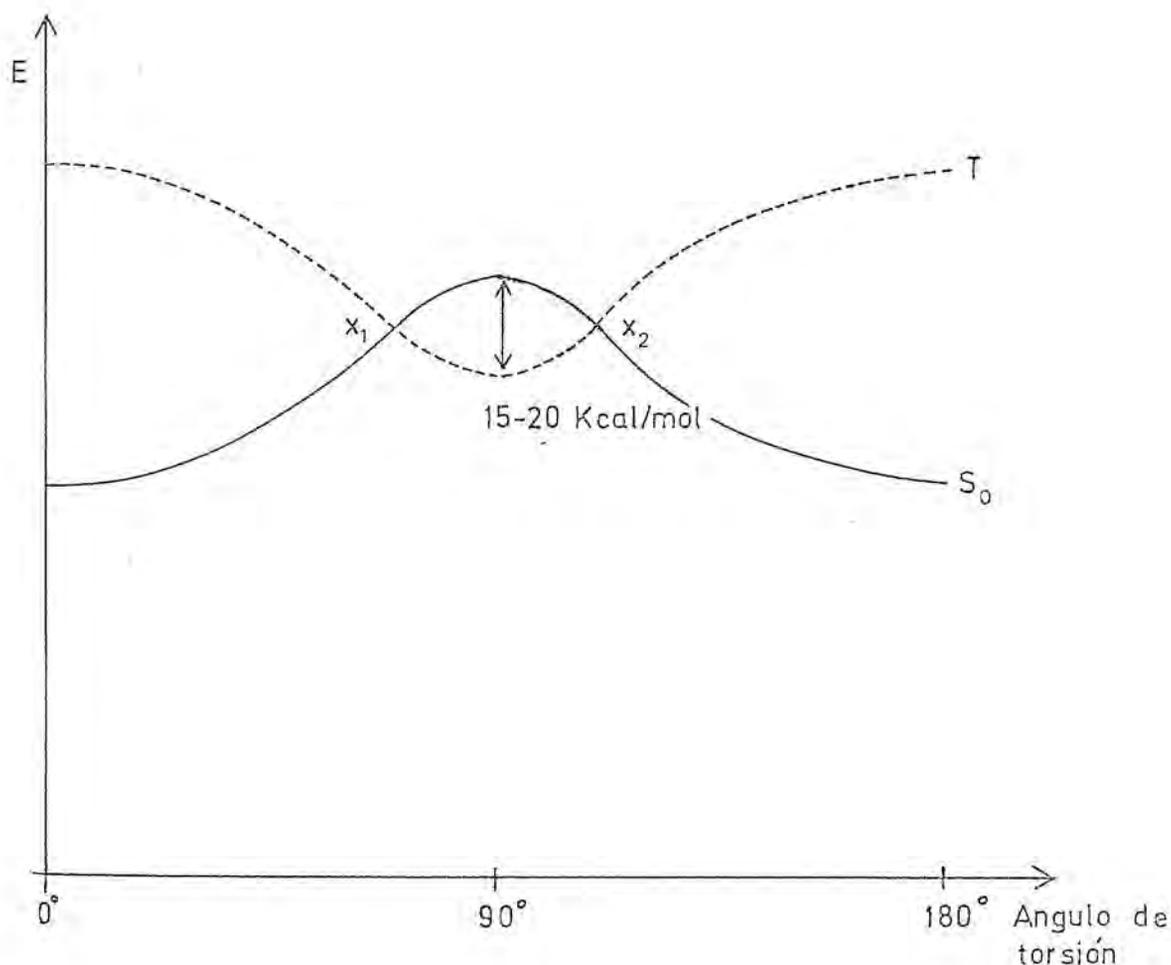
Debe indicarse que las composiciones de producto almacenado a temperatura ambiente correspondientes a los derivados 8a, 8b y 8c se determinaron sobre muestras en las que existían los correspondientes alcoxibromoacetatos de alquilo provenientes de la oxidación atmosférica de las bromoolefinas en una proporción del 5-20%. Dado que, según ha podido determinarse en el caso de las cloroolefinas 5 (véase pág 268), el isómero olefínico E se oxida con preferencia al Z, no puede descartarse que estos resultados aparezcan ligeramente falseados.

La naturaleza no fotoquímica de la isomerización pudo establecerse en base al progreso de la misma en la obscuridad. Además, la posición del máximo de absorción del 1-cloro-1,2-diisopropoxieteno ($\lambda_{\text{máx}} = 204 \text{ nm}$) que, si bien no experimenta isomerización en las mismas condiciones que las bromoolefinas 8, posee una estructura electrónica similar a las mismas, ya constituye de por sí un indicativo de la ausencia de sensibilidad de estos compuestos frente a la luz solar.

Por otra parte, aunque la isomerización se detectó, en

general, conjuntamente con la oxidación atmosférica antes aludida y es conocida la actividad catalítica del oxígeno en la isomerización de olefinas²⁰³⁻⁴, diversos hechos tienden a indicar que se trata de procesos independientes aunque puedan obedecer a las mismas causas. Así, las bromoolefinas 8 recién destiladas mostraron en general la presencia de cantidades pequeñas de alco-xibromoéster con respecto a la olefina Z, mientras que en contacto con la atmósfera las proporciones de ambos compuestos tendían a igualarse. Además, cuando se realizó la destilación de las bromoolefinas 8b y 8c en presencia de tert-butóxido potásico, capaz de atacar a temperaturas elevadas tanto a la olefina Z como, muy probablemente, al producto de oxidación, se obtuvo exclusivamente la olefina E, contaminada con una cantidad de alco-xibromoéster comparable a la detectada generalmente. Igualmente, como se verá en el apartado C de este mismo capítulo, la oxidación del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno con oxígeno triplete en solución hexánica transcurrió sin que se observara isomerización a lo largo de la misma. Los anteriores hechos tienden a indicar un carácter irreversible en la interacción entre los 1,2-dialcoxi-1-bromoretenos y el oxígeno, descartando un papel catalítico de este último en el proceso térmico de isomerización.

Desde el punto de vista mecanístico, está generalmente admitido que la isomerización térmica de olefinas transcurre por rotación alrededor del doble enlace en el estado singlete. Como puede verse en el siguiente gráfico, la participación del estado triplete en la rotación permitiría rebajar notablemente la barrera energética asociada a la misma,

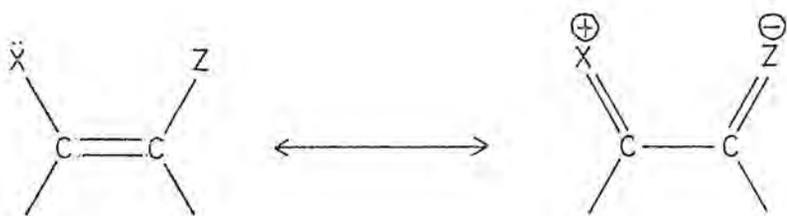


pero una transición $S_0 \longrightarrow T$ en los puntos de cruzamiento de las dos superficies de potencial (X_1 y X_2), es un proceso prohibido, por lo que implicaría una elevada entropía de activación (ΔS^\ddagger) en los procesos de isomerización, lo que no se observa experimentalmente²⁰⁵⁻⁶.

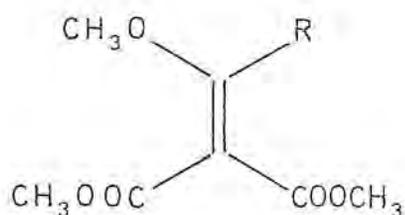
Los factores que afectan la facilidad de isomerización térmica alrededor de dobles enlaces, han sido recientemente revisados por Kalinowski y Kessler²⁰⁵. Dichos factores pueden ser tanto estéricos como electrónicos, y su modo de acción puede ser

tanto la desestabilización del estado fundamental como la estabilización del estado de transición birradicalario.

Por lo que respecta al estado fundamental, la presencia de sustituyentes voluminosos en posición cis induce distorsiones en la planaridad del sistema olefínico, confirmando un ligero carácter radicalario a los átomos de carbono del doble enlace en base al deficiente solapamiento entre los orbitales $2p_z$ de los mismos. Por otra parte, la sustitución en uno de los átomos de carbono del doble enlace con grupos dadores de electrones y en el otro con grupos aceptores de electrones disminuye el orden de enlace mediante separación de cargas

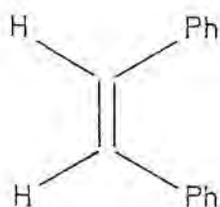


El efecto combinado de estos factores, puede ocasionar un notable descenso en el valor de la barrera energética asociada a la rotación, como puede verse comparando la del etileno (65.0 Kcal/mol) con la de los 2-metoxicarbonil-3-metoxi-2-alquenoatos de metilo²⁰⁷ :

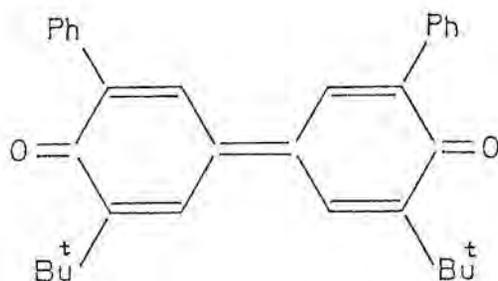


R	H	Me	Et	ⁱ Pr	^t Bu
ΔG^\ddagger (K cal/mol)	27.7	25.7	24.7	23.3	18.3

Por lo que respecta al estado de transición birradicalario, se observa experimentalmente una mayor velocidad del proceso de isomerización cuando dicho birradical se halla estabilizado por resonancia:

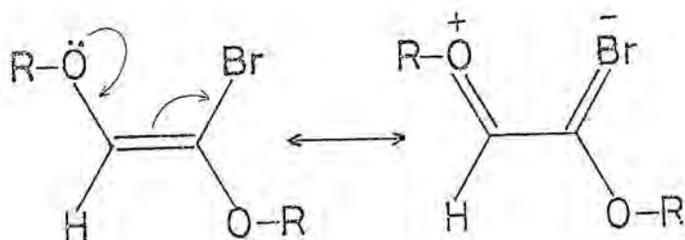


$E_a = 42.8$ K cal/mol
ref. 208

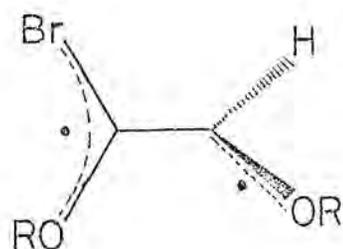


$E_a = 21.1$ K cal/mol
ref. 209

En el caso de los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos, además de la existencia de fuertes interacciones estéricas en el estado fundamental, cabe esperar, gracias a la presencia de orbitales σ vacíos en el átomo de bromo, una cierta polarización del doble enlace:



Por otra parte, dada la presencia sobre los dos átomos de carbono del doble enlace de centros ricos en electrones, el posible birradical originado por rotación del doble enlace se hallará estabilizado por deslocalización electrónica

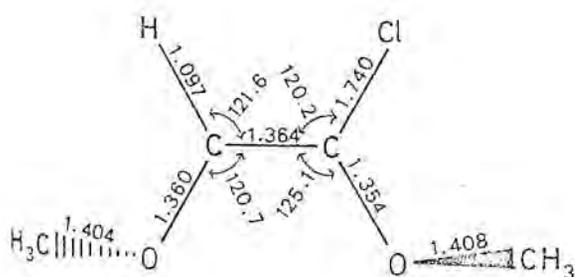


Consecuentemente cabrá esperar la existencia de una pequeña barrera energética en la rotación de estos compuestos como resultado de la desestabilización y polarización del estado fundamental así como de la estabilización por resonancia del birradical. Es interesante señalar aquí que los mismos efectos electrónicos

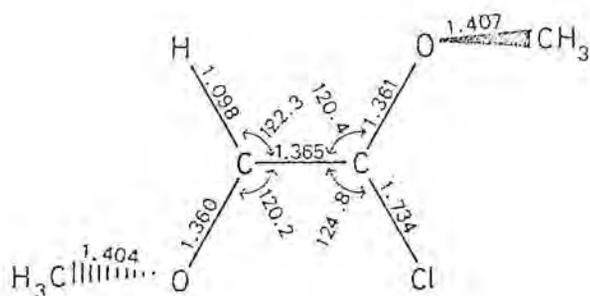
apuntados para las bromoolefinas 3 deberían concurrir, con pequeñas diferencias, en las cloroolefinas 5. Las cuales no experimentan isomerización térmica. Parece, pues, lógico pensar que la diferencia de comportamiento obedezca fundamentalmente a las implicaciones estéricas derivadas de la sustitución de bromo por cloro.

A fin de comprobar la operatividad de los razonamientos cualitativos anteriormente apuntados se decidió estudiar teóricamente el proceso de isomerización mediante el método MNDO⁴³⁻⁴, tomando como modelo el 1-cloro-1,2-dimetoxieteno. Debe señalarse que la base de orbitales atómicos utilizada en dicho método de cálculo no incluye orbitales atómicos d, por lo que los efectos de polarización del doble enlace no pueden ser reproducidos por este método.

A continuación se resumen las geometrías de equilibrio predichas para los dos isómeros geométricos, así como sus calores de formación

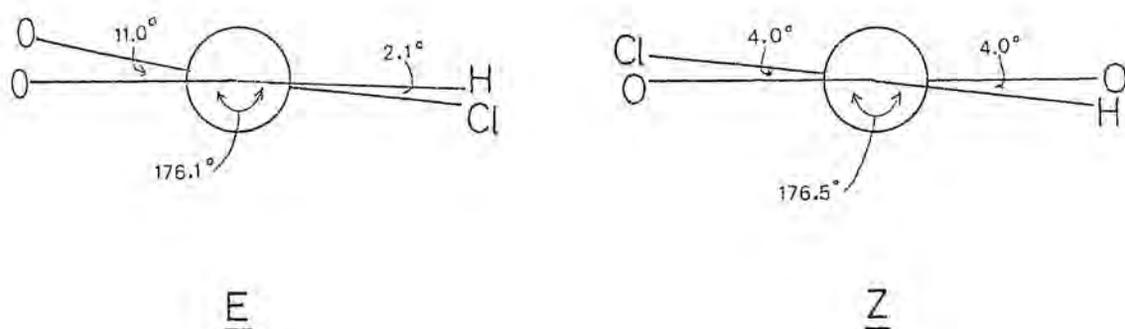


$$\Delta H_f = -73.7 \text{ K cal/mol}$$



$$\Delta H_f = -72.7 \text{ K cal/mol}$$

Daño que en ambos isómeros se observan desviaciones respecto a la planaridad, se incluyen también las proyecciones de Newman de los sistemas olefínicos



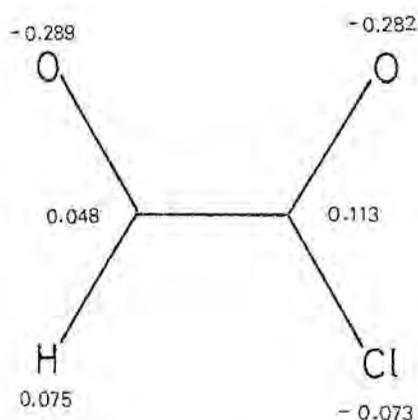
Es interesante señalar la mayor estabilidad termodinámica del isómero E a pesar de las mayores distorsiones geométricas en su estructura. Este resultado es coherente con las diferencias de estabilidad observadas en el 1,2-dimetoxieteno²¹⁰ y en el 2-cloro-1-etoxieteno²¹¹

	ΔH_f (<u>E</u>) - ΔH_f (<u>Z</u>) [Kcal/mol]
MeO - CH=CH-OMe	1.549
Cl - CH=CH-OEt	0.660

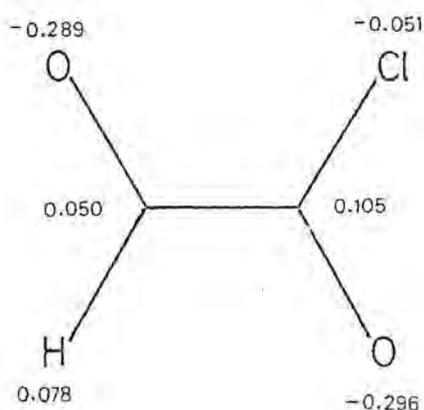
pues la diferencia entre estos valores debe describir aproximadamente la situación en el 1-cloro-1,2-dimetoxieteno. En los casos

anteriormente señalados, la mayor estabilidad del isómero Z ha sido racionalizada por Epiotis et al. en base a las interacciones no enlazadas existentes entre los sustituyentes²¹².

La distribución de cargas, que se resume a continuación, resulta muy similar en ambos isómeros:



E



Z

Y presenta como dato más significativo el carácter electropositivo de los carbonos sp^2 , así como una ligera polarización de la carga. El mismo método de cálculo atribuye a los carbonos del eteno una carga de -0.030.

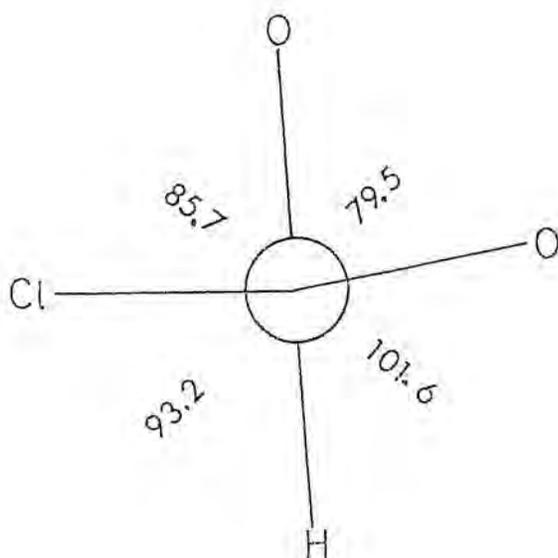
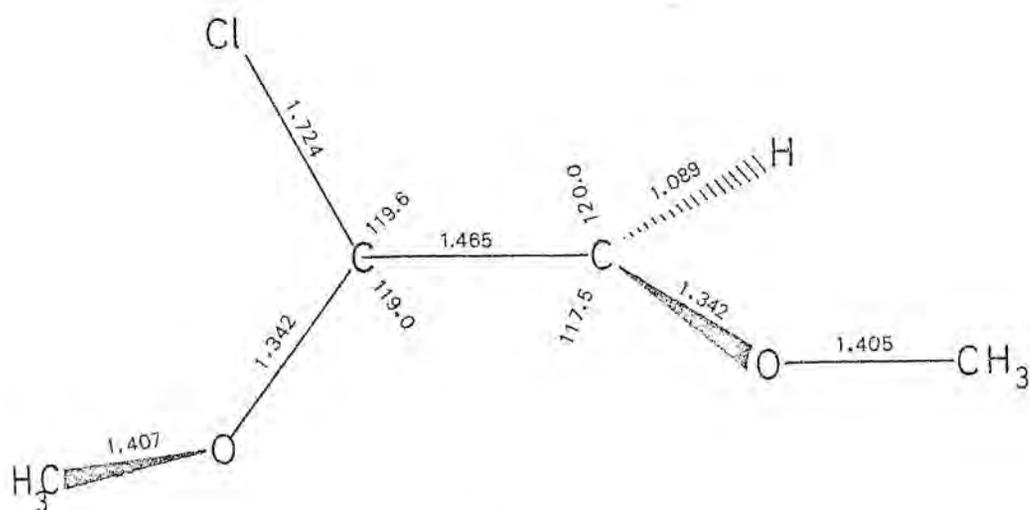
En conjunto, aparte de los efectos estéricos de pérdida de planaridad ya señalados, el método MNDO describe al 1-cloro-1,2-dimetoxieteno como una olefina con el doble enlace debilitado,

como se deduce de la longitud de éste en comparación, por ejemplo, con los de eteno (1.335 \AA) y de los 1,2-dicloroetenos (1.342 \AA), predichos por el mismo método de cálculo, y de las cargas netas de los carbonos sp^2 . Por otra parte, se observa un acortamiento de los enlaces $C(sp^2)-O$ respecto a los valores estándar, lo que indica una participación de los átomos de oxígeno en la estructura π del sistema. Por lo que respecta al átomo de cloro, y recordando que el método MNDO no describe el posible solapamiento π entre orbitales p y d, la distancia de enlace C-Cl coincide con la medida experimentalmente para el cloruro de vinilo (1.740 \AA).

Para el estudio del proceso de isomerización térmica, se utilizó la metodología puesta a punto por Dewar, Olivella y Rzepa²¹³ para el estudio teórico de birradicales. Dado que el método MNDO en su versión RHF no es adecuado para el cálculo de birradicales, la optimización de geometría debe realizarse o bien mediante la versión del método MNDO sin restricción de spin (UMNDO)²¹⁴ o bien introduciendo interacción de configuraciones (MNDO 3x3 CI). Estas dos últimas opciones se caracterizan por una gran similitud en sus hipersuperficies de potencial, siendo la primera de ellas más rápida y eficaz en el cálculo. Con objeto de relacionar la energía del birradical con la de moléculas en estado fundamental calculadas por el método MNDO en su versión RHF debe aplicarse al calor de formación derivado del método MNDO 3x3 CI una corrección sistemática de $+14 \text{ Kcal/mol}$.

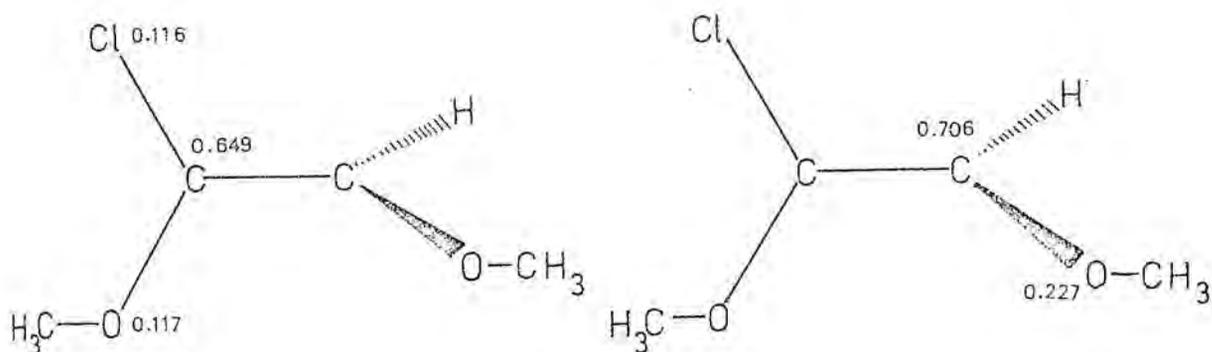
El estado de transición, no caracterizado como tal, localizado para la isomerización térmica en la metodología UMNDO presentó

la siguiente geometría



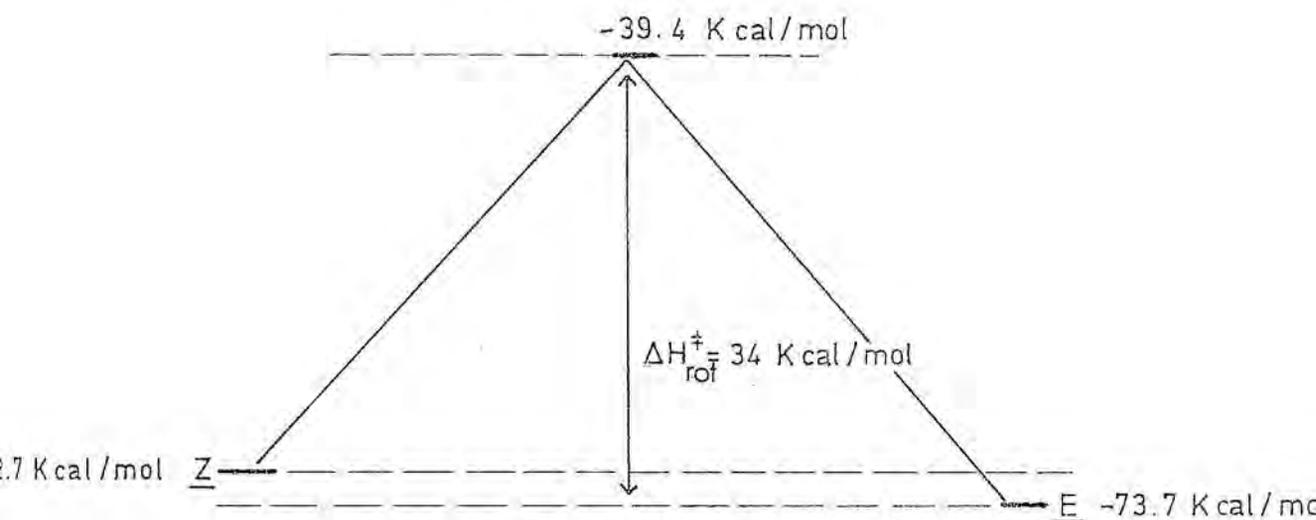
Es interesante constatar que junto a un pronunciado alargamiento del enlace C-C, consistente con un solapamiento prácticamente nulo entre los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono, se observa un acortamiento de los enlaces $C(sp^2)-O$ y $C(sp^2)-Cl$, confirmando las predicciones cualitativas sobre la estabilización del estado de transición birradicalario.

Los orbitales moleculares ocupados por los dos electrones birradicalarios, derivados del cálculo MNDO, permiten evaluar la deslocalización electrónica del birradical, según se muestra en el siguiente gráfico:



los valores numéricos se refieren a densidad electrónica (e^2)

El cálculo de la energía del birradical por el método MNDO con interacción de configuraciones dio, para la configuración fundamental, un calor de formación de -53.4 Kcal/mol. Aplicando la corrección sistemática de 14 Kcal/mol anteriormente comentada resulta un valor energético de -39.4 Kcal/mol. De esta manera resulta una barrera energética para la rotación de 34 Kcal/mol, lo que puede considerarse un valor bajo



La substitución de cloro por bromo en las olefinas estudiadas debe ocasionar una desestabilización de los isómeros Z y E respecto al estado perpendicular en base a la mayor intensidad de las interacciones estéricas. Además, cuanto más rígidos sean por la congestión los isómeros olefínicos planos, mayor será la diferencia entrópica entre éstos y el estado perpendicular, lo que debe redundar en una menor energía libre de activación (ΔG^{\ddagger}) para el proceso de rotación. Consecuentemente, puede concluirse que el cálculo MNDO tiende a indicar que la isomerización térmica de los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos será un proceso fácil, al tiempo que justifica la no observación del mismo a temperaturas bajas en los 1,2-dialcoxi-1-cloroetenos (5).

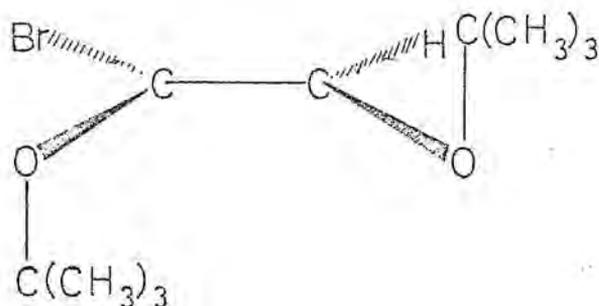
Debe tenerse en cuenta que, según se deduce de la ecuación

de Eyring, una barrera de 23-27 Kcal/mol para la rotación alrededor del doble enlace es compatible con los procesos de isomerización observados en los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos.

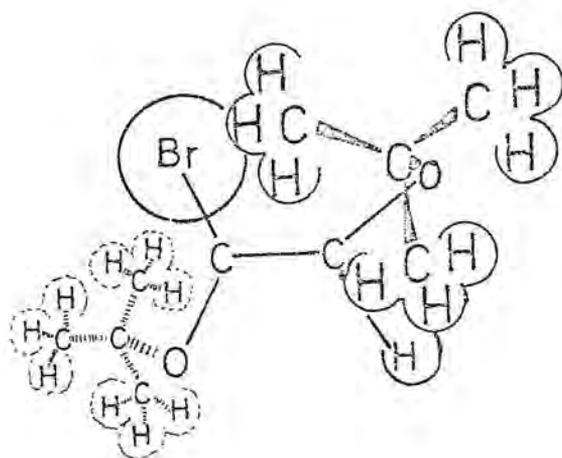
Por lo que respecta a la no isomerización del derivado tert-butílico β d, es importante observar que la única diferencia de este compuesto con los otros miembros de la familia de bromoolefinas es meramente estérica. El efecto de la congestión estérica debe ser importante a nivel de estado fundamental, pero no en el estado perpendicular que debe atravesarse para conseguir la isomerización. Consecuentemente, cabrá esperar que ΔG^\ddagger disminuya al aumentar el volumen de los restos alcoxi como consecuencia de la progresiva desestabilización del estado fundamental plano frente al estado perpendicular; y que la no isomerización del 1-bromo-1,2-di-tert-butoxieteno responda a una mayor diferencia de estabilidad entre los isómeros E y Z de dicho compuesto. En este sentido, es interesante señalar que una diferencia standard de energía libre de 2.3 Kcal/mol a 25° sería suficiente para justificar una composición de equilibrio de 98/2, en el límite de la detección por RMN.

La aludida diferencia de estabilidad entre los isómeros geométricos del derivado tert-butílico puede comprenderse analizando las interacciones estéricas existentes en los mismos. La construcción de los modelos moleculares compactos de Stuart-Briegleb de ambos isómeros geométricos revela diferencias notables. Así, mientras en el isómero E los dos grupos tert-butoxi pueden situarse en los lados opuestos del plano definido por el doble

enlace, dando lugar a una situación en que las únicas interacciones fuertes son las existentes entre los dos grupos voluminosos del carbono olefínico disustituido, comunes por otra parte a ambos isómeros,



en el isómero Z no existe prácticamente ninguna situación en la que el grupo tert-butoxi unido al carbono olefínico monosustituido no interaccione, ya sea con el hidrógeno geminal, ya sea con el átomo de bromo en cis



por lo que cabrá esperar un calor de formación superior en este isómero. Por otra parte, el isómero Z presenta, como consecuencia de la congestión, una mayor rigidez que el isómero E, por lo que cabe esperar una mayor entropía en este último.

Así pues, las anteriores consideraciones estéricas permiten una justificación de la no isomerización de la bromoolefina 8d en base a la diferencia de energía libre standard (ΔG°) previsible entre los dos isómeros geométricos de este compuesto.

Es importante señalar que la simple substitución de un grupo metilo de los restos tert-butoxi por un átomo de hidrógeno elimina la congestión en el isómero Z, por lo que cabe esperar que las diferencias energéticas entre los isómeros geométricos de las bromoolefinas 8a, 8b y 8c sean pequeñas en valor absoluto, de acuerdo con lo que puede deducirse de las composiciones que se alcanzan almacenando estos compuestos a temperatura ambiente.

C) Oxidación por oxígeno triplete de los 1,2-dialcoxi-1-halógenoetenos: alcoxihalogenoacetatos de alquilo

La manipulación continuada de los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos como precursores sintéticos inmediatos de los diéteres acetilénicos mostró la formación con el tiempo de impurezas carbonílicas en el seno de los mismos. En el caso de los 1,2-dialcoxi-1-cloroetenos (5) este problema era de escasa importancia pues, si bien se apreciaban en los espectros de IR dos bandas ajenas a

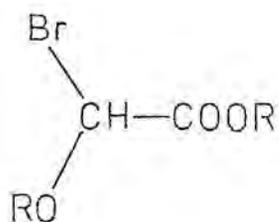
la olefina en la región de $1770-1740\text{ cm}^{-1}$, no se observaba en los espectros de resonancia magnética nuclear ninguna banda significativa ajena a las cloroolefinas. Cuando se trabajó con los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos (8) el problema cobró importancia singular, pues además de la evidencia espectroscópica del IR se observaba la aparición, en la región de $\tau = 4.0\text{ ppm}$ del espectro de RMN de señales singlete que representaban fácilmente un 20% del total de la integración olefínica.

Este comportamiento general contaba como excepciones con los derivados tert-butílicos 5d y 8d, en los que no se observaba la formación de las impurezas señaladas.

La mayor tendencia de las bromoolefinas 8 a originar estas impurezas fue, en definitiva, el hecho que permitió su elucidación estructural. Así por destilación del 1-bromo-1,2-dimetoxieteno pudo obtenerse, de la fracción de colas, una muestra pura del compuesto carbonílico correspondiente, mientras que una solución de 1-bromo-1,2-dietoxieteno en CCl_4 , dejada en contacto con la atmósfera durante 24 horas, se transformó totalmente en la impureza carbonílica correspondiente.

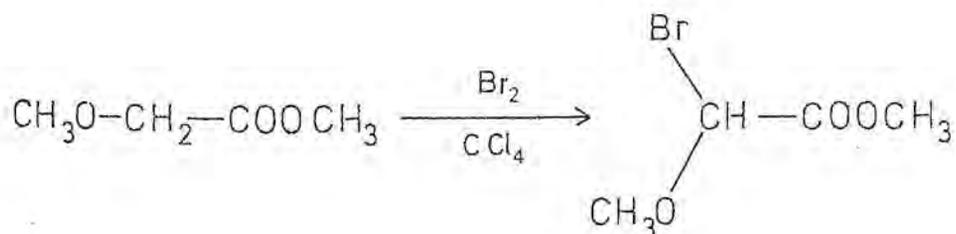
En los espectros de RMN de ambos compuestos se observaba, además del singlete a $\tau \approx 4.0\text{ ppm}$ ya señalado, la presencia de 2 restos alcoxi no equivalentes por protón a campo bajo. Además, el espectro de IR confirmaba la naturaleza carbonílica de las sustancias mientras que su descomposición con emisión de bromuro de hidrógeno en contacto con la humedad indicaba la presencia

de bromo en las mismas. Una estructura consistente con los datos precedentes era la de los alcoxibromoacetatos de alquilo



Una revisión de la bibliografía mostró que estos compuestos eran conocidos (R = Me, Et, ⁱPr)²¹⁵⁻¹⁷ así como también lo eran los correspondientes cloroésteres metílico²¹⁸ y etílico²¹⁹, si bien en ningún caso se hallaban descritas sus características espectroscópicas.

Consecuentemente, se preparó el bromometoxiacetato de metilo por bromación del metoxiacetato de metilo según el método de Bretschneider, Richter y Kloetzer²¹⁵

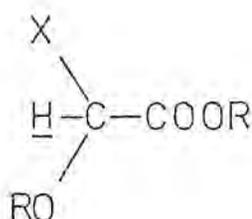


y se comprobó la identidad espectroscópica del producto con el compuesto carbonílico separado del 1-bromo-1,2-dimetoxieteno.

Parecía lógico que las impurezas carbonílicas asociadas a las cloroolefinas 5 tuvieran la misma estructura. Una revisión

de los espectros de RMN de estas cloroolefinas, especialmente de muestras que llevaban largo tiempo preparadas, reveló la presencia de señales singlete de débil intensidad en la región de $\tau = 4.30$ ppm, las cuales habían pasado inicialmente inadvertidas por su proximidad a las correspondientes señales de los isómeros E.

A continuación se resumen los datos espectroscópicos más significativos de estos compuestos



X	R	$\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ [cm^{-1}]	$\tau_{\text{C}-\text{H}}$ [ppm]
Cl	Me	1765, 1750	4.34
Cl	Et	—	4.29
Cl	<i>i</i> Pr	1760, 1740	4.27
Br	Me	1770, 1754	3.97
Br	Et	1770, 1750	4.01
Br	<i>i</i> Pr	1758, 1738	3.99

A la luz de la incorporación neta de un átomo de oxígeno en la estructura de las halogenoolefinas de partida, se postuló la existencia de un proceso de oxidación atmosférica como origen de estos compuestos carbonílicos.

A fin de comprobar esta hipótesis y analizar la reactividad diferencial de las cloro- y bromoolefinas se estudió la reacción con oxígeno puro de las correspondientes olefinas isopropílicas en las mismas condiciones experimentales. A tal efecto, soluciones ≈ 0.6 M de las olefinas en hexano, protegidas de la luz, se sometieron al paso de una corriente de oxígeno, controlándose por RMN el proceso de las reacciones.

Cuando se partió de (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno, el paso de oxígeno provocó una reacción fuertemente exotérmica, llegando a refluir el disolvente. La oxidación fue completa en 90 minutos y en el transcurso de la misma no se puso de manifiesto la existencia de isomerización E \rightarrow Z en el producto de partida.

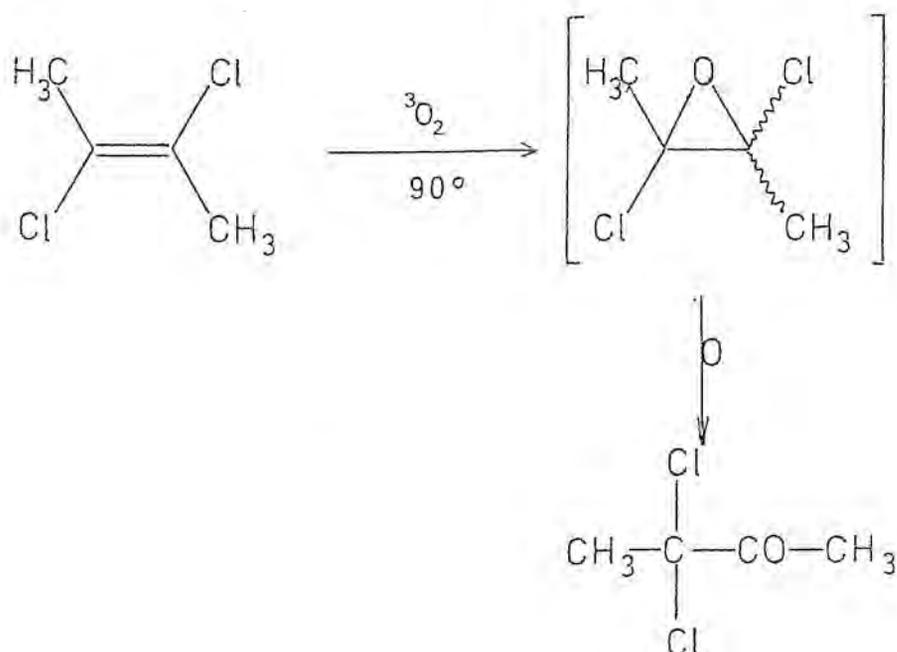
En cambio, partiendo de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno el proceso resultaba mucho más lento, no dando lugar en absoluto a desprendimiento de calor. Para una composición olefínica inicial Z/E = 53/66, las composiciones ternarias del sistema a distintos tiempos de oxidación fueron:

t (horas)	% <u>Z</u>	% Ester	% <u>E</u>	<u>Z</u> / <u>E</u>
0	53	0	66	53/66
8	28	55	37	45/57
16	27	60	15	63/32

Al término de 16 horas de oxidación se observó en el espectro de RMN la aparición de subproductos y se abandonó el estudio

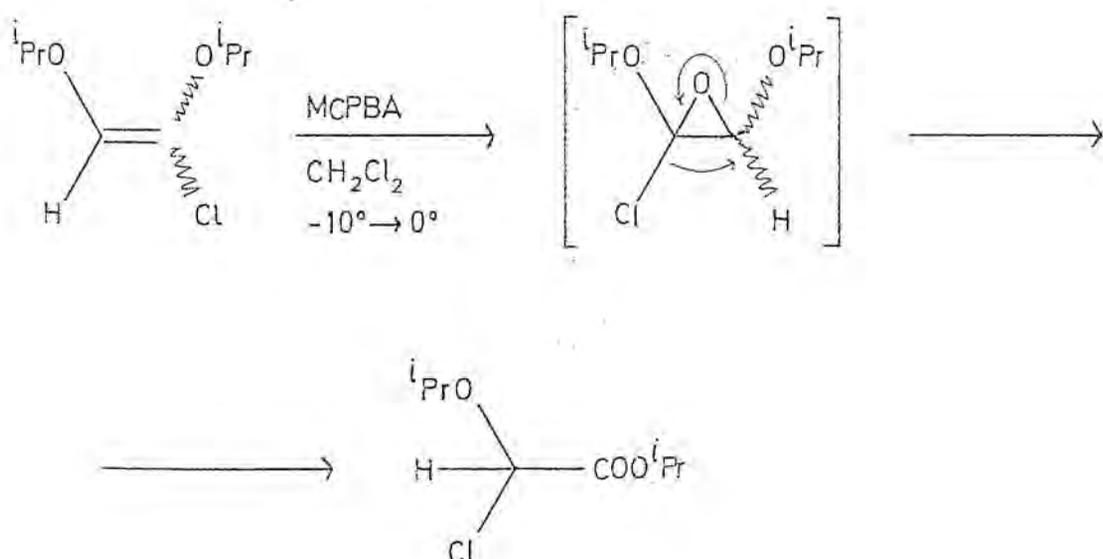
del proceso. Vale la pena comentar la notable selectividad del ataque sobre la olefina \underline{E} , un 80% de la cual resulta atacada en el tiempo que se consume un 15% del isómero \underline{Z} .

La facilidad de este proceso de transformación olefina \rightarrow carbonilo resultaba muy notable al compararla con procesos similares descritos en la bibliografía²²⁰. A pesar de ser el oxígeno un birradical en su estado fundamental, presenta una notable inercia frente a los sistemas con capas cerradas en estado fundamental, por lo que su incorporación en estas moléculas suele necesitar, como vehículo, un metal que al disponer de electrones desapareados se combine fácilmente con el oxígeno triplete para transferirlo después. Sólo muy recientemente, Griesbaum *et al.*²²¹ habían descrito la oxidación con oxígeno triplete de diversos 1,2-dicloroalquenos para formar, a través de un epóxido que experimentaba una transposición térmica, derivados α, α -diclorocarbonílicos:



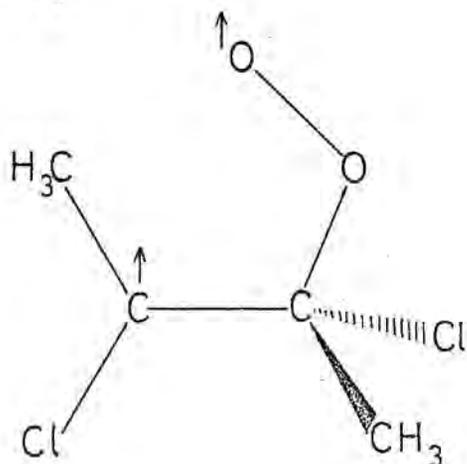
si bien las condiciones necesarias para que la reacción procediera (90° y ausencia de disolvente) son considerablemente más enérgicas que las requeridas en nuestro caso.

Parecía lógico que la formación de los alcoxihalogenoésteres procediera también via transposición de un epóxido intermedio. A fin de verificar la posible inestabilidad térmica de los epóxidos esperables en nuestro caso concreto, se hizo reaccionar a baja temperatura una mezcla de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno (5c) con ácido m-cloroperbenzóico en solución de cloruro de metileno, obteniéndose, como único producto, el cloroisopropoxi acetato de isopropilo:

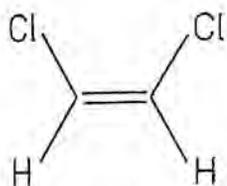


Desde el punto de vista mecanístico, Griesbaum había interpretado la ausencia casi total de oxidación alílica en las reacciones antes comentadas de los dicloroalquenos con oxígeno triplete como una evidencia del ataque directo del oxígeno sobre

el doble enlace. Puede añadirse a esto que la ausencia de estereoespecificidad en la formación del epóxido intermedio tiende a indicar que éste proviene de un birradical en el que existe rotación libre:

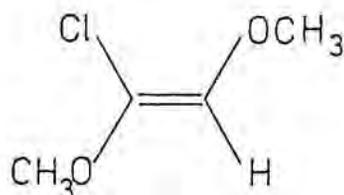


Desde el punto de vista electrónico, los OM que deben regir la interacción entre el oxígeno triplete y un alqueno son el SOMO degenerado del primero y el orbital frontera de energía más similar de los segundos. A continuación se resumen las energías de dichos orbitales, así como los coeficientes de los O.A. $2p_z$ del carbono olefínico en los mismos, calculados por el método MNDO para oxígeno, (Z)-1,2-dicloroeteno y (Z)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno. Debe indicarse que los valores relativos a los isómeros olefínicos E son prácticamente idénticos



LUMO ———
 $E = 0.5322 \text{ eV}$
 $C_C = 0.694$

O_2



LUMO ———
 $E = 0.5237 \text{ eV}$
 $C_{C_1} = 0.655$
 $C_{C_2} = 0.675$

SOMO $\frac{1}{\quad}$ $\frac{1}{\quad}$
 $E = -6.0044 \text{ eV}$

HOMO $\frac{1\downarrow}{\quad}$
 $E = -9.7997 \text{ eV}$
 $C_C = 0.577$

HOMO $\frac{1\downarrow}{\quad}$
 $E = -9.1619 \text{ eV}$
 $C_{C_1} = 0.570$
 $C_{C_2} = 0.564$

En ambos casos parece claro que la interacción más estabilizante será la que se establezca entre el SOMO del oxígeno y el HOMO de las olefinas. Por lo demás, las diferencias existentes entre las energías de los HOMO y entre los coeficientes de los orbitales atómicos $2p_z$ de los carbonos olefínicos en dichos orbitales no parecen justificar una diferencia de reactividad considerable entre (Z)-1,2-dicloroeteno y (Z)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno y mucho menos entre los isómeros geométricos de un mismo compuesto.

Según puede deducirse de los mencionados trabajos de

Griesbaum, la oxidación completa del 1,2-dicloroeteno en ausencia de disolvente y a temperatura ambiente requiere un tiempo de 6 días, mientras que según nuestras experiencias, la oxidación del 1-cloro-1,2-diisopropoxieteno, electrónicamente similar al derivado metílico anteriormente considerado y mucho más impedido estéricamente que éste, debería ser completa en poco más de 24 horas en el caso del isómero (E). Esta facilidad acentuada para la oxidación, manifestada en los 1-cloro-1,2-dialcoxietenos, se hace aún más notoria en los correspondientes bromoderivados sin ser, muy probablemente, atribuible a factores electrónicos, según se deduce de la comparación de los potenciales de ionización, relacionados con la energía del HOMO por el teorema de Koopmans, de cloro- y bromoalquenos²²² :

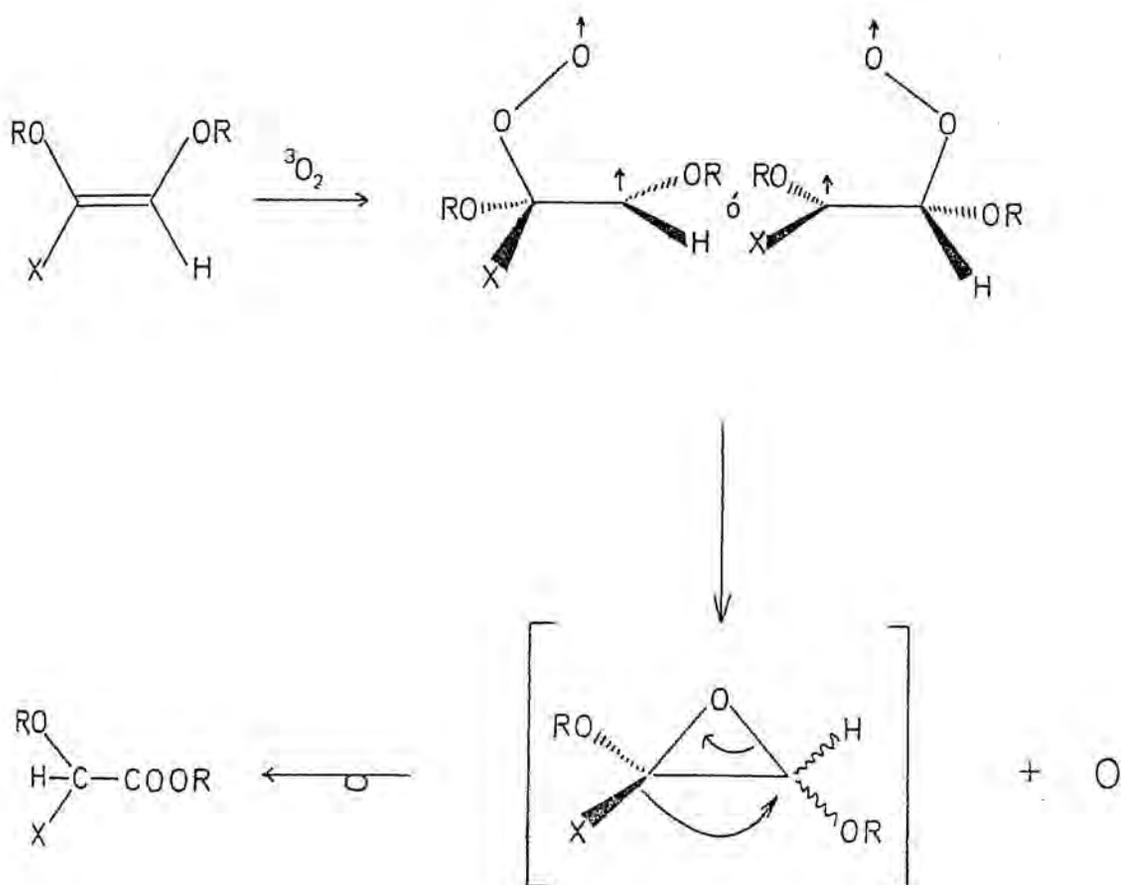
	PI (eV)	
	X=Br	X=Cl
$\text{CH}_2 = \text{CH-X}$	9.80	9.99
(<u>Z</u>)- X-CH = CH-X	9.45	9.65
(<u>E</u>)- X-CH = CH-X	9.46	9.66

Muy probablemente, los factores estéricos que ocasionan distorsiones en la planaridad de los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos son, en definitiva, los causantes de la acentuada reactividad de estos compuestos frente al oxígeno. Dentro de esta óptica, puede explicarse adecuadamente la mayor reactividad del (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno frente al isómero Z del mismo compuesto en base a las mayores distorsiones observadas en el cálculo

MNDO para el isómero E del 1-cloro-1,2-dimetoxieteno (véase pág 256). Lógicamente, cuanto mayor sea la distorsión del estado fundamental mayor será el carácter radicalario parcial de los átomos de carbono del doble enlace y mayor la reactividad de estos frente a radicales. Igualmente la mayor reactividad de las bromoolefinas respecto a las cloroolefinas es coherente con las mayores distorsiones que la presencia de un átomo de bromo debe inducir en la planaridad de los isómeros olefínicos.

Por lo que respecta a la no oxidación de las olefinas di-tert-butílicas, la explicación más lógica es que la protección estérica suministrada por los restos alcoxi compensa el posible efecto desestabilizante de dichos restos sobre el estado fundamental. En este mismo sentido, es interesante recordar la reactividad diferencial de diisopropoxietino y di-tert-butoxietino comentada en el capítulo VII.

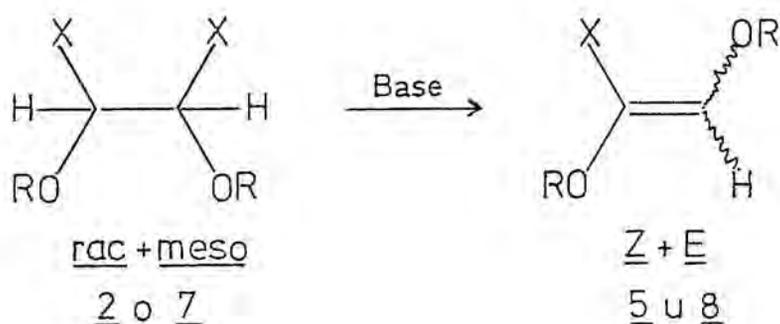
En definitiva, el mecanismo propuesto para el proceso global de oxidación implica como primer paso la formación de un aducto triplete, el cual evoluciona hacia un epóxido con liberación de oxígeno atómico y transposición final del epóxido. Por su parte, el oxígeno atómico liberado podrá también participar en el proceso global de oxidación dada su habilidad para atacar olefinas con formación de grupos carbonilo²²³



D) Curso estereoquímico de las deshidrohalogenaciones de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalógenoetanos

La deshidrocloración de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos constituye un proceso ampliamente estudiado en el curso del presente trabajo, por cuanto conduce a los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos que son los precursores sintéticos inmediatos de los diéteres acetilénicos. La estereoquímica del proceso ha sido establecida para los derivados metílico, etílico, isopropílico y *tert*-butílico de las familias diclorada y dibromada. Seguidamente se resumen los datos relativos a los procesos de deshidrohalogenación, principalmente en lo que se refiere al curso estereoquímico

de los mismos:



R	X	Base	<u>rac/meso</u>	Z/E	Rdto [%]
Me	Cl	KOH	0/100	0/100	45 ²³
"	"	"	72/28	64/36	47 ²³
"	"	^t KBuO	80/20	78/22	62
Et	Cl	"	35/65	58/42	63
ⁱ Pr	Cl	"	56/44	33/66	82
"	"	"	35/65	37/63	63
^t Bu	Cl	"	0/100	0/100	90
Me	Br	"	40/60	40/60	38
Et	Br	"	33/67	8/92	73
ⁱ Pr	Br	"	45/55	0/100	87
^t Bu	Br	"	44/56	0/100	83

Como puede verse, mientras en los derivados metálicos de ambas familias el proceso muestra ser prácticamente estereoespecífico para una eliminación anti, lo que sugiere que las reacciones

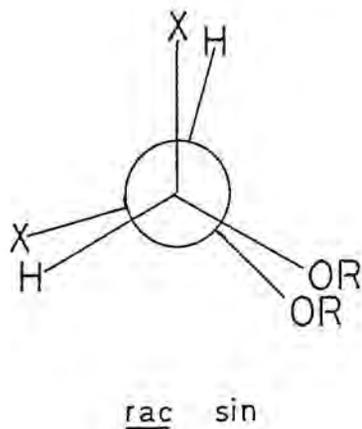
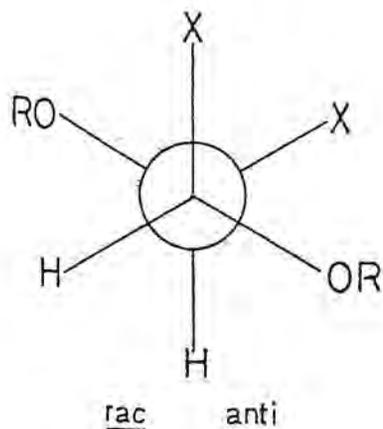
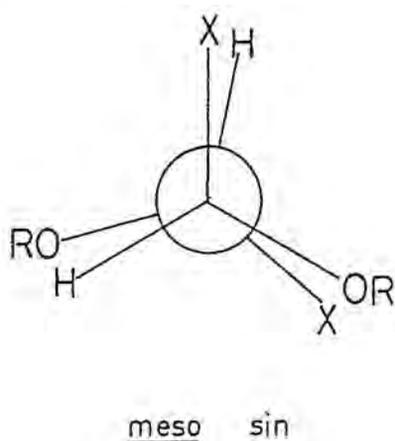
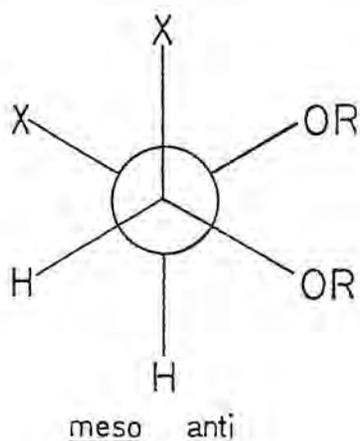
transcurren con mecanismo E2, ya en los derivados etílicos se observan desviaciones respecto a la estereoespecificidad, siendo éstas más acusadas en la familia de derivados bromados que en la de clorados.

El defecto prácticamente general del isómero olefínico Z (excepto en el caso X=Cl, R=Et) podría llevar a pensar en un ataque sobre el mismo por parte del posible exceso de base pues, como se ha visto en los capítulos IV y VI, los isómeros geométricos Z de las olefinas consideradas resultan, con la misma excepción señalada antes, más fácilmente atacados por bases que los correspondientes isómeros E. No obstante, es en las deshidrohalogenaciones de los derivados metílicos, donde los rendimientos son más bajos y donde más podría pensarse en el ataque por el exceso de base sobre la olefina formada, donde mejor se observa la estereoespecificidad del proceso, lo que tiende a restar validez a esta interpretación.

Desde el punto de vista mecanístico, existirían a priori dos posibles interpretaciones de este fenómeno: a) La operatividad del mecanismo E2 con coexistencia de sin y anti-eliminación y b) La progresiva operatividad del mecanismo E1cB a medida que aumenta el volumen de los restos alcoxi. Diversas consideraciones tienden a favorecer esta segunda explicación.

Por una parte, se halla bien establecida la absoluta preferencia de la conformación anti en los procesos de eliminación con mecanismo E2 excepto, prácticamente, en aquellos casos en los que

la conformación antiperiplanar no puede alcanzarse por cuestiones estéricas²²⁴⁻⁵. En el caso concreto de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos, la obtención preferente del isómero olefínico E implicaría que el derivado dihalogenado racémico experimentara eliminación sin mientras que la forma meso la experimentara anti. La observación de las interacciones 1,4 presentes en los cuatro posibles estados de transición:



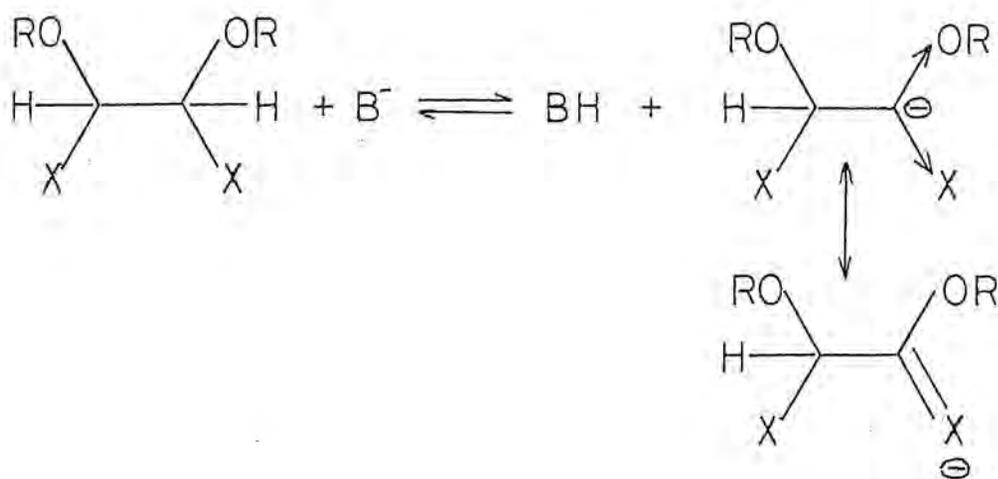
no parece compatible con esta posibilidad, pues las diferencias entre las interacciones 1,4-sinclinales más importantes presentes

en las conformaciones anti: 1 RO/X (rac) - 1 RO/RO (meso), aún en el caso de resultar favorables al isómero meso, deben ser pequeñas en energía para justificar una conformación eclipsada, de energía probablemente muy superior, para el estado de transición del racémico.

Por lo demás, los factores relativos a naturaleza del sustrato, fuerza de la base empleada, naturaleza del grupo saliente, disolvente empleado en la reacción, etc., son idénticos para los dos diastereoisómeros dihalogenados por lo que, en principio, parece lógico descartar la posibilidad de que cada uno de ellos experimente un tipo distinto (sin o anti) de eliminación bimolecular. Es importante recordar que los derivados metílicos 2a y 7a experimentan eliminación estereoespecífica anti y que las diferencias entre estos compuestos y los correspondientes derivados etílicos (2b y 7b) e isopropílicos (2c y 7c), desde el punto de vista de las interacciones 1,4-sinclinales, son pequeñas.

Por otra parte, existen diversos hechos experimentales y consideraciones teóricas que apuntan hacia la posibilidad de un mecanismo ElcB para estos procesos. Así, varios de los requerimientos estructurales para una reacción de este tipo²²⁶⁻⁷, consistentes en la presencia de acidez en el hidrógeno que debe separarse inicialmente y la naturaleza estable del carbanión que se forma, se cumplen en los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos: Por una parte, el desplazamiento químico de los protones cloroacetálicos es indicativo de la naturaleza potencialmente ácida de los mismos, mientras que la presencia de dos grupos fuertemente electronegativos

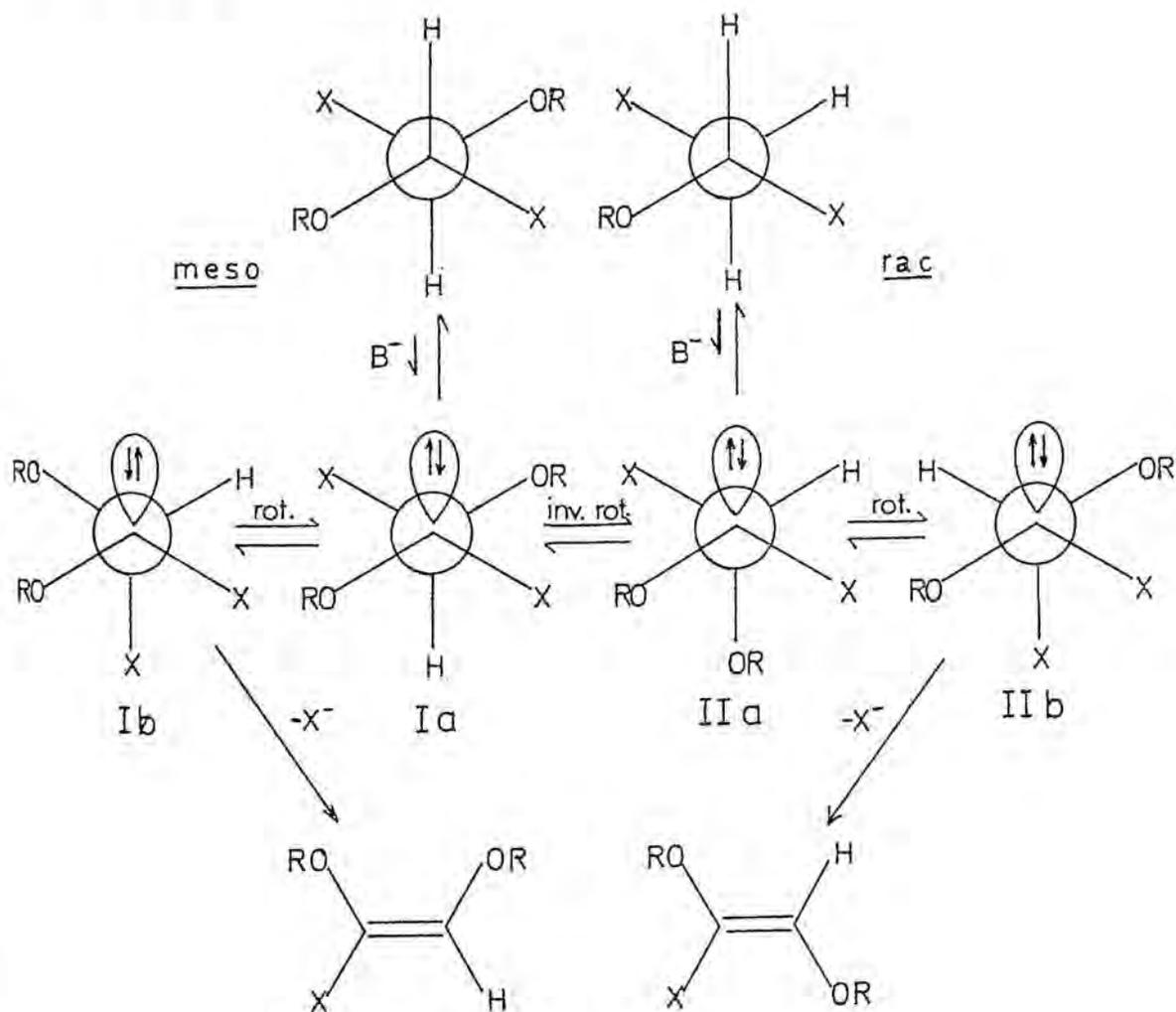
(-OR y -X), uno de los cuales dispone además de orbitales d vacíos de energía adecuada (-X), sobre el centro que experimenta el proceso de desprotonación, asegura la estabilidad del carbanión:



Desde el punto de vista de nuestros resultados experimentales, el hecho de que utilizando una base voluminosa, como es el tert-butóxido potásico, se observe una pérdida de estereoespecificidad con el aumento de volumen de los restos alcoxi del sustrato, es claramente indicativo de que, por cuestiones estéricas, la energía libre de activación del proceso de eliminación E2 llega a ser superior a la diferencia energética existente entre el bis-halogenoacetal de partida y el carbanión originado por desprotonación del mismo, con lo que el proceso E1cB se ve favorecido. Por otra parte, si bien se dispone de pocos datos sobre composición isomérica de las olefinas obtenidas en función de la

composición diastereoisomérica de los bis-halogenoacetales de partida, lo que debería permitir la aclaración definitiva del mecanismo del proceso de eliminación, los datos relativos a la deshidrocloración del 1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano (véase tabla) muestran la práctica independencia entre las composiciones del bis-halogenoacetal de partida y la cloroolefina formada, lo que tiende a confirmar la presencia como intermedio de un anión susceptible de equilibración.

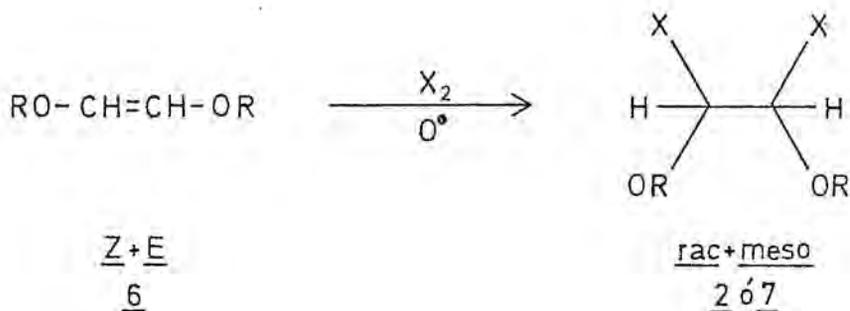
En base a esta última posibilidad comentada, los equilibrios implicados en el curso de los procesos de deshidrohalogenación podrán formularse:



y si, como parece lógico, la eliminación de halogenuro a partir de los carbaniones I y II se produce en las conformaciones alternadas Ib y IIb y cuenta con una barrera energética pequeña, las proporciones isoméricas E/Z de la olefina formada responderán a la diferencia de estabilidad entre las conformaciones Ib y IIb de los carbaniones intermedios.

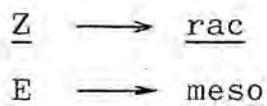
E) Adiciones electrófilas sobre los 1,2-dialcoxietenos:
bromación y cloración

La bromación de los 1,2-dialcoxietenos 6 se ha estudiado, en el contexto del presente trabajo, como método de obtención de los 1,2-dialcoxi-1,2-dibromoetanos 7. Por su parte, la cloración de 1,2-diisopropoxieteno (6c) y 1,2-di-tert-butoxieteno (6d) se ha realizado con objeto de inferir, de su curso estereoquímico, la naturaleza de los intermedios de las reacciones de los acetales mixtos 3 ó 4 con PCl_5 . A continuación se resumen los datos más significativos de estos procesos.



R	<u>6</u> (<u>Z/E</u>)	Disolvente	X	<u>2</u> ó <u>7</u> (<u>rac/meso</u>)
Me	43/57	THF	Br	40/60
Et	48/52	Eter	Br	33/67
ⁱ Pr	44/56	Pentano	Br	45/55
^t Bu	43/57	Pentano	Br	44/56
ⁱ Pr	45/55	CCl ₄	Cl	56/44
^t Bu	47/53	CCl ₄	Cl	0/100

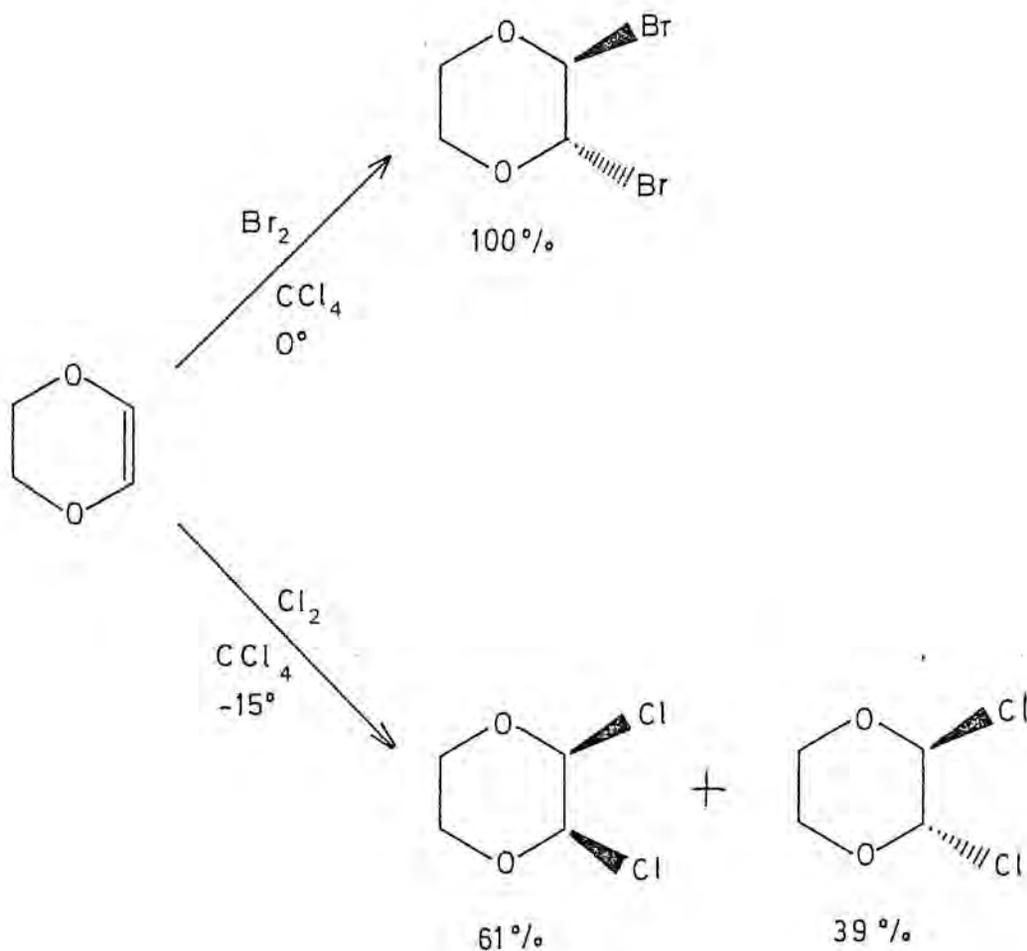
Una primera observación de estos resultados revela que mientras los procesos de bromación, con la excepción del derivado etílico, se acomodan adecuadamente a una adición anti:



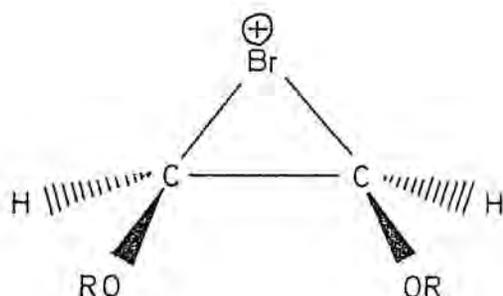
esta circunstancia no concurre en los correspondientes procesos de cloración. Es de señalar que la cloración del 1,2-diisopropilieteno transcurre formalmente con adición sin, pero este resulta

sin sentido químico claro en un sistema de cadena abierta, es explicable por combinación de adiciones sin y anti sobre los isómeros olefínicos de partida.

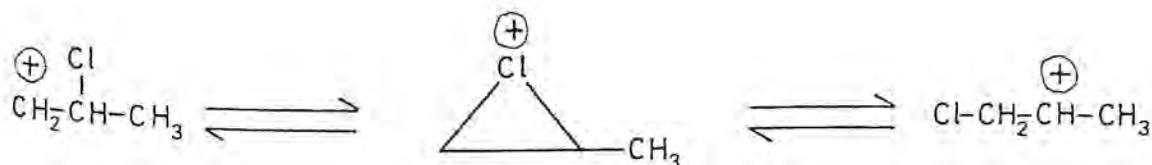
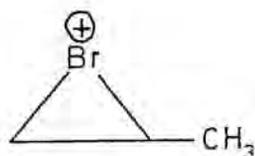
Existen pocos antecedentes de adiciones electrófilas sobre el sistema endioxi cuya stereoquímica sea conocida, y aún estos son referidos a sistemas cíclicos. Así, Summerbell y Bauer²²⁸ estudiaron la bromación de la dihidro-1,4-dioxina, observando una adición 100% anti. Por su parte, Summerbell y Lunk²²⁹ estudiaron la cloración del mismo compuesto, observando un 61% de adición sin y un 39% de adición anti



Por lo que respecta a la bromación, estos resultados son coherentes con los obtenidos por nosotros, y constituyen un argumento notable a favor de una estructura cíclica para el intermedio de reacción:

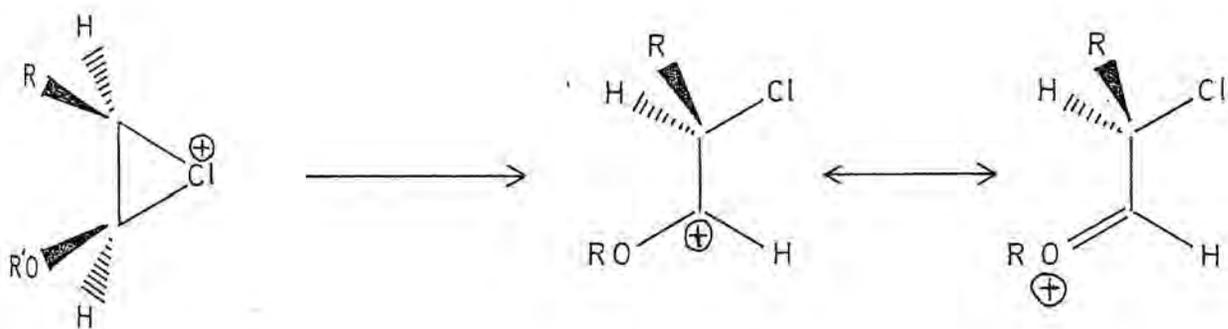


mientras que en el caso de la cloración, la presencia de adición sin sugiere la naturaleza carbocatiónica del intermedio. Una diferencia estructural tan notable es coherente con la capacidad diferencial de bromo y cloro para estabilizar cationes cíclicos de tres miembros, pues, según han demostrado Olah et al.²³⁰, mientras el catión propilénbromonio es estable en solución de dióxido de azufre-pentafluoruro de antimonio, el correspondiente ión cloronio se halla en equilibrio con los dos posibles iones carbenio:

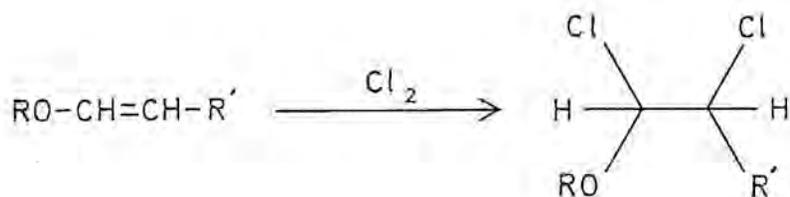


En cualquier caso, debe señalarse que en medios poco polares los iones onio se ven favorecidos sobre los iones enio, pues los primeros pueden acomodar mejor la carga positiva en ausencia de solvatación fuerte²³¹.

Cuando el posible carbocatión posee un sustituyente alcoxi, como es el caso que nos ocupa, el equilibrio anteriormente señalado se hallará muy desplazado hacia el ión enio, el cual está en resonancia con un ión oxonio:



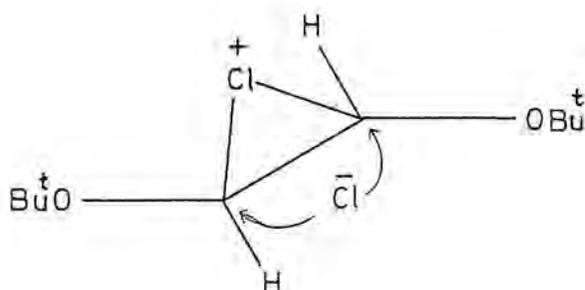
Como consecuencia de este hecho, las proporciones de adición sin detectadas en la cloración de éteres de enol cíclicos y de cadena abierta son elevados:



substrato	% sin	ref.
3,4-dihidro-2H-pirano	70	232
2,3-dihidrofurano	78	233
<u>Z</u> -C ₂ H ₅ CH=CHCH ₃	50	234
<u>E</u> -C ₂ H ₅ CH=CHCH ₃	65	"

Por lo que se refiere a los derivados de cadena abierta, el porcentaje de adición sin observado debe depender no solamente del equilibrio entre el ión cloronio y el ión carbenio, sino también de la conformación de mínima energía de este último.

El resultado obtenido en la cloración de (Z) y (E)-1,2-di-tert-butoxieteno sugería la existencia de un único intermedio en el proceso, hallándose éste, además, en una conformación que discriminara fuertemente las posibles opciones de ataque por parte del anión cloruro. Así, la formación exclusiva de meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano puede ser explicada tanto a través cation trans-2,3-di-tert-butoxietilencloronio, derivable de ambos isómeros olefínicos mediante la rotación de un intermedio abierto:

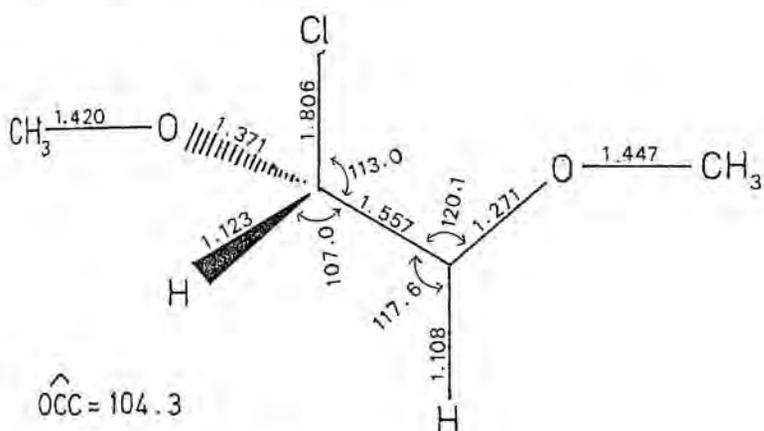


como a través de un ión carbenio en el que una de las caras del mismo ("pro-rac") se halle mucho más impedida estéricamente que la otra ("pro-meso").

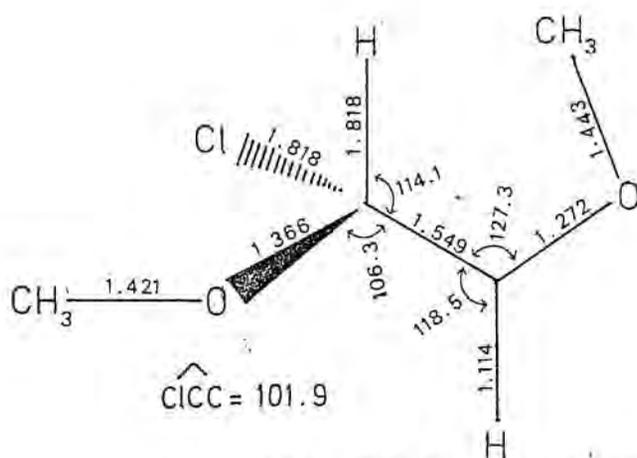
Si bien todas las consideraciones anteriormente realizadas apuntan hacia la total preferencia de la forma catiónica abierta, se decidió estudiar teóricamente, mediante el método MNDO, la estructura del catión 1-cloro-1,2-dimetoxi-1H-etenio, sin ninguna restricción geométrica, a fin de disponer de una estimación cuantitativa de esta preferencia. Debe señalarse que el sistema elegido para su estudio constituye un modelo adecuado por lo que a efectos electrónicos se refiere, pero puede presentar diferencias estéricas notables con el correspondiente derivado tert-butílico.

Una primera consecuencia del estudio fue que los dos posibles iones onio (cis y trans) no constituyen mínimos energéticos en la superficie de potencial MNDO. Por lo que respecta a los carbocationes de cadena abierta, se localizaron tres puntos

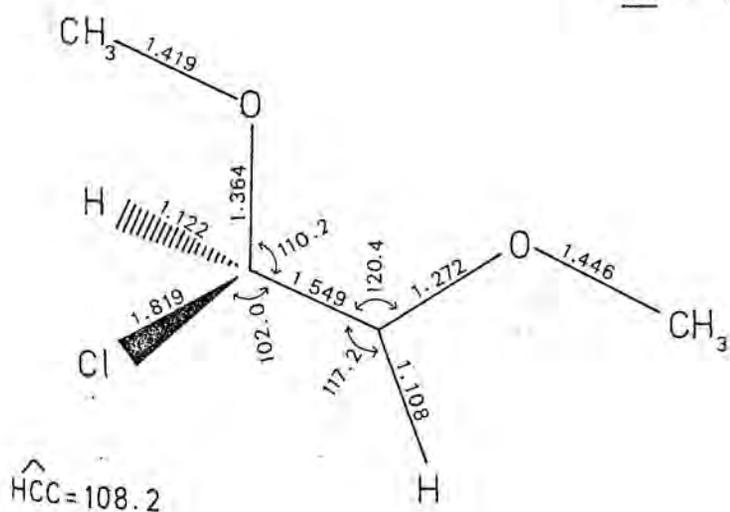
estacionarios, cuyas geometrías y calores de formación se resumen a continuación:



a · $\Delta H_f = 105.5$ K cal/mol



b · $\Delta H_f = 105.6$ K cal/mol



c · $\Delta H_f = 102.4$ K cal/mol

Como puede verse, la conformación c, en la que los dos grupos alcoxi se hallan prácticamente eclipsados, es ~ 3 Kcal/mol más estable que las otras dos, lo que tiende a indicar que, en situación de equilibrio, esta última conformación predominará netamente.

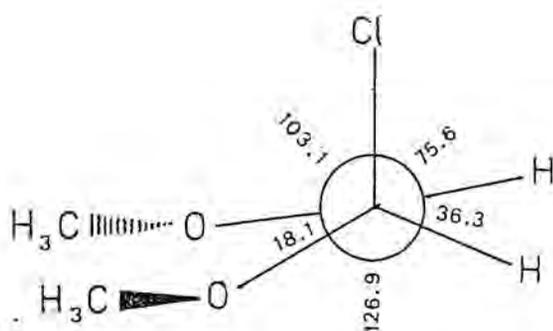
Desde el punto de vista electrónico y concordando con las predicciones cualitativas anteriormente realizadas, se observa en las tres conformaciones estables la existencia real de resonancia entre las estructuras de carbocatión y oxocatión, según se deduce del pronunciado acortamiento del enlace C-O que implica al carbono trivalente con respecto al mismo enlace sobre el carbono tetravalente. Por otra parte, el enlace C-C posee en los tres casos una longitud superior a la normal para un enlace sencillo C-C, lo que indica la no transmisión de efectos estabilizantes a través del mismo. Por lo que respecta al átomo de cloro, tanto las distancias como los ángulos de enlace tienden a indicar una muy débil participación del mismo en la estructura catiónica:

conformación	Cl - C (sp^3)	Cl-C (sp^2)	$\widehat{\text{Cl CC}}$
a	1.806	2.807	113.0
b	1.818	2.619	101.9
c	1.819	2.623	102.0

En todo caso, las conformaciones b y c podrían considerarse como iones cloronio (trans y cis, respectivamente) altamente asimétricos, mientras que la conformación a no presenta en absoluto

este carácter.

Con objeto de analizar la posterior reactividad del ión carbenio estudiado, en su conformación más estable, es interesante observar la proyección de Newman de la misma:



Claramente se observa la preferencia estérica para el ataque por la cara contraria a la que contiene el átomo de cloro, por lo que un ataque por ión cloruro sobre este catión conducirá preferentemente al rac-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano.

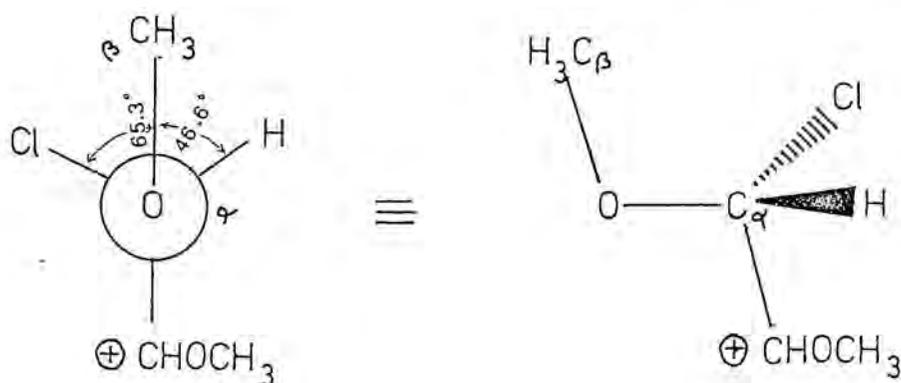
Varios de los hechos experimentales observados en este trabajo o en otros anteriores dentro de la misma línea de investigación encuentran una explicación razonable a la luz de este resultado teórico.

Por una parte, la observación de A. Messeguer de que la reacción del 1,1,2,2-tetrametoxietano con PCl_5 conduce preferentemente al rac-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano, aún cuando la forma

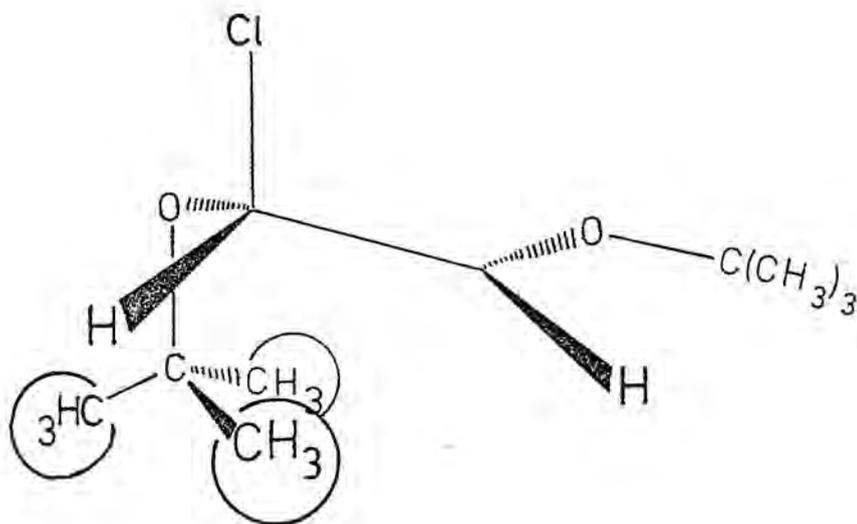
meso del mismo compuesto es termodinámicamente más estable, puede explicarse en base a la probable existencia de este catión como intermedio de reacción. Un razonamiento análogo podría aplicarse a la cloración de (Z) y (E)-1,2-diisopropoxieteno, que transcurre con formación preferente de rac-1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano mientras que, según se ha comentado antes, la reacción del 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano con PCl_5 en condiciones favorables para la consecución del equilibrio termodinámico conduce preferentemente al meso-1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano.

Por lo que respecta a la cloración del 1,2-di-tert-butoxietano, la formación exclusiva del meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano, aparentemente contradictoria con la estructura del ión carbenio intermedio prevista para el derivado metílico, puede racionalizarse analizando las modificaciones geométricas que pueda originar en dicho intermedio la substitución del grupo metilo por tert-butilo.

Centrándonos en el análisis de las interacciones existentes entre el halógeno y el resto alcoxi situado sobre el mismo carbono, que por cuestiones de proximidad y ángulos de enlace deben ser las más importantes, la disposición prevista por el cálculo es:



La substitución de uno o dos átomos de hidrógeno del metilo β por grupos metilo puede resolverse por rotación del enlace $C_{\beta}-O$, de manera que los grupos metilo introducidos en la molécula no interaccionen en absoluto con el átomo de cloro. No obstante, cuando los tres átomos de hidrógeno son substituidos por grupos metilo, la congestión estérica pasa a ser invariante frente a la rotación del enlace $C_{\beta}-O$, de manera que el único mecanismo de descongestión es la rotación alrededor del enlace $C_{\alpha}-O$. Si como resultado de esta rotación el grupo alquilo y el halógeno tienden a adoptar una conformación antiperiplanar la estructura molecular resultante será:



Debe señalarse que en esta conformación los modelos moleculares compactos de Stuart-Briegleb no revelan ninguna interacción entre los grupos alcoxi, por lo que parece lógico suponer que la orientación del grupo alcoxi unido al carbono catiónico no resulte

afectado. Además, en la orientación asignada por el cálculo del derivado metílico a dicho grupo alcoxi se produce un adecuado solapamiento entre uno de los pares no enlazantes del oxígeno y el orbital $2p_z$ vacío del carbono, y este solapamiento se perdería por rotación alrededor del enlace C (sp^2)-O.

De esta manera, la cara del ión carbenio que se hallaba libre de sustituyentes en el derivado metílico estará ocupada por el grupo tert-butilo, de volumen neto muy superior al átomo de cloro, justificando así el ataque del anión cloruro por el lado ocupado por el halógeno, con formación del meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano.

X. ESPECTROS

En el presente Capítulo se reproducen los espectros más significativos de los compuestos preparados a lo largo de esta Tesis doctoral. De entre ellos se comentan los que presentan particular interés y no han sido discutidos anteriormente. En el caso de los espectros de masas, sólo se han incluido picos con intensidad inferior al 5% del pico base cuando forman parte de esquemas generales de fragmentación.

1. Di-tert-butoxietino

i) Espectro IR : Conforme a lo que cabía esperar a la vista de la estructura molecular del compuesto, no se observa en el espectro tensión $C\equiv C$. Por lo demás, y de acuerdo con la elevada simetría de la molécula, el espectro es de una gran simplicidad. Son destacables las bandas a 1301 y 1150 cm^{-1} , muy intensas, y que pueden atribuirse, tentativamente, a las tensiones $C(sp)-O$ y $C(sp^3)-O$ de forma respectiva.

ii) Espectro de masas

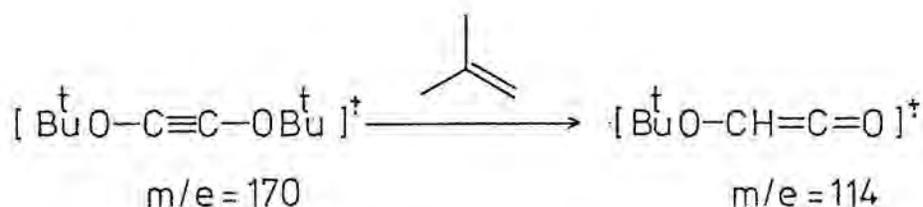
Las condiciones experimentales del registro fueron:

- voltaje de ionización : 70 eV
- temperatura de la fuente iónica : 20°
- introducción directa a temperatura ambiente

Los resultados obtenidos, normalizados respecto al pico base, están indicados en la Tabla VIII

m/e	%	m/e	%
170	0.1	55	7.7
114	13.0	43	7.7
58	6.4	41	56.7
57	100	39	19.8
56	17.8		

Como puede verse, el ión molecular ($m/e=170$) posee muy poca estabilidad, siendo su fragmentación más característica la rotura α por el lado tert-butílico, originado el catión $C_4H_9^+$ que constituye el pico base del espectro. Por otra parte, la única secuencia derivada del ión molecular que da lugar a fragmentos conteniendo la parte central de la molécula es la extrusión de 2-metilpropeno:



Un proceso de este tipo resulta lógico recordando las propiedades químicas del di-tert-butoxietino, pues es bien conocida la relación existente entre los procesos de termólisis y electro-nólisis, tal y como se pone de manifiesto, por ejemplo, en las reacciones retro-Diels-Alder observadas en espectrometría de masas²³⁵⁻⁶.

2. Di-tert-butoxiciclopropenona: Espectro de masas

Las condiciones de registro del presente espectro fueron:

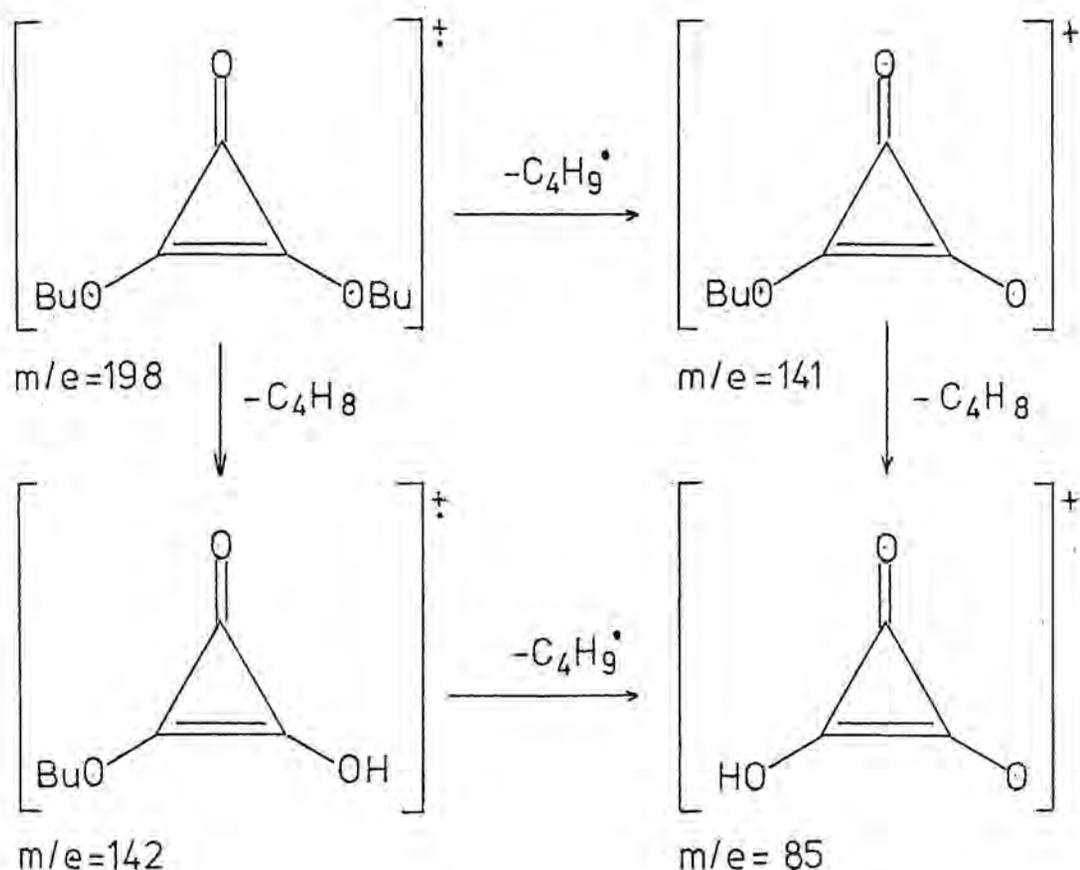
- voltaje de ionización : 70 eV
- temperatura de la fuente iónica : 25°
- introducción directa a temperatura ambiente

Los resultados obtenidos, normalizados respecto a la intensidad del pico base, se hallan resumidos en la Tabla IX

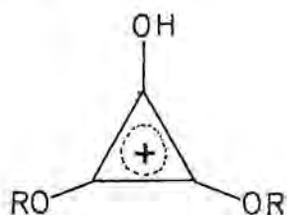
Tabla IX

m/e	%	m/e	%
199	0.1	58	6.2
198	0.1	57	100
170	0.3	56	12.9
142	1.3	55	5.3
141	1.1	41	40.0
114	5.0	39	9.4
85	4.7		

Los únicos precedentes bibliográficos sobre espectros de masas de dialcoxíciclopropenonas son los trabajos de Eggerding y West sobre la dimetoxicíclopropenona¹⁷ y los de Dehmlow sobre la dietoxicíclopropenona¹⁹². En ambos casos se obtuvieron espectros intensos, en los que el pico a $m/e=86$, atribuible al ácido déltico, era importante. En el presente caso, la presencia de los restos tert-butoxi desestabiliza el ión molecular, desplazándose la mayor parte de la corriente iónica total hacia el catión tert-butilo ($m/e=57$) y sus productos de fragmentación. Por otra parte, no se observa señal a $m/e=86$, apareciendo en su lugar, con baja intensidad, el fragmento $m/e=85$, cuya formación puede explicarse por pérdidas sucesivas de tert-butilo y 2-metilpropeno o viceversa.



La aparición del pico a $m/e=114$, ya observado en el espectro del di-tert-butoxietino, puede explicarse mediante dos pérdidas sucesivas de CO y C_4H_8 , tal y como tienden a indicar los iones con número impar de electrones a $m/e=170$ y 142. Finalmente, el hecho de que el ión $M+I$ (199), formado probablemente en un proceso bimolecular dada la gran volatilidad de la muestra, tenga una intensidad comparable a la del ión molecular es explicable en base a su naturaleza aromática^{cf. 192}.



3. Hexaalcoxibencenos : Espectros de masas

En este apartado se comentan y comparan los EM de hexaiso-
propoxibenceno (15c) y hexa-tert-butoxibenceno (15d). Las condi-
ciones experimentales de los registros fueron las siguientes

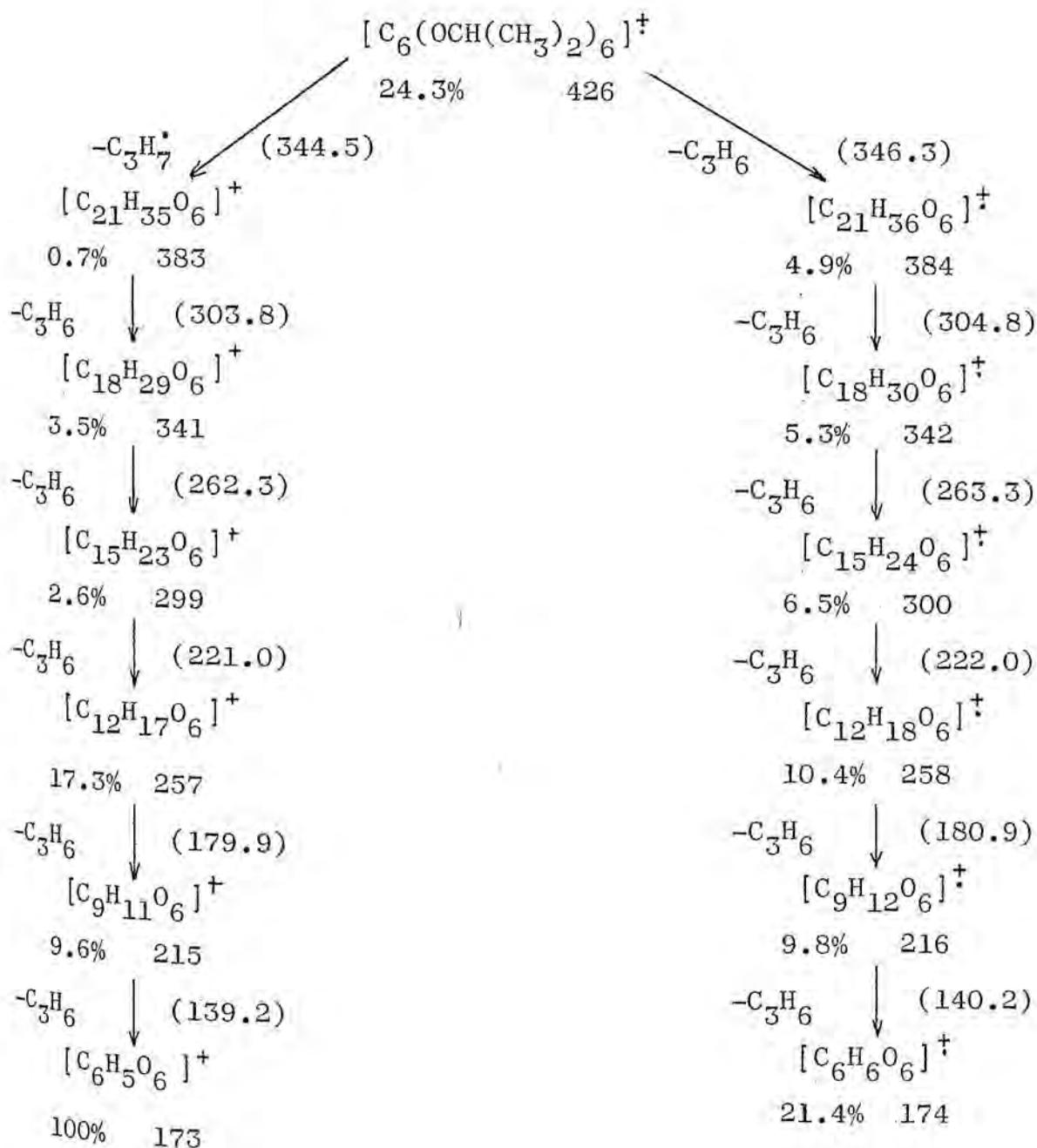
	<u>15c</u>	<u>15d</u>
voltaje de ionización	70 eV	70 eV
temperatura de la fuente iónica	120 °	70°
introducción directa a	50°	25°

Los resultados obtenidos, normalizados respecto a la inten-
sidad del pico base se hallan resumidos en las Tablas X (hexaiso-
propoxibenceno) y XI (hexa-tert-butoxibenceno)

Tabla X

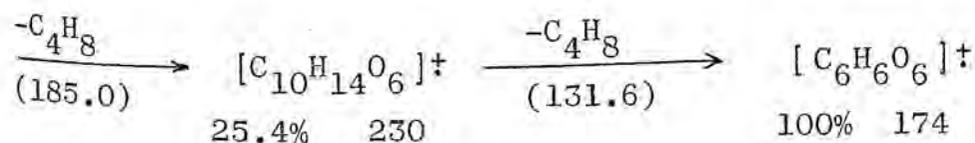
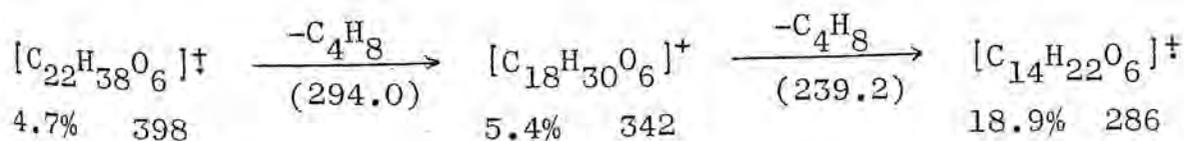
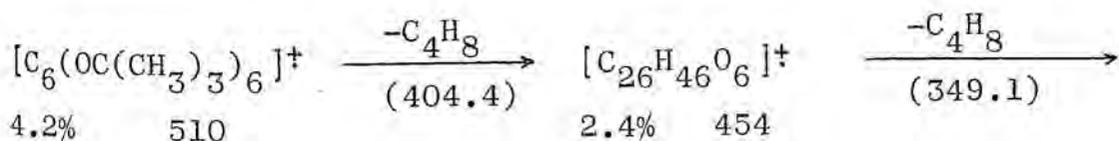
m/e	%	m/e	%	m/e	%
428	1.0	299	2.6	174	21.4
427	6.3	272	1.3	173	100
426	24.3	271	0.4	172	13.3
398	4.2	258	10.4	171	1.0
384	4.9	257	17.3	145	4.7
383	0.7	230	1.9	144	9.1
356	0.5	229	2.3	69	4.8
342	5.3	216	9.8	43	35.1
341	3.5	215	9.6	42	7.6
314	0.7	188	6.6	41	19.4
313	0.2	187	15.6	40	4.9
300	6.5	175	2.1	39	7.7

Así, el hexaisopropoxibenceno, cuyo ión molecular es aún relativamente intenso, sufre dos fragmentaciones primarias: extrusión de propeno y pérdida de radical isopropilo, las cuales dan origen, mediante sucesivas pérdidas de propeno, a las dos secuencias principales del espectro:



Como puede verse, la serie de iones con número par de electrones aumenta progresivamente en importancia, de modo que su producto final, $m/e=173$, es el pico base del espectro. Además de las dos secuencias señaladas, es también interesante la familia 356, 314-313, 272-271, 230-229 y 188-187, probablemente derivada de las anteriormente comentadas mediante pérdida de CO, según un proceso común en las fragmentaciones de fenoles, y que aumenta en importancia al crecer el número de hidroxilos libres en la molécula. Finalmente, es importante señalar la gran estabilidad del sistema de hexahidroxibenceno, cuyas únicas fragmentaciones importantes son las pérdidas de 28 y 29 unidades de masa.

En el caso del hexa-tert-butoxibenceno, la mayor estabilidad del catión tert-butilo así como la mayor facilidad para la extrusión de olefina conducen a una única secuencia derivada del ión molecular, consistente en seis extrusiones consecutivas de 2-metilpropeno y cuyo producto final, el hexahidroxibenceno, es el pico base del espectro



Aparte de esta secuencia, únicamente se observa, en la región de masas superiores a $m/e=174$, la pérdida de radical metilo a partir de los polifenoles de la misma ($m/e= 327,271,215$), complicada en los estadios finales por la pérdida de hidrógeno a partir de estos mismos compuestos. Finalmente, el cambio de pico base observado respecto al hexaisopropoxibenceno se debe atribuir, en nuestra opinión, al hecho de que la rotura α de los éteres tert-butílicos sitúa prácticamente toda la carga sobre el catión tert-butilo, a consecuencia de lo cual, los fragmentos que en último término podrían conducir al pico $m/e=173$ no son iónicos.

4. Complejos de diéteres acetilénicos con dicobalto octa-carbonilo: Espectros de masas

Dada la volatilidad de las muestras, los registros de los espectros se realizaron en las siguientes condiciones experimentales:

- voltaje de ionización: 70 eV
- introducción por sistema directo, con la sonda enfriada a 0°
- fuente iónica a $20-30^{\circ}$

Los resultados obtenidos para los derivados etílico, isopropílico y tert-butílico, normalizados respecto a la intensidad del pico base, se hallan resumidos, respectivamente, en las Tablas XII, XIII y XIV.

Tabla XII

Hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto (Co-Co)

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
400	4.0	230	20.5	119	4.5
372	17.4	204	0.7	118	24.1
344	3.5	203	23.2	115	6.1
343	0.9	202	21.4	87	18.7
316	2.3	175	13.2	71	6.5
315	3.2	174	18.8	59	12.7
288	5.1	162	6.5	57	10.8
287	13.7	159	2.8	46	25.4
260	8.8	158	5.0	45	49.2
259	30.3	147	8.2	44	100
258	14.3	146	12.8	43	73.9
232	3.3	131	7.7	42	26.3
231	34.5	130	11.0	41	17.3

Tabla XIII

Hexacarbonilo- μ - η -(diisopropoxietino)-dicobalto (Co-Co)

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
428	7.1	259	37.9	161	7.3
400	22.8	258	14.0	160	5.9
358	0.3	244	3.0	159	6.7
330	3.5	243	22.3	146	11.9
316	1.4	232	1.9	130	5.9
315	4.2	231	26.6	118	24.1
302	1.0	230	16.6	87	12.5
301	0.9	218	2.5	60	12.2
288	4.5	217	16.3	59	12.1
287	17.6	216	3.2	58	29.1
286	2.8	203	9.2	45	41.7
274	0.8	202	18.1	44	12.3
273	3.0	190	3.0	43	100
272	1.9	189	15.8	42	82.3
271	2.5	175	6.0	41	99.9
260	4.0	174	13.2	40	26.5

Tabla XIV

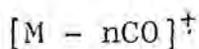
Hexacarbónilo- μ - η -(di-tert-butoxietino)-dicobalto-(Co-Co)

m/e	%	m/e	%	m/e	%
456	0.1	203	2.2	58	2.9
428	3.4	202	2.5	57	65.0
372	0.3	175	1.9	56	43.0
316	2.1	174	3.1	55	17.7
288	1.9	146	1.9	53	5.3
260	1.1	118	2.8	43	8.2
259	1.5	115	1.5	42	7.4
258	1.0	87	2.8	41	100
231	1.1	60	2.7	40	9.5
230	1.4	59	29.1	39	38.4

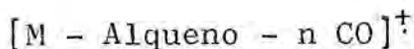
El único precedente sobre espectros de masas de complejos de diéteres acetilénicos lo constituye el estudio realizado por A. Messeguer sobre el correspondiente derivado metálico²³. El mencionado autor pudo observar que los modos generales de fragmentación se correspondían adecuadamente con los previamente descritos para los complejos correspondientes a diversas familias de alquinos²³⁸⁻⁹ y, en base a la presencia de numerosos picos metaestables, pudo proponer un esquema general de fragmentación. Desde una perspectiva general, las secuencias que contenían la mayor parte de la corriente iónica total eran la $[M-nCO]^+$ y, a partir de $n=3$, la $[M-CH_3-nCO]^+$ en el seno de la cual ($n=4$) se encontraba el pico base del espectro.

Por lo que respecta a los derivados etílico, isopropílico y tert-butílico, cuyos espectros se describen aquí por primera vez, la posibilidad de un análisis completo es mucho más remota. Por una parte, en ninguno de los espectros aparecen picos metaestables y por otra, la posibilidad de extrusión de olefinas tales como eteno ($M=28$) y 2-metilpropeno ($M=56$) constituye una fuente de confusión por las coincidencias de las masas moleculares con el monóxido de carbono o su primer múltiplo. Además, con el aumento de la ramificación de los restos alquilo unidos a los átomos de oxígeno, se incrementa la estabilidad de los posibles carbocationes originados por la rotura α del sistema etéreo, con lo que las secuencias derivadas del ión molecular ven disminuido su peso relativo dentro del espectro. En este sentido, es interesante observar el espectro del derivado tert-butílico, en el que ningún fragmento con masa superior a 59 alcanza una intensidad del 4% del pico base.

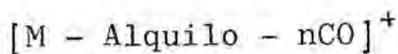
Desde el punto de vista de la mera confirmación de las estructuras moleculares de los complejos, puede ser interesante analizar la presencia, en cada caso, de los iones constituyentes de los esquemas de fragmentación previsiblemente más importantes, derivados del ión molecular:



R	n						
	0	1	2	3	4	5	6
Et	4.0	17.4	3.5	2.3	5.1	8.8	3.3
i _{Pr}	7.1	22.8	-	-	1.4	4.5	4.0
t _{Bu}	<0.1	3.4	-	0.3	(0.1)	2.1	1.9

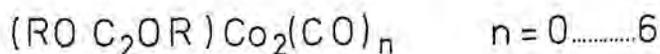


R	n						
	0	1	2	3	4	5	6
Et	17.4	3.5	2.3	5.1	8.8	3.3	0.7
i _{Pr}	-	0.3	3.5	1.0	0.8	-	2.5
t _{Bu}	-	0.3	(0.1)	2.1	1.9	1.1	-



R	n						
	0	1	2	3	4	5	6
Et	-	0.9	3.2	13.7	30.3	34.5	23.2
i _{Pr}	-	-	-	-	0.9	3.0	-
t _{Bu}	-	-	-	-	-	-	-

Como puede verse, en los tres compuestos aparecen la práctica totalidad de los picos correspondientes a las seis pérdidas sucesivas del ligando CO:



existiendo en los tres casos un máximo en el pico correspondiente a la pérdida de una unidad de CO a partir del ión molecular.

Por lo que respecta a la extrusión de alqueno existe, en los derivados etílico y tert-butílico, solapamiento con la secuencia anteriormente comentada. No obstante, los valores relativos al derivado isopropílico, que no se solapan con la serie M-nCO, tienden a indicar que el proceso tiene poco peso.

Finalmente, por lo que respecta a la secuencia con pérdida de radical alquilo, es interesante observar que en el derivado etílico aumenta progresivamente de intensidad con la pérdida de ligandos CO, constituyendo en conjunto la secuencia más importante derivada del ión molecular. En cambio, y como era de esperar, es muy poco importante en el derivado isopropílico e inexistente en el tert-butílico.

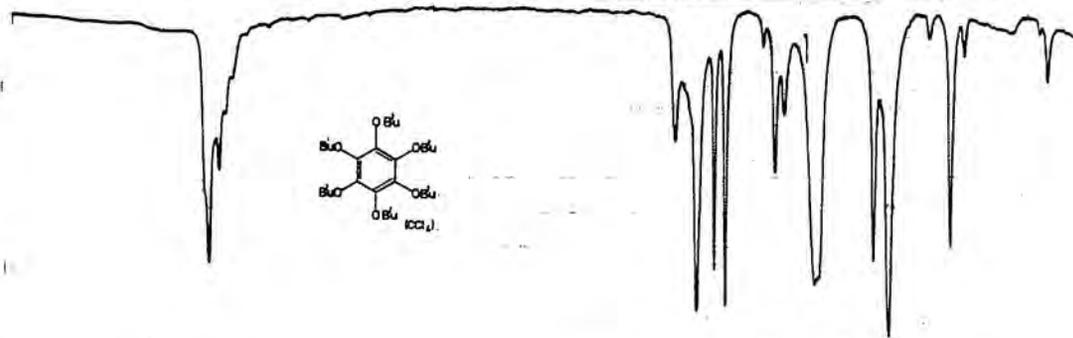
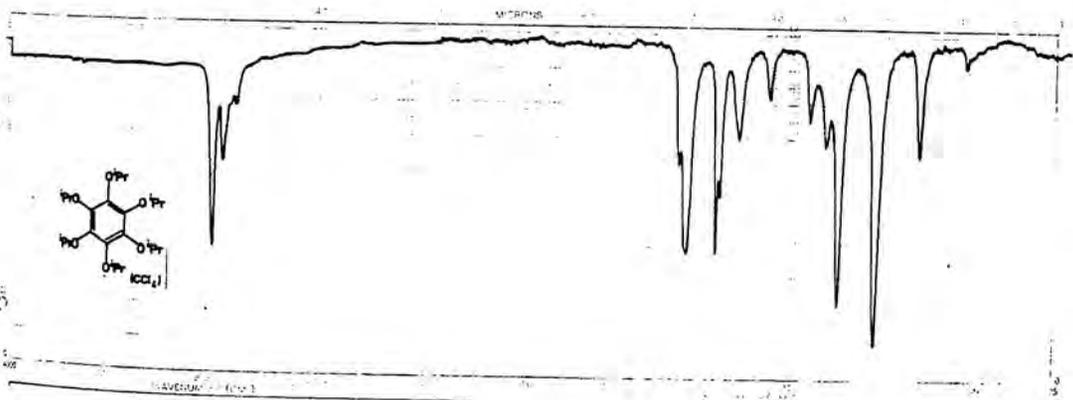
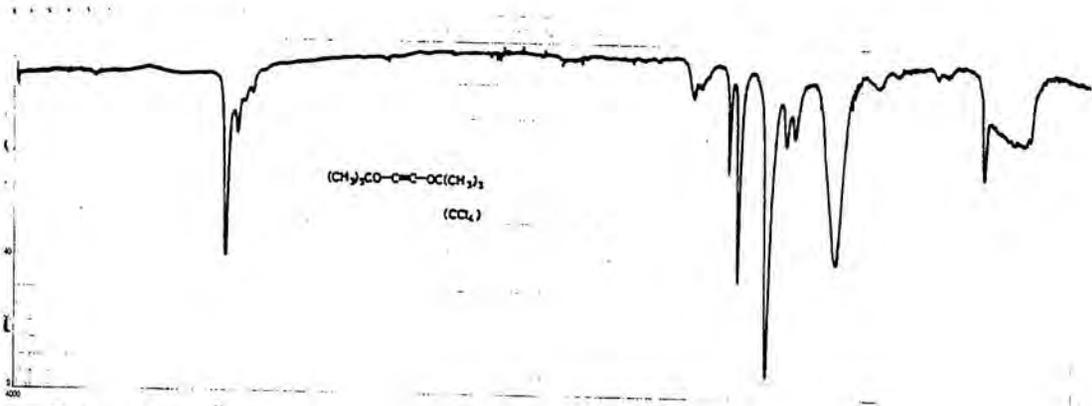
Por lo que respecta a las zonas medias de los espectros, existen una serie de picos, independientes del resto alquilo presente en la molécula, cuyas intensidades pueden correlacionarse con las previamente determinadas para el derivado metílico:

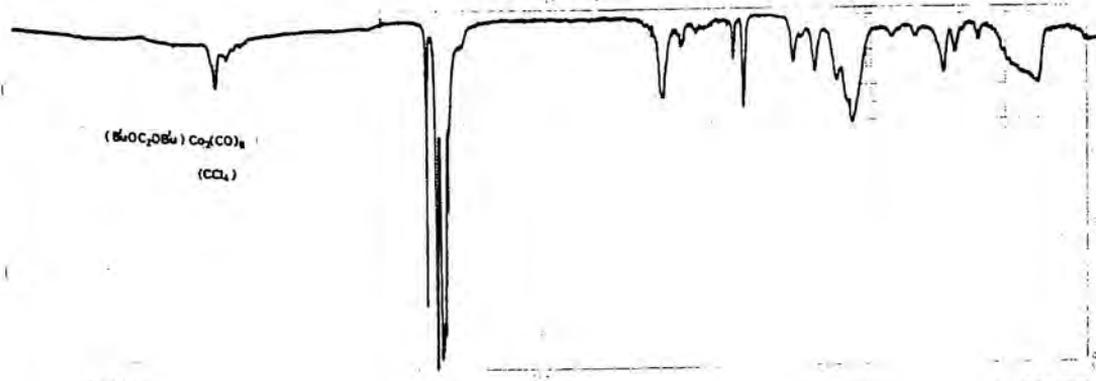
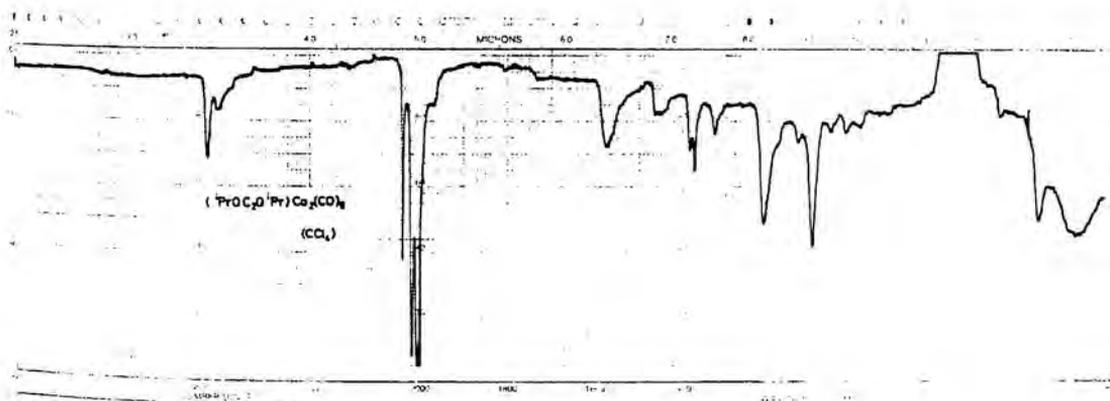
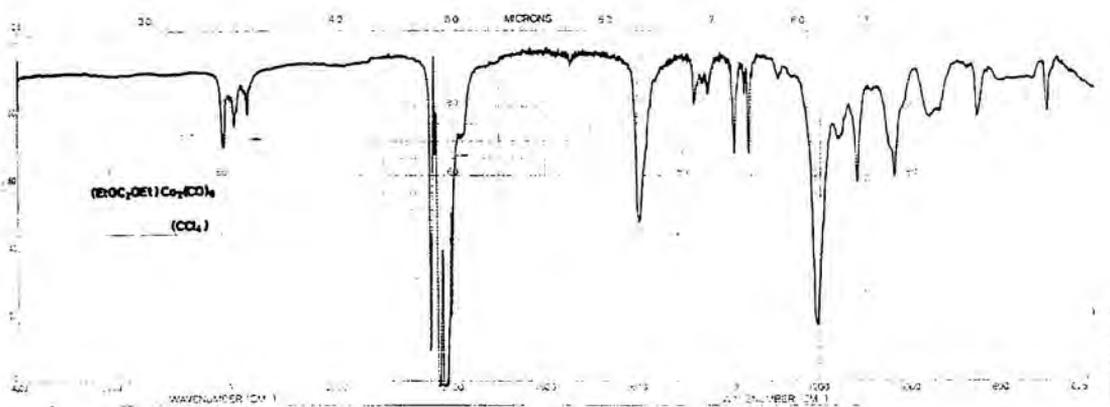
R

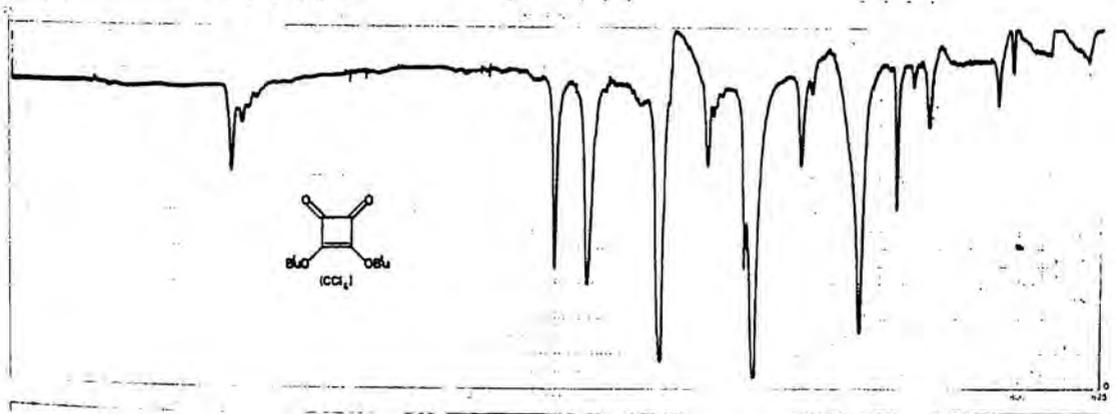
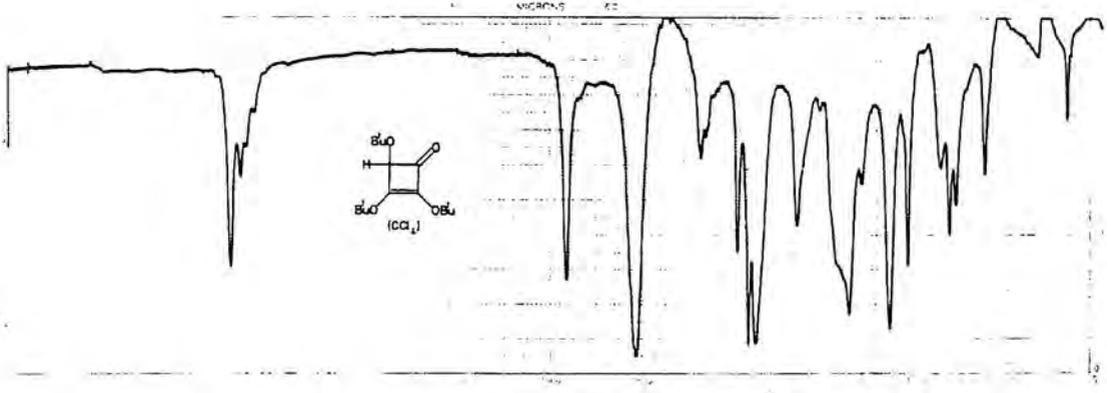
	m/e	Me	Et	ⁱ Pr	^t Bu
Co	59	44	13	12	29
Co(CO)	87	45	19	12	3
Co(C ₂ O ₂)	115	14	6	4	1.5
Co ₂	118	66	24	24	3
Co ₂ (CO)	146	26	13	12	2
Co ₂ (C ₂ O ₂)	174	30	19	13	3
Co ₂ (C ₂ HO ₂)	175	--	13	6	2

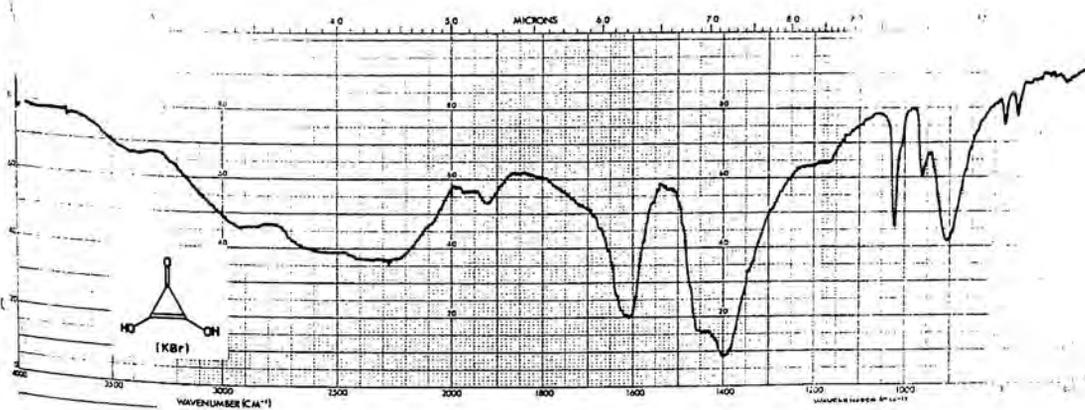
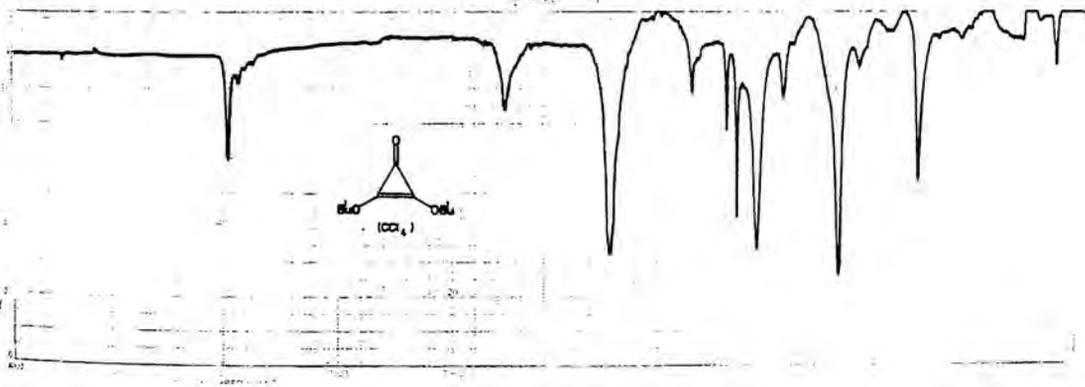
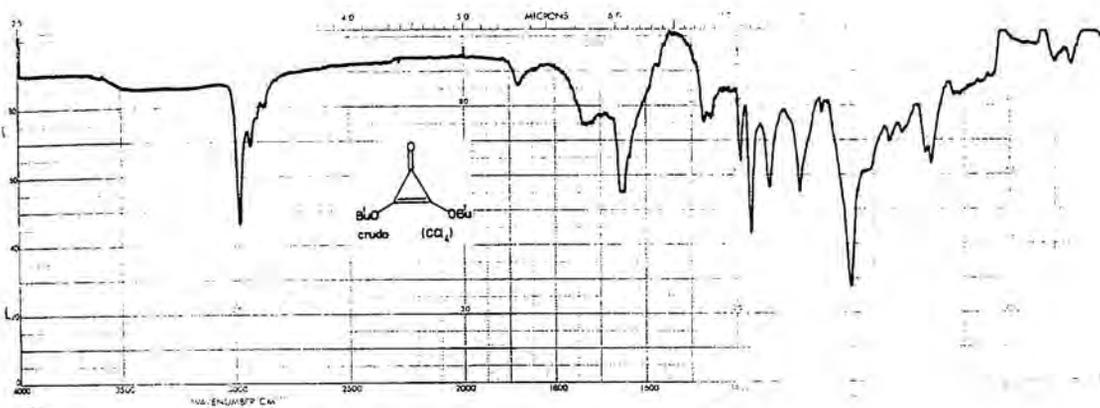
Como puede verse, si bien la intensidad total disminuye con la ramificación, las proporciones relativas de los distintos fragmentos se mantienen a lo largo de la serie. La ausencia de señal a $m/e=175$ en el derivado metílico obedece, muy probablemente, a la imposibilidad de extrusión de olefina a partir del ión molecular.

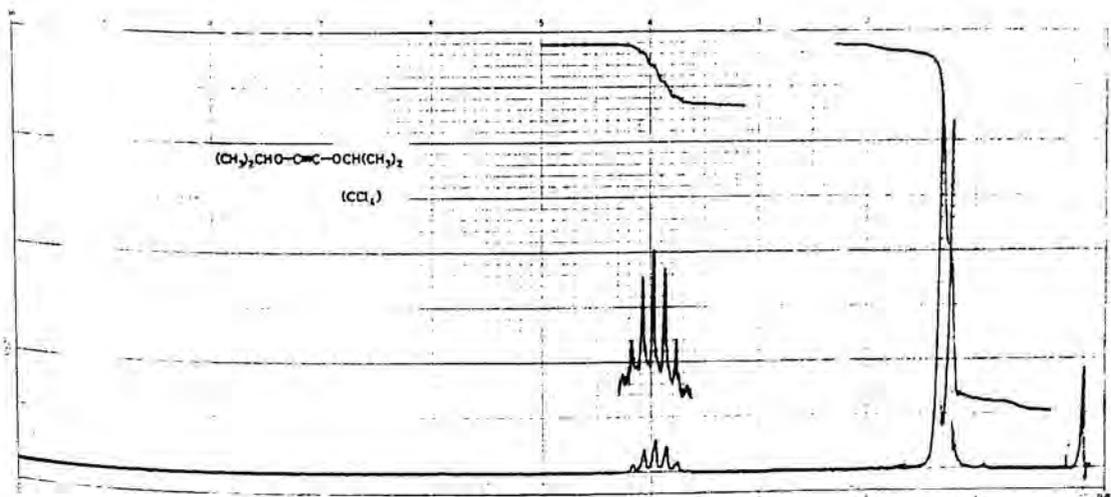
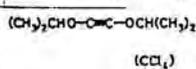
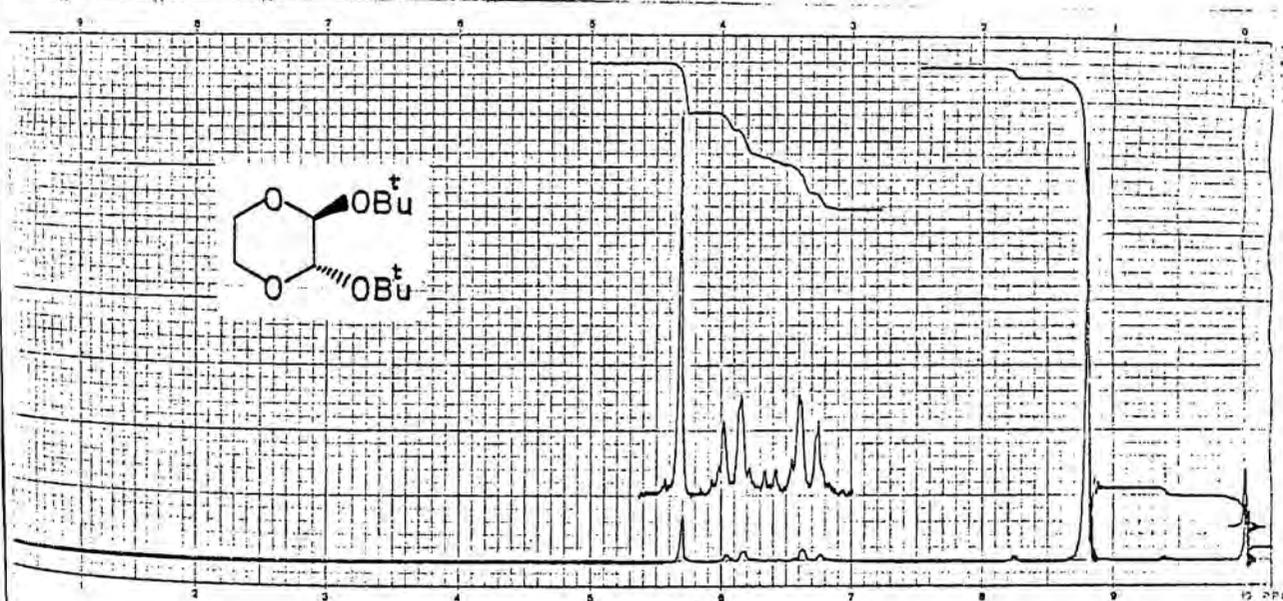
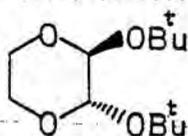
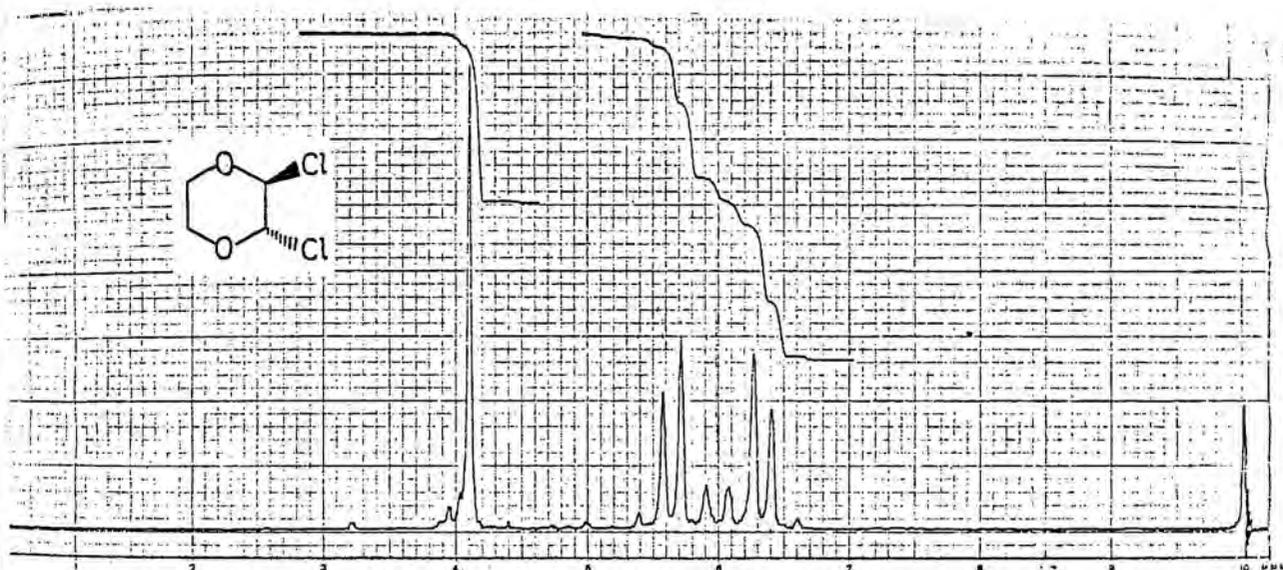
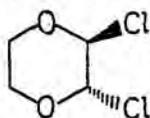
En cuanto a las zonas más bajas de los espectros, son, en cada caso, características del resto alquilo contenido en la molécula.

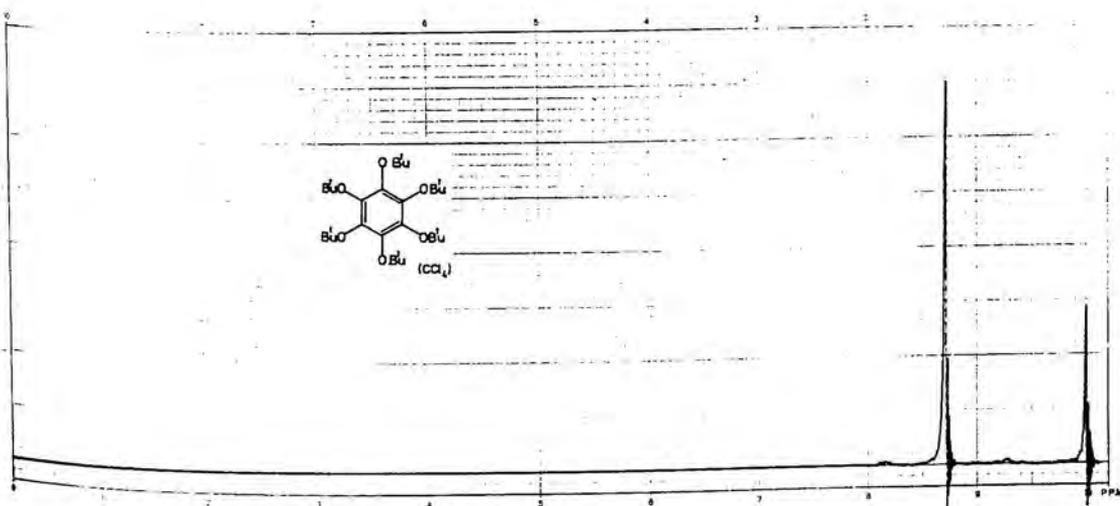
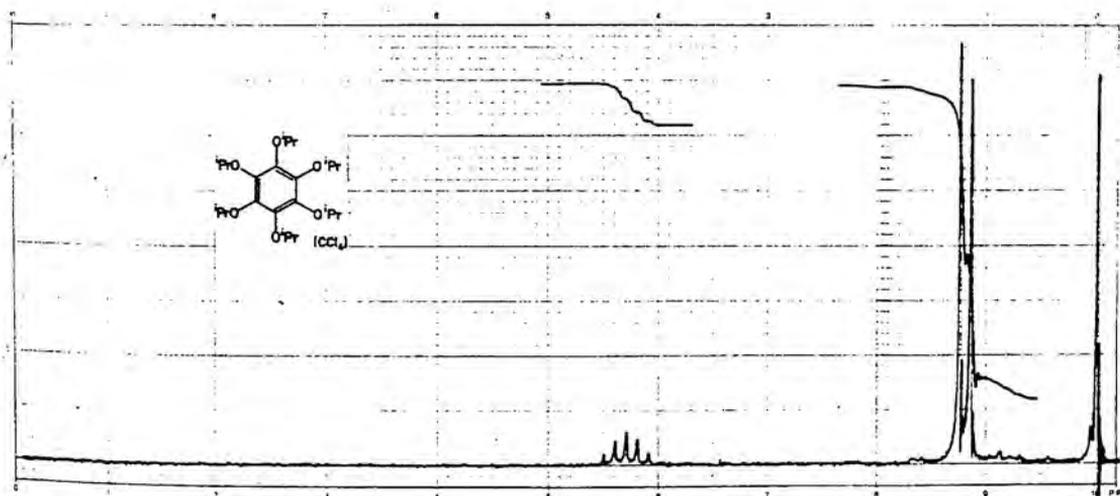
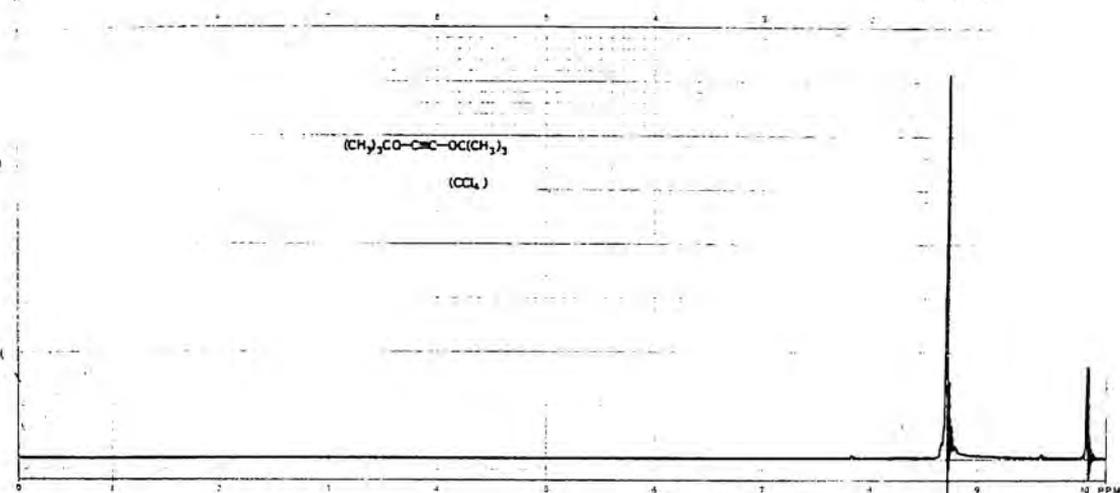


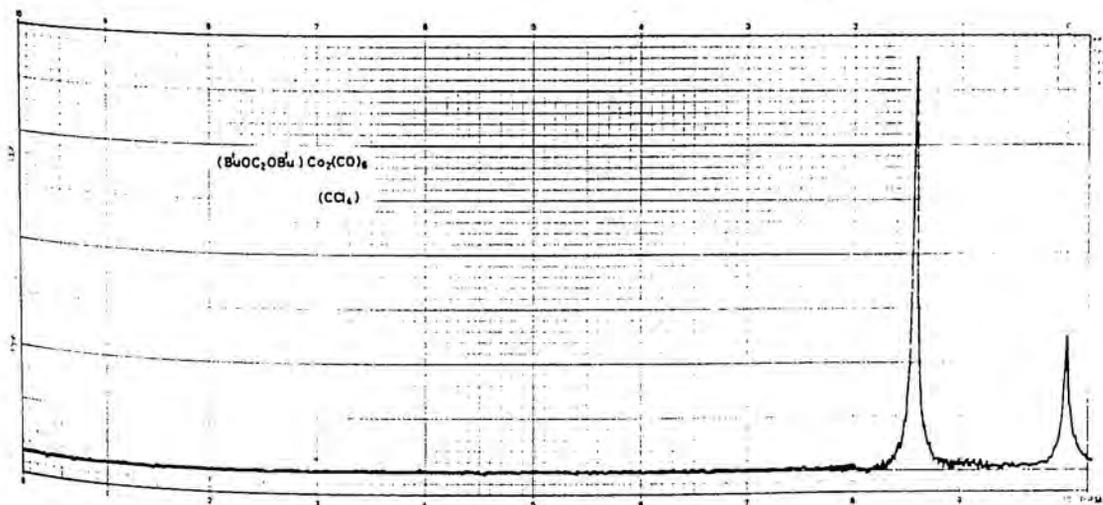
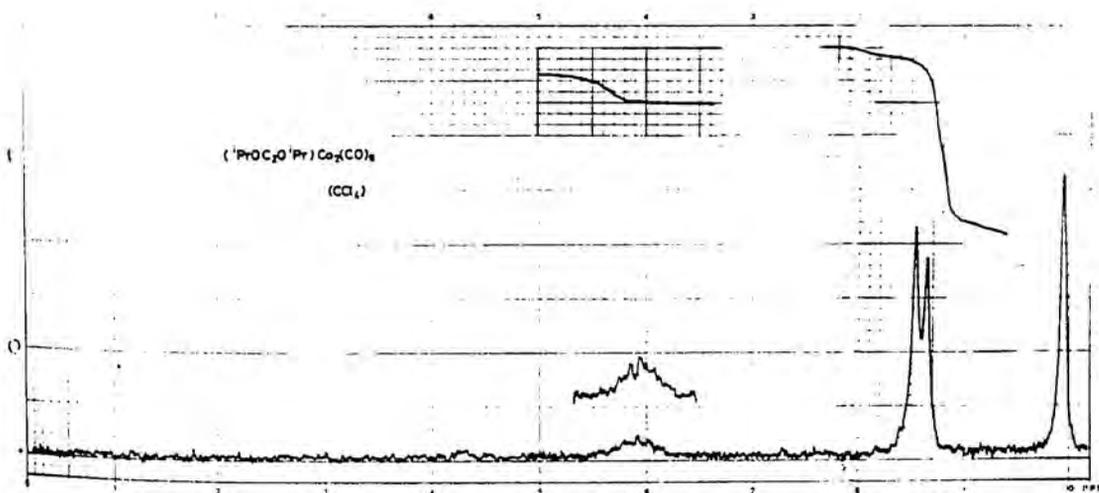
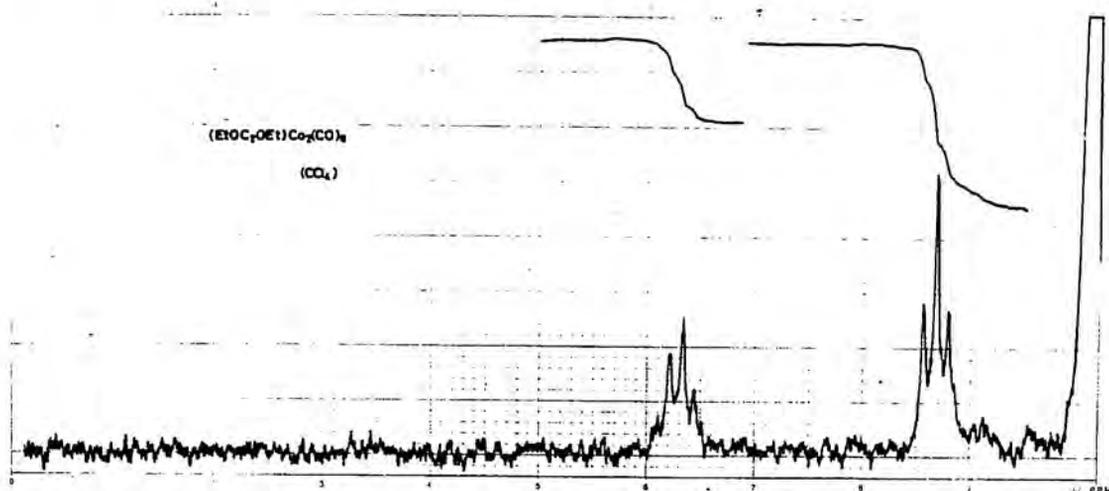


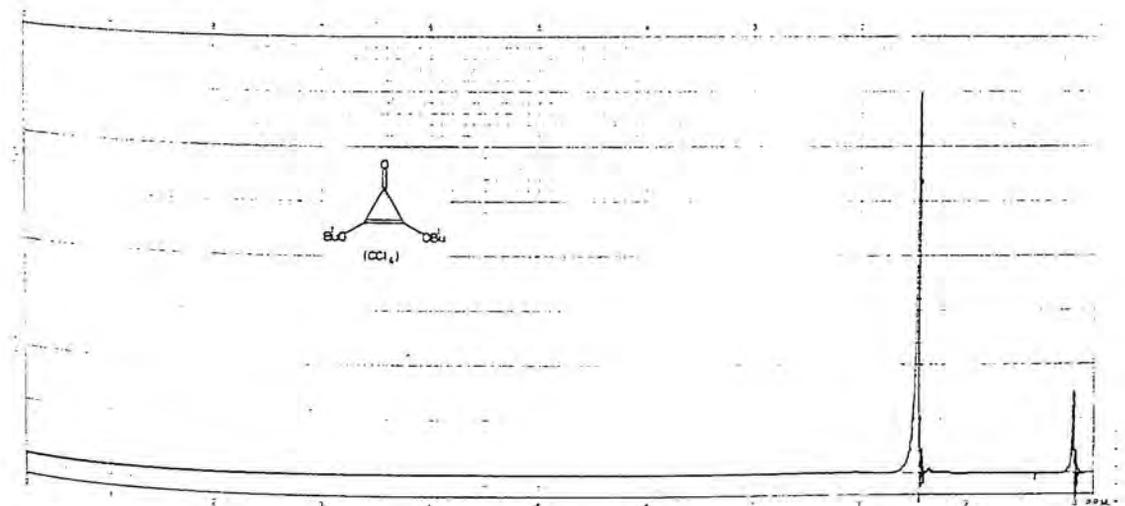
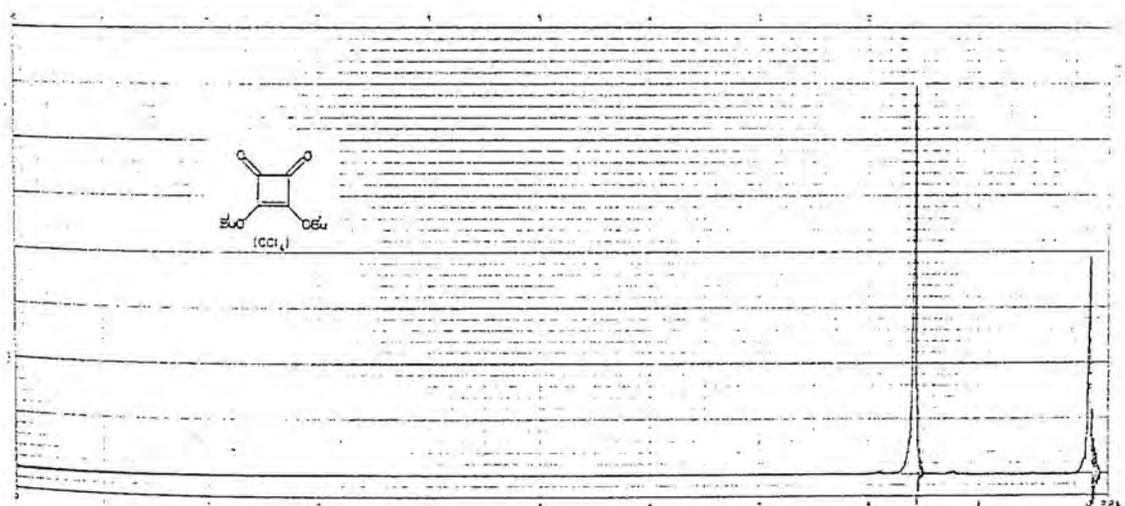
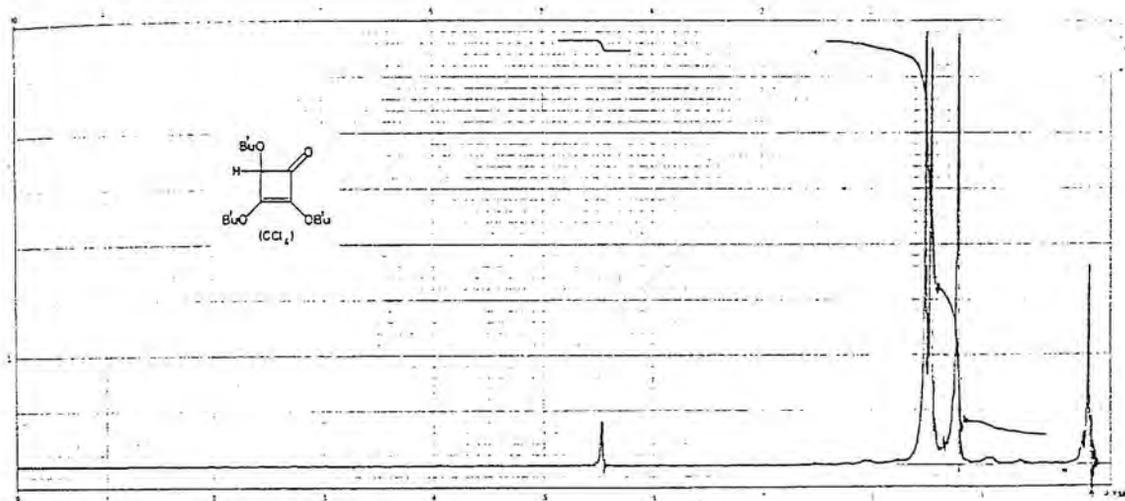












XI. PARTE EXPERIMENTAL

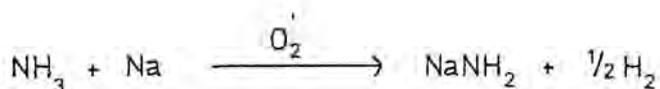
Los puntos de fusión se han determinado, excepto cuando se indica lo contrario, con un microscopio Kofler de la firma Reichert y no están corregidos.

Los espectros de infrarrojo se han obtenido con espectrofotómetros Perkin-Elmer, modelos 457 y 257 y sus datos se hallan tabulados en cm^{-1} .

Los espectros de ultravioleta se han registrado con espectrofotómetros Beckman, modelos DB-GT y Acta MVI y sus datos se hallan tabulados en nm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han registrado con un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo R-12B, utilizando TMS como referencia interna. Sus datos se hallan tabulados en unidades τ y en cada caso se ha indicado el disolvente utilizado.

Los espectros de masas se han obtenido con un espectrógrafo AEI, modelo MS 902 S, trabajando a un voltaje de ionización de 70 eV.

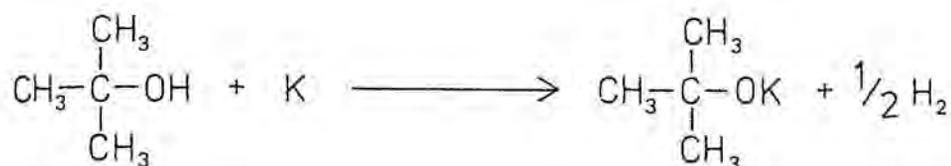
Amiduro sódico

El método empleado es una modificación del de Nieuwland, Vaughn y Vogt²⁴⁰.

En un matraz de tres bocas, de 500 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un condensador de acetona/CO₂ sólido, un tubo interior largo de entrada de gases y una oliva con llave de paso, se condensan 100 ml de amoníaco anhidro. Se adiciona un trozo de sodio de 0.1 g. y, agitando enérgicamente, se insufla oxígeno seco hasta decoloración. Se prosigue la adición de pequeñas porciones de sodio hasta completar 2.3 g (0.1 mol), agitando enérgicamente durante todo el proceso. Al final de la adición el sistema sodio-amoníaco presenta un color azul intenso y elevada viscosidad. Sin cesar de agitar, se insufla discontinuamente (1 l. cada vez) oxígeno seco hasta observar la decoloración de la suspensión. Se obtiene de esta manera una suspensión blanca¹ de amiduro sódico en amoníaco líquido.

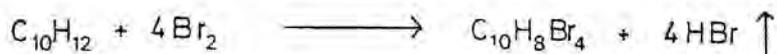
Notas

1.- El presente procedimiento, si bien presenta a menudo dificultades por lo que a la realización de la reacción de transferencia electrónica entre sodio y amoníaco se refiere, permite obtener suspensiones de amiduro sódico totalmente exentas de iones férricos, evitándose la formación de emulsiones.

Tert-butóxido potásico

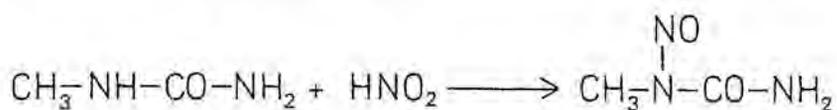
Se ha preparado según el procedimiento descrito por Vogel²⁴¹

En un balón de tres bocas, de 1 l. de capacidad, provisto de agitación mecánica, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno seco y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 300 ml de alcohol tert-butílico anhidro, recién destilados. Manteniendo una temperatura de 40-45°, se añaden 20 g (0.51 mol) de potasio, en porciones de aproximadamente 0.3 g. Una vez finalizada la adición, se prolonga la agitación durante veinte horas más, a la misma temperatura. La suspensión obtenida se somete a una destilación, retirando el refrigerante de reflujo y adaptando en la misma boca del balón el aparato correspondiente. Cuando ya no destila más alcohol tert-butílico, el sistema se conecta a una trompa de agua para eliminar al vacío el resto de disolvente. La masa compacta obtenida se tritura en el mismo balón, bajo una corriente intensa de nitrógeno y la irradiación de una lámpara de infrarrojos, con el objeto de evitar al máximo la presencia de humedad durante la operación. De esta manera, se obtienen 91 g de un sólido pulverulento de color blanco que corresponde al tert-butóxido potásico con una molécula de alcohol tert-butílico de cristalización (Rendimiento: 96%)

Bromuro de hidrógeno

Se ha preparado por el método descrito en el Vogel²⁴², con diversas modificaciones.

En un matraz de 500 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, herméticamente cerrado, y un tubo de salida de gases conectado a un frasco lavador conteniendo una solución concentrada de fenol en tetracloruro de carbono, se disponen 125 g. (0.95 mol) de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno anhidro. Se calienta el contenido del matraz a 65° mediante calefacción externa y se adicionan, lentamente y a velocidad constante, 176 g. (1.1 mol) de bromo, produciéndose una corriente regular de bromuro de hidrógeno. En las condiciones señaladas, la adición del bromo se completa en unas cuatro horas. El rendimiento es del 90-94% (45-47% sobre el peso de bromo)

N-metil-N-nitrosourea

Se ha preparado según el método descrito en *Organic Syntheses*²⁴⁵.

En un matraz de 1 l. de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo, se disponen 51.0 g (0.75 mol) de cloruro de metilamonio, 150 g (2.5 mol) de urea y 325 ml de agua. Se hierve suavemente a reflujo durante 2 horas 45 minutos, y luego vigorosamente durante 15 minutos más. Se enfría la solución a temperatura ambiente y se adicionan 55 g (0.75 mol) de nitrito sódico. Una vez se ha homogeneizado, se enfría la solución a 0° y se adiciona, gota a gota, sobre una mezcla de 300 g de hielo triturado y 50 g de ácido sulfúrico concentrado, vigorosamente agitada, contenida en un matraz de 2 l de capacidad sumergido en un baño de hielo y sal. La velocidad de adición se regula de tal manera que la temperatura permanezca alrededor de -5°.

Concluida la adición, se filtra el precipitado espumoso de N-metil-N-nitrosourea a vacío, comprimiendo bien el precipitado sobre el filtro y se lava repetidamente con agua hasta comprobar la completa solubilidad del producto en metanol a reflujo. Después de secar a vacío sobre pentóxido de fósforo, el producto

pesa 48 g y presenta un punto de fusión con descomposición de 122°. (Rendimiento: 62%). Se almacena en el refrigerador

Precaución

La N-metil-N-nitrosourea es cancerígena y debe manejarse con precauciones, evitando cualquier contacto con la piel.

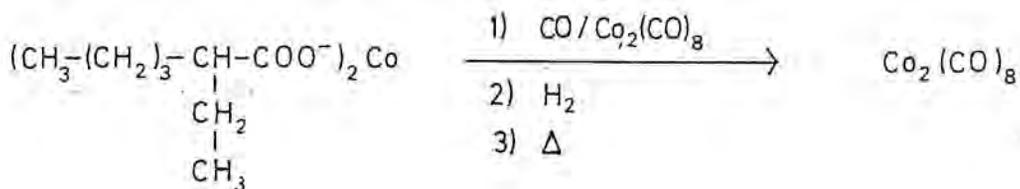
Diazometano

Las soluciones etéreas de diazometano se han preparado según el método descrito en Organic Syntheses²⁴³.

En un erlenmeyer sin esmerilados, de 100 ml de capacidad se disponen 15 ml de solución de hidróxido potásico acuoso al 40% y 50 ml de éter. Se enfría el sistema a 5° mediante un baño de hielo y se adicionan, mientras se agita manualmente, 5 g de N-metil-N-nitrosourea, finamente dividida, en pequeñas porciones, observándose el desarrollo de coloración amarilla intensa en la capa etérea. Se decanta la fase etérea y se seca sobre hidróxido potásico sólido, a baja temperatura. El diazometano contenido en la solución etérea es, por término medio, 1.4 g (Rendimiento: 68%)

Precaución

El diazometano es extremadamente tóxico. Su preparación y manipulación debe realizarse en una vitrina bien ventilada, evitando la respiración de los vapores y el contacto de las soluciones con la piel.

Dicobalto octacarbonilo

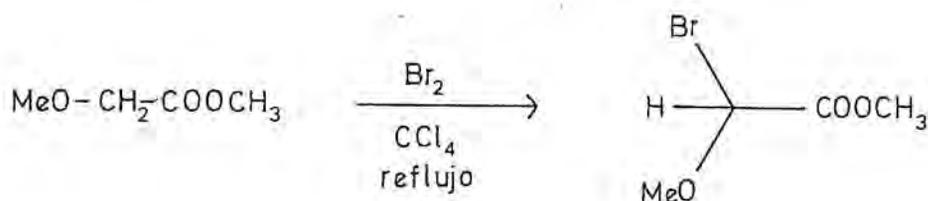
Se ha preparado según el método de P. Chini²⁴⁴

A) Preparación de 2-etilhexanoato de cobalto (II)

En un matraz de tres bocas, de 1 l. de capacidad, dotado de agitación mecánica y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se dispone una disolución de 145 g (0.50 mol) de nitrato de cobalto (II) hexahidrato en 350 ml de agua. Agitando enérgicamente, se adiciona, gota a gota, una solución acuosa de 2-etilhexanoato potásico obtenida por neutralización de 144 g (1 mol) de ácido 2-etilhexanóico con una solución de 56.1 g (1 mol) de hidróxido potásico en 250 ml de agua. El precipitado formado se lava con abundante agua y se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo. El sólido pastoso así obtenido se disuelve en 600 ml de tolueno anhidro, se filtra para eliminar el nitrato potásico ocluido y se destila a presión atmosférica para eliminar restos de humedad hasta que el tolueno pasa transparente. Se evapora el tolueno restante a baja presión y se seca el residuo a 100°/0.1 torr, obteniéndose 150 g de producto de consistencia plástica y color azul violeta. (Rendimiento: 86%)

B) Preparación de dicobalto octacarbonilo

En un autoclave de acero, de 2 l de capacidad, provista de agitación, previamente cargada con nitrógeno seco, se disponen 2 g de dicobalto octacarbonilo y una disolución de 69.0 g (0.2 mol) de 2-etilhexanoato de cobalto (II) en 850 ml de tolueno. Se introduce monóxido de carbono hasta 40-45 atmósferas y se agita durante 12 horas. Seguidamente, sin eliminar el monóxido de carbono se introduce hidrógeno hasta una presión total de 80-90 atmósferas. Se agita durante 30 min. y a continuación se calienta lo más rápidamente posible hasta 95°. En unas seis horas la presión desciende desde 100-110 atmósferas hasta 60-70 atmósferas. Se deja enfriar y, una vez frío, se elimina el exceso de gas dejando el producto en el interior del reactor durante 48 horas para favorecer la transformación del tetracarbonilcobaltato (I) de hidrógeno en dicobalto octacarbonilo. Se transfiere el contenido del reactor a un matraz de 1 l. de capacidad, cristalizando el dicobalto octacarbonilo por enfriamiento a -78°. Se separa el producto por filtración con un embudo de placa filtrante termostatado a -78° y se seca en corriente de nitrógeno. Se obtienen en total 31.8 g de dicobalto octacarbonilo, en forma de cristales de color naranja (Rendimiento: 87%) El producto se almacena a -13° en atmósfera de nitrógeno.

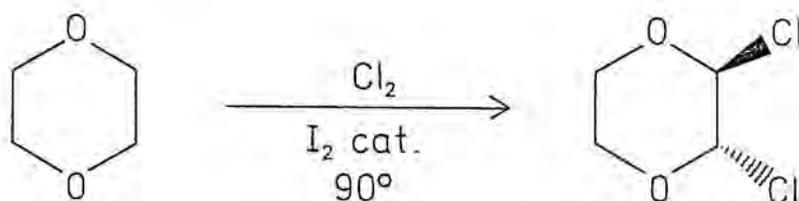
Bromometoxiacetato de metilo

Se ha preparado según el método de Bretschneider, Richter y Kloetzer²¹⁵.

En un matraz de dos bocas, de 50 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada y un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 5.20 g (5×10^{-2} mol) de metoxiacetato de metilo y 10 ml de tetracloruro de carbono. Se calienta la disolución a reflujo y se adiciona lentamente bromo, comprobando por RMN el progreso de la reacción mediante la desaparición del singlete a τ : 6.1 correspondiente a los protones metilénicos del éster de partida. Cuando dicha desaparición es total, se han adicionado 8.50 g. (2.72 ml, 5.31×10^{-2} mol) de bromo. Se deja enfriar, se elimina el bromuro de hidrógeno disuelto en corriente de nitrógeno y a continuación se evapora el disolvente al vacío. Por destilación a presión reducida del residuo se obtienen 7.60 g. de bromometoxiacetato de metilo, de p.eb. 97-98°/30-32 torr (lit²¹⁵ : 83-5°/16 torr) (Rendimiento: 83%)

RMN (CCl_4) τ : 3.97(s)(1H), 6.23(s)(3H), 6.49(s)(3H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2950, 1770, 1754, 1290, 1208, 1168, 1105 cm^{-1}

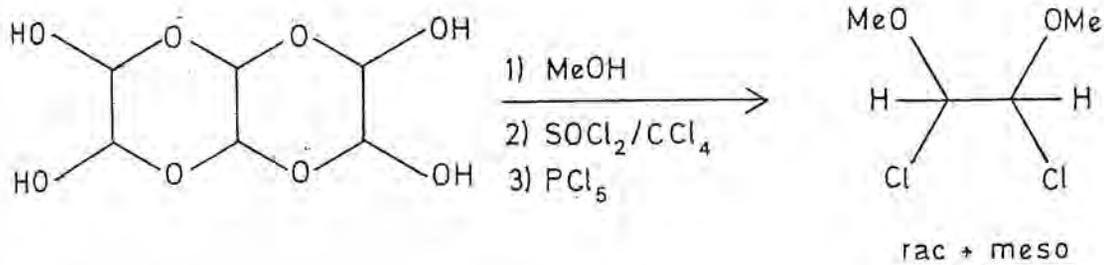
Trans-2,3-dicloro-1,4-dioxano

Se ha preparado según el método de J.J. Kucera y D.C. Carpenter¹¹⁸

En un matraz de 100 ml de capacidad, equipado con un tubo largo de entrada de gases y un refrigerante de reflujo, en cuyo extremo superior se halla adaptado mediante una oliva un tubo para la salida de gases, se disponen 40.0 g (0.455 mol) de dioxano anhidro y libre de peróxidos y 0.500 g (1.97×10^{-3} mol) de yodo sublimado. Se calienta a 90° mediante un baño de aceite y se inicia el paso de una corriente suave de cloro, controlándose el progreso de la reacción mediante la desaparición progresiva del singlete del dioxano (τ : 6.42) y la aparición del singlete correspondiente a los protones cloroacetálicos (τ : 4.10) en el espectro de RMN. La reacción es total después de unas 10 horas. Se eliminan restos de cloro al vacío y a continuación se destila el residuo, obteniéndose 67.92 g de trans-2,3-dicloro-1,4-dioxano, de p.eb. 89°/16 torr (lit¹¹⁷ : 82.5/14 torr) (Rendimiento: 96%)

RMN (CCl_4) τ : 4.10(s)(2H), 5.60(m)(2H), 6.30(m)(2H)

IR (CCl_4) máx: 2990, 2940, 2885, 1455, 1385, 1337, 1275, 1160, 1115, 1032, 900, 875, 670 cm^{-1}

1,2-Dicloro-1,2-dimetoxietano

Se ha preparado según el método de A. Messeguer²³

En un matraz de 250 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se prepara una disolución de 96.0 g. de glioxal hidrato trimero (equivalentes a 1.37 mol de glioxal y 0.915 mol de agua) en 128 ml (3.25 mol) de metanol anhidro recién destilado. Para conseguir que la disolución sea completa, se adiciona 1 ml de cloruro de tionilo y se calienta brevemente a reflujo.

Una vez se ha homogeneizado el sistema, se deja enfriar.

Aparte, en un matraz de 3 bocas, de 1 l. de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con embudo de adición de presión compensada, entrada de nitrógeno seco, termómetro interior para baja temperatura, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se dispone la solución metanólica de glioxal preparada anteriormente, junto con 240 ml de tetracloruro de carbono. Se inicia el paso de nitrógeno seco y se introducen 240 ml (3.34 mol) de cloruro de tionilo en el embudo de adición. Se sumerge el matraz en un baño de hielo y sal de manera que la temperatura interior alcance los 0°, y se

inicia la adición de cloruro de tionilo a un ritmo tal que la temperatura de reacción no sobrepase los 5°. Cuando se ha añadido un 25-30% del cloruro de tionilo, se inicia un desprendimiento gaseoso intenso, volviéndose endotérmico el proceso. Se retira el baño refrigerante y se completa la adición del cloruro de tionilo a un ritmo más rápido que en la etapa exotérmica, manteniendo una temperatura de reacción de 20-25° mediante calefacción exterior¹. En estas condiciones, la adición dura 5-6 horas. Una vez finalizada, se prosigue la agitación durante toda la noche a temperatura ambiente. Se evaporan el tetracloruro de carbono y el cloruro de tionilo no reaccionado, y el residuo se somete a una destilación a presión reducida (19-20 torr), recogiendo una fracción amplia destilada hasta 100°. Dicha fracción presenta un espectro de RMN con siete bandas entre τ : 4.00 y 6.00, correspondientes a rac- y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (τ : 4.50(s) y 4.58(s), respectivamente), 1-cloro-1,2,2-trimetoxietano (τ : 4.76(d, J=6Hz) y 5.72(d, J=6Hz)) y 1,1,2,2-tetrametoxietano (τ : 5.91(s)). De la integración del espectro resulta que la composición de la mezcla ternaria diclorado/monoclorado/acetal es 13/11/3. Por otra parte, la composición rac/meso del diclorado presente es de 4/6.

A continuación, en un Erlenmeyer de 500 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de CaCl_2 , se dispone una cantidad de pentacloruro de fósforo equivalente a los moles de 1-cloro-1,2,2-trimetoxietano más dos veces los moles de 1,1,2,2-tetrametoxietano presentes en el destilado. Se sumerge el matraz en un baño de hielo y se adiciona gota a gota el destilado, observándose desprendimiento gaseoso. Acabada la adición, se controla por RMN la desaparición de la

señales correspondientes al derivado monoclorado y al acetal, por si fuera necesario un tratamiento adicional con pentacloruro de fósforo. Una vez la desaparición de las señales es total, se elimina el oxiclorigo de fósforo formado mediante destilación a presión reducida (18-20 torr), calentando a 50-50° e intercalando en la línea de vacío una torre de pentóxido de fósforo. El residuo obtenido pesa 154-165 g (rendimiento: 71-76%). Puede redestilarse a 77-80°/17-18 torr.

Las proporciones rac/meso en el producto después del tratamiento con pentacloruro de fósforo son 70/30. El isómero meso puede separarse en forma sólida (p.f 69-70°) mediante cristalización por enfriamiento².

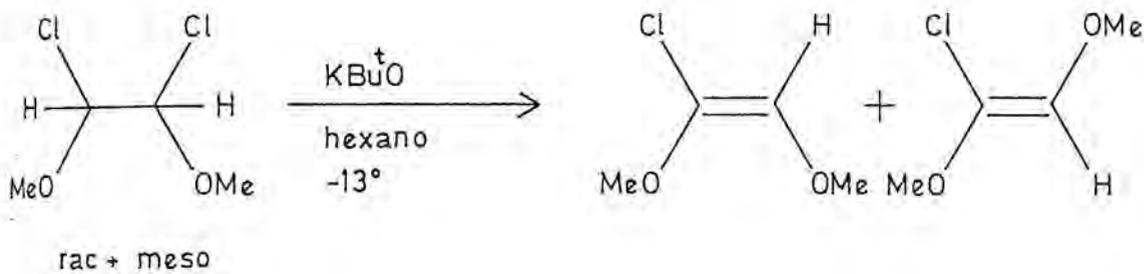
RMN (CCl₄) τ : 4.50 (s) (1H) rac, 4,58 (s) (1H) meso, 6.48 (s) [(3H) rac + (3H) meso]

Notas

1.- Alternativamente, cuando se inició la fase endotérmica del proceso, se prosiguió la adición permitiendo la evolución espontánea de la temperatura del sistema. De esta manera la composición del producto primario de reacción fue: diclorado/monoclorado/acetal: 19/13/1.5.

Por otra parte esta variante no implica optimización en el rendimiento global.

2.- Las proporciones rac/meso en el producto resultante de la separación de la forma meso son 85/15. Dicho producto muestra invariablemente variación en su composición isomérica con el tiempo (véase pág. 238)

1-Cloro-1,2-dimetoxieteno

El método empleado se basa en los trabajos de A. Messeguer²³.

i) En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro interior para bajas temperaturas, entrada de nitrógeno seco y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, y adaptado mediante un tubo grueso de goma virgen a un Erlenmeyer conteniendo 65 g (0.35 mol) del complejo tert-butóxido potásico - alcohol tert-butílico (1:1), se dispone una disolución de 50.0 g (0.314 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 80/20) en 400 ml de hexano anhidro. Se sumerge el reactor en un baño de hielo y sal, y, una vez se ha estabilizado la temperatura del sistema, se inicia la adición, en pequeñas porciones, de la base. En estas condiciones la adición dura 120 minutos y, una vez concluida, se prosigue la agitación durante 30 minutos. Se filtra, lavando el precipitado con tres fracciones de 100 ml de hexano, y se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico. Se evaporan disolventes y el residuo se destila al vacío ordinario, obteniéndose 20.5-23.8 g de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxietano que, por cromatografía de

gases (10% DEGS, 90°C) muestra estar constituido por una mezcla isomérica Z/E, de composición (Z/E : 78/22),¹ de p.e. 60-62°/50 torr (Rendimiento: 53-62%)

RMN (CCl₄) τ : 3.87(s) (1H) Z, 4.40(s) (1H) E, 6.38 (s) (3H) E, 6.45 (s) [(3H) E + (6H) Z]

Notas

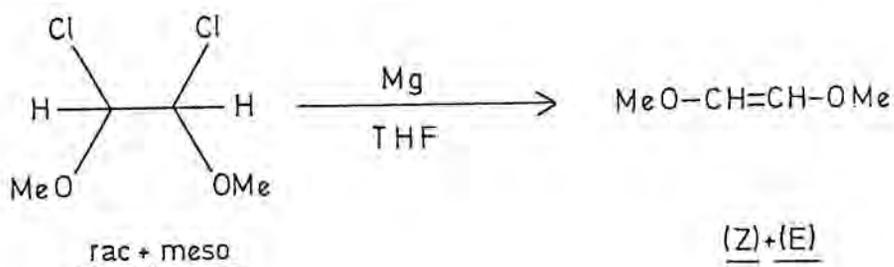
1.- La composición isomérica del destilado coincide con la del producto crudo.

2.- Un contacto continuado del producto con la atmósfera ocasiona la formación de pequeñas cantidades de una impureza (τ :4.34; $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1765 y 1750 cm⁻¹) identificada (véase pág.267) como clorometoxiacetato de metilo, fácilmente separable por destilación.

ii) En una operación similar a la descrita anteriormente, realizada a partir de 21.2 g (0.133 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 80/20) y 26.2 g (0.141 mol) del complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico 1:1, en la que no se secó el crudo de reacción sobre sulfato sódico, la destilación a vacío del residuo de la evaporación de disolventes, en el que existían restos de alcohol tert-butílico, rindió 5.65 g de metoxiacetato de metilo en vez la olefina esperada (Rendimiento en éster: 41%)

Rectificación parcial de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno

Una muestra de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno (Z/E=78/22) se sometió a una destilación lenta (2-3 gotas por minuto) a través de una columna vigreux de 40 cm, a una presión de 60-62 torr. Cuando hubo destilado una tercera parte del volumen inicial se suspendió el proceso, determinándose por cromatografía de gases (10% DEGS; 90°) que la composición isomérica del destilado era Z/E=64/36, mientras que la del residuo era Z/E=87/13. Fue necesario redestilar el residuo rico en isómero Z, pues se oscureció notablemente durante el proceso.

1,2-Dimetoxieteno

Se ha preparado según el método de H. Baganz, K. Praefcke y J. Rost¹¹³.

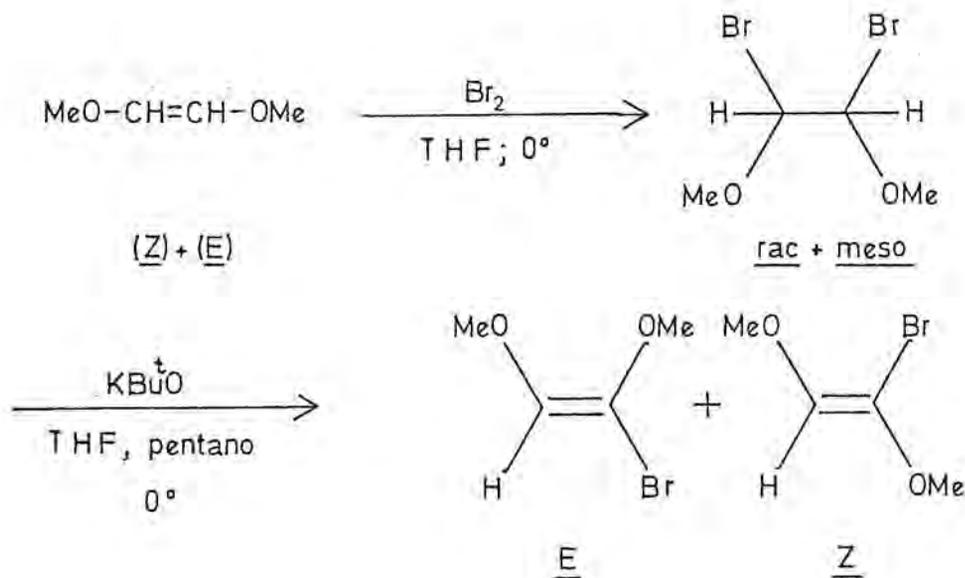
En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, embudo de adición de presión compensada, termómetro interior, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico para la salida de gases y un séptum para la introducción de reactivos, se disponen 9.0 g (0.37 mol) de magnesio en viruta y 30 ml de tetrahidrofurano anhidro.

Se calienta a 50-60° mediante una lámpara de infrarrojo y se inyectan 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano. Una vez se ha iniciado la reacción, se adiciona una disolución de 40.0 g (0.25 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (rac/meso = 44/56) en 140 ml de tetrahidrofurano anhidro, a un ritmo tal que la temperatura se mantenga alrededor de 50-55°. En estas condiciones, la adición dura unos 75 minutos y, al final de la misma, se prosigue la agitación durante 30 minutos,

manteniendo la temperatura a 50° mediante calefacción exterior. Se deja enfriar y se adicionan 100 ml de éter y una disolución recién preparada de 75 g de cloruro amónico en 300 ml de agua. Después de agitar un corto período de tiempo, se filtra rápidamente con succión a través de una placa filtrante de poro grueso. Se añaden al filtrado 100 ml de pentano para insolubilizar las fases, se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El análisis del crudo de reacción por espectroscopía de RMN revela que se ha obtenido una mezcla etilénica Z, E de composición 43/57. Se transfiere la disolución a un matraz de 500 ml y se destilan lentamente los disolventes a través de una columna vigreux de 40 cm hasta que, sin variar la temperatura del baño, cesa la destilación del tetrahidrofurano. Se somete entonces el residuo a una destilación al vacío ordinario, calentando a 50-60° y recogiendo el destilado en un colector enfriado a -78°. Se obtienen de esta manera 40.9 g de un líquido incoloro, constituido por un 35% de (Z) y (E)-1,2-dimetoxieteno (Z/E=43/57) y un 65% de tetrahidrofurano, apto para proseguir la secuencia sintética. (Rendimiento: 65%)

El producto puede obtenerse en forma pura a partir de la fracción destilada a vacío mediante rectificación a través de una columna vigreux de 40 cm y recogiendo la fracción destilada a 94-98° (lit²⁶ ;Z: 97°, E: 93°)

RMN (CCl₄) τ : 3.88(s) (1H) E, 4.92(s) (1H) Z, 6.51 (s) (3H) Z, 6.63 (s) (3H) E

1-Bromo-1,2-dimetoxieteno¹⁰¹

A) Bromación de 1,2-dimetoxieteno

En un matraz de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 14 g (0.16 mol) de (Z) y (E)-1,2-dimetoxieteno ($\underline{\text{Z}}/\underline{\text{E}}=43/57$) en 30 ml de tetrahidrofurano (Véase pág 340).

Se enfría a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona lentamente bromo [Aproximadamente 8.3 ml (0.16 mol)] hasta no decoloración.

Por evaporación de una parte alícuota, se obtiene una muestra de 1,2-dibromo-1,2-dimetoxietano¹⁰⁰, en forma de un sólido cristalino muy sensible a la humedad. Por espectroscopía de RMN, se observan en la región de $\tau:4$ ppm dos señales singlete a $\tau:4.06$

y 4.14 que se asignan, respectivamente, a las formas rac y meso resultando de su integración relativa una composición rac/meso=40/60.

RMN (CCl_4) τ : 4.06(s)(1H)rac, 4.14(s)(1H)meso, 6.45(s)(3H)
rac, 6.48(s)(3H)meso

El 1,2-dibromo-1,2-dimetoxietano es inestable térmicamente, descomponiéndose en disolución a 30-40°.

B) Deshidrobromación

Se adicionan al matraz de reacción 100 ml de pentano y se substituye el embudo de adición por un tubo en Y, en uno de cuyos extremos se dispone un tubo de cloruro cálcico y en el otro, adaptado mediante un tubo de goma virgen, un Erlenmeyer conteniendo 34.6 g (0.186 mol) del complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico 1:1. Manteniendo el sistema a 0° y agitando magnéticamente se adiciona, en el transcurso de 15 min., el tert-butóxido potásico. Concluida la adición, se agita la mezcla reaccionante a 0° durante 90 minutos, al término de los cuales se adiciona solución acuosa de carbonato potásico al 5% hasta disolución de las sales, separando rápidamente las fases a continuación y secando la fase orgánica sobre una mezcla de sulfato sódico y carbonato potásico anhidros. Por evaporación de disolventes se obtienen 21.4 g de un líquido claro, cuyo espectro de RMN presenta en la región olefínica dos singletes a τ : 3.70 y 4.34 ppm, correspondientes, respectivamente, a (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dimetoxieteno, siendo la composición de la mezcla isomérica (Z/E= 40/60). Por otra parte,

en la zona de τ : 6-7 ppm aparece, además de la señal metoxílica del producto, una absorción compleja a 6.55-6.75 ppm, independiente de las otras señales del espectro.

Por destilación a presión reducida se separa una fracción de 10.2 g, de p.eb. 60-5^o/19 torr en la que ya no existe, en el espectro de RMN, la señal a 6.55-6.75 ppm. Por otra parte, la composición Z/E del destilado es de 50/50, indicando isomerización E→Z. Asimismo existe en el destilado, en pequeña proporción, una impureza¹ (τ : 4.05 (s); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1770 y 1752) (Rendimiento: 38%)

RMN (CCl₄) τ : 3.70 (s) (1H) Z, 4.34 (s) (1H) E, 6.43 (s) [(6H) Z + (3H) E], 6.48 (s) (3H) E

Notas

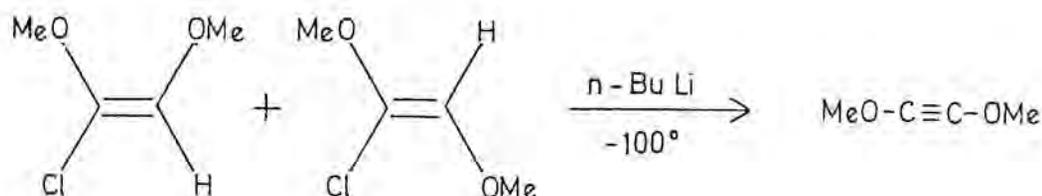
1.- Mediante redestilación del producto a vacío pudo separarse, en el residuo no destilado, una muestra de dicho compuesto, que se identificó como bromometoxiacetato de metilo por comparación de sus espectros de IR y RMN con los de una muestra auténtica (Véase pág.266).

Dicho compuesto proviene de la oxidación atmosférica de la olefina y su formación puede evitarse manipulando el producto en atmósfera inerte.

Dimetoxietino

1. Por deshidrocloración de 1-cloro-1,2-dimetoxieteno

1.1. Mediante n-butil litio



1.1.1 Hexano como disolvente

En un matraz de 3 bocas, de 100 ml de capacidad, provisto de atmósfera de nitrógeno seco y agitación mecánica, y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se dispone una disolución de 0.500 g (4.08×10^{-3} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno (Z/E = 78/22) en 25 ml de hexano anhidro. Se enfría a -100° mediante un baño de etanol/nitrógeno líquido y se adicionan gota a gota 3.50 ml (4.20×10^{-3} mol) de una solución 1.20 M de n-butil litio en hexano. Concluida la adición se prosigue la agitación a -100° durante 30 minutos, al término de los cuales se adicionan, gota a gota, 6 ml de ácido clorhídrico 0.5 N y se retira el baño refrigerante, substituyéndolo por otro de agua a 25° y continuando la agitación mientras el sistema adquiere temperatura ambiente. Se separan fases rápidamente y se extrae la fase acuosa con 10 ml de cloruro de metileno. Se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro y por evaporación de disolventes se recupera el producto de partida inalterado.

1.1.2 Tetrahidrofurano como disolvente

La metódica seguida se basa en los trabajos de B.R. O'Connor²⁶

- i) Captación del dimetoxietino como metoxiacetato de metilo.

En un matraz de 3 bocas, de 100 ml de capacidad, provisto de atmósfera de nitrógeno seco y agitación mecánica, y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se disponen 0.500 g (4.08×10^{-3} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno (Z/E = 78/22), 15 ml de tetrahidrofurano anhidro y una cantidad exactamente conocida (aprox. 0.5 g) de tolueno. Se enfría a -100° mediante un baño de etanol/nitrógeno líquido y se adicionan gota a gota 3.50 ml (4.16×10^{-3} mol) de una solución 1.19 M de n-butil litio en hexano. Concluida la adición se prosigue la agitación a -100° durante 50 minutos, al término de los cuales se adicionan gota a gota 8 ml de ácido clorhídrico 0.5 N. Se retira el baño refrigerante y se prosigue la agitación mientras el sistema adquiere temperatura ambiente. Se separan fases, se extrae la fase acuosa con 10 ml de cloruro de metileno y se secan los extractos orgánicos combinados sobre sulfato sódico anhidro.

Por espectroscopía de RMN se determina que el isómero E no resulta esencialmente atacado y que el isómero Z ha reaccionado en un 90-97%. Por cromatografía de gases (DEGS 10%, 90°C) y mediante un gráfico de % peso/%area preparado a

partir de mezclas binarias tolueno-metoxiacetato de metilo, se determina que el rendimiento de metoxiacetato de metilo respecto al isómero (Z) reaccionado es del 25-35%.

ii) Captación del dimetoxietino con dicobalto octacarbonilo

En una operación similar a la descrita anteriormente, se adiciona gota a gota sobre la disolución de dimetoxietino en tetrahidrofurano, mantenida a -75° en atmósfera de nitrógeno seco, una disolución de 0.44 g (1.27×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo en 35 ml de pentano.

Concluida la adición, se agita durante 16 horas, mientras el sistema adquiere lentamente la temperatura ambiente. En este punto existe un abundante precipitado amorfo que se separa por filtración. Se concentra el filtrado a vacío en frío y el residuo se purifica por capa fina preparativa sobre alúmina utilizando pentano como eluyente. Se obtienen así 6 mg de hexacarbonilo μ - η -(dimetoxietino) - dicobalto (Co-Co), de p.f. 61-62 (lit³¹ = 62-63 $^{\circ}$), identificado por comparación de su espectro de infrarrojo con el de una muestra auténtica.

1.1.3 Diglime como disolvente: Intento de destilación del dimetoxietino

En un matraz de 3 bocas, de 100 ml de capacidad, dispuesto según lo descrito anteriormente, se coloca una disolución de 1.00 g (8.16×10^{-3} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno (Z/E = 86/14) en 30 ml de diglime anhidro. Se

enfria a -78° mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido y se adicionan gota a gota 7 ml (8.16×10^{-3} mol) de una solución 1.17 M de n-butil litio en hexano. Concluida la adición, se agita a -78° durante 65 minutos. El análisis por espectroscopía de RMN y cromatografía de gases (DEGA, 100°) de una muestra del crudo, tomando como base de cálculo el isómero E presente, indica que ha reaccionado un 90-97% del isómero Z.

Se transvasa rápidamente el crudo de reacción a un matraz esférico de 100 ml y se acopla éste a un sistema sencillo de destilación, consistente en la parte motriz de un destilador evaporativo Büchi, un colector con vástago interior largo y un matraz colector. Se enfria el colector a -78° mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido y se establece rápidamente vacío de bomba (1.5-2 torr), introduciendo seguidamente el matraz conteniendo la solución del dimetoxietino en un baño de hielo-sal a -15° . En estas condiciones se produce muy rápidamente la condensación de 6-7 ml de destilado, a pesar de lo cual se prosigue el tratamiento durante 45 minutos. El destilado presenta el olor característico del dimetoxietino y se usa en la realización de las siguientes pruebas:

i. Resonancia magnética nuclear a baja temperatura.

Se registra un espectro a -40° , no evidenciándose la presencia de dimetoxietino a través del singlete característico de su espectro ($\tau: 6.41$)³¹.

ii Captación con dihierro nonacarbonilo

En un matraz de 10 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, enfriado exteriormente a -78°C mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido, se disponen 3 ml del destilado y 0.100 g (2.75×10^{-4} mol) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Se agita durante 12 horas, en el transcurso de las cuales el sistema ha adquirido temperatura ambiente. Se filtra y el filtrado, prácticamente incoloro, se concentra a vacío hasta un volumen de 0.2-0.3 ml.

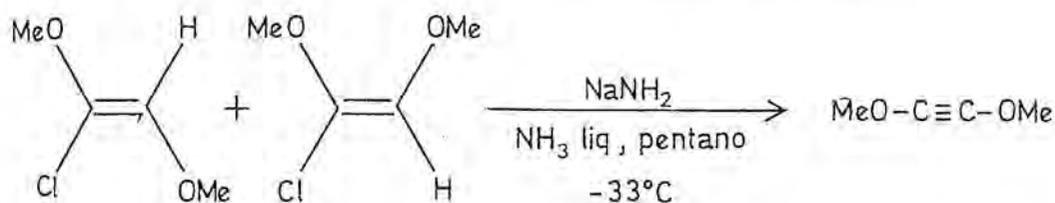
Por cromatografía de capa fina (alúmina, benceno) no se evidencia la formación de ninguno de los complejos del dimetoxietino con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

iii Captación con dicobalto octacarbonilo

En un matraz de 10 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, enfriado exteriormente a -78°C mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido, se disponen 3 ml del destilado y 0.100 g (2.92×10^{-4} mol) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Se agita durante 12 horas, en el transcurso de las cuales el sistema ha adquirido temperatura ambiente. Se filtra, y el filtrado se concentra a vacío hasta un volumen de 0.2-0.3 ml.

Por cromatografía de capa fina (alúmina, pentano) no se evidencia la formación del complejo de dimetoxietino con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

1.2 Mediante amiduro sódico en amoníaco líquido



La metódica seguida se basa en los trabajos de A. Messeguer²³

i) Intento de destilación del dimetoxietino

En un matraz de tres bocas, de 100 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, condensador de acetona/CO₂ sólido, embudo de adición de presión compensada, entrada de nitrógeno seco y tubo de hidróxido potásico para la salida de gases, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 0.90 g (3.9×10^{-2} mol) de sodio y 40 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución 3.17 g (2.59×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dimetoxieteno (Z/E : 86/14) en 20 ml de pentano, observándose un notable reflujo de amoníaco. Después de 17-18 min., se enfría el matraz mediante la aplicación de un baño exterior de acetona/CO₂ sólido y se adicionan 30 g de hielo picado. Se separan las fases, extrayendo la fase acuosa una vez con 15 ml de pentano y se lavan los extractos orgánicos reunidos con 10 ml de tampón 0.1 M de fosfatos (Na₂HPO₄/NaH₂PO₄) frío, secando finalmente la fase orgánica a -78° con sulfato sódico anhidro. Por espectroscopía

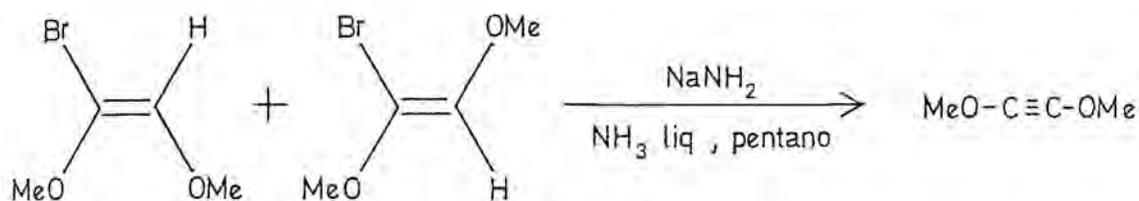
de RMN a partir de una muestra del crudo, mantenida previamente a temperatura ambiente durante 60 minutos, se determina que ha reaccionado un 80-95% del isómero Z. Se transvasa la solución del diéter acetilénico a un matraz de 100 ml de capacidad y se somete a destilación mediante un montaje idéntico al descrito anteriormente (véase pág. 347). Trabajando a 16-18 torr, manteniendo el matraz de destilación a -12° y el colector a -78° , la destilación transcurre rápidamente, a pesar de lo cual se prosigue el tratamiento durante 45 min. Tanto el destilado, constituido por un líquido incoloro, como el residuo de la destilación, presentan el olor característico del diéter acetilénico. Por espectroscopía de RMN a -40° a partir de una muestra del destilado no se evidencia la presencia de dimetoxietino a través del singlete característico de su espectro ($\tau: 6.41$)³¹. Por otra parte, el tratamiento en atmósfera de nitrógeno de 10 ml del destilado a -78° con 0.200 g (5.84×10^{-4} mol) de dicobalto octacarbonilo, no conduce a la formación del complejo de dimetoxietino.

ii) Captación del dimetoxietino con dicobalto octacarbonilo

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con entrada de nitrógeno seco, se dispone una solución pentánica de dimetoxietino obtenida en una operación idéntica a la descrita anteriormente. Manteniendo el matraz a -78° mediante un baño exterior de acetona/ CO_2 sólido se adiciona lentamente una disolución de 0.83 g (2.34×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbo-

nilo en 25 ml de pentano. Concluida la adición se prosigue la agitación durante 16 horas, en el transcurso de las cuales el sistema adquiere lentamente la temperatura ambiente. Se filtra, y el filtrado se concentra a vacío en frío. El residuo de la evaporación se comatografía en columna sobre alúmina neutra utilizando hexano como eluyente y recogiendo la fracción coloreada en rojo que contiene el complejo de dimetoxietino. Se concentra dicha fracción y se purifica por cromatografía de capa fina (alúmina, hexano), obteniéndose, en diversas experiencias 0.019-0.031 g de hexacarbonilo- μ - η - (dimetoxietino)-dicobalto (Co-Co).

2. Por deshidrobromación de 1-bromo-1,2-dimetoxieteno: Captación con dicobalto octacarbonilo



i) En un matraz de tres bocas, de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un condensador de acetona/ CO_2 sólido, embudo de adición de presión compensada, entrada de nitrógeno seco y tubo de hidróxido potásico para la salida de gases, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 0.80 g (3.5×10^{-2} mol) de sodio y 35 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 5.00 g (3.0×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dimetoxieteno (Z/E : 50/50), contaminado por un 5% molar de bromometoxiacetato de metilo, en 30 ml de pentano con un standard interno de tolueno. Concluida la adición, se agita el sistema reaccionante a la temperatura de equilibrio durante 20 minutos, al término de los cuales se añaden 30 ml de pentano preenfriado a -50° y, seguidamente, 50 g de hielo picado. Se separan fases, lavándose la fase orgánica con 20 ml de tampón 0.1 M de fosfatos ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$) frío y secando finalmente a -78° sobre una mezcla de carbonato potásico y sulfato sódico. Por espectroscopía de RMN, a partir de una muestra del crudo dejada previamente a temperatura ambiente durante 60 minutos, se determina que ha reaccionado la totalidad del

isómero Z, así como un 25% del isómero E. Por otra parte, la relación de integraciones de las zonas metoxílica y olefínica es de 10/1, considerablemente menor que la teórica (16/1), no observándose, aparte de las señales del (E)-1-bromo-1,2-dimetoxieteno, ninguna absorción definida.

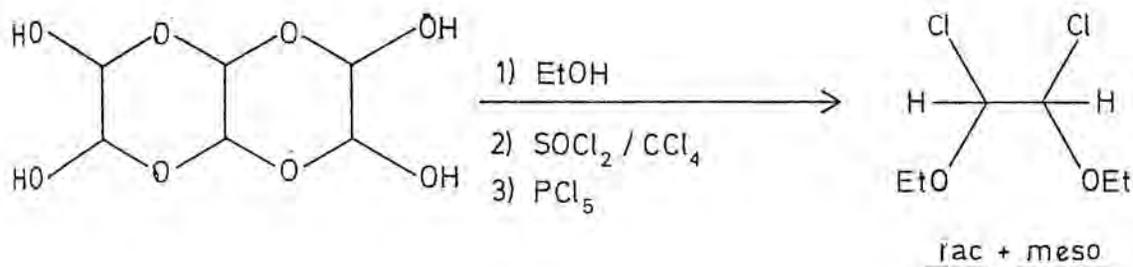
Aparte, en un matraz de 100 ml de capacidad, equipado con un tubo en y, y provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, se disponen 2.00 g (5.84×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo. Manteniendo el sistema a baja temperatura mediante la aplicación de un baño exterior de acetona/CO₂ sólido, se adiciona la solución pentánica, anhidra y fría, del diéter acetilénico. Concluida la adición, se agita mientras el sistema alcanza la temperatura ambiente, prosiguiendo luego la agitación durante 60 minutos. Mediante estudio del crudo de reacción por CCF (alúmina/pentano) no se evidencia la formación del complejo de dimetoxietino con dicobalto octacarbonilo.

ii) En una operación similar a la anteriormente descrita, la adición de la solución pentánica de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dimetoxieteno sobre la suspensión de amiduro sódico se realizó gota a gota y manteniendo el sistema enfriado a -78°C mediante un baño de acetona/CO₂ sólido. Una vez concluida la adición de la olefina, se retiró el baño exterior y se agitó durante 10 minutos adicionales, procediendo a continuación al proceso de aislamiento.

En estas condiciones, se observa por RMN que el isómero Z ha reaccionado totalmente, así como un 15% del isómero E. Por otra parte, la relación de integrales de las zonas metoxí-

lica y olefínica es de 9/1, mucho menor que la teórica (15/1), calculada a partir del etileno reaccionado y por comparación con el patrón interno de tolueno.

Por otra parte, el tratamiento de la solución pentánica con 1.00 g. (2.92×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo condujo, tras el tratamiento de separación habitual a 0.034 g de hexacarbonilo- μ - η -(dimetoxietino)-dicobalto(Co-Co), idéntico a una muestra auténtica.

1,2-Dicloro-1,2-dietoxietano

El método empleado está relacionado con los trabajos de Baganz y Domashke⁹⁹ y de Fiesselmann y Hörndler⁹⁷⁻⁸, siendo similar al desarrollado por A. Messeguer²³ para la preparación del 1,2-dicloro 1,2-dimetoxietano. (véase pág. 333).

En un matraz de 500 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se prepara una disolución de 96.0 g de glicoxal hidrato trimero (equivalentes a 1.37 mol de glicoxal y 0.915 mol de agua) en 187 ml (3.20 mol) de etanol absoluto recién destilado. Para conseguir que la disolución sea completa, se adiciona 1 ml de cloruro de tionilo y se calienta brevemente a reflujo. Una vez se ha homogeneizado el sistema, se deja enfriar.

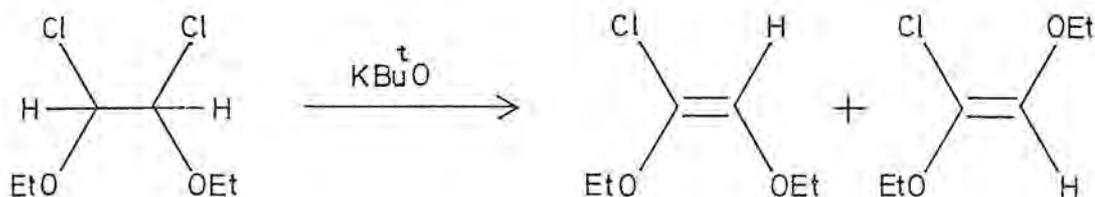
Aparte, en un matraz de 3 bocas, de 1 l. de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con embudo de adición de presión compensada, entrada de nitrógeno seco, termómetro interior para baja temperatura, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se dispone la

solución etanólica de glioxal preparada anteriormente, junto con 250 ml de tetracloruro de carbono. Se inicia el paso de nitrógeno seco y se introducen 240 ml (3.34 mol) de cloruro de tionilo en el embudo de adición. Se sumerge el matraz en un baño de hielo y sal, de manera que la temperatura interior alcance los 0° , y se inicia la adición de cloruro de tionilo a un ritmo tal que la temperatura de reacción no sobrepase los 5°. Cuando se ha añadido aproximadamente un 25% de la cantidad total de cloruro de tionilo se inicia un desprendimiento gaseoso intenso y el proceso se hace endotérmico. Se retira el baño refrigerante y se completa la adición de cloruro de tionilo a un ritmo tal que la temperatura del sistema se mantenga alrededor de los 5-6°. En estas condiciones, la adición dura unas 6 horas y una vez finalizada, se prosigue la agitación en atmósfera de nitrógeno durante toda la noche. Se evaporan a vacío el tetracloruro de carbono y el cloruro de tionilo no reaccionado, y el residuo se somete a una destilación a presión reducida, recogién dose 223 g de una fracción de p.eb. 90-100°/23 torr. Dicha fracción presenta un espectro de RMN (CCl₄) con seis bandas entre τ :4.40 y 5.60 ppm, las cuales se asignan a rac-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (τ :4.47(s)), meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (τ :4.55 (s), y 1-cloro-1,2,2-trietoxietano (τ :4.73(d, J=6Hz) y τ :5.59 (d, J=6Hz)), no apreciándose, por otra parte, la presencia de 1,1,2,2-tetraetoxietano. De la integración del espectro resulta que la composición de la mezcla binaria diclorado/monoclorado es 23/9, siendo la composición rac/meso del diclorado igual a 42/58. A continuación, en un Erlenmeyer de 500 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de

adición de presión compensada, se disponen 70.0 g (0.3 mol) de pentacloruro de fósforo, equivalentes a la cantidad de 1-cloro-1,2,2-trietoxietano presente en el destilado, se sumerge el matraz en un baño de hielo y se adiciona gota a gota el destilado en un período de 100 min. Una vez concluida la adición se prosigue la agitación durante 30 min., al término de los cuales el sistema se muestra incoloro y homogéneo. Por espectroscopía de RMN se comprueba la desaparición de las señales correspondientes al producto monoclorado, observándose que la relación rac/meso del diclorado ha pasado a ser 50/50. Se evaporan a vacío el cloruro de etilo y el oxiclорuro de fósforo formados, y a continuación se destila el producto, recogién dose 205 g de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (rac/meso: 39/61), de p.eb. 90-91°/17 torr (lit⁹⁸ 90°/15 torr) (Rendimiento: 80%).

RMN (CCl₄) τ : 4.49(s)(1H)rac, 4.57(s)(1H)meso, 5.70-6.70
(m) [(2H)rac + (2H)meso], 8.72(t, J=7H_z)
[(3H)rac+(3H)meso]

La composición rac/meso del producto varía con el tiempo hasta alcanzar un valor de equilibrio. Dicho valor depende de la temperatura del sistema y oscila entre 35/65 a 18° y 40/60 a 28°.

1-Cloro-1,2-dietoxieteno²⁵

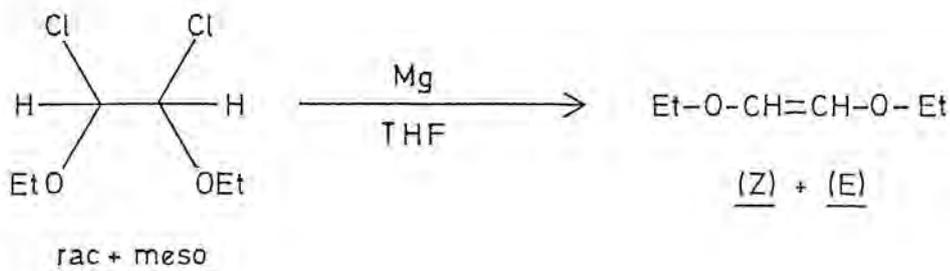
En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro interior para bajas temperaturas, entrada de nitrógeno seco y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, y adaptado mediante un tubo grueso de goma virgen a un Erlenmeyer conteniendo 45.0 g (0.242 mol) del complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico (1:1), se dispone una disolución de 40.0 g (0.214 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (rac/meso: 35/65) en 200 ml de hexano anhidro. Se enfría exteriormente a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona en pequeñas porciones, durante 60 min., el tert-butóxido potásico. Concluida la adición, se prosigue la agitación durante 60 min., al término de los cuales se adiciona una solución acuosa fría de carbonato potásico al 5% hasta disolución de las sales. Se separan rápidamente fases, y se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. Se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo se destila a vacío, obteniéndose 20.2 g de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno (Z/E: 58/42), de p.eb.

73-77°/26 torr (lit²⁵ 54-9°/10-11 torr)

(Rendimiento: 63%)

RMN (CCl₄) τ : 3.89(s)(1H)Z, 4.36(s)(1H)E, 5.9-6.5(m) [(4H)Z + (4H)E] 8.50-8.90(m) [(6H)Z + (6H)E]

El contacto prolongado del producto con la atmósfera conduce a la formación de pequeñas cantidades de una impureza (τ : 4.29), caracterizada como cloroetoxiacetato de etilo (véase pág. 267)

1,2-Dietoxieteno

Se ha preparado según el método de H. Baganz, K. Praefcke y J. Rost¹¹³

En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, embudo de adición de presión compensada, termómetro interior, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico para la salida de gases y un séptum para la introducción de reactivos, se disponen 7.80 g (0.32 mol) de magnesio en viruta y 30 ml de tetrahydrofurano anhidro. Se calienta a 50-60° mediante una lámpara de infrarrojo y se inyectan 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano. Una vez se ha iniciado la reacción, se adiciona una disolución de 30.0 g (0.16 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (rac/meso:40/60) en 120 ml de tetrahydrofurano anhidro, a un ritmo tal que la temperatura se mantenga alrededor de 50-55°¹. En estas condiciones, la adición dura unos 60 minutos. Una vez concluida, se prosigue la agitación durante 30 min., manteniendo la temperatura a 50° mediante calefacción exterior. Se deja enfriar y se adicionan 125 ml de éter y una disolución recién preparada de 50 g de

cloruro amónico en 200 ml de agua. Después de agitar un corto período de tiempo, se filtra rápidamente con succión a través de una placa filtrante de poro grueso. Se añaden al filtrado 100 ml de pentano para insolubilizar las fases, se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El análisis por espectroscopía de RMN del crudo de reacción revela que se ha obtenido una mezcla etilénica Z/E de composición 46/54. Se eliminan los disolventes a vacío sin calentar, y el residuo se destila al vacío ordinario, recogiénose una fracción de 13.4 g de (Z) y (E)-1,2-dietoxieteno (Z/E:46/54) de p.eb. 50°/29 torr (lit¹¹³ = 133-4°/760 torr)
(Rendimiento: 72%)

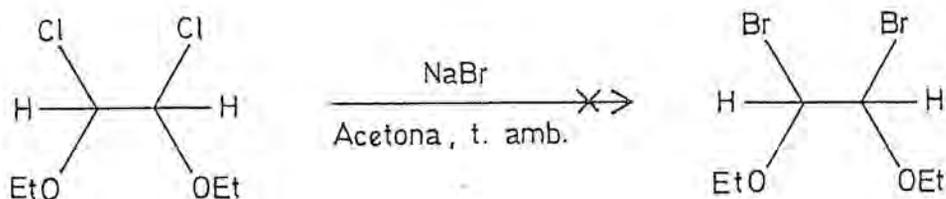
RMN (CCl₄) τ : 3.92(s)(1H)E, 4.91(s)(1H)Z, 6.30(q,J=7Hz)
(2H)Z, 6.46(q,J=7Hz)(2H)E, [8.81(t,J=7Hz)
+8.84(t,J=7Hz)] (3H)Z+(3H)E

Notas

1.- Eventualmente se ha observado la paralización de la reacción durante la adición, en cuyo caso se añadió una cantidad adicional de magnesio (aprox. 1.5 g) y se calentó externamente a 60°, reiniciando la reacción mediante la adición de 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano.

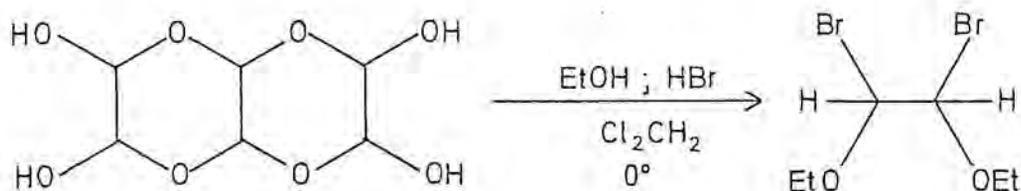
1,2-Dibromo-1,2-dietoxietano

A) Por substitución Cl/Br en el 1,2-dicloro-1,2-dietoxietano.



En un matraz de 500 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica y atmósfera de nitrógeno seco se disponen 300 ml de acetona destilada sobre pentóxido de fósforo, 127 g (1.23 mol) de bromuro sódico secado a vacío sobre pentóxido de fósforo y 29 g (0.155 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (rac/meso: 39/61). Se inicia agitación magnética observándose que el sistema adquiere coloración rojiza, cada vez más intensa. Después de 24 horas, el sistema presenta coloración negra. Se extrae una muestra y después de evaporar el disolvente se estudia por RMN, observándose la ausencia completa de señal etílica. Se abandona la operación.

B) A partir de glioxal, etanol y bromuro de hidrógeno

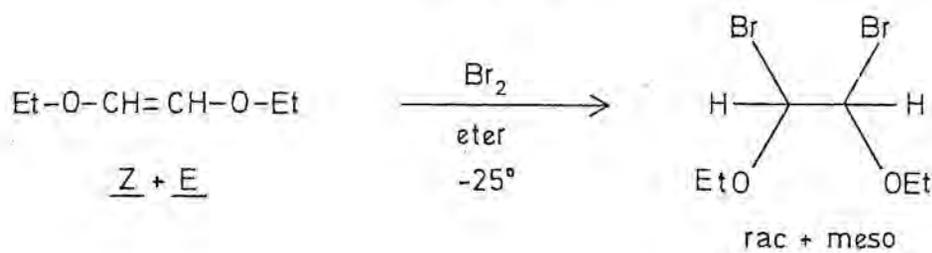


Se sigue una metódica basada en la patente Brit. nº 785998¹⁰⁰

En un matraz de tres bocas, de 500 ml de capacidad, equipado con un tubo largo de entrada de gases y un tubo de cloruro cálcico, y dotado de agitación magnética, se dispone una disolución de 35g de glioxal hidrato trímero (equivalentes a 0.50 mol de glioxal y 0.33 mol de agua) en 59 ml (1 mol) de etanol absoluto. Se enfría el contenido del matraz a 0° mediante un baño de hielo y se inicia el paso de una corriente de bromuro de hidrógeno generada a partir de 125g (0.95 mol) de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno anhidro y 176 g (1.1 mol) de bromo. En las condiciones de reacción seleccionadas, el paso de bromuro de hidrógeno se prolonga durante 4 horas, al término de las cuales se da la reacción por terminada.

Se evapora el disolvente a vacío en frío, obteniéndose un residuo de 90g constituido por un líquido rojizo cuyo espectro de RMN muestra la presencia de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-diethoxyetano (rac/meso: 44/56). La integración de los protones bromoacetálicos representa un 40% de la señal total de la zona de 4.00-5.00 ppm. No se consigue separar el producto por enfriamiento.

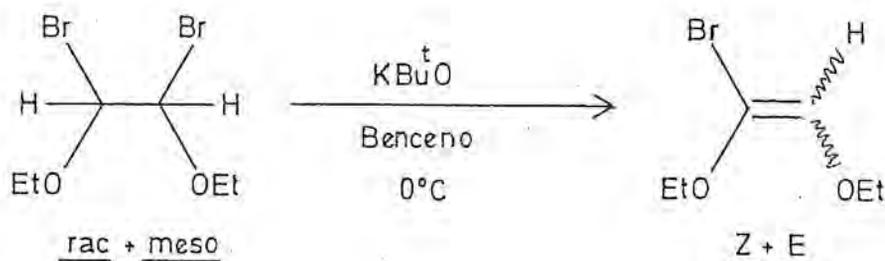
c) Por bromación de (Z) y (E)-1,2-dietoxieteno



Se ha seguido el procedimiento de S.M. McElvain y C.H. Stammer²⁴.

En un matraz de 100ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se disponen 9.30g (0.080 mol) de (Z) y (E)-1,2-dietoxieteno (Z/E: 48/52) y 10 ml de éter anhidro. Se enfría el contenido del matraz a -25° mediante un baño exterior de acetona/CO₂ sólido y se adiciona lentamente bromo aprox. 4.10 ml (0.08 mol) hasta no decoloración. Mediada la adición se produce una abundante precipitación, por lo que la agitación magnética debe substituirse por agitación manual. Concluida la adición, se evapora el disolvente a vacío en frío, obteniéndose una masa cristalina blanca de 22g (rendimiento: 100%), que se disuelve rápidamente en benceno para su utilización posterior (véase pág. 365). Por espectroscopía de RMN se observa, en la región de τ : 4.0 ppm, la presencia de dos señales singlete a τ 4.02 y 4.09, que se asignan, respectivamente, a las formas rac y meso del producto, resultando de su integración relativa una composición rac/meso: 33/67.

RMN (CCl₄) τ : 4.02(s)(1H)rac, 4.09(s)(1H)meso, 5.90-6.70(m) [(2H)rac+(2H)meso], 8.60-8.90(m) [(3H)rac+(3H)meso]

1-Bromo-1,2-dietoxieteno

Se ha preparado por el procedimiento de S. M. McElvain y C. H. Stammer,²⁴ con diversas variaciones²⁷.

A) A partir de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-dietoxietano puro (véase pág. 364).

En un matraz de tres bocas, de 250 ml de capacidad, dotado de agitación magnética, equipado con un tubo de cloruro cálcico y conectado mediante un tubo de Teflon a otro matraz conteniendo una disolución de 22.0 g (0.080 mol) de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-dietoxietano (rac/meso: 33/67) en 30 ml de benceno, enfriada a 0° mediante un baño de hielo, se disponen 16.4 g (0.088 mol) del complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico (1:1) y 30 ml de benceno. Se enfría el contenido del matraz a 0° mediante un baño de hielo y, agitando enérgicamente, se adiciona en pequeñas porciones, a lo largo de 20 min., la solución bencénica de 1,2-dibromo-1,2-dietoxietano. Concluida la adición, se agita a 0° durante 70 min., al término de los cuales se adiciona la mínima cantidad de solución acuosa de carbonato potásico al 5% para

disolver las sales. Se separan las fases rápidamente y se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación del disolvente a vacío se obtienen 14.1 g. de un líquido ligeramente amarillo, cuyo espectro de RMN presenta en la región de τ : 3.5-4.5 ppm dos señales a 3.71 y 4.30, que se asignan respectivamente a las formas Z y E de la olefina. Por otra parte, de la integración relativa de dichas señales resulta una composición isomérica $\underline{Z}/\underline{E} = 8/92$. Por destilación a presión reducida se separa una fracción de 11.38 g., de p.eb. 81-3^o/27 torr, constituida por una mezcla isomérica Z/E: 22/78¹ y contaminada por un 4% de bromoetoxiacetato de etilo²

(Rendimiento: 73%)

RMN (CCl_4) τ : 3.71(s)(1H)Z, 4.30(s)(1H)E, 5.90-6.40(m)
 [(4H)Z + (4H)E], 8.50-8.90(m) [(6H)Z + (6H)E]

Notas

1.- El proceso de isomerización E→Z observado en la destilación progresa igualmente a temperatura ambiente. Así, seis días después de la destilación y sin mediar ningún tratamiento, la composición del producto ha pasado a Z/E: 54/46.

2.- Cualquier contacto prolongado del producto con la atmósfera provoca un aumento considerable en la proporción del alcoxi-bromoéster (véase pág. 265).

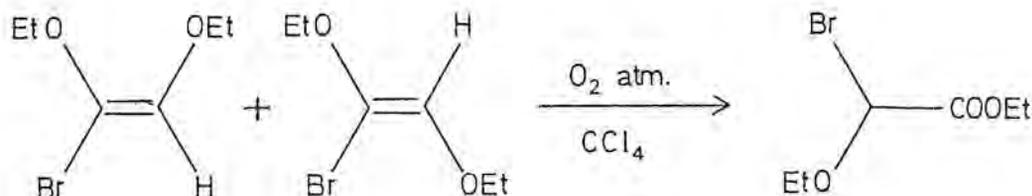
B) A partir de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-dietoxietano crudo (véase pág. 363).

En un matraz de tres bocas, de 250 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica y entrada de nitrógeno seco y equipado con un tubo en Y, en una de cuyas bocas se halla adaptado un Erlenmeyer conteniendo 30.6 g de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-dietoxietano crudo (rac/meso: 44/56) y en la otra un tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 20.60 g (0.111 mol) del complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico 1:1 y 70 ml de pentano.

Se enfría a 0° el contenido del matraz mediante un baño de hielo y, agitando enérgicamente, se adiciona en pequeñas porciones a lo largo de 20 min. el derivado dibromado. Concluida la adición, se agita a 0° durante 60 min. y a continuación, sin separar el precipitado, se evapora el disolvente a vacío y se destila el residuo a través de una columna de 7 cm de anillos raschig, separándose una fracción de 4.45 g, de p.eb. 77°/20 torr, constituida por (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno

RMN (CCl_4) τ : 4.30(s)(1H), 6.16(q, J=7Hz)(2H), 6.24 (q, J=7Hz)(2H), 8.73(t, J=7Hz)(3H), 8.77(t, J=7Hz)(3H)

Oxidación atmosférica de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno:
Bromoetoxiacetato de etilo²¹⁶

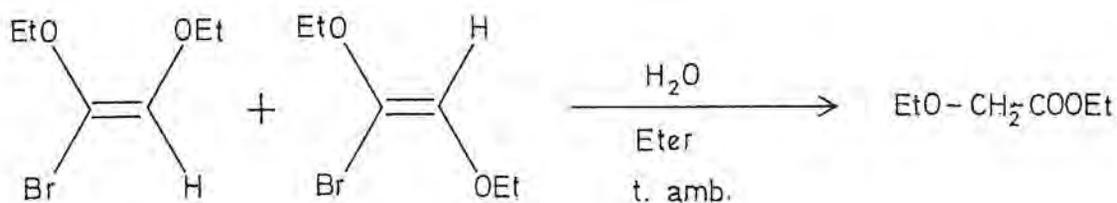


Una disolución al 15% de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno (Z/E: 22/78) en tetracloruro de carbono se deja en reposo en contacto con la atmósfera y protegida de la humedad, durante 24 horas, al término de las cuales se observa por espectroscopía de RMN la total desaparición de las olefinas de partida y la formación exclusiva de un solo producto, identificado por sus datos espectroscópicos como bromoetoxiacetato de etilo.

RMN (CCl₄) τ : 4.01(s)(1H), 5.50-6.50(m)(4H), 8.65(t, J=7Hz)
 (6H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2985, 2940, 1770, 1750, 1290, 1250, 1190,
 1130, 1100, 1035, 865 cm⁻¹

Hidratación de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno: Etoxiacetato de etilo

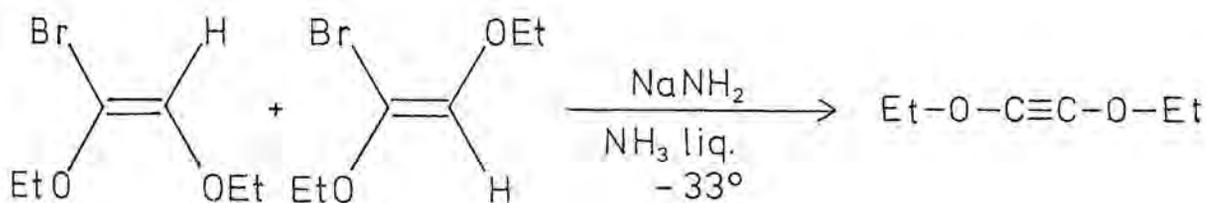


En un matraz de 50 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo y dotado de agitación magnética se disponen 2.41 g (1.24×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno (Z/E: 54/46), ligeramente contaminado (7%) con bromoetoxiacetato de etilo, y 25 ml de éter saturado de agua. Se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos y a continuación se trata con 30 ml de solución acuosa de carbonato potásico al 10%. Se separan fases, se extrae la fase acuosa con 20 ml de éter y se secan los extractos etéreos reunidos sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación del disolvente de la solución anhidra se obtienen 1.50 g de un líquido claro constituido por etoxiacetato de etilo con trazas de (Z)-1-bromo-1,2-dietoxieteno y bromoetoxiacetato de etilo

RMN (CCl_4) τ : 5.84 (q, J=7Hz)(2H), 6.08(s)(2H), 6.49(q, J=7Hz)(2H), 8.60-9.00(m)(6H)

Dietoxietino

1.- Por deshidrobromación de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno mediante amiduro sódico en amoníaco líquido



1.1.- A partir de mezclas ricas en isómero Z

1.1.1.- Eter como codisolvente

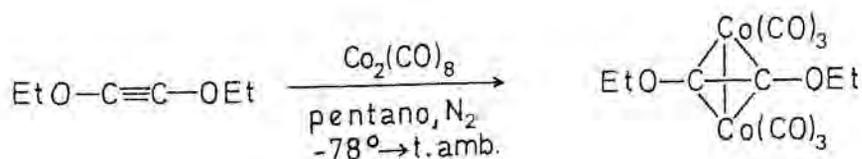
La metódica seguida se basa en los trabajos de L. Brandsma, E. Harryvan y J. F. Arens²⁷.

En un matraz de tres bocas, de 100 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, condensador de acetona/CO₂ sólido, embudo de adición de presión compensada, entrada de nitrógeno seco y tubo de hidróxido potásico para la salida de gases, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 0.55 g (0.024 mol) de sodio y 25 ml de amoníaco líquido.

Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 4.00 g (2.05x10⁻² mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno (Z/E:53/47), contaminado con un 8% de 2-bromo-2-etoxiacetato de etilo, en 15 ml de éter abso-

luto, observándose notable reflujo de amoníaco y desarrollo de coloración marrón en el sistema. Se agita durante 8 min., al término de los cuales se adicionan 35 ml de agua destilada helada. Se separan fases, extrayendo la fase acuosa con 15 ml de éter. Se lavan los extractos orgánicos reunidos con 10 ml de tampón 0.1 M de fosfatos ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$) y se secan a baja temperatura sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación a vacío de una parte de la solución se obtiene un aceite amarillento, con el olor de éter acetilénico, que al adquirir temperatura ambiente sufre un calentamiento espontáneo. Al cabo de 45 min, el olor acetilénico ha desaparecido totalmente. Por espectroscopía de RMN se comprueba que la relación $\underline{Z}/\underline{E}$ en el producto es de 1/9, siendo la relación de las señales olefínica/metilénica de 1/11, frente a 1/4 en el producto de partida. Se deja a temperatura ambiente la solución etérea del diéter acetilénico y después de 120 min. se evapora el disolvente a vacío, recuperándose en conjunto 2.35 g. Del espectro de RMN del crudo de reacción y del balance de materia se deduce que han reaccionado un 65% de los etilenos de partida, siendo atacado preferentemente el isómero \underline{Z} , y que el dietoxietino es esencialmente estable en las condiciones de la reacción.

1.1.2.- Pentano como codisolvente: Captación del dietoxietino con dicobalto octacarbonilo. Hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto (Co-Co)



i) En una operación similar a la descrita anteriormente se adiciona sobre una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido, preparada a partir de 0.60 g (0.026 mol) de sodio y 30 ml de amoníaco líquido, una disolución de 4.00 g (2.05×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno (Z/E : 53/47), contaminado con un 8% de 2-bromo-2-etoxiacetato de etilo, en 15 ml de pentano. Después de agitar 15 min. a la temperatura de equilibrio, se adicionan 15 ml de pentano y se procede al aislamiento y secado del producto a baja temperatura.

El estudio por espectroscopía de RMN de una muestra del crudo, previamente equilibrada a temperatura ambiente, indica que ha reaccionado la totalidad del isómero Z; por otra parte, la relación de las señales olefínica/metilénica es de 1/15, indicando un ataque mínimo del 75% del producto de partida.

ii) Se dispone la solución pentánica del dietoxiacetileno en un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un tubo en Y con entrada de nitrógeno seco, y, manteniendo el sistema a -78° mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido, se adicionan 2.00 g (5.85×10^{-3} mol) de dicobalto octa-carbonilo y 20 ml de pentano. Se agita mientras el sistema alcanza la temperatura ambiente (120 min.), y, a continuación 90 min. más. Se filtra, y el filtrado se concentra a vacío suministrando un aceite de color negro que se cromatografía en columna sobre alúmina neutra tratada con acetato de etilo, utilizando pentano como eluyente. Se colecta la fracción con coloración roja que contiene el complejo del diéter acetilénico y se purifica por cromatografía de capa fina preparativa (alúmina, pentano),

obteniéndose 148 mg de hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-di-cobalto (Co-Co), de p.f. 39-40^o

(Rendimiento: 2.7% respecto a la olefina reaccionada)

RMN (CCl₄) τ : 6.16(q, J=7Hz)(2H), 8.58(t, J=7Hz)(3H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx: 2990, 2940, 2880, 2092, 2050, 2025, 1592,
1475, 1450, 1387, 1357, 1205, 1120, 1038,
965, 940, 860 cm⁻¹

E.M. : 400(4.0)M⁺, 372(17.4), 288(5.1), 287(13.7), 260(8.8),
259(30.3), 258(14.3), 231(34.5), 230(20.5), 203(23.2),
202(21.4), 175(13.2), 174(18.8), 162(6.5), 158(5.0),
147(8.2), 146(12.8), 131(7.7), 130(11.0), 118(24.1),
115(6.1), 87(18.7), 71(6.5), 59(12.7), 57(10.8),
46(25.4), 45(49.2), 44(100), 43(73.9), 42(26.3),
41(17.3)

Ion molecular

Calculado para C₁₂H₁₀Co₂O₈: 399.9039

Hallado : 399.9026

1.2.- A partir de (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno

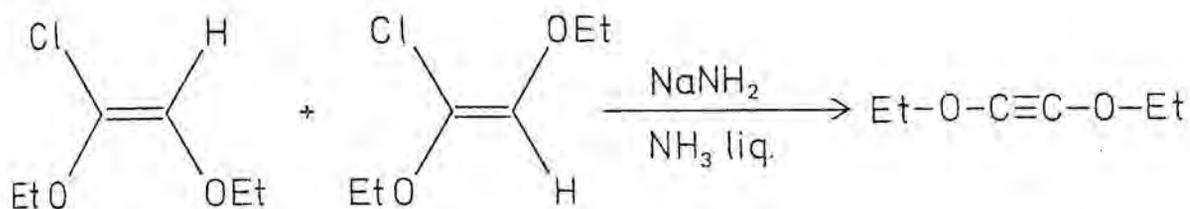
Se sigue la metódica de Brandsma, Harryvan y Arens²⁷

En un matraz de tres bocas, de 100 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, condensador de acetona/CO₂ sólido, embudo de adición de presión compensada, entrada de N₂ seco y tubo de hidróxido potásico para la salida de gases, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada a partir de 0.51 g (2.2×10^{-2} mol) de sodio y 25 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adiciona rápidamente una disolución de 4.3 g (2.2×10^{-2} mol) de (E)-1-bromo-1,2-dietoxieteno en 20 ml de éter absoluto, conteniendo un standard interno de tolueno. Se agita durante 5 minutos y a continuación se adicionan 40 g de hielo picado, separando seguidamente las fases y secando la fase orgánica a -78° sobre carbonato potásico anhidro.

Por espectroscopía de RMN de una muestra previamente equilibrada a temperatura ambiente se comprueba que se ha atacado solamente un 10% de la olefina.

El tratamiento del crudo de reacción, en las condiciones usuales, con dicobalto octacarbonilo no conduce a la formación de cantidad detectable del complejo de dietoxietino.

2.- Por deshidrocloración de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno mediante amiduro sódico en amoníaco líquido.



2.1.- Sin empleo de codisolvente: Captación del dietoxieteno con dicobalto octacarbonilo.

i) En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de atmósfera de nitrógeno seco, agitación mecánica, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico para la salida de gases y embudo de adición de presión compensada, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 2.0 g (0.087 mol) de sodio y 90 ml de amoníaco. Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adicionan 10 g (0.066 mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno (Z/E: 58/42) juntamente con un estándar interno de tolueno, observándose notable reflujo de amoníaco y desarrollo de coloración rojiza en el sistema. Concluida la adición, se agita durante 40 min, al término de los cuales se adicionan 50 ml de hexano y, a continuación, 100 ml de agua destilada helada, separando fases rápidamente. Se lava la solución hexánica con 15 ml de tampón 0.1 M de fosfatos y a continuación se seca a baja temperatura (-78°)

sobre carbonato potásico anhidro. El análisis por espectroscopía de RMN de una muestra del crudo, previamente mantenida a temperatura ambiente durante 120 minutos, revela que se ha atacado un 40% del etileno de partida, siendo la composición Z/E en el crudo de reacción 44/56. Por otra parte, la relación de las señales olefínica/metilénica en el crudo de reacción es de 1/6.5, frente a 1/4 en la olefina de partida.

ii) En un matraz de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un tubo en Y con entrada de nitrógeno seco, se disponen 3.20 g (9.36×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo. Se enfría el sistema exteriormente mediante un baño de metanol/CO₂ sólido y se adiciona rápidamente la solución hexánica, anhidra y fría, de dietoxietino. Se agita en atmósfera inerte mientras el sistema adquiere temperatura ambiente y a continuación un período adicional de 90 minutos. Se filtra y seguidamente se elimina el disolvente a vacío en frío. El residuo de la evaporación se cromatografía en columna sobre alúmina neutra tratada con acetato de etilo, eluyendo con pentano. Se recoge la fracción coloreada en rojo que contiene el complejo y por evaporación se obtiene un aceite rojizo constituido por el complejo del dietoxietino contaminado por restos de tolueno y (E) y (Z)-1-cloro-1,2-dietoxieteno. Se eliminan a vacío (0.1 torr) y temperatura ambiente las impurezas y el residuo se cromatografía en columna (alúmina/pentano), suministrando 0.132 g de hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto (Co-Co), de p.f. 38-9^o, espectroscópicamente idéntico a una muestra auténtica

(Rendimiento: 1.25% respecto a la olefina reaccionada)

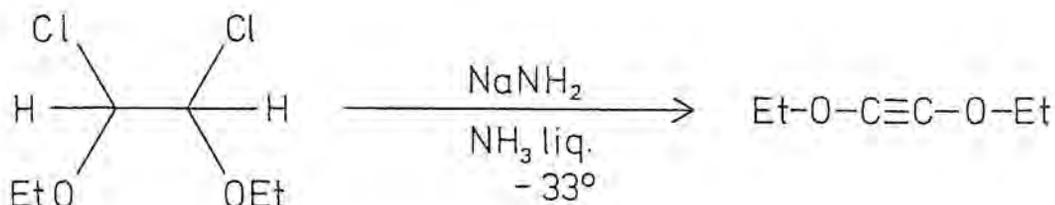
2.2.- Eter como codisolvente

i) En una operación similar a la descrita anteriormente, se adicionó sobre una suspensión de amiduro sódico en amoníaco, preparada a partir de 2.3 g (0.1 mol) de sodio y 100 ml de amoníaco, una disolución de 10.2 g (0.67 mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno (Z/E: 58/42) en 25 ml de éter anhidro. Después de agitar 30 min. a la temperatura de equilibrio, se adicionaron 50 ml de pentano y se procedió al aislamiento del producto. El análisis del crudo por espectroscopía de RMN reveló que había reaccionado un 55% de los etilenos de partida, siendo la composición Z/E en el crudo de reacción 46/54. Además la relación de las señales olefínica/metilénica en el crudo de reacción fue de 1/6.8, frente a 1/4 en la olefina de partida.

ii) En otra operación, empleando también éter anhidro como c disolvente, se trabajó a una relación molar de amiduro sódico/olefina de 2/1, prolongando la reacción durante 120 minutos. El análisis del crudo de reacción por espectroscopía de RMN reveló que el etileno de partida había sido atacado en un 80%. Por otra parte, la composición Z/E de la mezcla etilénica en el crudo fue de 43/57, frente a 58/42 en el producto de partida. Además, la relación de las señales olefínica/metilénica en el crudo fue de 1/5.3 frente a 1/4 en la olefina de partida.

Mediante el tratamiento habitual del crudo de reacción con dicobalto octacarbonilo, no se evidenció la formación del complejo del dietoxietino.

3.- Por doble deshidrocloración de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano



En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de atmósfera de nitrógeno seco, agitación mecánica, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico para la salida de gases y embudo de adición de presión compensada, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 6.00 g (0.25 mol) de sodio y 250 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adicionan 18.7 g (0.1 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dietoxietano (rac/meso : 35/65) y a continuación se agita durante 30 min. Se adicionan 50 ml de hexano y 250 g de hielo picado, y se separan fases. Se extrae la fase acuosa con 50 ml de hexano y los extractos orgánicos combinados se lavan con 25 ml de tampón 0.1 M de fosfatos (Na₂HPO₄/NaH₂PO₄), secando finalmente a -78° sobre una mezcla de sulfato sódico y carbonato potásico anhidros. El volumen de la solución hexánica anhidra es de 95 ml. Con dicha solución se realizan las siguientes experiencias

a) Descomposición térmica del dietoxietino

Se toman 10 ml de disolución y se dejan a temperatura ambiente durante 120 minutos. Por evaporación del disolvente a vacío se obtienen 0.670 g de un aceite que por cromatografía de

capa fina (sílica; hexano/éter:1/1) muestra estar compuesto por un gran número de componentes. Por espectroscopía de RMN se aprecia la existencia de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno en proporción Z/E=14/86. Por otra parte la relación de las señales olefínica/metilénica en el crudo de reacción es de 1/13, indicando un ataque mínimo del 70% de las olefinas intermedias.

b) Hidratación del dietoxietino a etoxiacetato de etilo

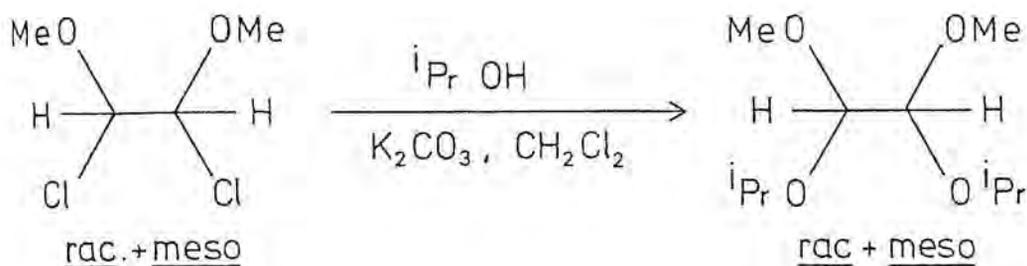
En un matraz de 250 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, y enfriado exteriormente a 0° mediante un baño de hielo, se disponen 50 ml de la solución hexánica fría del dietoxietino y 50 ml de ácido sulfúrico 1N. Se agita durante 45 min. y a continuación se separan fases, extrayendo la fase acuosa con 25 ml de cloruro de metileno y secando finalmente sobre sulfato magnésico anhidro. El estudio por CCF (sílica; hexano/éter:1/1) revela una constitución muy similar a la observada en el estudio de la descomposición térmica del dietoxietino (véase apartado a). Por evaporación de disolventes a vacío se obtiene un residuo líquido de 3.20 g que por espectroscopía de RMN muestra contener (Z) y (E)-1-cloro-1,2-dietoxieteno, en proporción (Z/E=14/86). Por otra parte, la relación de las señales olefínica/metilénica es de 1/10, sin que se observe de forma clara el singlete del etoxiacetato de etilo a τ : 6.1-6.2. Se toma una muestra de 204 mg del crudo y se cromatografía en capa fina preparativa (sílica; hexano/éter:1/1). De la fracción menos polar ($r_f = 0.75$) se recuperan 45 mg de un líquido constituido por etoxiacetato de etilo (τ : 6.1(s); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1753, 1735 cm^{-1}) y (Z) y (E)-1-

cloro-1,2-dietoxieteno (Z/E=1/2), en proporciones molares 2:1, equivalentes a una obtención total de 0.45 g del éster.

(Rendimiento: 6.5% respecto al diclorado de partida)

c) Captación del dietoxietino con dicobalto octacarbonilo

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco se disponen 0.99 g (2.89×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo y 20 ml de hexano. Se enfría externamente a -15° mediante un baño de hielo y sal y se adicionan 30 ml de la solución hexánica fría del dietoxietino. Después de agitar durante 2 horas a -15° se deja que el sistema adquiera temperatura ambiente (3 horas), prosiguiendo luego la agitación durante 1/2 hora más. Se filtra a vacío, se evapora el disolvente en frío y el residuo se cromatografía en columna sobre alúmina neutra, eluyendo con hexano y recogiendo la fracción roja, rica en el complejo de dietoxietino. Dicha fracción se purifica por cromatografía de capa fina preparativa obteniéndose 0.062 g de hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto (Co-Co), de p.f. $39-40^{\circ}$ (Rendimiento: 0.57% respecto al diclorado de partida)

1,2- Diisopropoxi-1,2-dimetoxietano

i) En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, embudo de adición de presión compensada, termómetro interior, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 160 g de carbonato potásico, activado por calefacción a 250° durante 15 horas, y 250 ml de alcohol isopropílico absoluto.

Se inicia agitación muy enérgica y se adiciona rápidamente una disolución de 64.0 g (0.40 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 50/50) en 40 ml de diclorometano¹, observándose que la temperatura del sistema se eleva lentamente hasta estabilizarse a 38-40°. Después de 20 horas de agitación se aprecia reacción total² del derivado diclorado de partida. Se filtra³, lavando el precipitado repetidamente con diclorometano, y la fase orgánica se concentra a vacío. Mediante destilación al vacío ordinario se obtienen, después de separar el isopropoxime-toxiacetaldehído eventualmente formado (véase pág 385), 60.0 g de rac y meso-1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 50/50) de p.eb. 88-91°/21 torr. (Rendimiento: 73%)

RMN (CCl_4) τ : 5.80(s)(1H)rac; 5.85(s)(1H)meso; 6.20(m,
 J=6Hz) [(1H)rac+(1H)meso]; 6.70(s)(3H)
meso; 6.73(s)(3H)rac; [8.84(d,J=6Hz) +
 8.87(d,J=6Hz)] [(6H)rac + (6H)meso]

IR(CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2970, 2930, 2827, 1465, 1450, 1380, 1370,
 1330, 1290, 1210, 1192, 1178, 1120, 1090,
 1060, 978, 950, 928, 862 cm^{-1}

Análisis.-

Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C, 58.31 : H, 10.76

Hallado : C, 58.17 : H, 10.72

Notas

1.- La no utilización de diclorometano como codisolvente provoca una mayor velocidad de reacción, que se traduce en una mayor temperatura de reacción y repercute desfavorablemente en el rendimiento.

2.- Un control simple del proceso de la reacción puede efectuarse introduciendo una varilla de vidrio en la mezcla reaccionante y tocando con ella un papel indicador húmedo. Tras la inicial coloración azul debida a los gránulos de carbonato potásico, se desarrolla rápidamente color rojo debido al ácido liberado en la hidrólisis del diclorado. Cuando la reacción es total, la segunda parte del proceso no ocurre. Es conveniente confirmar por RMN el punto final de la reacción.

3.- Alternativamente, el crudo de reacción puede adicionarse sobre una mezcla agitada de cloruro de metileno y agua, separando fases, extrayendo la fase acuosa con cloruro de metileno y secando los extractos orgánicos reunidos previamente a la concentración y destilación.

ii) En una operación similar a la anteriormente descrita, se partió de 3.00 g (0.0189 mol) de meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano, 9.83 g de carbonato potásico, 25 ml de alcohol isopropílico absoluto y 20 ml de cloruro de metileno. Una vez concluida la reacción y por evaporación de disolventes del crudo se obtuvieron 3.48 g . de un líquido claro constituido por un solo isómero acetálico caracterizado como meso-1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano. (Rendimiento crudo: 92%)

RMN (CCl_4) τ : 5.85(s)(1H); 6.19(m, J=6Hz)(1H); 6.70(s)(3H)
[8.84(d, J=6Hz) + 8.87(d, J=6Hz)] (6H)

Estudio de la estabilidad del 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano

A) Estabilidad térmica

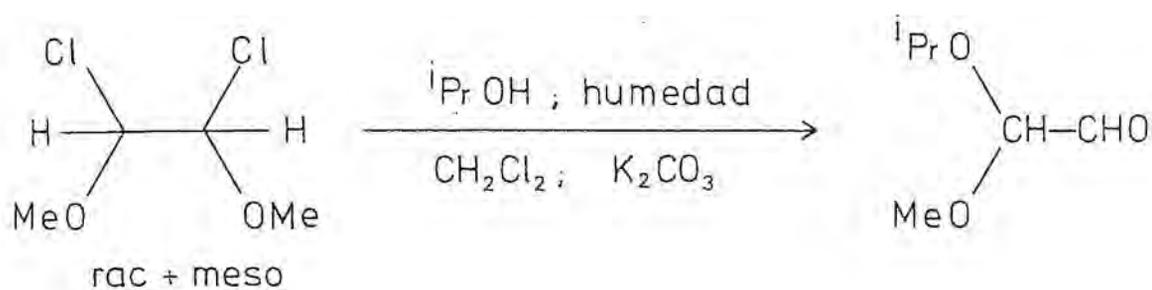
En un matraz de 5 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 0.625 g de 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano y el sistema se calienta a 130° durante 70 minutos. Se deja enfriar y se recuperan 0.601 g del producto de partida inalterado.

B) Estabilidad térmica en presencia de ácido p-toluensulfónico.

En un matraz de 5 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 0.600 g de 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano, y un cristal (aprox. 5 mg) de ácido p-toluensulfónico, y el sistema se calienta a 130° durante 70 minutos. Se deja enfriar y se recuperan 0.570 g de producto de partida inalterado.

C) Estabilidad térmica en presencia de humedad

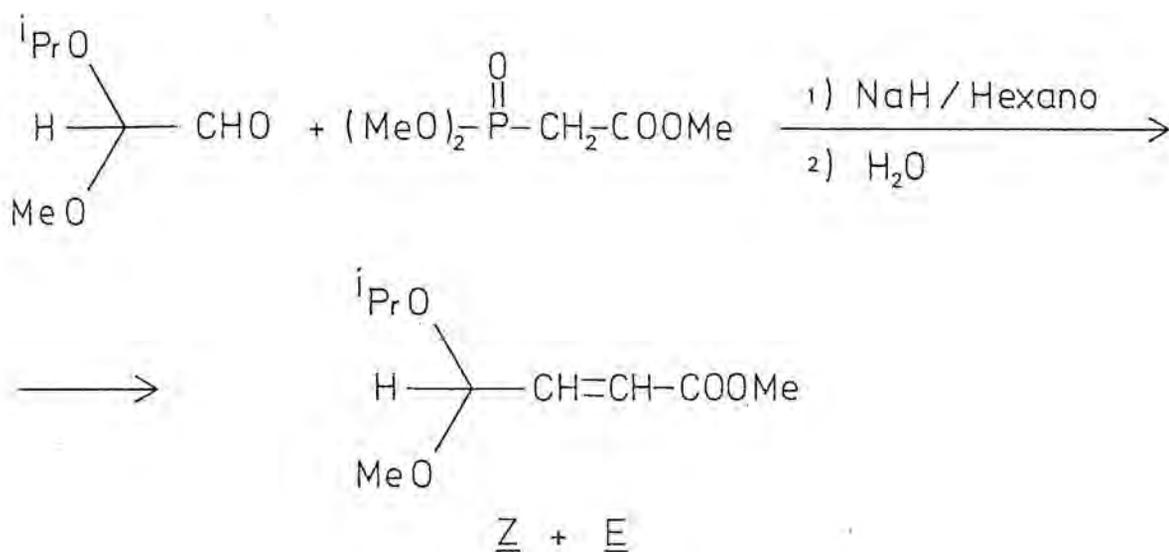
En un matraz de 5 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo, se disponen 0.480 g de 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano y 0.100 g de agua, observándose la formación de dos fases. Se calienta a 90° durante 70 minutos, se deja enfriar y se diluye en cloruro de metileno, secando con sulfato sódico anhidro. Por evaporación del disolvente se recupera el producto de partida inalterado.

Isopropoximetoxiacetaldehido

La fracción de cabezas de la destilación del 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano se somete a una rectificación al vacío ordinario a través de una columna vigreux de 40 cm de longitud, reuniéndose la fracción de p.eb. 41-2º/14 torr, constituida por isopropoximetoxiacetaldehido (Rendimiento: 2-3%)

RMN (CCl₄) τ : 0.72(d, J=2.7Hz)(1H); 5.58(d, J=2.7Hz)(1H);
6.10(m, J=6Hz)(1H); 6.67(s)(3H); [8.75(d, J=6Hz) + 8.83(d, J=6Hz)] (6H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 2930, 2827, 1742, 1461, 1451, 1380,
1370, 1325, 1300, 1200, 1175, 1120, 1060,
955 cm⁻¹

4-Isopropoxi-4-metoxicrotonato de metilo

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, entrada de nitrógeno seco y embudo de adición de presión compensada, se disponen 0.116 g (4.80×10^{-3} mol) de hidruro sódico (obtenidos por lavado con pentano de 0.200 g de una dispersión de NaH en aceite mineral) y 10 ml de hexano anhidro. Se adiciona, lentamente y con agitación, una disolución de 0.874 g (4.80×10^{-3} mol) de metoxicarbonilmetilfosfonato de dimetilo en 5 ml de hexano anhidro, observándose el desprendimiento de hidrógeno y la formación de la correspondiente sal sódica. Transcurridos 30 minutos, se adiciona una disolución de 0.575 g (4.36×10^{-3} mol) de isopropoximetoxiacetaldehído en 10 ml de pentano, observándose la desaparición de la casi totalidad del precipitado. Se agita durante 120 minutos a temperatura ambiente y a continuación se adicionan 10 ml de agua destilada. Se separa la fase orgánica, lavándose sucesivamente con 10 ml de solución acuosa 2N de NaOH y 10 ml de

solución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato sódico anhidro, se evapora el disolvente y el residuo se destila a vacío, recogién dose 0.610 g de 4-isopropoxi-4-metoxicrotonato de metilo ($\underline{Z}/\underline{E}=22/78$), de p.eb. 122^o/14 torr

(Rendimiento: 75%)

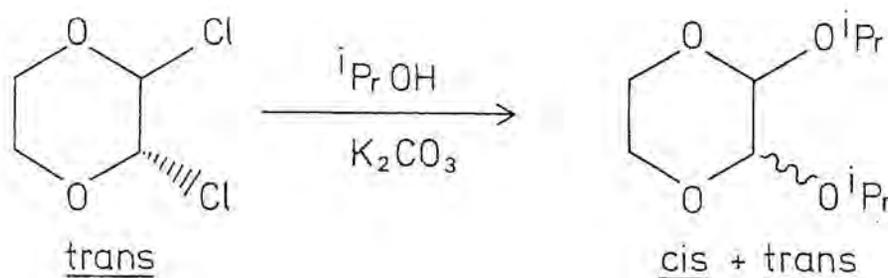
RMN (CCl_4) τ : 3.28 (dd, $J_1=16\text{Hz}$, $J_2=4\text{Hz}$)(1H) \underline{E} ; 3.98 (dd, $J_1=16\text{Hz}$, $J_2=4\text{Hz}$)(1H) \underline{E} ; 4.02-4.18(m)(2H) \underline{Z} ; 4.96(dd, $J_1=4\text{Hz}$, $J_2=1.5\text{Hz}$) [(1H) \underline{Z} + (1H) \underline{E}]; 6.08(m, $J=6\text{Hz}$) [(1H) \underline{Z} + (1H) \underline{E}]; 6.25(s) [(3H) \underline{Z} + (3H) \underline{E}]; 6.67(s)(3H) \underline{Z} ; 6.72(s)(3H) \underline{E} ; 8.72-8.88(m) [(6H) \underline{Z} + (6H) \underline{E}]

IR (CCl_4) $\tilde{\nu}_{\text{máx}}$: 2978, 1731, 1668, 1654, 1465, 1454, 1437, 1381, 1370, 1350, 1325, 1300, 1276, 1197, 1170, 1125, 1055, 1040, 980, 955, 910, 860 cm^{-1}

Análisis

Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$: C 57.50; H 8.58

Hallado : C 57.42; H 8.56

2,3-Diisopropoxi-1,4-dioxano²⁴⁶

En un matraz de 3 bocas, de 1/2 l. de capacidad, provisto de agitación magnética, entrada de nitrógeno seco, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 15.7 g (0.100 mol) de trans-2,3-dicloro-1,4-dioxano, 120 g (2 mol) de 2-propanol anhidro y 55.2 g (0.4 mol) de carbonato potásico anhidro, activado por calefacción a 250° durante 3 horas. Se inicia agitación enérgica y se calienta el sistema a reflujo controlando periódicamente por RMN el progreso de la reacción. Al cabo de 20 horas la desaparición del producto de partida es total. Se deja enfriar y se vierte el contenido del matraz de reacción sobre 200 ml de cloruro de metileno en un embudo de decantación, adicionando la mínima cantidad de agua para disolver las sales. Se separan las fases, se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro, se evaporan los disolventes al vacío ordinario y el residuo se destila a alto vacío, recogiénose 18.6 g de cis y trans-2,3-diisopropoxi-1,4-dioxano (cis/trans: 60/40) de p. eb. 49-50°/0.2 torr. (Rendimiento: 91%)

RMN (CCl_4) τ : 5.63(s)(1H)cis; 5.71(s)(1H)trans; 5.85-6.85
(m) [(3H)cis + (3H)trans]; 8.82(ψ t, J = 5.5 Hz)
[(6H)cis + (6H)trans]

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx: 2970, 2930, 1580, 1368, 1180, 1120, 1085,
1069, 1045, 910 cm⁻¹

E.M. : 204(M⁺)(0.5), 145(12.9), 119(7.6), 116(51.9), 103
(24.3), 89(6.2), 74(71.4), 73(100), 70(7.1), 60
(5.7), 47(5.0), 45(34.3), 43(44.8), 42(15.2), 41
(13.3)

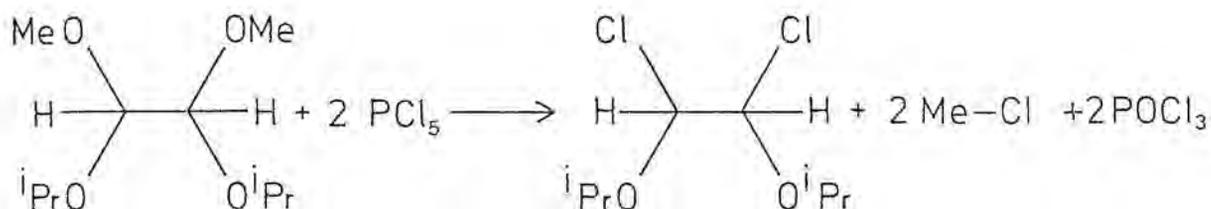
Análisis.-

Calculado para C₁₀H₂₀O₄: C, 58.80; H, 9.87

Hallado : C, 58.51; H, 10.18

1,2-Dicloro-1,2-diisopropoxietano

A) A partir de 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano



En un matraz de 250 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, con tubo de cloruro cálcico, se disponen 104.1 g (0.50 mol) de pentacloruro de fósforo. Se sumerge el matraz en un baño de hielo y, mientras se agita magnéticamente, se adicionan en un período de 120 min. 51.57 g (0.25 mol) de 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 50/50). Concluida la adición se prosigue la agitación durante 30 min., observándose la total disolución del pentacloruro de fósforo. Se elimina al vacío ordinario el oxiclорuro de fósforo formado, calentando a 50-60°C, y el residuo se destila a alto vacío (42-4°C/0.25 torr), recogiendo el destilado en un matraz enfriado a -18°. Se obtienen 50.05 g de 1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano (rac/meso: 35/65).

(Rendimiento: 93%)

RMN (CCl₄) τ: 4.44(s)(1H)rac; 4.52(s)(1H)meso; 5.98(m, J=6Hz) [(1H)rac + (1H)meso]; 8.75(d, J=6Hz) [(6H)rac + (6H)meso]

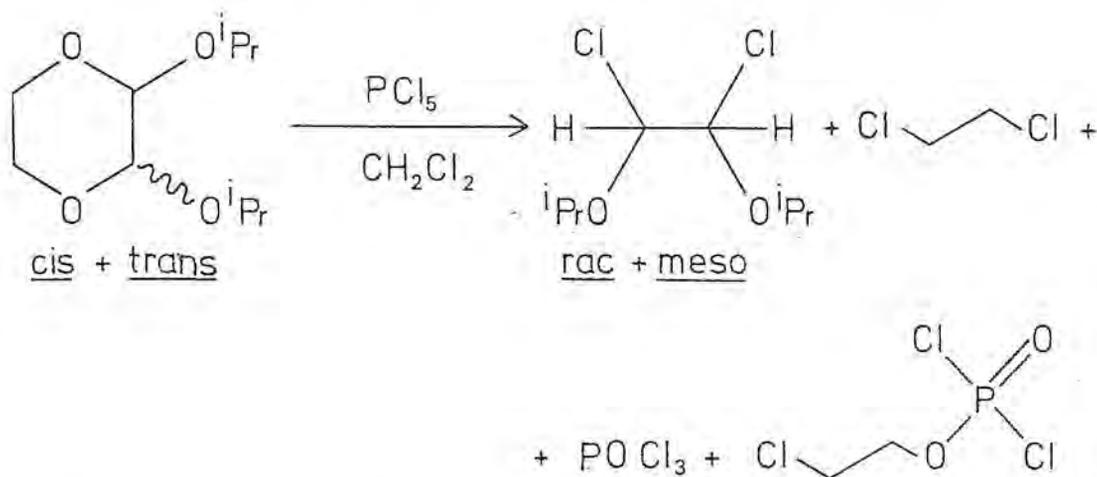
IR (CCl₄) $\tilde{\nu}$ máx: 2980, 2938, 1465, 1452, 1385, 1377, 1331,
1298, 1200, 1183, 1155, 1138, 1110, 1100,
950, 915, 664 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₈H₁₆Cl₂O₂ : C, 44.66;H, 7.50;Cl, 32.96

Hallado : C, 44.33;H, 7.55;Cl, 32.93

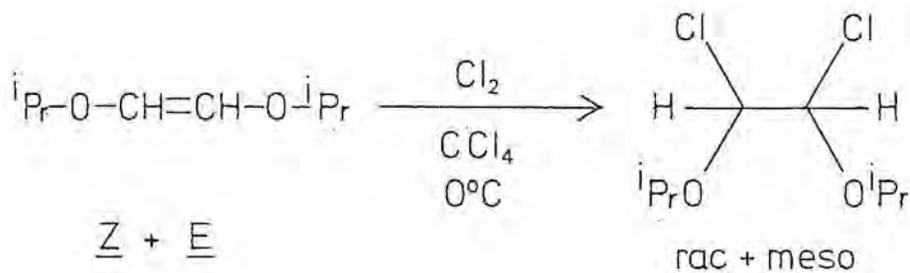
B) A partir de 2,3-diisopropoxi-1,4-dioxano



En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se disponen 20.8 g (0.1 mol) de pentacloruro de fósforo y 15 ml de cloruro de metileno. Se enfría el matraz a 0° mediante un baño de hielo y a continuación se adiciona gota a gota una disolución de 10.2 g (0.05 mol) de cis y trans-2,3-diisopropoxi-1,4-dioxano (cis/trans: 60/40) en 20 ml de cloruro de metileno. Concluida la adición se retira el baño de hielo y se agita 20 min. a temperatura ambiente.

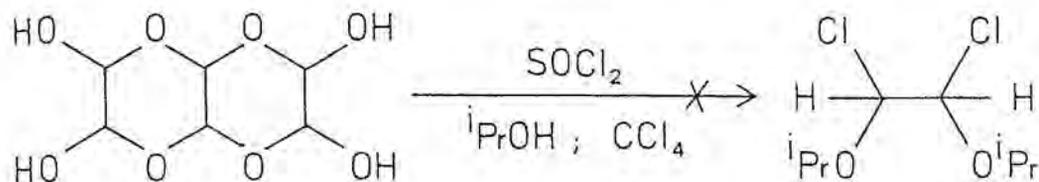
Se elimina el disolvente al vacío ordinario y el residuo se disuelve en 40 ml de éter de petróleo. Cuando el líquido se ha aclarado, se filtra, lavando con éter de petróleo el PCl_5 separado. Se evapora el disolvente al vacío ordinario y, calentando a $50-60^\circ/15-16$ torr, el oxiclорuro de fósforo formado y trazas de PCl_5 disueltas. El residuo de la evaporación, constituido por 17.2 g de un líquido incoloro, se destila al vacío a través de una columna vigreux de 40 cm, recogién dose 9.45 g de una fracción de p.eb. $97-8^\circ/18$ torr, constituida por rac y meso-1,2-dicloro-1,2-diisopoxieteno (rac/meso: 38/62), contaminado por un 3% de diclorodioxofosfato de 2-cloroetilo (Rendimiento: 88%)

C) A partir de 1,2-diisopropoxieteno

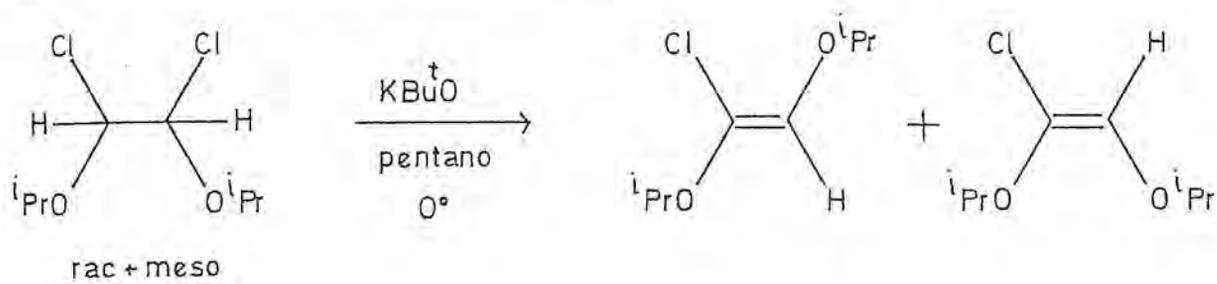


En un matraz de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 1.8 g (2.54×10^{-2} mol) de cloro en 50 ml de tetracloruro de carbono. Se enfría el contenido del matraz a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona, gota a gota, una disolución de 3.19 g (2.22×10^{-2} mol) de Z y E-1,2-diisopropoxieteno (Z/E:45/55) en 10 ml de CCl_4 . Concluida la adición se retira el baño de hielo y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se eliminan el exceso de cloro y el disolvente al vacío ordinario y a continuación se destila el residuo a alto vacío ($42\text{--}44^\circ/0.25$ torr). Se obtienen 4.40 g de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano (rac/meso= 56/44)
(Rendimiento:92%)

D) A partir de glioxal, cloruro de tionilo y alcohol isopropílico



En un matraz de 3 bocas, de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con entrada de nitrógeno seco, un termómetro interior y un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 9.6 g de glioxal hidrato trímico (0.137 mol de glioxal), 19 g (0.317 mol) de alcohol isopropílico y 24 ml de tetracloruro de carbono. Se enfría el contenido del matraz a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan, gota a gota, 24 ml (0.334 mol) de cloruro de tionilo exento de azufre. Concluida la adición, se agita 4 horas a 0° y 20 horas más a temperatura ambiente. Al término de este período, el sistema sigue siendo heterogéneo. Se filtra con succión, se lava el sólido con tetracloruro de carbono y finalmente se seca a vacío, recuperándose la totalidad del producto de partida inalterado.

1-Cloro-1,2-diisopropoxieteno

En un matraz de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un refrigerante Liebig-West con tubo de cloruro cálcico, se disponen 3.84 g (1.79×10^{-2} mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano (rac/meso: 56/44) disueltos en 25 ml de pentano. Se enfría exteriormente a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan rápidamente, a través del refrigerante, 2.70 g (2.42×10^{-2} mol) [35% de exceso] de tert-butóxido potásico. Concluida la adición, se agita a 0° durante 90 min.¹, al término de los cuales se adiciona la mínima cantidad de agua necesaria para disolver las sales, se separan fases y se seca la fase orgánica sobre carbonato potásico anhidro. Se evapora el disolvente al vacío ordinario y el residuo se destila a alto vacío, obteniéndose 2.60 g de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 33/66)², de p.eb. 31°/0.3 torr³ (Rendimiento: 82%)

RMN (CCl_4) τ : 3.95(s)(1H)Z, 4.30(s)(1H)E, 5.50-6.50(m)

[(2H)Z+(2H)E], 8.72-8.86(m) [(6H)Z+(6H)E]

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2980, 2940, 2890, 1680, 1468, 1452, 1385,

1375, 1340, 1318, 1285, 1190, 1168, 1137

1120, 1108, 1070, 955, 908 cm^{-1}

UV (ciclohexano) $\lambda_{\text{máx}}$ (1g ξ): 204 nm (3.89)

E.M. : 178(M⁺)(6.2), 138(5.0), 136(14.4), 100(5.9), 96(32.7)
94(100), 89(5.0), 73(15.2), 59(6.8), 58(29.8), 57(6.8)

Análisis.-

Calculado para C₈H₁₅ClO₂: C, 53.78; H, 8.46; Cl, 19.84

Hallado: C, 53.92; H, 8.67; Cl, 19.72

El isómero E pudo obtenerse en forma pura mediante ataque selectivo por amiduro sódico del isómero Z (véase pág.)

RMN (CCl₄) τ : 4.30(s)(1H), 5.75(m, J=6.5Hz)(1H), 6.15(m,
J=6.5Hz)(1H), 8.76(d, J=6.5Hz)(6H), 8.80
(d, J=6.5Hz)(6H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2980, 2940, 2890, 1680, 1468, 1452, 1385,
1375, 1340, 1318, 1190, 1168, 1137, 1120,
1108, 1070, 955 cm⁻¹

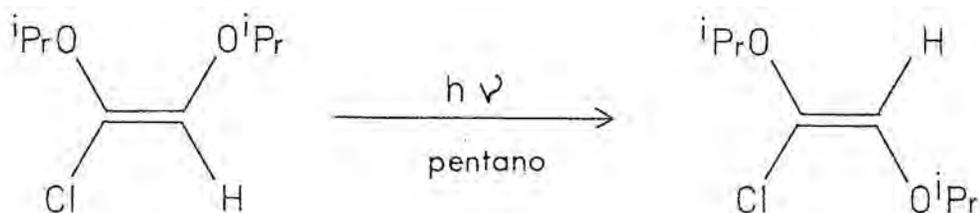
Notas

1.- Tiempos de reacción más largos provocan disminución en el rendimiento por ataque parcial del isómero olefínico Z. Así, partiendo de una mezcla de bis-cloroacetales (rac/meso: 35/65) y prolongando la reacción por un período de 180 min., se obtuvo, con un rendimiento del 60%, una mezcla etilénica Z/E= 20/80 .

2.- Cuando la reacción se realizó a partir de una mezcla de bis-cloroacetales rac/meso= 35/65, empleando como base el complejo tert-butóxido potásico-alcohol tert-butílico 1:1, se obtuvo, con un rendimiento del 63%, una mezcla olefínica Z/E: 37/63 .

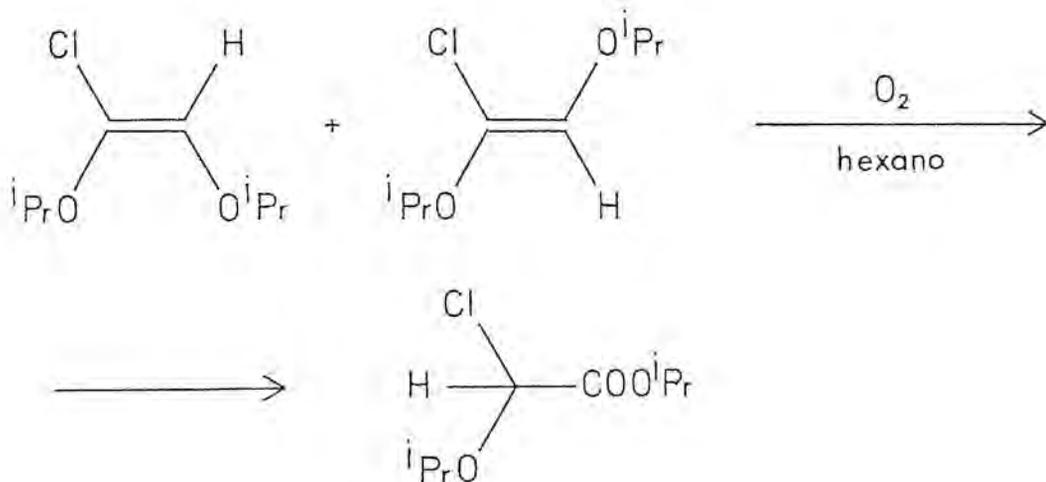
3.- También puede destilarse a 77-90/18 torr.

Isomerización fotoquímica del (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno



En un tubo de cuarzo de 15 mm de diámetro interno, equipado con un refrigerante de reflujo y dotado de atmósfera de nitrógeno seco, se dispone una disolución de 0.300 g (1.68×10^{-3} mol) de (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno en 6 ml de pentano. Se coloca el tubo en un reactor "Rayonet" equipado con 12 lámparas, de 10 w de potencia, de 253.7 nm y se inicia la irradiación. Al cabo de 180 min se ha alcanzado una composición Z/E: 1/4 que no se modifica mediante posterior irradiación. Por evaporación del disolvente se recupera cuantitativamente la mezcla de olefinas.

Oxidación por $^3\text{O}_2$ de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno:
cloroisopropoxiacetato de isopropilo

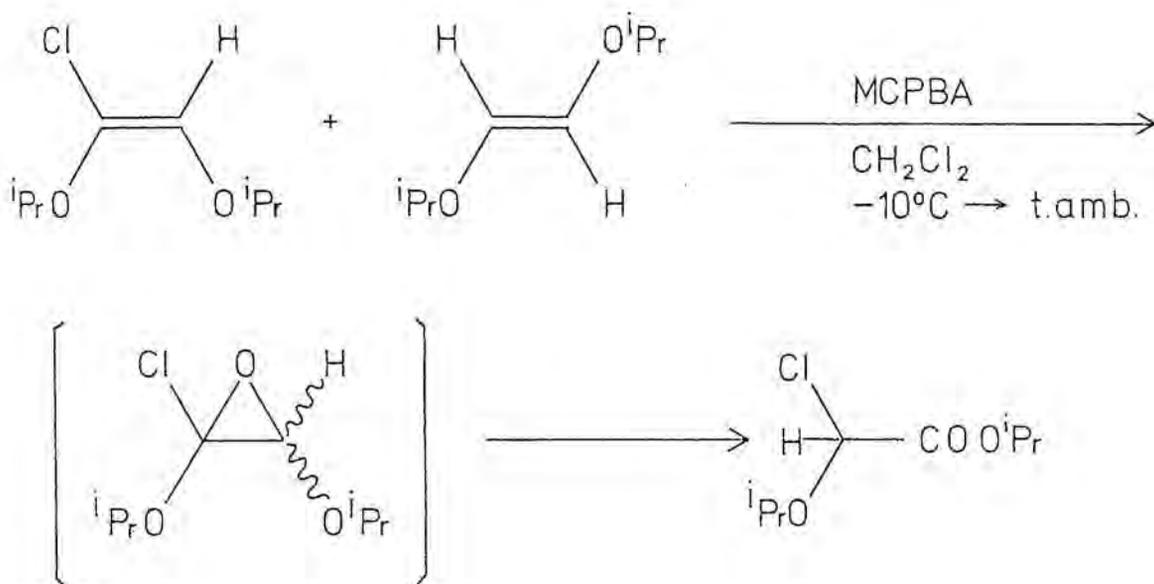


En un matraz de dos bocas, de 50 ml de capacidad, provisto de un tubo interior largo de entrada de gases y un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, y protegido de la luz mediante un recubrimiento exterior, se dispone una disolución de 2.70 g (1.51×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 33/66) en 25 ml de hexano anhidro. Se inicia el paso de oxígeno seco, controlando periódicamente por espectroscopía de RMN (véase epoxidación, pág. 399) la composición del sistema. A las 8 horas se ha formado un 35% de cloroisopropoxiacetato de isopropilo.

A las 16 horas, la proporción de éster es del 60% observándose asimismo la aparición, en pequeña proporción, de nuevas señales en la región de τ : 3.5-4.5 ppm.

Se abandona la operación en este punto.

Epoxidación de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno con ácido *m*-cloroperbenzónico: cloroisopropoxiacetato de isopropilo



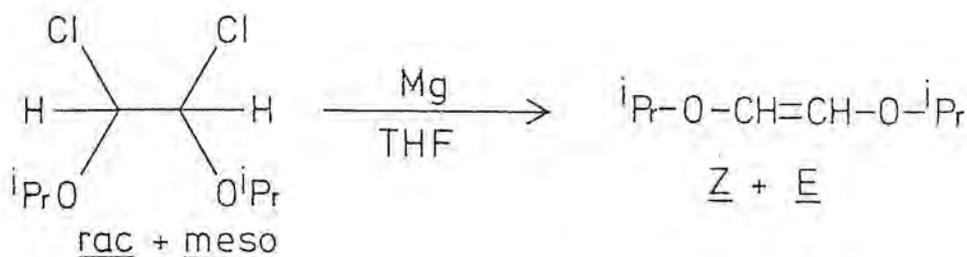
En un matraz de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se disponen 3.23 g de ácido *m*-cloroperbenzónico del 90% de riqueza (equivalentes a 1.68×10^{-2} mol de perácido) y 35 ml de cloruro de metileno. Se enfría el contenido del matraz a -10° mediante un baño exterior de hielo y sal y, agitando enérgicamente, se adiciona gota a gota, en el transcurso de 60 min, una disolución de 2.36 g (1.60×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 66/33) en 25 ml de cloruro de metileno. Una vez concluida la adición se prosigue la agitación durante 120 min, dejando que el sistema adquiera lentamente temperatura ambiente. Concluido este período, el análisis por espectroscopía de RMN del crudo de reacción revela la total

desaparición de la olefina de partida y la formación exclusiva de un solo producto. Se filtra, se lava el precipitado con 15 ml de hexano, y los extractos orgánicos combinados se evaporan a vacío, en frío. Se extrae el residuo de la evaporación con 30 ml de hexano, se separa el ácido m-clorobenzóico insoluble y se evapora el disolvente a vacío en frío observándose nuevamente cristalización de ácido m-clorobenzóico.

Se repite el proceso de lavado (15 ml de hexano), separación de la fracción insoluble y evaporación, obteniéndose una fracción líquida de 2.62 g constituida por el producto contaminado con un 4-5% de ácido m-clorobenzóico. Por destilación a vacío se separan 2.17 g de cloroisopropoxiacetato de isopropilo de p.eb. 48-90/0.3 torr. (Rendimiento: 70%)

RMN (CCl_4) τ : 4.27(s)(1H), 4.96(m, J=6Hz)(1H), 5.88(m, J=6Hz)(1H), 8.60-8.85(m)(12H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 2930, 1760(esp), 1740, 1465, 1455, 1395(esp), 1385, 1320, 1290, 1180, 1145, 1105, 980 cm^{-1}

1,2- Diisopropoxieteno¹⁰⁸

En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, embudo de adición de presión compensada, termómetro interior, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico para la salida de gases y un séptum para la introducción de reactivos, se disponen 9.0 g (0.37 mol) de magnesio en viruta y 40 ml de THF anhidro. Se calienta a 50-60° mediante una lámpara de infrarrojo y se inyectan 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano. Una vez se ha iniciado la reacción, se adiciona una disolución de 46.5 g (0.217 mol) de rac y meso-1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano (rac/meso: 35/65) en 160 ml de THF anhidro, a un ritmo tal que la temperatura de reacción se mantenga alrededor de 50-55°¹. En estas condiciones, la adición dura 90 minutos. Una vez concluida, se prosigue la agitación durante 40 minutos, manteniendo la temperatura a 50° mediante calefacción exterior. Se deja enfriar y se adicionan 150 ml de éter y una disolución recién preparada de 75 g de cloruro amónico en 300 ml de agua. Después de agitar un corto período de tiempo, se filtra rápidamente con succión a través de una placa filtrante de poro grueso. Se añaden al filtrado 150 ml de éter de petróleo para insolubilizar las fases, se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Se evaporan disolventes y el residuo se destila al vacío ordinario, obteniéndose 25.5 g de

(Z) y (E)-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 44/56) de p.eb. 50-51°/14 torr (Rendimiento: 82%)

RMN (CCl₄) τ : 4.01(s)(1H)E, 4.89(s)(1H)Z, 6.17(m;J=6Hz)
(1H)Z, 6.31(m;J=6Hz)(1H)E, 8.81(d,J=6Hz)
(6H)Z, 8.86(d,J=6Hz)(6H)E

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 3035, 2970, 2930, 2870, 1687, 1662, 1460,
1448, 1400, 1380, 1368, 1328, 1275, 1176,
1158, 1132, 1110, 960, 912 cm⁻¹

Análisis.-

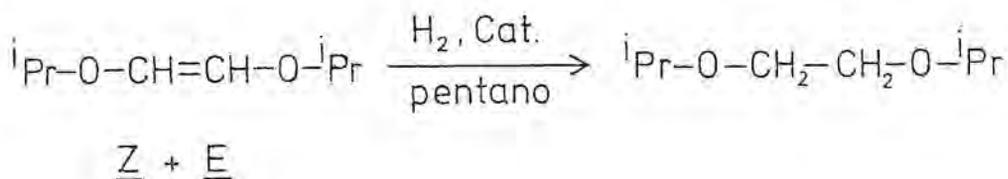
Calculado para C₈H₁₆O₂: C, 66.63 H, 11.20

Hallado : C, 66.95 H, 11.54

Notas

1.- Eventualmente, se ha observado paralización de la reacción durante la adición, en cuyo caso se añadió una cantidad adicional de magnesio (~ 1.5 g) y se calentó externamente a 60°, reiniciando la reacción mediante la adición de 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano

1,2-Diisopropoxietano por hidrogenación catalítica de 1,2-diisopropoxieteno



A) Con catalizador de paladio al 10% sobre carbón activo

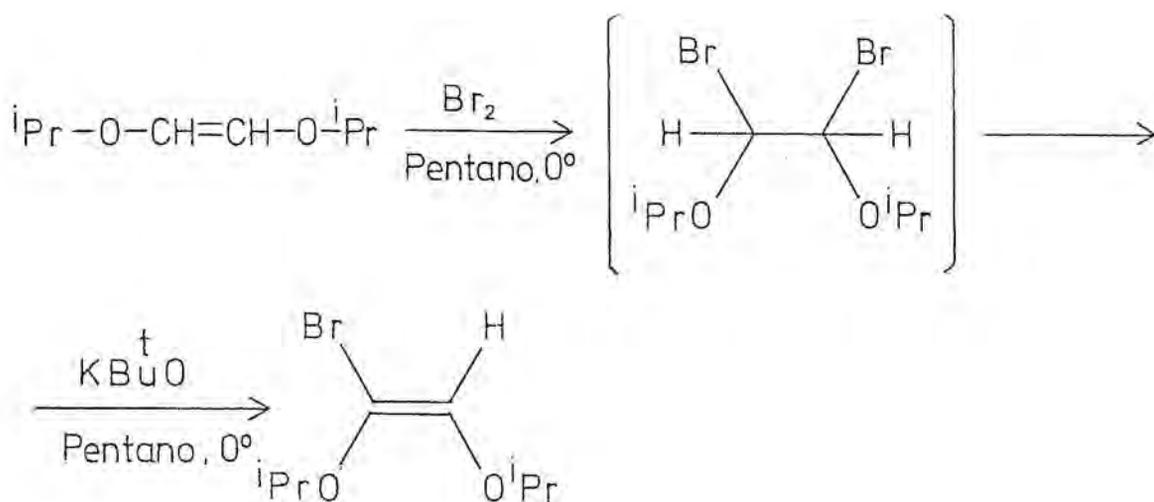
En una pera de Willstätter, acoplada a una sacudida mecánica y conectada a una bureta de gases, se disponen 0.180 g de paladio al 10% sobre carbón activo y una disolución de 1.00 g (6.95×10^{-3} mol) de (Z) y (E)-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 46/54) en 30 ml de pentano. Después de purgar el sistema dos veces con hidrógeno, se llena nuevamente la bureta y se inicia agitación enérgica, observándose absorción regular de gas. Al cabo de 15 minutos se ha absorbido un 105% del volumen teórico de hidrógeno, no observándose posterior consumo del mismo. Se suspende el proceso, se filtra, y el crudo de reacción se estudia por cromatografía de gases (SE 52, 60°), apreciándose la existencia de un producto muy mayoritario (97% del total de integración). Mediante evaporación del disolvente a vacío y destilación evaporativa a 110-112° y presión atmosférica del residuo, se obtienen 0.850 g (Rendimiento: 84%) de 1,2-diisopropoxietano (lit¹⁴⁹ 142°/760 torr)

RMN (CCl_4) : 6.48(m, J=6Hz)(1H), 6.60(s)(2H), 8.92(d, J=6Hz)(6H)

IR (CCl_4) máx: 2980, 2930, 2865, 1468, 1455, 1382, 1370, 1332, 1312, 1245, 1173, 1150, 1130, 1090, 985, 910, 860 cm^{-1}

B) Con catalizador de Adams

En una pera de Willstätter, acoplada a una sacudida mecánica y conectada a una bureta de gases, se disponen 0.060 g de dióxido de platino y una disolución de 1.00 g (6.95×10^{-3} mol) de Z y E-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 46/54) en 30 ml de pentano. Después de purgar el sistema dos veces con hidrógeno, se llena nuevamente la bureta y se inicia agitación enérgica, observándose absorción muy rápida de gas. Cuando se ha consumido aproximadamente la cantidad estequiométrica de hidrógeno, la velocidad del proceso disminuye considerablemente, cesando totalmente cuando se ha consumido un 100% de exceso de gas. Se suspende la agitación, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida sin calentar; obteniéndose un residuo de 0.333 g que, por espectroscopía de RMN muestra estar constituido por una mezcla binaria de 1,2-diisopropoxietano y alcohol isopropílico, en proporciones 4/11, respectivamente, indicando hidrogenolisis del 1,2-diisopropoxietano

1-Bromo-1,2-diisopropoxieteno

A) Bromación

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 5.00 g (3.47×10^{-2} mol) de Z y E-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 44/56) en 50 ml de pentano. Se enfría a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona lentamente bromo [aproximadamente 1.78 ml (3.47×10^{-2} mol)] hasta no decoloración.

Por evaporación de una parte alícuota se obtiene una muestra de 1,2-dibromo-1,2-diisopropoxietano, en forma de un líquido incoloro muy sensible a la humedad. Por espectroscopía de RMN se observan en la región de $\tau=4$ ppm dos señales singlete a 3.92 y 4.01, que se asignan, respectivamente, a las formas rac y meso, resultando de su integración relativa una composición rac/meso:

45/55¹.

RMN (CCl₄) τ : 3.92(s)(1H)rac, 4.01(s)(1H)meso, [5.96(m,
J=6.5Hz) + 6.02(m,J=6.5)] [(1H)rac + (1H)meso],
[8.71(d,J=6.5Hz) + 8.73(d,J=6.5Hz)] [(6H)rac +
(6H)meso]

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx: 2980, 2937, 2870, 1465, 1452, 1385, 1375,
1330, 1293, 1227, 1183, 1163, 1105, 1080,
945, 912 cm⁻¹

El 1,2-dibromo-1,2-diisopropoxietano es inestable térmica-
mente, descomponiéndose en disolución a 30-40°

B) Deshidrobromación

Se reemplaza el embudo de adición anteriormente adaptado al
matraz de reacción por un refrigerante Liebig y se adicionan a
través del mismo 5.05 g (4.51x10⁻² mol; 30% exceso) de tert-bu-
tóxido potásico² en pequeñas porciones y manteniendo el sistema a
0°. Concluida la adición, se agita la mezcla reaccionante a 0° du-
rante 90 minutos, al término de los cuales se filtra en atmósfera
inerte a través de una placa filtrante³, lavando el precipitado
con dos fracciones de 15 ml de pentano, y se evapora el disolven-
te a vacío^{4,5} sin calentar, obteniéndose 6.07-7.25 g de un líqui-
do prácticamente incoloro, cuyo espectro de RMN presenta en la
región olefínica un singlete a τ : 4.29 ppm, y que se identifica
como (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno⁶ (Rendimiento: 80-94%)

Puede destilarse⁵ a 88-90°/18-20 torr, o bien a alto vacío (0.1-0.05 torr), calentando a 40-45° y recogiendo el destilado en un colector enfriado a -78°. La destilación transcurre con un cierto grado de isomerización $E \rightarrow Z$ ⁷ (Z , τ : 3.84 ppm) y con formación de una cierta cantidad de bromoisopropoxiacetato de isopropilo⁸ (τ : 4.02 ppm, $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1760 y 1740 cm^{-1}). El rendimiento en producto destilado es del 72-86%

(E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno

RMN (CCl_4) τ : 4.29(s)(1H), 5.86(m, J=6Hz)(1H), 6.17(m, J=6Hz)(1H), 8.77(d, J=6Hz)(6H), 8.80(d, J=6Hz)(6H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 3055, 2973, 2926, 2880, 1672, 1465, 1450, 1384, 1372, 1340, 1315, 1183, 1160, 1130, 1115, 1100, 1057, 942, 900, 860 cm^{-1}

Análisis.-

Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_2$: C, 43.07; H, 6.78; Br, 35.80

Hallado : C, 43.04; H, 7.00; Br, 36.27

Cualquier contacto del producto con la atmósfera provoca aumentos notable en la proporción del bromoisopropoxiacetato de isopropilo presente (véase pág. 268). A temperatura ambiente, la composición isomérica Z/E varía con el tiempo, llegando a predominar el isómero Z (Z/E : 57/43) al cabo de 72 horas. Esta isomerización se inhibe a -13°

Notas

1.- En una operación similar, partiendo de una mezcla etilénica Z/E: 54/46, se obtuvo una mezcla de isómeros dibromados de composición rac/meso: 48/52

2.- Alternativamente, se usó como base el complejo tert-butóxido potásico alcohol tert-butílico 1:1 sin que se observara variación significativa en los resultados.

3.- Dado que el proceso de filtración es a menudo muy lento a causa del tamaño de las partículas del bromuro potásico formado en la reacción, se ha recurrido eventualmente a un método de separación alternativo, consistente en la adición, sobre el crudo de reacción agitado a 0°, de la mínima cantidad de solución acuosa de carbonato potásico al 5-10% para disolver las sales, rápida separación de fases y secado de la fase orgánica sobre sulfato sódico o carbonato potásico anhidros. Este tratamiento no afecta al (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno.

4.- Después de evaporar el pentano al vacío ordinario, se eliminan restos de alcohol tert-butílico a 0.5 torr, manteniendo el sistema a 0°

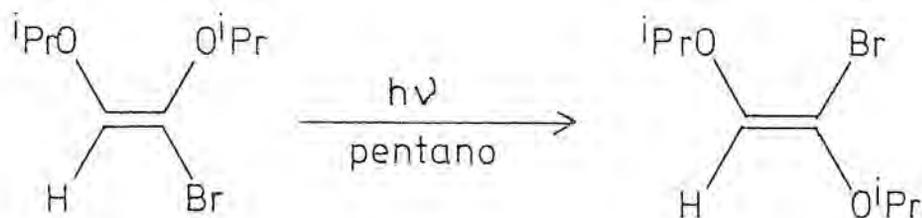
5.- Eventualmente se ha observado descomposición del producto de reacción durante la evaporación de disolventes o durante la calefacción previa a la destilación. En estos casos, se ha detectado siempre al isopropoxiacetato de isopropilo como componente mayoritario de la fracción volátil del producto de descomposición.

6.- El producto es totalmente adecuado para la prosecución de la secuencia sintética. Es recomendable su utilización inmediata.

7.- El grado de isomerización conseguido oscila entre un 2 y un 12%. Cuando, en una operación similar, se realizó la destilación sobre el KBr formado y los restos de KBuO^{t} no reaccionado, se obtuvo exclusivamente el isómero E con un 72% de rendimiento.

8.- La proporción de éster detectada tras la destilación de la olefina es generalmente pequeña (1-3%), alcanzando, eventualmente, un 10-15%. En cualquier caso, dada la facilidad de oxidación del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno, no puede descartarse que la manipulación de muestras destinadas a análisis espectroscópico acelere la oxidación de las mismas, de tal manera que los resultados analíticos aparezcan falseados.

Isomerización fotoquímica del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno

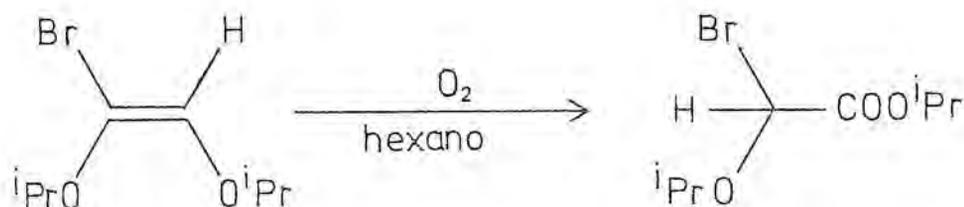


En un matraz de cuarzo de 100 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo y dotado de atmósfera de nitrógeno seco, se dispone una disolución de 1.33 g (5.96×10^{-3} mol) de (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno en 30 ml de pentano. Se coloca el matraz en un reactor "Rayonet" equipado con 12 lámparas, de 10 W de potencia, de 253.7 nm y se inicia la irradiación. En la tabla siguiente se expone la evolución de la composición Z/E del sistema, evaluada por RMN, en función del tiempo.

<u>TIEMPO(Min.)</u>	<u>E(%)</u>	<u>Z(%)</u>
0	100	0
90	62.5	37.5
180	50	50
480	46	54

Paralelamente al avance del proceso de isomerización se observa la formación de trazas de bromoisopropoxiacetato de isopropilo, resultando un tiempo óptimo de irradiación de 180 minutos.

Oxidación por $^3\text{O}_2$ de (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno: bromo-
isopropoxiacetato de isopropilo²¹⁷



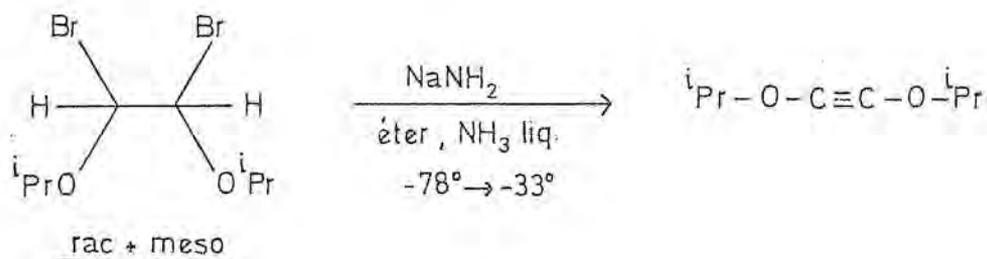
En un matraz de dos bocas, de 50 ml de capacidad, provisto de un tubo interior largo de entrada de gases y un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, y protegido de la luz mediante un recubrimiento exterior, se dispone una disolución de 4.37 g (1.96×10^{-2} mol) de (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno recién preparado en 30 ml de hexano anhidro. Se inicia el paso de oxígeno seco por el seno de la disolución observándose un inmediato calentamiento que provoca reflujo del disolvente. A los 45 min., la temperatura ha descendido nuevamente al nivel ambiente. Se prosigue el paso de gas durante 45 min. más y se comprueba por espectroscopía de RMN la total desaparición de la olefina de partida y la formación exclusiva de un solo producto. Se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo de la evaporación, constituido por un líquido incoloro, se destila a vacío ($54^\circ/0.3$ torr), obteniéndose 4.09 g de bromoisopropoxiacetato de isopropilo en forma de un sólido blanco, de bajo punto de fusión, muy sensible a la humedad (Rendimiento: 87%)

RMN (CCl_4) τ : 3.99(s)(1H), 4.97(m, J=6Hz)(1H), 5.92(m, J=6Hz)(1H), 8.65-8.80(m)(12H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 2970, 2930, 1758, 1738, 1465, 1455, 1385, 1375, 1320, 1288, 1190, 1180, 1145, 1105, 1090, 980, 925, 905 cm^{-1}

Diisopropoxietino

- 1.- Por doble deshidrobromación de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-diisopropoxietano mediante amiduro sódico



En un reactor de 750 ml de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno seco, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico, embudo de adición de presión compensada y agitación mecánica, se dispone una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido preparada (véase pág. 323) a partir de 2.90 g (0.125 mol) de sodio y 130 ml de amoníaco. Manteniendo el sistema a -78° mediante un baño exterior de acetona/CO₂ sólido, se adiciona rápidamente una disolución de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-diisopropoxietano (véase pág. 405) en 40 ml de éter anhidro, preparada aparte por bromación de 5.00 g (3.47x10⁻² mol) de (Z) y (E)-1,2-diisopropoxieteno. Se retira el baño exterior y se agita enérgicamente durante 50 minutos, al término de los cuales se adicionan 110 ml de pentano preenfriado a -78° y, a continuación, 160 ml de agua destilada helada. Se separan fases y se lava la fase orgánica una vez con 50 ml de tampón 0.1 M de fosfatos (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄), secando a continuación a -78° sobre una mezcla

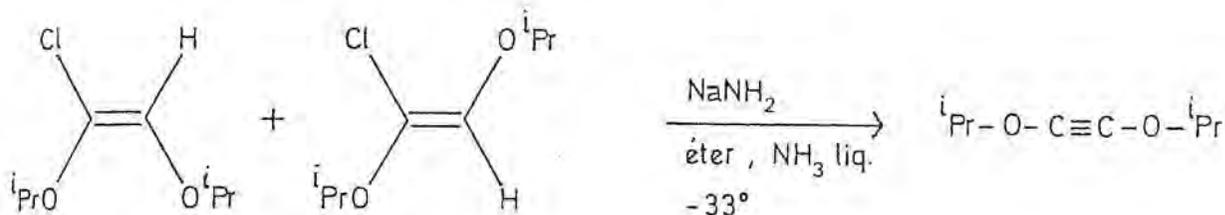
de carbonato potásico y sulfato sódico anhidros. Por evaporación de los disolventes a vacío se obtienen 3.62 g de un líquido claro, en cuyo espectro de RMN aparece, junto a las señales del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno residual, un nuevo sistema isopropílico, [5.97(m, J=6Hz)(1H), 8.75(d, J=6Hz)(6H)], que se asigna al diisopropoxietino. Por otra parte, también se aprecia la existencia de trazas (\sim 5% de la bromoolefina residual) de (Z) y (E)-1,2-diisopropoxieteno. De la integración del espectro se deduce que la relación molar diisopropoxietino/bromoolefina es de 85/15.

El diisopropoxietino presente no pudo separarse por destilación.

En dos operaciones similares se estudió por separado la influencia de un mayor tiempo de reacción y de un mayor exceso de base sobre el progreso de la reacción. En ninguno de los dos casos se consiguió ataque total del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno, observándose, por otra parte una disminución notable en la cantidad de materia recuperada en la fase orgánica. Se resumen a continuación los datos más significativos de las tres operaciones

Ensayo	Relación Molar Amiduro/Dibromado	Tiempo Reacción (Min.)	Relación Dieter/ Bromoole- fina en el crudo	Materia Recuperada en Fase Orgánica (g)
1	3.6	50	85/15	3.60
2	3.9	80	70/30	2.76
3	5.6	50	50/50	1.70

2.- Por deshidrocloración de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno mediante amiduro sódico



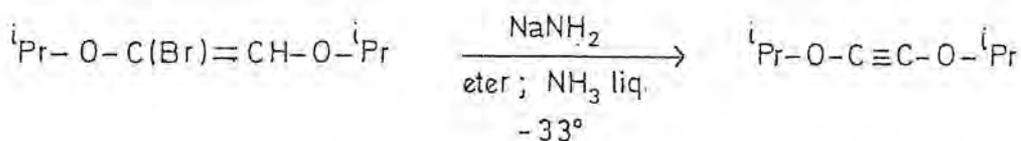
En dos operaciones, análogas en su realización a la anteriormente descrita, se partió de 4.00 g (2.24×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno (Z/E = 20/80).

Trabajando con excesos variables de amiduro sódico, y variando simultáneamente el tiempo de reacción, se observó en ambos casos el ataque total del isómero Z, estando constituido el crudo de reacción por una mezcla binaria de (E)-1-cloro-1,2-diisopropoxieteno y diisopropoxietino que no pudo separarse por destilación. Por otra parte, cuando se prolongó el período de reacción y se aumentó simultáneamente la cantidad de base, se observó una disminución notable en la cantidad de materia recuperada en la fase orgánica, lo que desaconsejó la prosecución de experiencias en este campo.

A continuación se resumen los detalles más importantes de las dos operaciones:

Relación Molar Amiduro/Olefina	Tiempo Reacción min.	Relación Diéter/Olefina en el crudo	Materia Recu- perada en Fase Orgánica g
2.23	30	60/40	2.28
2.90	95	50/50	1.44

3.- Por deshidrobromación de 1-bromo-1,2-diisopropoxieteno mediante amiduro sódico



3.1.- Empleando un 50% de exceso de base

En un matraz de tres bocas, de 250 ml de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno seco, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico para la salida de gases y embudo de adición de presión compensada de 50 ml, y dotado de agitación magnética, se prepara una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido a partir de 1.40 g (0.061 mol) de sodio y 60 ml de amoníaco. Manteniendo el sistema a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 8.90 g (0.040 mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno (Z/E:16/84), (contaminado con un 4% de bromoéster) en 30 ml de éter absoluto conteniendo un standard interno de tolueno, observándose la aparición de coloración rojiza. Se agita a la temperatura de equilibrio durante 120 minutos, al término de los cuales se adicionan 50 ml de pentano preenfriado a -78° y, a continuación, 80 ml de agua destilada helada. Se separan fases y se lava la fase orgánica con 30 ml de tampón 0.1M de fosfatos (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄), secando a continuación a -78° sobre una mezcla de carbonato potásico y sulfato sódico anhidros. Por

evaporación de una muestra a vacío se obtiene un residuo constituido por un aceite prácticamente incoloro que se redissuelve rápidamente en CCl_4 para su estudio espectroscópico. En el espectro de RMN se observa, junto a las señales del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno residual, la existencia del sistema isopropílico del diisopropoxieteno. De la integración del espectro se deduce que la reacción ha progresado en un 50%, habiendo reaccionado la totalidad del isómero Z.

En una operación idéntica, partiendo de una mezcla etilénica (Z/E: 40/60), se observó un ataque del 55%, reaccionando totalmente el isómero Z.

3.2.- Empleando un 200% de exceso de amiduro sódico

3.2.1.- A partir de mezclas etilénicas ricas en isómero Z

En un matraz de tres bocas, de 500 ml de capacidad, dispuesto según lo descrito anteriormente, se prepara una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido a partir de 1.50 g (6.50×10^{-2} mol) de sodio y 70 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 4.50 g (2.02×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno (Z/E: 57/43)¹ en 25 ml de éter absoluto y se agita durante 30 min. Se adicionan 60 ml de pentano preenfriado a -78° y, a continuación, 80 ml de agua destilada helada. Se separan fases y se lava la fase orgánica con 30 ml de tampón 0.1 M de fosfatos ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$), secando a continuación a -78° sobre una mezcla de carbonato potásico y sulfato sódico anhidros. Por evaporación a vacío, en frío, de los disolventes se obtienen 2.33-2.51 g de un líquido

ligeramente amarillento, térmicamente inestable a temperatura ambiente, que por espectroscopía de resonancia magnética nuclear² se identifica como diisopropoxietino (Rendimiento: 82-87%)³

El matraz conteniendo el residuo de la evaporación se enfría momentáneamente a -78° y, tras introducir en su interior una varilla de agitación magnética, se acopla rápidamente a un montaje sencillo de destilación, consistente en un codo de 120° , un colector de vacío con vástago interior largo y un matraz colector. Se sumerge el matraz conteniendo el diéter acetilénico en un baño de hielo y el colector en un baño de acetona/ CO_2 sólido a -78° , iniciando agitación magnética y estableciendo vacío de difusora de mercurio. La destilación transcurre muy rápidamente a 0.001 torr.

Se obtiene de esta manera 0.59-1.00 g de diisopropoxietino, en forma de un sólido blanco que funde al calentarse hasta $\sim -20^{\circ}$ (Rendimiento: 20-35%)⁴

RMN (CCl_4) τ : 6.03 (m, J=6Hz)(1H); 8.75(d, J=6Hz)(6H)

El diisopropoxietino es inestable a temperatura ambiente. Generalmente, se aforó con pentano a un volumen conocido y se conservó la disolución a baja temperatura hasta el momento de su utilización.

3.2.2.- A partir de mezclas etilénicas ricas en isómero E

En una serie de operaciones similares a la descrita en el apartado 1.2.1, se trabajó con mezclas etilénicas $Z/E \approx 15/85$, obtenidas por destilación del (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno, o bien con (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno crudo.

Trabajando a relaciones molares amiduro sódico/olefina = 3 y prolongando la reacción por un período de 45-50 min., se observó ataque total del etileno de partida. El rendimiento en diisopropoxietino crudo fue del 70-72%. El rendimiento en producto destilado varió entre 19 y 31%.

Notas

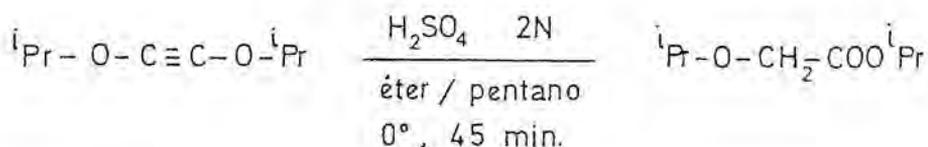
1.- Las muestras de (Z) y (E)-1-bromo-1,2-diisopropoxieteno con que se trabajó en esta serie de experimentos, se hallaron sistemáticamente contaminadas con cantidades variables de bromoisopropoxiacetato de isopropilo. Las cantidades y rendimientos que aparecen en la metodología se refieren a la olefina real, presente en el producto de partida.

2.- Las muestras para RMN se prepararon por evaporación a vacío, a baja temperatura, de un volumen conocido (3-5 ml) del crudo, disolviendo rápidamente el residuo de la evaporación en CCl_4 y conservando esta disolución a -78° , preferentemente en el interior de un tubo de RMN, hasta el momento del registro del espectro.

3.- Los factores determinantes del rendimiento en diisopropoxietino destilado son fundamentalmente de orden práctico. Así, cuando se consiguió realizar la evaporación de disolventes con rapidez y manteniendo el sistema a $-15/-20^{\circ}$ y se transfirió rápidamente el residuo de la evaporación al sistema de destilación, disponiendo de un buen vacío (0.005-0.001 torr), el rendimiento fue máximo.

4.- El diisopropoxietino crudo es muy similar por RMN al producto destilado, siendo apto para su utilización en operaciones sintéticas subsiguientes.

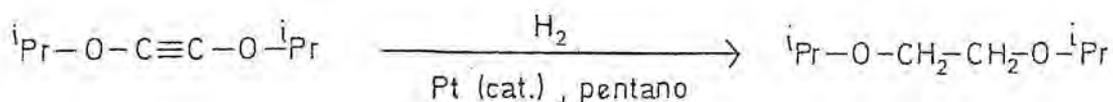
Hidratación catalizada por ácido del diisopropoxietino:
isopropoxiacetato de isopropilo¹⁴⁴



En un matraz de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada y atmósfera de nitrógeno, se dispone una solución de 0.460 g (3.24×10^{-3} mol) de diisopropoxietino en 15 ml de pentano y 15 ml de éter. Se enfría a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan gota a gota, en el transcurso de 5 min., 20 ml de ácido sulfúrico 2N. Concluida la adición, se agita a 0° durante 45 min., se separan fases, se lava la fase orgánica con solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El estudio del crudo de reacción por cromatografía de gases (SE 52, 70°) revela la existencia de un producto muy mayoritario (96% del total de integración). Mediante evaporación de disolventes a vacío y destilación evaporativa del residuo a 120-125°, se obtienen 0.445 g (Rendimiento: 86%) de isopropoxiacetato de isopropilo. (lit¹⁴⁴ 170°/742 torr)

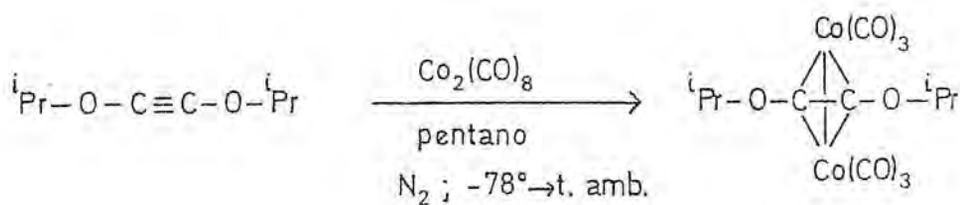
RMN (CCl₄) τ : 5.00(m, J=6Hz)(1H), 6.10(s)(2H), 6.39(m, J=6Hz)(1H), 8.81(Ψ t, J=6Hz)(12H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2980, 2935, 2875, 1753, 1730, 1468, 1455, 1385, 1376, 1281, 1273, 1205, 1180, 1130
 1108 cm⁻¹

Hidrogenación catalítica del diisopropoxietino

En una pera de Willstätter, acoplada a una sacudidora mecánica y conectada a una bureta de gases, se disponen 0.052 g de dióxido de platino y una disolución de 0.532 g (3.75×10^{-3} mol) de diisopropoxietino en 15 ml de pentano. Se enfría a -78° mediante un baño exterior de CO_2 sólido/acetona y se purga el sistema dos veces con hidrógeno. Se llena nuevamente la bureta y se inicia agitación enérgica. Tras una corta fase de inducción se inicia una reacción muy viva que provoca la elevación de la temperatura del sistema hasta $\sim 30^\circ$. Cuando se ha absorbido aproximadamente la cantidad estequiométrica de hidrógeno (5% exceso), y coincidiendo con un marcado decrecimiento en la velocidad de reacción, se suspende la agitación y se elimina el catalizador por filtración. El análisis cromatográfico del crudo de reacción (SE 52; 60°) evidencia la existencia de un producto mayoritario (94% del total de integración). Por evaporación del disolvente a vacío sin calentar se obtienen 0.485 g. de un líquido claro que se identifica como 1,2-diisopropoxietano por comparación de sus espectros de IR y RMN con los de una muestra auténtica (Rendimiento: 89%)

Hexacarbonilo- μ - η -(diisopropoxietino)-dicobalto (Co-Co)



En un matraz de 50 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se disponen 1.20 g (3.50×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo y 30 ml de pentano. Se enfría a -78° mediante un baño de acetona/ CO_2 sólido y se adiciona rápidamente una disolución de 0.250 g (1.76×10^{-3} mol) de diisopropoxietino en 5 ml de pentano. Se retira el baño frío y se agita mientras el sistema adquiere la temperatura ambiente, prosiguiendo luego la agitación durante 12 horas. Se filtra, se evapora el disolvente a vacío sin calentar y el residuo se cromatografía en columna sobre 30 g de alúmina neutra usando hexano como eluyente. Se colecta la fracción roja característica del complejo acetilénico y por evaporación del disolvente se obtienen 0.038 g de hexacarbonilo- μ - η -(diisopropoxietino)-dicobalto (Co-Co), de p.f. 61° (Rendimiento: 5.1%)¹

RMN (CCl_4) τ : 5.95(m, J=6Hz)(1H); 8.53(d, J=6Hz)(6H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2970, 2920, 2080, 2040, 2010, 1575, 1455,

1385, 1372, 1328, 1215, 1135, 1100, 1060 cm^{-1}

E.M. 428(M^+)(7.1), 400(22.8), 287(17.6), 259(37.9),
 258(14.0), 243(22.3), 231(26.6), 230(16.6), 217(16.3),
 203(9.2), 202(18.1), 189(15.8), 175(6.0), 174(13.2),
 161(7.3), 160(5.9), 159(6.7), 146(11.9), 130(5.9),
 118(24.1), 87(12.5), 60(12.2), 59(12.1), 58(29.1),
 45(41.7), 44(12.3), 43(100), 42(82.3), 41(99.9),
 40(26.5)

Ion molecular.-

Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{O}_8$: 427.9352

Hallado : 427.9293

Notas

1.- En una serie de operaciones similares, se varió la proporción relativa de diisopropoxietino y dicobalto octacarbonilo para estudiar su influencia sobre el rendimiento de la reacción. Se resumen a continuación los resultados obtenidos

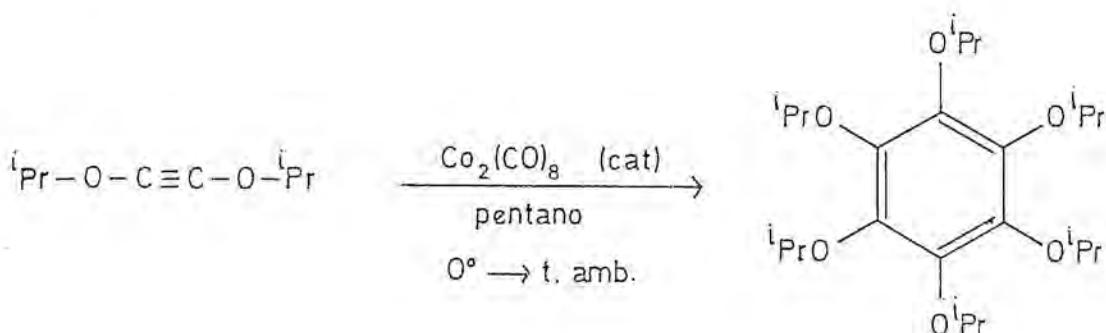
relación molar diisopropoxietino/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	rendimiento %
---	---------------

1 : 1

3.7

1 : 5

4.7

Hexaisopropoxibenceno

En un matraz de 25 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de argón, y equipado con un refrigerante de reflujo, se dispone una disolución, preenfriada a -40° , de 0.95 g (6.70×10^{-3} mol) de diisopropoxietino en 10 ml de pentano. Se adiciona rápidamente una disolución de 0.100 g (2.94×10^{-4} mol) de dicobalto octacarbonilo en 5 ml de pentano y se aplica exteriormente un baño de hielo, agitando a 0° durante 30 min. Se retira luego el baño de hielo observándose elevación progresiva de la temperatura del sistema y ligero reflujo de pentano. Después de agitar 15 horas a temperatura ambiente, se filtra, se evapora el filtrado a vacío y el residuo se lava sobre un fritado con 10 ml de metanol. Después de secar a vacío, se obtienen 0.440 g de hexaisopropoxibenceno¹ que se purifica por columnación sobre 28 g de sílica utilizando pentano/éter:4/1 como eluyente, suministrando 0.394 g (Rendimiento: 41.5%) de hexaisopropoxibenceno en forma de cristales blancos de p.f: 131° (capilar cerrado).

U.V (ciclohexano) $\lambda_{\text{máx}}$: 276 nm ($\lg \epsilon$: 2.62)

RMN (CCl_4) τ : 5.69 (m, $J=6\text{Hz}$)(1H), 8.80(d, $J=6\text{Hz}$)(6H)

IR (KBr) $\bar{\nu}$ máx: 2965, 1220, 2861, 1440, 1368, 1328,
1260, 1170, 1150, 1100, 1017, 925,
790 cm^{-1}

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx: 2970, 2926, 2865, 1462, 1445, 1380,
1370, 1330, 1260, 1171, 1138, 1110,
1025, 930 cm^{-1}

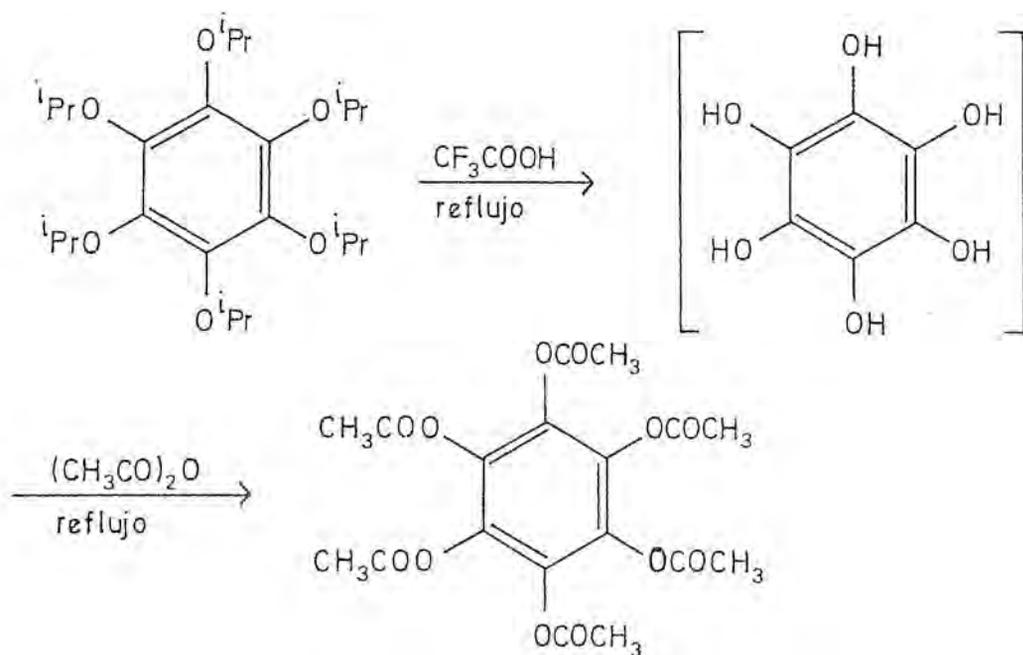
E.M. : 427(6.3), 426(M⁺)(24.3), 342(5.3),
300(6.5), 258(10.4), 257(17.3), 216
(9.8), 215(9.6), 188(6.6), 187(15.6),
174(21.4), 173(100), 172(13.3), 144
(9.1), 43(35.1), 41(19.4)

Análisis.-

Calculado para C₂₄H₄₂O₆ : C, 67.57 H, 9.92
Hallado : C, 67.51 H, 10.21

Notas

1.- Este mismo compuesto se detectó eventualmente, en proporción variable, en los residuos de la destilación del diisopropoxietino.

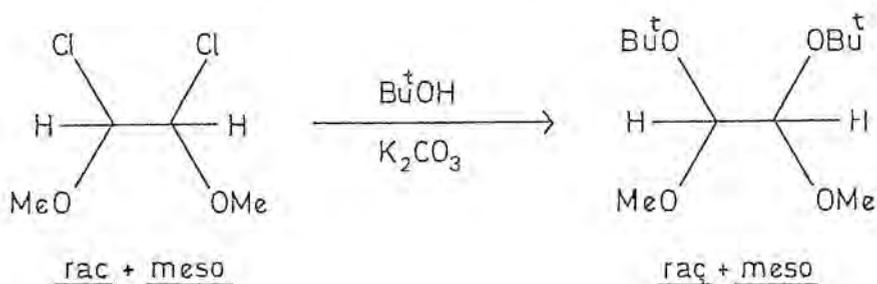
Hexaacetoxibenceno¹²

En un matraz de corazón, de 25 ml de capacidad, dotado de atmósfera de nitrógeno seco y refrigerante de reflujo, se disponen 0.100 g (2.34×10^{-4} mol) de hexaisopropoxibenceno y 2 ml de ácido trifluoroacético, observándose el desarrollo de coloración violeta y disolución total del producto. Se hierve a reflujo durante 300 minutos y se deja enfriar, observándose la existencia de un precipitado de color oscuro. Se evaporan las partes volátiles a presión reducida y el residuo se trata con 2 ml de anhídrido acético a reflujo durante 12 horas, al término de las cuales el sistema se muestra homogéneo. Se evaporan las partes volátiles a alto vacío y el residuo de la evaporación se trata con 5 ml de metanol. Por filtración se separan 23 mg de hexaacetoxibenceno en forma de un sólido blanco. Se adicionan al filtrado

5 ml de agua destilada y la mezcla resultante se somete a cristalización a -13° . Se obtienen así 7 mg más del hexaacetato. (Rendimiento: 30%) Por recristalización de acetona se obtienen cristales blancos de p.f. $220-1^{\circ}$ (lit¹⁸⁴ = 222°)

IR (KBr) máx: 1785, 1475, 1370, 1175, 1030, 980, 870,
700 cm^{-1}

1,2-Di-*tert*-butoxi-1,2-dimetoxietano



En un matraz de tres bocas, de 1 l. de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, embudo de adición de presión compensada, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 150 g de carbonato potásico, activado por calefacción a 250° durante 16 horas, y 600 ml de alcohol *tert*-butílico absoluto¹. Se inicia agitación muy enérgica² y se adicionan rápidamente 28.7 g (0.180 mol) de *rac* y *meso*-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano (*rac/meso*: 75/25), lavando el embudo de adición con algo de cloruro de metileno para acabar de arrastrar el derivado diclorado³. Se suprime el embudo de adición y se agita durante 48 horas, al término de las cuales se aprecia reacción total del producto de partida⁴. Se adiciona el crudo sobre una mezcla agitada de 500 ml de cloruro de metileno y 300 ml de agua, se separan fases, se extrae la fase acuosa una vez con 100 ml de cloruro de metileno y los extractos orgánicos combinados se lavan una vez con 100 ml de agua, secando a continuación sobre sulfato sódico anhidro. Se evaporan los disolventes a vacío y seguidamente se separa el *tert*-butoximetoxiacetaldehído eventualmente formado calentando a 65-70°/11 torr. Por

destilación a alto vacío del residuo se obtienen 31.55 g de rac y meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dimetoxietano (rac/meso=65/35)⁵ de p.eb. 44-60/0.45 torr (Rendimiento: 77%)

RMN (CCl₄) τ : 5.51(s)(1H)rac, 5.79(s)(1H)meso, 6.72(s)
(3H)meso, 6.77(s)(3H)rac, 8.79(s)(9H)meso,
8.81(s)(9H)rac

IR (CCl₄) $\tilde{\nu}$ máx: 2970, 2820, 1470, 1450, 1385, 1360, 1250,
1230, 1190, 1110, 1090, 1055, 1020, 950,
938, 868 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₁₂H₂₆O₄: C, 61.51 ; H, 11.18
Hallado : C, 61.49 ; H, 11.45

Notas

1.- El trabajo a relaciones alcohol tert-butílico/diclorado inferiores conduce a rendimientos más bajos en acetal

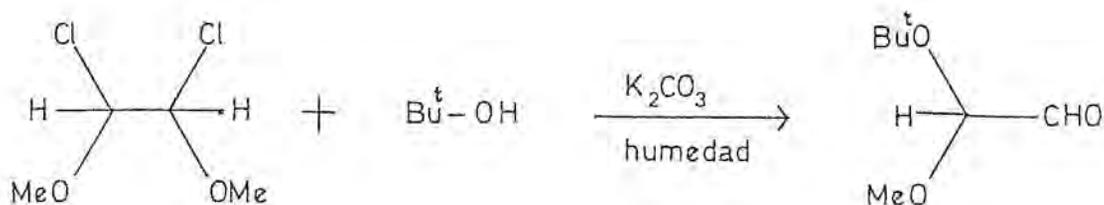
2.- La agitación poco enérgica provoca aumento en la proporción de tert-butoximetoxiacetaldehído formado a causa de la ineficaz neutralización del clorhídrico liberado. La parada ocasional de la agitación provoca la desactivación del carbonato potásico, posiblemente por recubrimiento superficial con cloruro potásico, con la consiguiente acidificación del medio de reacción que acarrea, en definitiva, la descomposición del diclorado de

partida residual y el acetal ya formado.

3.- Cuando el diclorado de partida es rico en isómero meso, puede introducirse disuelto en la mínima cantidad de cloruro de metileno.

4.- Un control simple del progreso de la reacción puede efectuarse introduciendo una varilla de vidrio en la mezcla reaccionante y tocando con ella un papel indicador húmedo. Tras la inicial coloración azul debida a los gránulos de carbonato, se desarrolla rápidamente color rojo debido al ácido liberado en la hidrólisis del diclorado. Cuando la reacción es total, la segunda parte del proceso no ocurre. Es conveniente confirmar por RMN el punto final de la reacción y no prolongar excesivamente el tiempo de agitación, lo cual puede provocar una disminución en el rendimiento.

5.- En una operación similar, partiendo de meso-1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano se obtuvo una mezcla isomérica de acetales de composición rac/meso: 42/58 sin que se observara equilibración del diclorado durante la reacción.

tert-Butoximetoxiacetaldehido

La fracción de cabezas de la destilación del 1,2-di-tert-butoxi-1,2-dimetoxietano (véase pág.429), se somete a una rectificación al vacío ordinario a través de una columna Vigreux de 40 cm de longitud, recogiendo la fracción de p.eb. 51^o/11 torr, constituida por tert-butoximetoxiacetaldehido (Rendimiento: 2-15%)

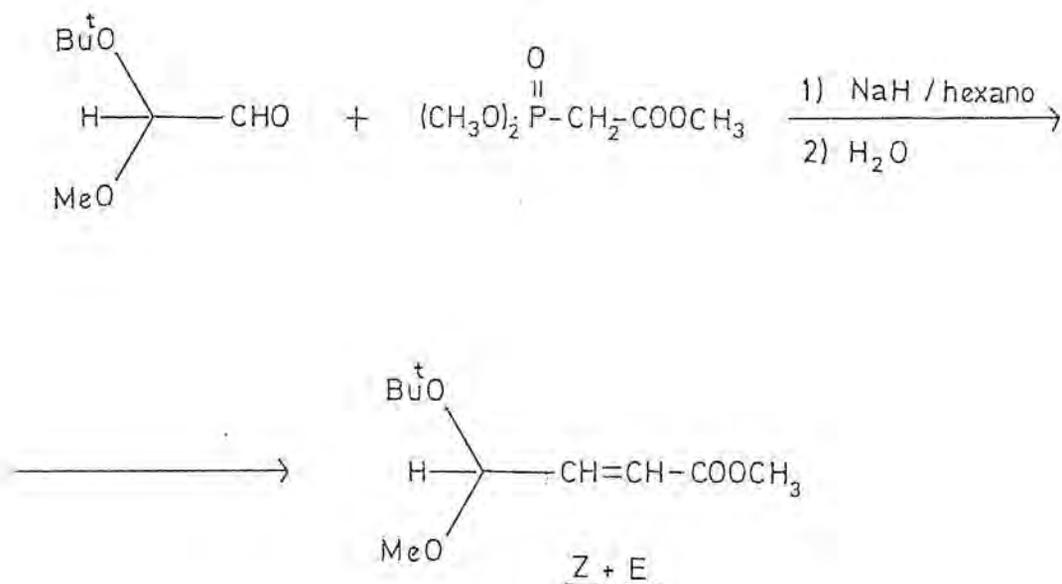
RMN (CCl₄) τ : 0.77(d, J=2.7Hz)(1H), 5.45(d, J=2.7Hz)(1H),
6.71(s)(3H), 8.74(s)(9H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 2930, 2900, 2820, 1740, 1460, 1390,
1365, 1300, 1250, 1235, 1187, 1120, 1060,
1020, 945 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₇H₁₄O₃: C, 57.51; H, 9.65

Hallado : C, 57.16; H, 9.86

4-Tert-butoxi-4-metoxicrotonato de metilo

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, entrada de nitrógeno seco y embudo de adición de presión compensada, se disponen 0.442 g (1.70×10^{-3} mol) de hidruro sódico (obtenidos por lavado con pentano de 0.739 g de una dispersión de NaH en aceite mineral) y 40 ml de hexano anhidro. Se adicionan a continuación, lentamente y con agitación, 3.177 g (1.70×10^{-3} mol) de metoxycarbonilmetilfosfonato de dimetilo, observándose el desprendimiento de hidrógeno y la formación de la correspondiente sal sódica. Transcurridos 30 minutos, se adicionan 1.90 g (1.30×10^{-3} mol) de tert-butoximetoxiacetaldehido, desapareciendo en pocos minutos la casi totalidad del precipitado. Se calienta a reflujo durante 10 min., se deja enfriar y se adicionan 20 ml de agua destilada. Se separa la fase orgánica, lavándose sucesivamente con 20 ml de solución acuosa 2N de hidróxido sódico y 20 ml

de solución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato sódico anhidro, se evapora el disolvente y el residuo se destila a vacío, recogién dose 1.82 g de (Z) y (E)-4-tert-butoxi-4-metoxicrotonato de metilo (Z/E: 30/70), de p.eb. 61-62°/0.7 torr (Rendimiento: 70%)

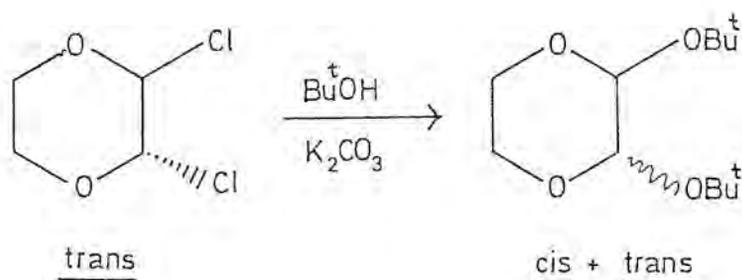
RMN (CCl₄) τ : 3.36(dd, J₁=16Hz, J₂=4Hz)(1H)E, 4.12(dd, J₁=16Hz, J₂=1.5Hz)(1H)E, 3.90-4.50(m)(2H)Z, 4.83(dd, J₁=4Hz, J₂=1.5Hz) [(1H)E + (1H)Z], 6.36(s) [(3H)E + (3H)Z], 6.85(s)(3H)Z, 6.90(s)(3H)E, 8.76(s)(9H)E, 8.79(s)(9H)Z

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 1728, 1665, 1650, 1432, 1365, 1300, 1270, 1190, 1165, 1125, 1055, 1015, 975 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₁₀H₁₈O₄: C, 59.39; H, 8.97

Hallado : C, 59.51; H, 9.07

2,3-Di-*tert*-butoxi-1,4-dioxano

En un matraz de 3 bocas, de 500 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica, entrada de nitrógeno seco, refrigerante de reflujo y tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 15.7 g (0.1 mol) de trans-2,3-dicloro-1,4-dioxano, 148 g (2 mol) de alcohol tert-butílico anhidro y 55.2 g (0.4 mol) de carbonato potásico, activado a 250° durante 3 horas. Se inicia agitación enérgica, mientras se calienta a reflujo. El progreso de la reacción se controla por RMN, apreciándose a las 31 horas reacción total. Se prosigue la agitación hasta completar 36 horas, se deja enfriar y se vierte el contenido del matraz de reacción sobre 200 ml de cloruro de metileno en un embudo de decantación, adicionando seguidamente la mínima cantidad de agua para disolver las sales. Se separan las fases, se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro y se eliminan los disolventes al vacío ordinario. El espectro de RMN del crudo de reacción presenta dos señales singlete a τ : 5.57 y τ :5.70, que se asignan, respectivamente, a los isómeros cis y trans, resultando de su integración relativa una composición cis/trans: 25/75. El crudo de reacción, en reposo, cristaliza parcialmente. Se separa la parte sólida por

filtración, se redisuelve en pentano (30 ml), separando por filtración eventuales restos insolubles y se cristaliza por enfriamiento a -78° , obteniéndose 13.23 g de cristales. La parte líquida se somete a destilación, recogiendo 6.40 g de líquido incoloro de p.eb. $55-6^{\circ}/0.2$ torr

(Rendimiento: 85%)

Los cristales se caracterizan como trans-2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano. Presentan un punto de fusión de $64-5^{\circ}$ (Kofler), y pueden sublimarse a $60^{\circ}/14$ torr

RMN (CCl_4) τ : 5.70(s)(2H), 5.80-6.95(m,AA'BB')(4H),
8.81(s)(18H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 2930, 1390, 1367, 1190, 1145, 1100,
1060, 1040, 857 cm^{-1}

E.M : 232(M^+) (<1%), 73(13.8), 59(6.5), 58(5.4),
57(100.0), 41(5.4)

Análisis.-

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 62.04; H, 10.4

Hallado : C, 61.76; H, 10.7

El líquido se caracteriza como una mezcla de cis y trans-2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano, de composición cis/trans: 64/36

RMN (CCl_4) τ : 5.57(s)(2H)cis, 5.70(s)(2H)trans, 5.80-
6.95(m) [(4H)cis + (4H)trans],

8.81(s) [(9H)cis + (9H)trans]

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx: 2975, 2930, 1590, 1367, 1190, 1170, 1145,
1130, 1120, 1100, 1080, 1067, 1045, 1020,
1000, 960, 879 cm⁻¹

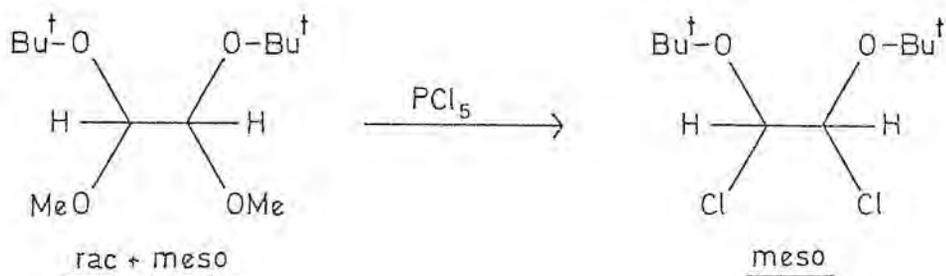
Análisis.-

Calculado para C₁₂H₂₄O₄: C, 62.04; H, 10.41

Hallado : C, 62.00; H, 10.60

meso-1,2-Di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano

A) A partir de 1,2-di-tert-butoxi-1,2-dimetoxietano



En un matraz de 100 ml, provisto de embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, y dotado de agitación magnética se disponen 17.75 g (8.50×10^{-2} mol) de pentacloruro de fósforo y 30 ml de tetracloruro de carbono. Se sumerge el matraz en un baño de hielo y sal y, una vez alcanzado el equilibrio térmico, se adiciona, gota a gota, una disolución de 10.00 g (4.27×10^{-2} mol) de rac y meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dimetoxietano (rac/meso: 65/35) en 10 ml de tetracloruro de carbono. Concluida la adición, se agita durante 90 minutos a $-15^\circ / -10^\circ$, observándose una disolución casi total del pentacloruro de fósforo. Se elimina cloruro de metilo a la trompa de agua manteniendo el sistema a -15° e intercalando una torre de cloruro cálcico y a continuación se filtra con succión a través de una placa porosa fina, si procede, para eliminar restos de pentacloruro no reaccionado. Se somete el filtrado a evaporación a 0.3 Torr, enfriando a -12° y recogiendo el destilado a -78° , para eliminar el Tetracloruro de carbono y el oxiclорuro de fósforo formado¹. El residuo de la evaporación, constituido por una masa cristalina, se disuelve en 20 ml de tetracloruro de carbono y se repite el proceso de evaporación a fin de eliminar trazas de

oxicloruro ocluido en el sólido. Se disuelve el residuo en 30 ml de cloruro de metileno y se agita 30 min. a temperatura ambiente en presencia de 4 g de carbonato potásico anhidro². Se filtra con succión, lavando el precipitado con dos fracciones de 10 ml de cloruro de metileno y a continuación se evapora el disolvente a vacío, obteniéndose 10.10 g de cristales de meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano³ (Rendimiento: 97%). Puede sublimarse a 40^o/0.04 torr, dando cristales incoloros de p.f. 77-8^o (con descomposición)

RMN (CCl₄) τ : 4.38(s)(1H), 8.68(s)(9H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 2925, 1470, 1458, 1390, 1368, 1310, 1250, 1180, 1130, 1025, 850, 650 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₁₀H₂₀Cl₂O₂ : C, 49.39; H, 8.28; Cl, 29.15
Hallado : C, 49.37; H, 8.48; Cl, 29.02

Notas

1.- Es muy importante mantener el sistema a baja temperatura, pues de otro modo se produce sublimación parcial del diclorado con la consiguiente disminución en el rendimiento.

2.- La omisión del proceso de eliminación de restos ácidos conduce, al aumentar la temperatura, a la total descomposición en pocos minutos del producto via formación del tert-butoxi-cloroacetaldehido

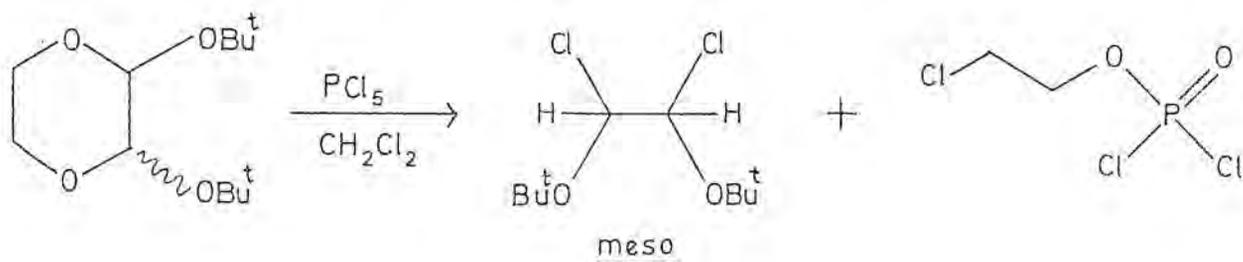
RMN (CCl_4) τ : 0.83(d, J=4Hz)(1H), 4.19(d, J=4Hz)(1H),
8.62(s)(9H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1748 cm^{-1}

y posterior polimerización de este.

3.- Independientemente de la composición rac/meso del acetal de partida, el diclorado se obtiene siempre en la forma meso

B) A partir de 2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano

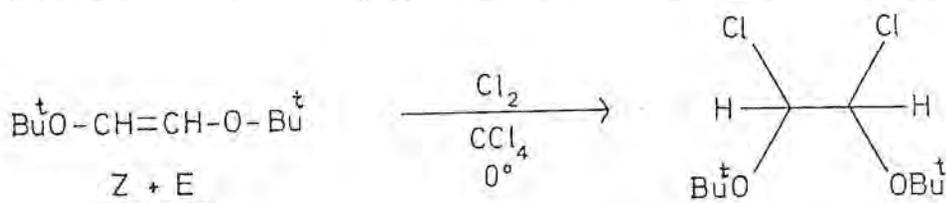


i) En un matraz de 50 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se disponen 2.92 g (1.40×10^{-2} mol) de pentacloruro de fósforo, cubiertos por 5 ml de cloruro de metileno. Se enfría el matraz a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona, gota a gota, una disolución de 2.32 g (1.00×10^{-2}

mol) de trans-2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano en 12 ml de cloruro de metileno. Concluida la adición se retira el baño de hielo y se agita 30 minutos a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente al vacío ordinario y el residuo se disuelve en 10 ml de éter de petróleo. Una vez la solución se ha aclarado se separa por filtración el exceso de pentacloruro de fósforo precipitado, lavando sobre el mismo filtro con 10 ml de éter de petróleo. Se enfría a 0° el matraz conteniendo la solución del derivado diclorado y se adicionan 6 g (0.15 mol) de hidróxido sódico finamente dividido. Se retira el baño de hielo al cabo de unos minutos y se agita a temperatura ambiente durante unas 12 horas. Se separa el sólido por filtración y se lava sobre el mismo filtro con 3 fracciones de 7 ml de éter de petróleo. Por evaporación del disolvente al vacío se obtienen 1.97 g de meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano cristalino, idéntico al obtenido anteriormente (apartado A) (Rendimiento: 81%)

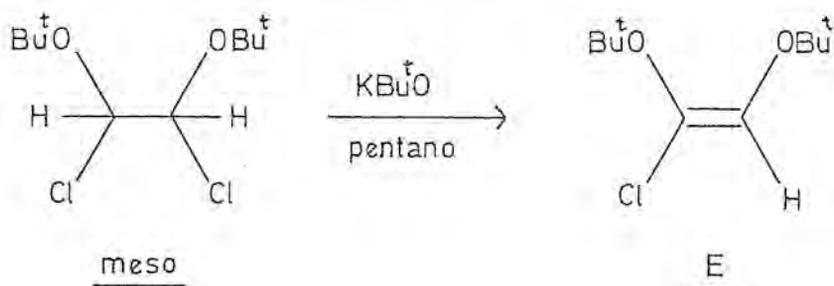
ii) En una operación similar, partiendo de una mezcla de cis y trans-2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano (cis/trans = 64/36) se obtuvo, con similar rendimiento, exclusivamente el meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano

C) Por cloración de (Z) y (E)-1,2-di-tert-butoxi-eteno



En un matraz de 50 ml de capacidad, provisto de agitación

magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 1.72 g (1.00×10^{-2} mol) de (Z) y (E)-1,2-di-tert-butoxieteno (Z/E: 47/53) en 15 ml de tetracloruro de carbono. Se enfría a 0° mediante un baño de hielo y se adiciona, gota a gota, una disolución recién preparada de cloro en tetracloruro de carbono hasta persistencia de coloración amarilla. Se prosigue luego la agitación durante 30 min. y a continuación se evaporan el exceso de cloro y el disolvente al vacío ordinario sin calentar, obteniéndose 2.41 g de meso-1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano (Rendimiento: 99%)

(E)-1,2-Di-*tert*-butoxi-1-cloroeteno

En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un refrigerante Liebig con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 5.63 g (2.32×10^{-2} mol) de meso-1,2-di-*tert*-butoxi-1,2-dicloroetano en 30 ml de pentano anhidro. Se introduce el matraz en un baño de agua a 10° y se adicionan, a través del refrigerante, 4.55 g (4.06×10^{-2} mol) de *tert*-butóxido potásico. Tras algunos minutos de agitación se retira el baño de agua. Se observa una elevación espontánea de la temperatura del sistema, llegando a refluir el pentano, y descendiendo luego lentamente. Después de 120 minutos de agitación se adiciona solución acuosa de carbonato potásico al 10% en peso hasta solubilización de las sales. Se separa la fase orgánica y se seca sobre carbonato potásico anhidro. Se evapora exhaustivamente el disolvente y a continuación se destila el residuo a vacío (40°/0.1 torr), recogiendo el destilado a -78°. Se obtienen 4.30 g de (E)-1,2-di-*tert*-butoxi-1-cloroetano. (Rendimiento: 90%)

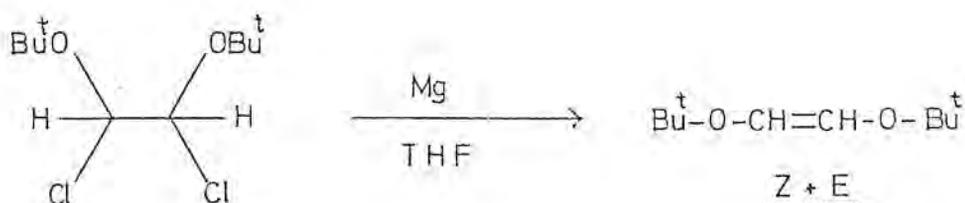
RMN (CCl_4) τ : 4.09(s)(1H); 8.67(s)(9H); 8.74(s)(9H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2972, 1670, 1470, 1390, 1366, 1290, 1260,
1240, 1180, 1140, 1070, 1025, 935 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para : C₁₀H₁₉ClO₂ : C, 58.10; H, 9.26; Cl, 17.14

Hallado : C, 58.22; H, 9.63; Cl, 16.96

1,2-Di-*tert*-butoxietano¹¹²

En un matraz de 3 bocas, de 250 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, un tubo en Y con termómetro interior y entrada de nitrógeno seco, y un séptum para la introducción de reactivos, se disponen 3.00 g (1.25×10^{-1} mol) de magnesio en viruta y 10 ml de tetrahidrofurano anhidro. Se calienta a 50° mediante una lámpara de infrarrojo y se inyectan 0.1-0.2 ml de 1,2-dibromoetano. Una vez se ha iniciado la reacción, se substituye rápidamente el séptum por un embudo de adición de presión compensada conteniendo 12.81 g (5.27×10^{-2} mol) de meso-1,2-di-*tert*-butoxi-1,2-dicloroetano en 50 ml de THF anhidro y se adiciona gota a gota el contenido a lo largo de 45 minutos manteniendo la temperatura de reacción alrededor de 40°¹ mediante un baño de agua. A medida que avanza la reacción, el sistema adquiere tonalidad amarillo-verdosa. Concluida la adición, se continúa agitando a 40° durante 30 minutos, al término de los cuales se retira el baño de agua y se prosigue la agitación hasta que el contenido del balón alcanza la temperatura ambiente. Se adicionan 40 ml de éter y, a continuación, una disolución recién preparada de 20 g de cloruro amónico en 50 ml de agua, agitando durante unos

instantes² y filtrando muy rápidamente a través de una placa filtrante de poro grueso. Se adicionan 40 ml de éter de petróleo para insolubilizar las fases y, tras separar, se lava la fase orgánica una vez con 50 ml de solución acuosa de carbonato potásico al 5%, secando a continuación sobre sulfato sódico anhidro. Se evaporan disolventes a vacío sin calentar y a continuación se destila el producto a 0.05 torr, calentando muy ligeramente (30°) y recogiendo el destilado a -78°². Se obtienen así 5.44-6.80 g de (Z) y (E)-1,2-di-tert-butoxi-teno (Z/E=47/53) (Rendimiento: 60-75%)

RMN (CCl₄) τ : 3.92(s)(1H)E, 4.70(s)(1H)Z, 8.80(s)(9H)Z,
8.84(s)(9H)E

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 3040, 2972, 2928, 1691, 1665, 1470, 1400,
1390, 1365, 1275, 1255, 1235, 1190, 1150,
1115, 1030, 860 cm⁻¹

Análisis.-

Calculado para C₁₀H₂₀O₂: C, 69.72; H, 11.70

Hallado : C, 69.87; H, 11.65

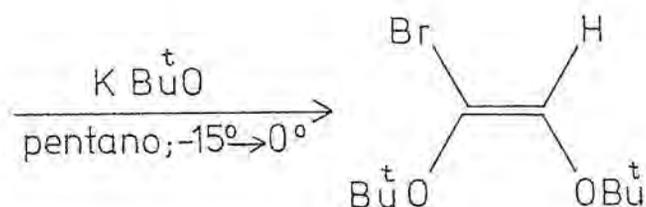
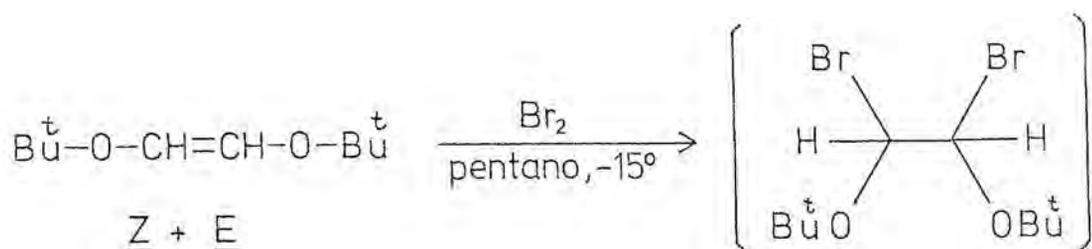
Notas

1.- La no regulación de la temperatura de reacción conduce a rendimientos inferiores por polimerización parcial del producto.

2.- También puede destilarse a 33-40°/0.8-0.9 torr . No es recomendable la destilación al vacío ordinario.

3.- Con finalidades sintéticas, puede suprimirse la destilación final del producto, pues el crudo es espectroscópicamente (IR y RMN) idéntico al producto analítico. De esta manera, el rendimiento de la reacción es del 80-85%

(E)-1-Bromo-1,2-di-tert-butoxieteno



A) Bromación

En un matraz de 100 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada con tubo de cloruro cálcico, se dispone una disolución de 4.70 g (2.73×10^{-2} mol) de Z y E-1,2-di-tert-butoxieteno (Z/E: 43/57) en 40 ml de pentano. Se enfría a -15° mediante un baño de hielo y sal, y se adiciona lentamente bromo [aproximadamente 1.45 ml (2.73×10^{-2} mol)] hasta no decoloración. Por evaporación de una parte alícuota se obtiene una muestra de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-di-tert-butoxietano (rac/meso: 44/56), en forma de cristales blancos muy sensibles a la humedad

RMN (CCl_4) τ : 3.78(s)(1H)rac, 3.87(s)(1H)meso, [8.61(s) + 8.63(s)] [(9H)rac + (9H)meso]

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 1470, 1392, 1370, 1260, 1158,
1115, 1080, 1028, 928, 910, 840 cm⁻¹

El 1,2-dibromo-1,2-di-tert-butoxietano es térmicamente inestable y se descompone en disolución a 30-40° dando lugar a un compuesto carbonílico ($\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 1740 cm⁻¹), muy probablemente el bromo-tert-butoxiacetaldehído.

B) Deshidrobromación

Se reemplaza el embudo de adición que equipaba el matraz de reacción por un refrigerante Liebig-West y, manteniendo la solución pentánica de rac y meso-1,2-dibromo-1,2-di-tert-butoxietano agitada a -15°, se adicionan, en pequeñas porciones y a lo largo de 5 min., 4.10 g (3.63x10⁻² mol, 33% de exceso) de tert-butóxido potásico. Concluida la adición se agita durante 120 min., en el transcurso de los cuales la temperatura del sistema se eleva hasta 0°, y a continuación se adicionan 20 ml de agua destilada helada, separando rápidamente las fases y secando la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. Se elimina el disolvente al vacío ordinario sin calentar y a continuación se destila el residuo a alto vacío, obteniéndose 5.60 g de (E)-1-bromo-1,2-di-tert-butoxieteno, de p.cb. 40°/0.1 torr (Rendimiento: 83%)

RMN (CCl₄) τ : 4.04(s)(1H), 8.68(s)(9H), 8.78(s)(9H)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2970, 1660, 1470, 1390, 1367, 1260, 1240,

1180, 1135, 1065, 1022, 930, 915 cm^{-1}

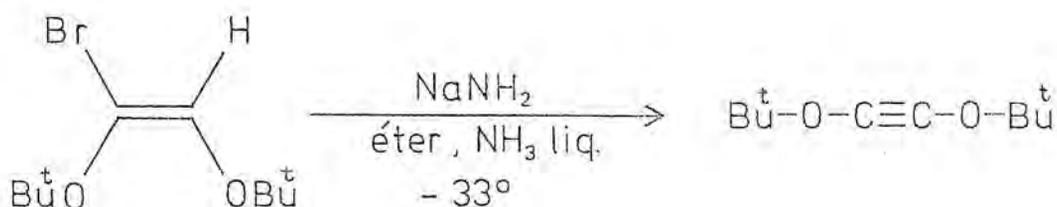
Análisis.-

Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C, 47.80; H, 7.62; Br, 31.80

Hallado : C, 47.58; H, 7.96; Br, 32.11

Di-*tert*-butoxietino

- A) Por deshidrobromación mediante amiduro sódico de (E)-1-bromo-1,2-di-tert-butoxieteno



En un matraz de tres bocas, de 500 ml de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno seco, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico para la salida de gases y embudo de adición de presión compensada, y dotado de agitación magnética, se prepara (véase pág. 323) una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido a partir de 2.3 g (0.1 mol) de sodio y 100 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema agitado a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 5.50 g (2.18x10⁻² mol) de (E)-1-bromo-1,2-di-tert-butoxieteno en 30 ml de éter absoluto y se agita durante 18 min. Se adicionan 60 ml de pentano preenfriado a -50° y, a continuación, 100 ml de agua destilada helada. Se separan fases, lavando la fase orgánica una vez con 50 ml de tampón 0.1 M de fosfatos (Na H₂PO₄/Na₂HPO₄) y secando a continuación a -78° sobre una mezcla de carbonato potásico y sulfato sódico anhidros. Por evaporación de disolventes se obtienen 3.43 g de di-tert-butoxietino¹ (Rendimiento: 92%). Mediante destilación evaporativa a alto vacío (≈ 0.05 torr),

calentando a 25-30° y condensando a -78°, se obtienen 2.64 g (71%) de di-tert-butoxietino de pureza analítica en forma de un sólido blanco con p.f. 8.5°².

RMN (CCl₄) τ : 8.69(s)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ máx : 2972, 2922, 1470, 1450, 1390, 1367, 1501
1263, 1245, 1150, 825 cm⁻¹

E.M. : 170(M⁺)(<0.1), 114(13.0), 58(6.4), 57
(100.0), 56(17.8), 55(7.7), 43(7.7), 41
(56.7), 39(19.8)

Análisis.-

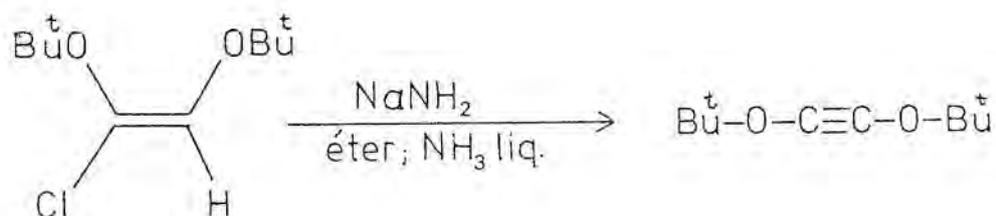
Calculado para C₁₀H₁₈O₂: C, 70.55; H, 10.61
Hallado : C, 70.20; H, 10.61

Notas

1.- El producto crudo es espectroscópicamente idéntico al analítico, siendo totalmente apto para su utilización en reacciones subsiguientes.

2.- El di-tert-butoxietino puede almacenarse períodos largos de tiempo en forma sólida a -15°

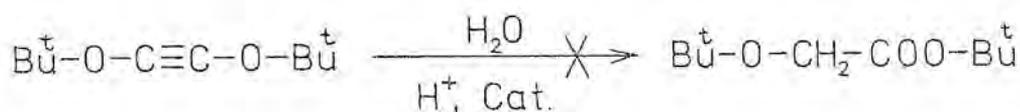
B) A partir de (E)-1,2-di-tert-butoxi-1-cloroeteno



En un matraz de tres bocas, de 500 ml de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno seco, condensador de acetona/CO₂ sólido con tubo de hidróxido potásico para la salida de gases y embudo de adición de presión compensada, de 50 ml, y dotado de agitación magnética, se prepara una suspensión de amiduro sódico en amoníaco líquido, a partir de 2.3 g (0.1 mol) de sodio y 100 ml de amoníaco líquido. Manteniendo el sistema a la temperatura de equilibrio, se adiciona una disolución de 4.10 g (1.98x10⁻² mol) de (E)-1,2-di-tert-butoxi-1-cloroeteno en 25 ml de éter absoluto y se agita durante 45 min. Se diluye con 60 ml de pentano preenfriado a -50° y a continuación se hidroliza con 100 ml de agua helada. Se separan fases y se lava la fase orgánica con 50 ml de tampón 0.1 M de fosfatos (pH =7), secando a continuación a -78° sobre una mezcla de carbonato potásico y sulfato sódico anhidros. Por evaporación a vacío de los disolventes se obtiene un residuo constituido por 65-85% de di-tert-butoxi-etino y un 35-15% de (E)-1,2-di-tert-butoxi-1-cloroeteno. Se disuelve dicho residuo en 25 ml de éter absoluto y se trata nuevamente con una suspensión de amiduro sódico en amoníaco preparada a partir de 1.5 g (0.065 mol) de sodio y 75 ml de amoníaco líquido, durante 45 minutos. Repitiendo el proceso de aislamiento se obtienen 2.04-2.36 g de di-tert-butoxi-etino (rendimiento: 61-70%)

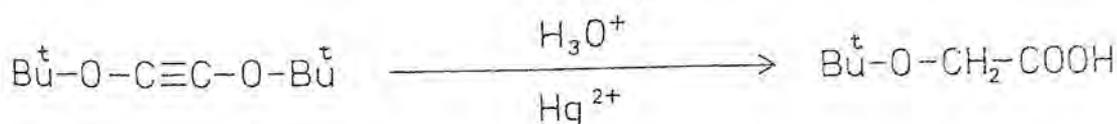
Intento de hidratación del di-tert-butoxietino

a) Con ácido sulfúrico 2N



En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se dispone una disolución de 0.500 g (2.94×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino en 15 ml de éter y 15 ml de pentano. Se enfría exteriormente a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan gota a gota, en el transcurso de 5 minutos, 20 ml de ácido sulfúrico 2N. Se agita durante 75 minutos, retirando luego el baño de hielo y prosiguiendo la agitación durante 20 minutos. Se separan fases y se extrae la fase acuosa con 15 ml de éter. Los extractos orgánicos reunidos se lavan sucesivamente con 10 ml de agua y 15 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, secando finalmente sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación del disolvente se obtienen 492 mg de producto de partida inalterado.

b) Con ácido sulfúrico 6N en presencia de sulfato de mercurio (II): ácido tert-butoxiacético^{147,247}



En un matraz de 100 ml de capacidad, provisto de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se disponen una solución de 441 mg (2.60×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino en 15 ml de éter y 15 ml de pentano, y 105 mg (3.53×10^{-4} mol) de sulfato de mercurio (II). Se enfría exteriormente a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan gota a gota, en 5 minutos, 25 ml de ácido sulfúrico 6N. Después de agitar 15 minutos a 0° se retira el baño de hielo, prosiguiendo la agitación a temperatura ambiente durante 165 minutos. Concluido este período se separan fases, extrayéndose la fase acuosa con 15 ml de éter. Los extractos orgánicos reunidos se lavan sucesivamente con 10 ml de agua y 15 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, secando finalmente sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación de disolventes a vacío se recuperan 256 mg de di-tert-butoxietino.

(Recuperación: 52%)

Las fases acuosas reunidas, de carácter fuertemente ácido, se extraen con 10 fracciones de 10 ml de cloruro de metileno. Tras secar sobre sulfato sódico anhidro se evapora el disolvente a vacío, obteniéndose 85 mg de un aceite que solidifica al enfriar y que se identifica como ácido tert-butoxiacético

(Rendimiento: 59%, sobre el diéter reaccionado)

RMN (CCl_4) τ : 1.95(s ancho)(1H); 5.97(s)(2H); 8.74(s)(9H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 3520, 3450, 3100, 1785, 1760, 1735, 1368,
1260, 1240, 1190, 1125, 1100 cm^{-1}

Intento de hidrogenación catalítica del di-tert-butoxietino

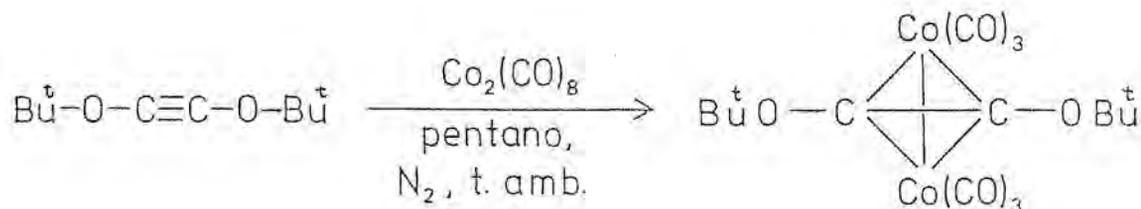
A) Con catalizador de paladio al 10% sobre carbón activo.

En una pera de Willstätter acoplada a una sacudidora mecánica y conectada a una bureta de gases se disponen 60 mg de paladio al 10% sobre carbón activo y una disolución de 500 mg (2.94×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino en 15 ml de pentano. Después de purgar el sistema dos veces con hidrógeno, se llena nuevamente la bureta y se inicia agitación enérgica, sin que se observe absorción de gas. Tras 60 minutos de agitación se suspende el proceso. Por filtración y evaporación de disolvente a vacío se recuperan 485 mg de di-tert-butoxietino inalterado.

B) Con catalizador de Adams

En una pera de Willstätter acoplada a una sacudidora mecánica y conectada a una bureta de gases se disponen 50 mg (2.20×10^{-4} mol) de dióxido de platino y una disolución de 480 mg (2.82×10^{-2} mol) de di-tert-butoxietino en 15 ml de pentano. Después de purgar el sistema dos veces con hidrógeno se llena nuevamente la bureta y se inicia agitación enérgica, observándose que tras el consumo inicial de hidrógeno relativo a la reducción del dióxido de platino, cesa casi inmediatamente la absorción de gas. Después de 120 minutos de agitación se suspende el proceso. Por filtración y evaporación del disolvente a vacío se recuperan 467 mg de un líquido amarillento que, por espectroscopía de RMN muestra estar constituido muy mayoritariamente por di-tert-butoxietino, si bien existen dos señales singlete de muy pequeña intensidad a $\tau = 4.68$ y 6.25 ppm.

Hexacarbonilo- μ - η -(di-tert-butoxietino)-dicobalto (Co-Co)



En un matraz de 50 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco, se disponen 0.500 g (2.94×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino, 1.21 g (3.52×10^{-3} mol) de dicobalto octacarbonilo y 25 ml de pentano y se agita la disolución resultante durante 21 horas a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente a vacío sin calentar y el residuo se cromatografía en columna sobre 30 g de alúmina neutra, usando pentano como eluyente. Como único producto eluido, se recogen 0.465 g de hexacarbonilo- μ - η -(di-tert-butoxietino)-dicobalto (Co-Co), de p.f 58-59° con ligera descomposición (Rendimiento: 35%)

RMN (CCl_4) τ : 8.58(s)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2972, 2925, 2080, 2040, 2020, 1540, 1500, 1338, 1367, 1260, 1210, 1165, 1150, 935, 910 cm^{-1}

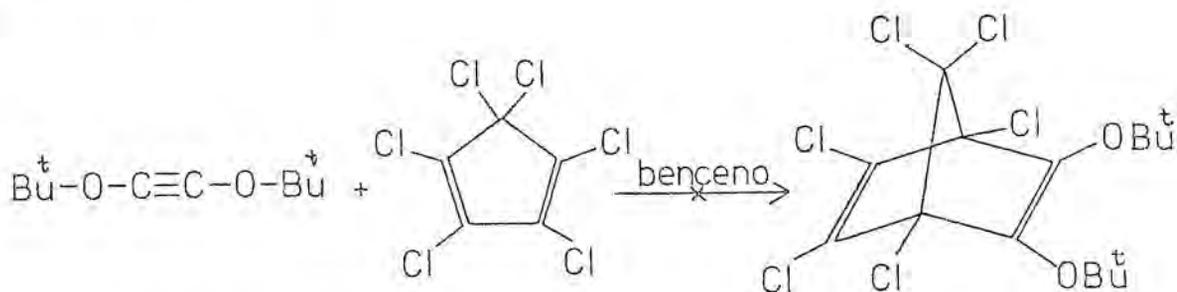
E.M. 456(M⁺)(<0.1), 59(29.1), 57(65.0), 56
(43.0), 55(17.7), 53(5.3), 43(8.2), 42
(7.4), 41(100.0), 40(9.5), 39(38.4)

Ión molecular.-

Calculado para C₁₆H₁₈Co₂O₈: 455.9665

Hallado : 455.9599

Intento de reacción entre el di-*tert*-butoxietino y el hexacloro-
ciclopentadieno

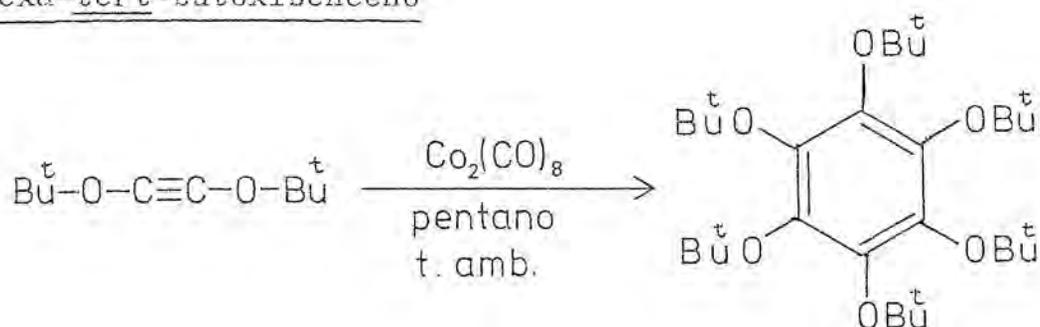


a) A temperatura ambiente

En un matraz de 25 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 0.605 g (3.56×10^{-3} mol) de di-*tert*-butoxietino, 1.94 g (7.12×10^{-3} mol) de hexaclorociclopentadieno y 10 ml de benceno anhidro y la mezcla se deja en reposo durante 24 horas. Por espectroscopía de RMN se comprueba la no evolución, en ningún sentido, del sistema inicial.

b) A reflujo de benceno

El sistema descrito anteriormente se calienta a reflujo durante tres horas, al cabo de las cuales se comprueba por espectroscopía de RMN la total desaparición del diéter acetilénico. Se evapora el disolvente a vacío y el residuo de la evaporación, constituido por un aceite amarillento se cromatografía en columna sobre 60 g de sílica. Eluyendo con hexano se recupera la totalidad del hexaclorociclopentadieno de partida. Variando progresivamente la polaridad del disolvente se eluyen, con metanol, 307 mg (63.5%) de 2,3,4-tri-*tert*-butoxiciclobutenona (véase pág. 461).

Hexa-*tert*-butoxibenceno

En un matraz de 25 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno seco se dispone una disolución de 0.500 g. (2.94×10^{-3} mol) de di-*tert*-butoxietino en 10 ml de pentano. Se adicionan 0.053 g. (1.47×10^{-4} mol) de dicobalto octacarbonilo y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Se elimina el disolvente al vacío ordinario sin calentar y el residuo se cromatografía en columna sobre 25 g de alúmina utilizando hexano como eluyente. En las primeras fracciones se recogen 25 mg. de hexa-*tert*-butoxibenceno de pureza analítica, de p.f. 223-224° (calentamiento rápido). (Rendimiento: 5%). El producto puede sublimarse a 90°/0.05 torr.

U.V. (ciclohexano) $\lambda_{\text{máx}}$ (lg ϵ): 282 (2.28)

RMN (CCl_4) τ : 8.71(s)

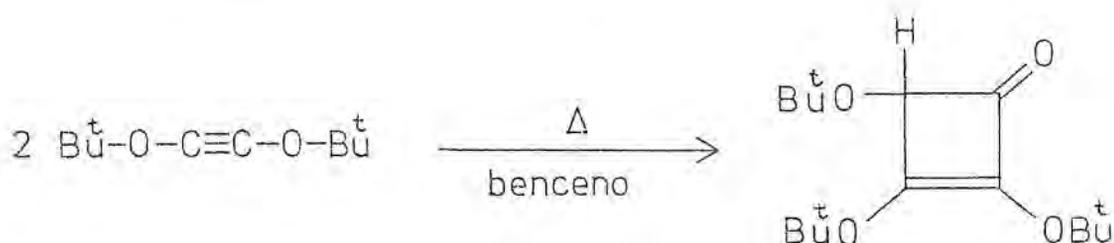
IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2967, 2920, 1470, 1423, 1387, 1361, 1253, 1235, 1165, 1158, 1038, 1002, 870 cm^{-1}

E.M. 510(M⁺)(4.2), 342(5.4), 286(18.9), 230(25.4),
214(5.0), 175(7.8), 174(100), 173(47), 172
(6.4), 57(55.2), 41(13.4)

Análisis.-

Calculado para C₃₀H₅₄O₆: C, 70.55; H, 10.66

Hallado : C, 70.32; H, 10.71

2,3,4-Tri-*tert*-butoxiciclobutenona

En un matraz de 10 ml de capacidad, equipado con un tubo en Y provisto de entrada de nitrógeno seco y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico para la salida de gases, se disponen 0.212 g (1.25×10^{-3} mol) de di-*tert*-butoxietino y 4 ml de benceno anhidro, hirviéndose la solución a reflujo durante 5 horas. Se deja enfriar y se eliminan disolventes al vacío ordinario obteniéndose un residuo de 176 mg de 2,3,4-tri-*tert*-butoxiciclobutenona de pureza analítica. (p.eb. 75-8^o /0.5 torr; destilación evaporativa) (Rendimiento: 100%)

U.V (hexano) $\lambda_{\text{máx}}$ (lg ϵ) : 199(3.68); 248(4.11)

RMN (CCl_4) τ : 5.52(s)(1H); 8.50(s)(9H); 8.56(s)(9H);
8.79(s)(9H)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2970, 2927, 1765, 1612, 1472, 1392, 1370,
1353, 1263, 1150, 1120, 1060, 1022, 960,
931, 918, 853 cm^{-1}

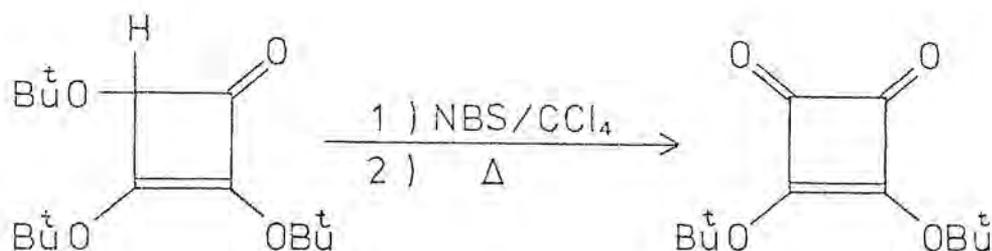
E.M. 284(M^+)(<0.1), 56(62.3), 55(28.2), 53(7.3),
51(5.4), 50(6.2), 42(5.0), 41(100.0),

40(11.7), 39(42.8), 58(5.8)

Análisis.-

Calculado para $C_{16}H_{28}O_4$: C, 67.57; H, 9.92

Hallado : C, 67.40; H, 9.97

Di-*tert*-butoxiciclobutenona

En un matraz de dos bocas, de 25 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada y un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 130 mg (7.3×10^{-4} mol) de N-bromosuccinimida recién recristalizada y 4 ml de tetracloruro de carbono, y se adiciona gota a gota una disolución de 207 mg (7.3×10^{-4} mol) de 2,3,4-tri-*tert*-butoxiciclobutenona en 4 ml de CCl_4 . Concluida la adición se agita a temperatura ambiente durante 120 minutos y a continuación se calienta a reflujo durante 60 minutos. Se deja enfriar y a continuación, se filtra a través de un embudo de placa filtrante, lavando el precipitado con 5 ml de tetracloruro de carbono. Por evaporación del disolvente se obtiene un residuo cristalino, que se disuelve en 25 ml de pentano y se extrae con 10 ml de solución acuosa de carbonato potásico al 5%. Se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro y por evaporación del disolvente a vacío se obtienen 136 mg de di-*tert*-butoxiciclobutenona de punto de fusión 104-105°

(Rendimiento: 83%)

U.V (hexano) $\lambda_{\text{máx}}$ (lg ϵ) : 239(4.33); 249(4.59)

RMN (CCl_4) τ : 8.59(s)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2973, 2927, 1801, 1732, 1575, 1473, 1393,
1372, 1270, 1164, 1065, 995 cm^{-1}

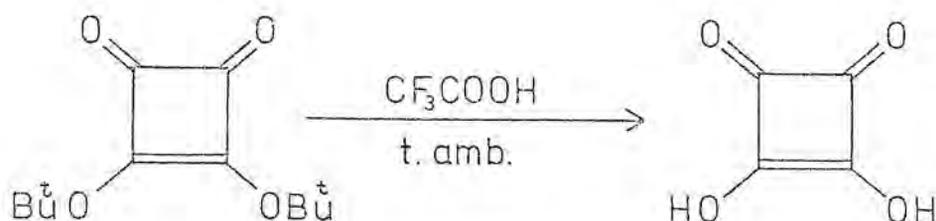
E.M. 226(M⁺)(0.7), 57(19.8), 56(74.1), 55(25.9),
53(7.8), 51(7.4), 50(7.6), 42(5.7), 41
(100.0), 40(12.6), 39(48.3), 38(7.8)

Análisis.-

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C: 63.70; H: 8.02

Hallado : C: 63.45; H: 7.85

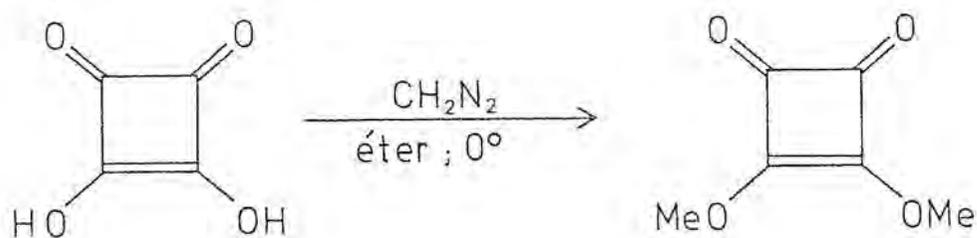
Dihidroxiciclobutendiona (ácido escuárico= squaric acid)¹⁶



En un matraz de 10 ml de capacidad se disponen 51.0 mg (2.26×10^{-4} mol) de di-tert-butoxiciclobutendiona y 1 ml de ácido trifluoroacético. El sistema se cierra herméticamente y se deja en reposo. A los pocos instantes, la disolución inicialmente formada se enturbia, observándose la precipitación de un sólido blanco. Después de 15 horas, se adicionan 2 ml de pentano, se decanta el líquido, se lava el sólido sucesivamente con 2 ml de pentano y 2 ml de cloroformo y finalmente se seca a vacío, suministrando 26.3 mg de dihidroxiciclobutendiona, identificada por comparación de su espectro de IR con el de una muestra auténtica y por su conversión en dimetoxiciclobutendiona (véase pág. 466)

(Rendimiento: 100%)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ máx: 2440-2320, 2200, 1800, 1620, 1500, 1380-1330, 1160, 1050, 915, 840, 710, 620 cm^{-1}

Dimetoxiciclobutendiona

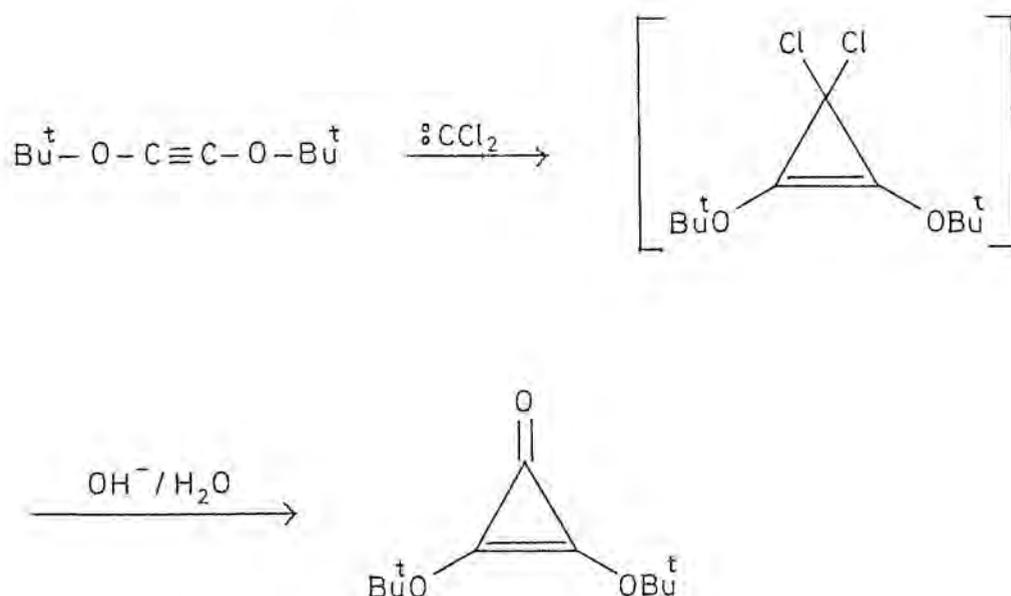
Se ha preparado según el método de S. Cohen y S.G. Cohen¹⁸⁸

En un matraz de 10 ml de capacidad, dotado de atmósfera de nitrógeno seco, se disponen 19.3 mg (1.70×10^{-4} mol) de dihidroxiciclo butendiona. Se enfría exteriormente a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan 6 ml de una disolución etérea de diazometano, previamente secada sobre hidróxido potásico, preparada a partir de 0.60 g (5.82×10^{-3} mol) de N-nitroso-N-metilurea.

Después de 90 minutos, se evaporan al vacío el diazometano residual y el disolvente. El residuo de la evaporación se extrae con 5 ml de tetracloruro de carbono, separando las partes insolubles. Se concentra a vacío hasta 1.5-2 ml y por adición de 5 ml de pentano y cristalización a -18° se obtienen 18.0 mg de dimetoxiciclobutendiona, de punto de fusión 54° (Lit.¹⁸⁸ : 55°) (Rendimiento: 75%)

RMN (CCl_4) τ : 5.58(s)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2958, 1812, 1740, 1620, 1477, 1451, 1365, 1110, 1024, 912 cm^{-1}

Di-tert-butoxiciclopropenona

A) Mediante el uso de catalizadores de transferencia de fase

i. En un matraz de 50 ml de capacidad, dotado de agitación magnética y equipado con un embudo de adición de presión compensada, se disponen 12 gr de NaOH al 50%, 2.00 g (1.16×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino y 0.270 g (1.19×10^{-4} mol) de cloruro de ben-ciltrietilamonio (TEBA). Se enfría a 0°. el contenido del matraz mediante un baño de hielo y se adicionan, en el transcurso de 100 minutos y mientras se agita enérgicamente, 4.70 ml (5.80×10^{-2} mol) de cloroformo. Concluida la adición se prosigue la agitación a 0° durante 210 min., al término de los cuales se ha consumido totalmente el diéter acetilénico. Se diluye en 25 ml de cloruro de metileno y se adiciona el crudo sobre 50 ml de cloruro de metileno y 50 ml de agua destilada. Se separan fases, lavando la fase orgánica con 10 ml de agua y secando a continuación sobre sulfato

sódico anhidro. Se evapora el disolvente a vacío y el residuo se somete a dos destilaciones evaporativas sucesivas recogiendo, en la primera, la fracción destilada hasta 100° a 0.3-0.4 torr, y , en la segunda, la destilada a 70-80°/0.3 torr. Se obtienen así 580 mgs de di-tert-butoxiciclopropenona, parcialmente sólida y ligeramente impura. Mediante dos recristalizaciones sucesivas de pentano a -78° se obtienen 418 mg de cristales blancos con p.f. 80-82° . (Rendimiento: 18%)

Puede sublimarse a 40-45° /25 torr

U.V (hexano) $\lambda_{\text{máx}}$: 219 nm ($\lg \epsilon = 2.64$)

IR (CCl₄) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2975, 1886, 1657, 1473, 1394, 1373, 1330, 1271, 1149, 973 cm⁻¹

RMN (CCl₄) τ : 8.54(s)

E.M. 199(0.1), 198(M⁺)(0.1), 114(5.0), 85 (4.7), 58(6.2), 57(100.0), 56(12.9), 55(5.3), 41(40.0), 39(9.4)

Análisis.-

Calculado para C₁₁H₁₈O₃: C, 66.64; H, 9.13

Hallado : C, 66.64; H, 9.20

ii. En una operación similar a la descrita anteriormente, el aislamiento de la di-tert-butoxiciclopropenona se llevó a cabo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con cloruro

de metileno los componentes poco polares y, seguidamente, con cloruro de metileno/metanol: 19/1, la ciclopropenona. El rendimiento fue del 17%

iii. En otra operación similar a las anteriormente descritas por lo que a proporciones relativas de los reactivos y tiempos de reacción se refiere, el aislamiento del producto se llevó a cabo mediante una destilación evaporativa previa, en la que se colectó la fracción destilada a 70-90° /0.35-0.45 torr. De esta fracción se separa parte de di-tert-butoxiciclopropenona por cristalización y, por posterior columnación sobre gel de sílice de la parte no cristalina, según lo descrito anteriormente (véase apartado ii), se obtuvo un rendimiento global del 13.4%

iv. En otro bloque de experimentos, se usó una relación molar catalizador/diéter acetilénico/cloroformo aproximadamente igual a 1/10/30, estudiándose la influencia de la temperatura de reacción sobre el rendimiento. Cuando el sistema se agitó a 0°, una vez finalizada la adición del cloroformo, durante un período largo de tiempo (195 min.) antes de permitir que la temperatura alcanzara la ambiente, el rendimiento en di-tert-butoxiciclopropenona fue del 17%. Por otra parte, cuando, una vez finalizada la adición de cloroformo, se agitó el sistema a 0° durante un período corto de tiempo (60 min), antes de que la temperatura alcanzara la ambiente, el rendimiento fue solo del 14%. Por lo que al método de purificación empleado se refiere, véase cuadro resumen, entradas 4 y 5

v. En otra experiencia, se ensayó el cloruro de metileno como codisolvente (2.55×10^{-3} moles de di-tert-butoxietino en 5 ml de cloruro de metileno). Trabajando a una relación catalizador/diéter acetilénico/cloroformo de 1/6.78/49.6, se adicionó el cloroformo en 45 min. y, a continuación, se agitó a 0° durante 310 min., al término de los cuales se trató la mezcla de reacción. El crudo de reacción mostró por espectroscopía de IR una proporción de di-tert-butoxiciclopropenona más favorable que en los otros ensayos realizados. Después de cromatografiar sobre el gel de sílice y recrystalizar de pentano a -78°, se aislaron 0.127 g de di-tert-butoxiciclopropenona (Rendimiento: 25.8%)

vi. En otro experimento, se ensayó el bromuro de tributilhexadecilfosfonio como catalizador de transferencia de fase. La relación molar catalizador/diéter acetilénico/cloroformo usada fue de 1/37.5/358. El tiempo de adición del cloroformo fue de 80 min. (a 0°), después de los cuales se agitó 75 min. a temperatura ambiente. El rendimiento en di-tert-butoxiciclopropenona fue del 11.6%. Por lo que al método de purificación empleado se refiere, véase cuadro resumen, entrada 7

PREPARACION DE DI-TERT-BUTOXICICLOPROPENONA CON CATALISIS POR TRANSFERENCIA DE FASE

OPERACION	CATALIZADOR	MOLES DIETER ACETILENICO	RELACION MOLAR CATALIZADOR/DIETER/CLO-ROFORMO	TIEMPO ADICION CLOROFORMO [min]	AGITACION ADICIONAL A 0° [min]	AGITACION A TEMPERATURA AMBIENTE [min]	PURIFICACION	RENDIMIENTO [%]
1	TEBA	1.16×10^{-2}	1/9.75/49.2	100	210	--	DESTILACION	18.0
2	TEBA	1.16×10^{-2}	1/9.75/48.3	120	240	--	COLUMNACION	17.0
3	TEBA	1.76×10^{-2}	1/10.0/49.7	120	150	--	3	13.4
4	TEBA	2.70×10^{-3}	1/10.0/27.6	105	195	50	4	17.0
5	TEBA	2.94×10^{-3}	1/8.92/28.3	60	60	60	COLUMNACION	14.0
6	TEBA ²	2.55×10^{-3}	1/6.78/49.6	45	310	--	COLUMNACION	25.8
7	1	5.00×10^{-3}	1/37.5/358	80	---	75	5	11.6

1.- Bromuro de tributilhexadecilfosfonio

2.- Se usaron 5 ml de cloruro de metileno como codisolvente del diéter acetilénico

3.- Destilación evaporativa, cristalización parcial del destilado y columnación sobre gel de sílice de la parte no cristalina

4.- Destilación evaporativa seguida de columnación sobre gel de sílice de la fracción rica en di-tert-butoxi-ciclopropenona

5.- Columnación sobre gel de sílice seguida de destilación evaporativa de la fracción rica en di-tert-butoxi-ciclopropenona

B) Mediante la generación del diclorocarbano en fase homogénea

En un matraz de 25 ml de capacidad, enfriado a 0° mediante un baño de hielo y dotado de agitación magnética, se disponen 1.00 g. (5.88×10^{-3} mol) de di-tert-butoxietino y 1.76 g. (1.47×10^{-2} mol) de cloroformo. Se adapta al matraz un embudo de adición de presión compensada conteniendo una disolución de 1.10 g. (9.70×10^{-3} mol) de tert-butóxido potásico en 10 ml de alcohol tert-butílico y se adiciona dicha solución en el transcurso de 40 min. mientras se agita enérgicamente. Concluida la adición se agita 60 minutos a 0° y luego 60 min. más a temperatura ambiente. Se adiciona el contenido del matraz sobre 25 ml de agua y 25 ml de éter, agitando durante 20 minutos, al término de los cuales se añaden 30 ml de cloruro de metileno y se separan fases. Se lava la fase orgánica con 10 ml de agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Por evaporación del disolvente a vacío se obtiene un residuo de 1.23 g que, por espectroscopía de IR muestra la existencia de una proporción notable de di-tert-butoxietino no reaccionado, así como una relación muy desfavorable entre la absorción carbónica de la ciclopropenona y las absorciones de la región de 1700 cm^{-1} propias de las impurezas que suelen acompañarla, por lo que se abandona la operación.

Estudio de la estabilidad térmica de la di-tert-butoxiciclopropenona

A) En benceno a reflujo

En un matraz de 10 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 0.198 g (1 mmol) de di-tert-butoxiciclopropenona y 5 ml de benceno anhidro y la mezcla se hierve a reflujo durante 24 horas. Mediante evaporación del disolvente a vacío se recupera el producto de partida inalterado.

B) En benceno a reflujo en presencia de ácido p-toluensulfónico.

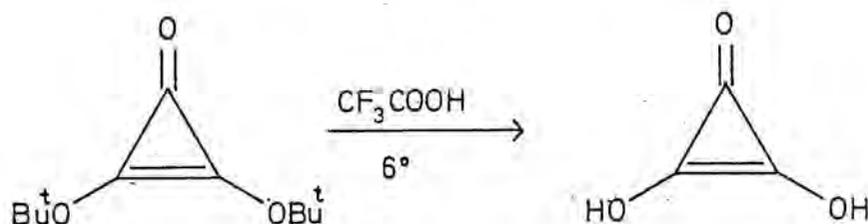
En un matraz de 10 ml de capacidad, equipado con un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se disponen 0.198 g (1 mmol) de di-tert-butoxiciclopropenona y 5 ml de benceno anhidro. Se añade un cristal de ácido p-toluensulfónico (aprox. 5 mg) y se hierve a reflujo durante 24 horas, al término de las cuales el sistema ha adquirido considerablemente color. Mediante evaporación del disolvente a vacío se obtiene un residuo semisólido de 0.204 g que presenta en el espectro de IR, junto con las bandas de la di-tert-butoxiciclopropenona, absorciones muy anchas a 1740 y 1640 cm^{-1} , así como una banda muy intensa a 1150 cm^{-1} , sugiriendo la formación de resinas. Se cromatografía sobre gel de sílice obteniéndose, como único producto definido, 89 mg de di-tert-butoxiciclopropenona, equivalentes al 45% del producto de partida

Solvólisis de la di-tert-butoxiciclopropenona en ácido trifluoroacético: Dihidroxiciclopropenona (ácido déltico)¹⁷

A) A -13°

En un matraz de 10 ml de capacidad, se disponen 71.5 mg (3.61×10^{-4} mol) de di-tert-butoxiciclopropenona y 3 ml de ácido trifluoroacético preenfriado a -15° . Se cierra el matraz herméticamente y se deja en reposo a -13° durante 24 horas, al término de las cuales se evaporan los productos volátiles a 0.1 torr manteniendo el sistema a -15° . El residuo de la evaporación, constituido por un aceite incoloro soluble en disolventes apolares presenta un espectro de IR en el que se aprecia la total ausencia del producto de partida, si bien existe absorción de ciclopropenona (1890 cm^{-1}). En dicho espectro se aprecia además la presencia de hidroxilo ($3500-2200 \text{ cm}^{-1}$) y trifluoroacetato ($1780, 1215, 1170, 1145 \text{ cm}^{-1}$), sugiriendo la presencia de producto de hidrólisis parcial: 3-tert-butoxi-2-hidroxiciclopropenona, parcialmente trifluoroacetilado.

B) A 6° : Dihidroxiciclopropenona (ácido déltico)



En un matraz de 10 ml de capacidad se disponen 79.0 mg (4.00×10^{-4} mol) de 2,3-di-tert-butoxiciclopropenona y 1.20 ml de

ácido trifluoroacético. Se cierra el matraz herméticamente y se deja en reposo a 6° durante 36 horas, al término de las cuales se ha formado un precipitado cristalino blanco. Sin filtrar, se evaporan los productos volátiles a 0.3 torr manteniendo el sistema a -15°. Se lava el residuo con 3 fracciones de 2 ml de éter y se seca a vacío, obteniéndose 25.0 mg. de dihidroxíciclopropenona. Los extractos etéreos se evaporan a vacío originando un residuo blanco, pastoso, que se redisuelve en 1.20 ml ácido trifluoroacético y se repite el proceso de solvólisis y aislamiento, obteniéndose 10.0 mg más de dihidroxíciclopropenona. Por evaporación de los extractos etéreos del lavado de la segunda fracción cristalina se obtienen 1.8 mg de un aceite que, por espectroscopía de IR, muestra contener el resto trifluoroacetato.

Se obtienen en total 35.0 mg de dihidroxíciclopropenona
(Rendimiento: 100%)

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2420-2220, 1975, 1925, 1610, 1450, 1400,
1020, 960, 905, 780, 750 cm^{-1}

Análisis.-

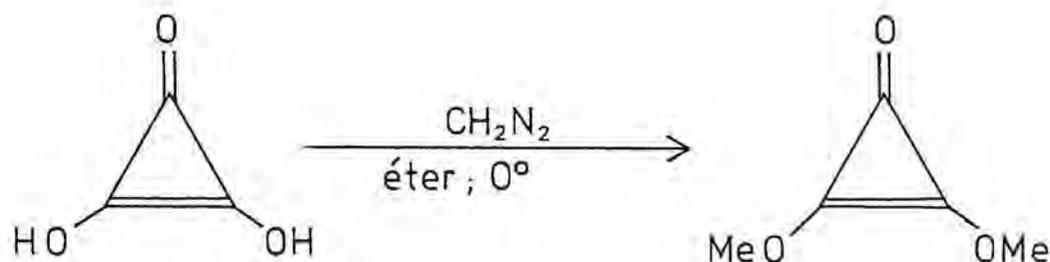
Calculado para $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$: C, 41.88; H, 2.34

Hallado : C, 41.94; H, 2.27

C) A temperatura ambiente (22°)

En un matraz de 5 ml de capacidad se disponen 57.7 mg (2.92×10^{-4} mol) de di-tert-butoxiciclopropenona y 1 ml de ácido trifluoroacético. Se cierra mediante un tubo de cloruro cálcico y se deja en reposo durante 15 horas a 22° .

Al término de este período, el sistema ha adquirido ligero color, existiendo una pequeña cantidad de un precipitado. Se evaporan los productos volátiles al vacío (0.3 torr) sin calentar, obteniéndose un residuo de 56.9 mg. constituido por un sólido blanco y un aceite amarillento. Mediante lavados sucesivos con pentano y cloroformo, y después de secar a vacío, se aislan 16.7 mg. (66.5%) de dihidroxíciclopropenona ligeramente impura (C, 39.36%; H, 2.21%). Por evaporación de los extractos orgánicos se obtienen 39.0 mg de un aceite muy similar por espectroscopía de IR al producto de la operación A)

Dimetoxiciclopropenona

Se ha preparado según el método de D. Eggerding y R. West¹⁷

En un matraz de 5 ml de capacidad, dotado de atmósfera de nitrógeno seco, se disponen 5.3 mg (6.1×10^{-5} mol) de dihidroxiciclopropenona.

S enfría externamente a 0° mediante un baño de hielo y se adicionan 4 ml de una solución etérea de diazometano, previamente secada sobre hidróxido potásico, preparada a partir de 0.40 gr (3.88×10^{-3} mol) de N-nitroso-N-metilurea, observándose disolución instantánea del producto de partida. Después de 90 minutos a 0°, se evaporan al vacío el diazometano residual y el disolvente. El residuo de la evaporación se extrae con 5 ml de tetracloruro de carbono, separando las partes sólidas. Por evaporación del disolvente se obtienen 7.1 mg de un sólido incoloro de bajo punto de fusión, que no se purifica, y que por sus espectros de IR y RMN se caracteriza como dimetoxiciclopropenona.

RMN (CCl_4) τ : 5.92(s)

IR (CCl_4) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$: 2950, 2850, 1890, 1680, 1455, 1430, 1305, 1033 cm^{-1}

XII. CONCLUSIONES

1. En el contexto del presente trabajo, los diéteres acetilénicos se consideran como ésteres del primer miembro de la serie de los oxocarbonos $H_2C_nO_n$ y como los precursores comunes de los demás miembros de la serie.

2. Se ha realizado un estudio teórico del anión acetilendiolato ($C_2O_2^{2-}$) mediante el método MINDO/3. Los resultados obtenidos confirman la estructura propuesta por Büchner de acuerdo con los datos de difracción de Rayos X.

3. Se ha realizado un estudio teórico de la reactividad del anión acetilendiolato frente a electrófilos (H^+ , $I-CH_3$, $Cl-Si(CH_3)_3$) mediante la aplicación cualitativa de la Teoría Generalizada de Perturbaciones de la Reactividad Química basada en cálculos MINDO/3. Los resultados obtenidos sugieren que los productos primarios de las mencionadas reacciones son de naturaleza ceténica más que acetilénica.

4. Se han realizado por primera vez cálculos MINDO/3 y MNDO sobre los dianiones aromáticos de los oxocarbonos ($C_nO_n^{2-}$), con-

firmándose que, tanto desde el punto de vista geométrico como energético, el acetilendiolato debe considerarse como el primer miembro de la serie.

5. Se ha repetido la preparación del dimetoxietino según el método descrito por A. Messeguer en su Tesis Doctoral, aislándose en forma de complejo de dicobalto hexacarbonilo. A pesar de los numerosos ensayos realizados, no se ha conseguido optimizar el rendimiento previamente descrito.

6. Análogamente, por el procedimiento anterior, se ha preparado el dietoxietino a partir del glioxal. El diéter acetilénico pudo aislarse también en forma de complejo de dicobalto hexacarbonilo.

7. Alternativamente, en un intento de optimización de los resultados indicados en 5 y 6, se ha preparado el dimetoxietino y el dietoxietino por bromación/deshidrobromación de los correspondientes 1,2-dialcoxietenos. A pesar de que la secuencia sintética es, en este caso, más larga y los intermedios implicados en la misma más inestables, los resultados son ligeramente superiores.

8. Se ha estudiado teóricamente el dimetoxietino por los métodos MINDO/3 y MNDO. Ambos métodos predicen una geometría acetilénica ligeramente distorsionada y un calor de formación negativo.

9. Cálculos teóricos realizados por el método MNDO en la serie de los monoéteres acetilénicos con grupos alquilo progresi-

vamente más voluminosos, muestran poca variación en la estructura electrónica, persistiendo los factores responsables de la acentuada tendencia a la polimerización de estos compuestos. Por tanto, extrapolando estos resultados a la serie de los diéteres acetilénicos, toda estabilización observada en los mismos al aumentar el volumen de los sustituyentes, debe atribuirse a factores puramente estéricos.

10. Se ha puesto a punto un método para la síntesis de diéteres acetilénicos con grupos alcoxi secundarios o terciarios a partir del glioxal.

11. Se ha puesto a punto un método para la síntesis de diéteres acetilénicos con grupos alcoxi secundarios o terciarios a partir del dioxano.

12. Mediante los procedimientos indicados en los apartados 10 y 11, se han sintetizado el diisopropoxietino y el di-tert-butoxietino, los cuales son los primeros diéteres acetilénicos relativamente estables conocidos, pudiéndose aislar en forma pura.

13. Se ha estudiado la reactividad del diisopropoxietino y el di-tert-butoxietino frente a la hidratación catalizada por ácido y a la hidrogenación catalítica, observándose un comportamiento diferencial atribuible a las diferencias estéricas existentes entre estos dos compuestos.

14. Se ha estudiado la reactividad del diisopropoxietino y el di-tert-butoxietino frente al dicobalto octacarbonilo, tanto en cantidades catalíticas, favorables para la ciclotrimerización, como en cantidades equimoleculares, adecuadas para la formación de los correspondientes complejos de dicobalto hexacarbonilo. El comportamiento diferencial observado entre ambos acetilenos debe atribuirse a la escasa tendencia a la polimerización exhibida por el di-tert-butoxietino.

15. La ciclotrimerización del diisopropoxietino y del di-tert-butoxietino conduce, respectivamente, al hexaisopropoxibenceno y al hexa-tert-butoxibenceno. El hexaisopropoxibenceno puede hidrolizarse a hexahidroxibenceno, lo que constituye una síntesis total formal de los ácidos rodizónico y crocónico a partir de un diéter acetilénico.

16. La cicloadición [2 + 2] entre el di-tert-butoxietino y su producto de descomposición térmica, tert-butoxiceteno, conduce a la 2,3,4-tri-tert-butoxiciclobutenona. La oxidación con NBS y posterior hidrólisis con ácido trifluoroacético conduce a ácido escuárico, lo que representa una nueva síntesis total, extremadamente simple, de este compuesto.

17. La cicloadición [2 + 1] entre el di-tert-butoxietino y el diclorocarbena, generado en condiciones de catálisis por transferencia de fase, conduce directamente a la di-tert-butoxiciclopropeno. La hidrólisis de este compuesto con ácido trifluoroacético a 60° conduce al ácido déltico, lo que constituye la primera síntesis total de este compuesto.

18. Se han estudiado los procesos de isomerización $\text{rac} \rightleftharpoons \text{meso}$ del 1,2-dicloro-1,2-dimetoxietano y el 1,2-dicloro-1,2-dietoxietano en diversas condiciones experimentales, determinándose las diferencias standard de energía libre entre los diastereoisómeros de ambos compuestos.

19. La fácil isomerización térmica de los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos, observada experimentalmente a lo largo de este trabajo, encuentra justificación en base a cálculos teóricos realizados por el método MNDO sobre el 1-cloro-1,2-dimetoxieteno, los cuales predicen una baja barrera energética para la isomerización a través del estado singlete del compuesto modelo considerado.

20. Se ha comprobado que la fácil oxidación de los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos, para dar los correspondientes alcoxihalogenoacetatos de alquilo transcurre a través de epóxidos. La oxidación preferente del isómero E en las cloroolefinas encuentra justificación teórica en las deformaciones geométricas del estado fundamental de dicho isómero, predichas por el cálculo MNDO.

21. El curso estereoquímico de las deshidrohalogenaciones de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos sugiere la intervención de un mecanismo de eliminación unimolecular a partir de la base conjugada (ElcB).

22. Los cursos estereoquímicos de diversas adiciones de halógenos a los 1,2-dialcoxietenos pueden explicarse en base a la conformación preferente y a la naturaleza química del catión

intermedio. En particular, los resultados de las cloraciones encuentran justificación en base a la conformación preferente del catión 1-cloro-1,2-dimetoxi-1H-etenio, estudiada teóricamente por el método MNDO, teniendo en cuenta la posible influencia de los restos alcoxi más voluminosos.

23. Los compuestos no descritos previamente en la bibliografía o preparados por un nuevo procedimiento (⁺), obtenidos a lo largo de la presente Tesis doctoral, son:

- 1,2-dibromo-1,2-dimetoxietano⁺
- dimetoxietino⁺
- bromoetoxiacetato de etilo⁺
- dietoxietino
- hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto (Co-Co)
- 1,2-diisopropoxi-1,2-dimetoxietano
- isopropoximetoxiacetaldehído
- 4-isopropoxi-4-metoxicrotonato de metilo
- 2,3-diisopropoxi-1,4-dioxano
- 1,2-dicloro-1,2-diisopropoxietano
- 1-cloro-1,2-diisopropoxieteno
- cloroisopropoxiacetato de isopropilo
- 1,2-diisopropoxieteno⁺
- 1-bromo-1,2-diisopropoxieteno
- 1,2-dibromo-1,2-diisopropoxietano
- bromoisopropoxiacetato de isopropilo⁺
- 1,2-diisopropoxietano⁺
- diisopropoxietino

- hexacarbonilo- μ - η -(diisopropoxietino)-dicobalto (Co-Co)
- isopropoxiacetato de isopropilo⁺
- hexaisopropoxibenceno
- hexaacetoxibenceno⁺
- 1,2-di-tert-butoxi-1,2-dimetoxietano
- tert-butoximetoxiacetaldehido
- 4-tert-butoxi-4-metoxicrotonato de metilo
- 2,3-di-tert-butoxi-1,4-dioxano
- 1,2-di-tert-butoxi-1,2-dicloroetano
- 1,2-di-tert-butoxieteno⁺
- 1,2-dibromo-1,2-di-tert-butoxietano
- 1-bromo-1,2-di-tert-butoxieteno
- di-tert-butoxietino
- ácido tert-butoxiacético⁺
- hexacarbonilo- μ - η -(di-tert-butoxietino)-dicobalto (Co-Co)
- hexa-tert-butoxibenceno
- 2,3,4-tri-tert-butoxiciclobutenona
- di-tert-butoxiciclobutendiona
- dihidroxiciclobutendiona (ácido escuárico)⁺
- di-tert-butoxiciclopropenona
- dihidroxiciclopropenona (ácido déltico)⁺

XIII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. West y H. Niu en "The Chemistry of the Carbonyl Group" (S. Patai Ed.), vol.2, pp 241-275. Interscience, New York, 1970
- 2.- R. West, H. Niu, D.L. Powell y M.V. Evans, J. Amer.Chem.Soc., 82, 6204 (1960)
- 3.- R. West y D.L. Powell, J. Amer.Chem.Soc., 85, 2577 (1963)
- 4.- Citado en P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", vol.II, p.3. Masson et Cie., Paris, 1963
- 5.- Citado en Gmelin, "Handbuch der Chemie", V. 478, (IV Auflage)
- 6.- C. Brunner, Schweigger's J., 38, 517 (1823). Citado en ref. 1
- 7.- L. Gmelin, Ann. Phys., 4, 31 (1825)
- 8.- J. Liebig, Liebigs Annalen, 11, 182 (1834)
- 9.- J. F. Heller, Liebigs Annalen, 24, 1 (1837)
- 10.- B. C. Brodie, Liebigs Annalen, 113, 358 (1860)
- 11.- R. Nietzki y T. Benckiser, Ber., 18, 499 (1885)
- 12.- R. Nietzki y T. Benckiser, Ber., 18, 1833 (1885)
- 13.- R. Nietzki y T. Benckiser, Ber., 19, 293 (1886)
- 14.- R. Nietzki, Ber., 20, 1617 (1887)
- 15.- R. Nietzki, Ber., 20, 2114 (1887)
- 16.- S. Cohen, J. R. Lacher y J. D. Park, J. Amer.Chem.Soc., 81, 3480 (1959)
- 17.- D. Eggerding y R. West, J. Amer.Chem.Soc., 98, 3641 (1976)
- 18.- A. Joannis, Compt. Rend., 116, 1518 (1893)
- 19.- A. Joannis, Compt. Rend., 158, 874 (1914)
- 20.- E. Weiss y W. Büchner, Helv.Chim.Acta, 46, 1121 (1963)
- 21.- W. F. Sager, A. Fatiadi, P. C. Parks, D. B. White y T. Perros, J. Inorg.Nucl.Chem., 25, 187 (1963)

- 22.- W. Büchner, Helv.Chim.Acta, 46, 2111 (1963)
- 23.- A. Messeguer, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1974
- 24.- S. M. Mc Elvain y C. H. Stammer, J. Amer.Chem.Soc., 75, 2154 (1953)
- 25.- H. Baganz y K.E. Krüger, Chem.Ber., 87, 1622 (1954)
- 26.- B. R. O'Connor, J. Org. Chem., 33, 1991 (1968)
- 27.- L. Brandsma, E. Harryvan, J. F. Arens, Rec.Trav.Chim., 87, 1238 (1968)
- 28.- M. A. Nasta y A. G. Mac Diarmid, J. Amer.Chem.Soc., 93, 2813 (1971)
- 29.- M. A. Nasta, A. G. Mac Diarmid y F. E. Saalfeld, J.Amer.Chem.Soc., 94, 2449 (1972) .
- 30.- F. Serratosa, P. Solá, L. Vilarrasa, J. Font y J. Rivera, Tetrahedron, 31, 1315 (1975)
- 31.- A. Messeguer, F. Serratosa y J. Rivera, Tetrahedron Letlers, 2895 (1973)
- 32.- W. Reppe, "Acetilenos, olefinas y óxido de carbono, productos básicos en la química moderna". Conferencia pronunciada el 18-III-53 en la Universidad de Barcelona
- 33.- J. D. Cox y G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, New York, 1970
- 34.- D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker y C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970
- 35.- J. N. Murrell y W. Schmidt, J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 68, 1709 (1972)
- 36.- J. P. Maier y D. W. Turner, J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 69, 521 (1973)

- 37.- C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler y H. Basch,
J.Amer.Chem.Soc., 94, 1451 (1972)
- 38.- S.Y. Delavarenne y H.G. Viehe en "Chemistry of Acetylenes"
(H.G. Viehe Ed.), p. 657. Marcel Dekker, New York, 1969
- 39.- Ibid, pp 651-3, 654-662
- 40.- D. R. Stull y H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables", 2^a
ed., NSRDS-NBS 37, 1971
- 41.- H. J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung y E. Kloster-Jensen,
Helv.Chim.Acta, 53, 1073 (1970)
- 42.- F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epiotis, J. R. Larson y
S. Shaik, J.Amer.Chem.Soc., 99, 7465 (1977)
- 43.- M.J.S. Dewar y W. Thiel, J.Amer.Chem.Soc., 99, 4899 (1977)
- 44.- M.J.S. Dewar y W. Thiel, J.Amer.Chem.Soc., 99, 4907 (1977)
- 45.- M.J.S. Dewar y H. S. Rzepa, J.Amer.Chem.Soc., 100, 58 (1978)
- 46.- S. Olivella, M. A. Pericás y F. Serratosa, resultados no
publicados
- 47.- M.J.S. Dewar y R. C. Dougherty "The PMO Theory of Organic
Chemistry", Plenum Press, New York, 1975
- 48.- I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions"
Wiley-Interscience, London, 1976
- 49.- N.D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates y F. Bernardi,
Top.Curr.Chem., 70 (1977)
- 50.- M.J.S. Dewar, comunicación privada a S. Olivella
- 51.- H. G. Viehe, Augew.Chem.Int.Ed.Ebgl., 6, 767 (1967)
- 52.- H. G. Viehe en "Chemistry of Acetylenes" (H. G. Viehe Ed.),
pp 861-912. Marcel Dekker, New York, 1969
- 53.- E. H. Appelman, Accounts.Chem.Res., 6, 113 (1973)
- 54.- W. J. Middleton, U. S. Pat. 2,831,835 (1958); C.A., 14658f
(1958)

- 55.- J. Heicklen y V. Knight, J.Phys.Chem., 69, 2484 (1965)
- 56.- L. Kevan y P. Hamlet, J.Chem.Phys., 42, 2255 (1965)
- 57.- T. C. Ehlert, J. Phys.Chem., 73, 949 (1969)
- 58.- F. Serratosa, J.Chem.Educ., 50, 402 (1973)
- 59.- M.J.S. Dewar y H. S. Rzepa, J.Amer.Chem.Soc., 100, 784 (1978)
- 60.- W. Büchner, Helv.Chim.Acta, 48, 1229
- 61.- R. C. Bingham, M.J.S. Dewar y D. H.Lo, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1285 (1975)
- 62.- R. C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.H.Lo, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1294 (1975)
- 63.- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.K.Lo, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1302 (1975)
- 64.- R. C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.H.Lo, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1307 (1975)
- 65.- M.J.S. Dewar, QCPE 10, 279 (1975)
- 66.- W. C. Davidon, Comput.J., 10, 406 (1968)
- 67.- R. Fletcher, Comput.J., 8, 33 (1965)
- 68.- R. Fletcher y M.J.D. Powell, Comput.J., 6, 163 (1963)
- 69.- R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 55^a ed., p. F-200. CRC Press, Cleveland, 1974
- 70.- G. Klopman, J.Amer.Chem.Soc., 90, 223 (1968)
- 71.- G. Klopman en "Chemical Reactivity and Reaction Paths" (G. Klopman Ed.) p. 9. Wiley, New York, 1974
- 72.- G. S. Hammond, J.Amer.Chem.Soc., 77, 334 (1955)
- 73.- K. Fukui, C. Nagata, T. Yonezawa, H. Kato y K. Morokuma, J.Chem.Phys., 31, 287 (1959)

- 74.- K. Fukui, K. Morokuma, T. Yonezawa y C. Nagata, Bull.Chem.Soc.Jap., 33, 963 (1960)
- 75.- K. Fukui y H. Fujimoto, Bull.Chem.Soc.Jap., 39, 2116 (1966)
- 76.- L. Salem, J.Amer.Chem.Soc., 90, 543 (1968)
- 77.- L. Salem, J.Amer.Chem.Soc., 90, 553 (1968)
- 78.- G. Klopman en "Chemical Reactivity and Reaction Paths",
(G. Klopman Ed.) pp 59 y sig. Wiley, New York, 1974
- 79.- ref. 78, pp 81 y sig.
- 80.- H.O. House "Modern Synthetic Reactions", 2^a ed. pp 502-508.
Benjamin, Menlo Park, 1972
- 81.- ref. 80, p. 521
- 82.- ref. 48, p. 28
- 83.- ref. 48, p. 76
- 84.- ref. 69, p. E-64
- 85.- P. Sarthou, F. Guibé y G. Bram, Chem.Comm., 377 (1974)
- 86.- G. J. Heiszwolf y H. Kloosterziel, Chem.Comm., 51 (1966)
- 87.- ref. 48, p. 44
- 88.- ref. 49, p. 12
- 89.- R. Huisgen y P. Otto, J.Amer.Chem.Soc., 90, 5342 (1968)
- 90.- L. L. Shchu'Kovskaya y R. J. Pal'chik, Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci., 2129, 1472 (1964); C.A. 62, 16298 (1965)
- 91.- J. Font, A. Messeguer, F. Serratosa y L. Vilarrasa, International Symposium on Acetylenes, Allenes and Cumulenes,
Nottingham, 5-8 July, 1971
- 92.- W. M. Macintyre y M. S. Werkema, J.Chem.Phys., 42, 3563 (1964)
- 93.- N. C. Baezinger y J.J. Hegenbarth, J.Amer.Chem.Soc., 86,
3250 (1964)

- 94.- M. A. Neuman, Ph.D.Thesis, University of Wisconsin, 1966;
Diss. Abstr., 26, 6394 (1966). Citado en ref. 1
- 95.- R. West y D. L. Powell, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2577 (1963)
- 96.- C. Leibovici, J.Mol.Struct., 13, 185 (1972)
- 97.- H. Fiesselmann y F. Hörndler, Chem.Ber., 87, 906 (1954)
- 98.- H. Fiesselmann y F. Hörndler, Chem.Ber., 87, 911 (1954)
- 99.- H. Baganz y L. Domaschke, Chem.Ber., 91, 2405 (1958)
- 100.- Bozel-Maletra, B.P. Nº 785998 (1957); C.A., 52, 10217c (1958)
- 101.- C. N. Skold, Synth.Comm., 6(2), 119 (1976)
- 102.- R. C. Schreyer, J.Amer.Chem.Soc., 73, 2962 (1951)
- 103.- H. Baganz, W. Hohmann y J. Pflug, Chem.Ber., 86, 615 (1953)
- 104.- H. Baganz y P. Klinke, Chem.Ber., 88, 1647 (1955)
- 105.- W. F. Gresham, U. S. Patent 2.479.068 (1949); C.A., 44,
1526f (1950)
- 106.- S. M. Mc Elvain y C. H. Stammer, J.Amer.Chem.Soc., 73, 915
(1951)
- 107.- H. Baganz, K. Dossow y W. Hohmann, Chem.Ber., 86, 148 (1953)
- 108.- H. Baganz y C. Vitz, Chem.Ber., 86, 395 (1953)
- 109.- M. F. Shostakovshii, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.,
710 (1962); C.A., 57, 16389 a (1962)
- 110.- J. T. Waldron y W. H. Snyder, J.Org.Chem., 38, 3059 (1973)
- 111.- J. T. Waldron y W. H. Snyder, J.Chem.Eng.Data, 18, 441 (1973)
- 112.- G. Wittig y W. Boell; Chem.Ber., 95, 2526 (1962)
- 113.- H. Baganz, K. Praefcke y J. Rost, Chem.Ber., 96, 2657 (1963)
- 114.- H. Baganz, Angew.Chem., 71, 366 (1959)
- 115.- H. Baganz y L. Domaschke, Angew.Chem., 74, 144 (1962)
- 116.- R. K. Summerbell y B. A. Nelson, J.Amer.Chem.Soc., 77,
5444 (1955)

- 117.- J. Boeseken, F. Tellegen y P. C. Henriquez, Rec.Trav.Chim., 50, 909 (1931)
- 118.- J. J. Kucera y D. C. Carpenter, J.Amer.Chem.Soc., 57, 2346 (1935)
- 119.- C. L. Butler y L. H. Cretcher, J.Amer.Chem.Soc., 54, 2988 (1932)
- 120.- F. Bohlmann, Chem.Ber., 86, 657 (1953)
- 121.- F. Bohlmann, Angew.Chem., 65, 385 (1953)
- 122.- T. Masamune, N. Nakamura, M. Suda y H. Ona, J.Amer.Chem.Soc., 95, 8481 (1973)
- 123.- G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer y R. Matusch, Angew.Chem. Int.Ed.Engl., 17, 520 (1978)
- 124.- J. Dale en "Chemistry of Acetylenes" (H. G. Viehe Ed.), pp 76-7. Marcel Dekker, New York, 1969
- 125.- J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 2^a ed., pp 57-8. Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1977
- 126.- J. M. Kliegman y R. K. Barnes, J.Org.Chem., 38, 556 (1973)
- 127.- H. Baganz, Angew.Chem., 71, 366 (1959)
- 128.- H. Baganz y L. Domaschke, Angew.Chem., 74, 144 (1962)
- 129.- F. Chastrette, M. Chastrette, J. C. Duplan y J. Delmau, Tetrahedron, 27, 5579 (1971)
- 130.- T. M. Connor y K. A. Mc Lauchlan, J.Phys.Chem., 69, 1888 (1965)
- 131.- E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", pág. 158. Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1962.
- 132.- "Chemistry of Carbon Compounds" (H.E.Rodd Ed.), vol. IVC, pp 1528-9. Elsevier, Amsterdam, 1960

- 133.- D. Jung, Chem.Ber., 99, 566 (1966)
- 134.- H. Baganz, Chem.Ber., 87, 1725 (1954)
- 135.- L. Maier, Helv. Chim. Acta., 52, 1337 (1969)
- 136.- P. A. Rossiskaja y M. I. Kabatschnik, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim., 509 (1947); C.A., 42, 2924 (1948)
- 137.- L. Brandsma, H. J. T. Bos y J. F. Arens en "Chemistry of Acetylenes" (H. G. Viehe Ed.), pp 808-9. Marcel Dekker, New York, 1969
- 138.- ref. 124, p. 72
- 139.- cf. H. E. Sprenger y W. Ziegenbain, Angew.Chem.Int.Ed.Eng., 7, 520 (1968)
- 140.- ref. 137, pp 774-5
- 141.- W. Drenth y A. Loewenstein, Rec.Trav.Chim., 81, 635 (1962)
- 142.- D. Rosenberg, J. W. de Haan y W. Drenth, Rec.Trav.Chim., 87, 1387 (1968)
- 143.- W. Drenth, G. L. Hekkert y B. G. Zwanenburg, Rec.Trav.Chim., 79, 1056 (1960)
- 144.- Van Schaack B.C.W., U.S.P. 1.759331 (1928); C, 1930 II, 981
- 145.- H. Laato y R. Isolato, Acta Chem. Scand., 21, 2119 (1967)
- 146.- E. Haslam en "Protective Groups in Organic Chemistry" (J.F.W. Mc Omie Ed.), p. 196. Plenum Press, London (1973)
- 147.- Z. Budesinsky, V. Bydzovsky, J. Prikryl y J. Svab, Ceskoslov. farm., 10, 14 (1961); C.A., 55, 25972g (1961)
- 148.- M. Oki y M. Hirota, Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 374 (1961)
- 149.- H. Normant y C. Crisan, Bull.Soc.Chim.France, 199 (1959)
- 150.- Shell Develop. Co., U.S.P. 1.968033 (1931); C., 1935 I, 2085
- 151.- H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz R. Markby e I. Wender, J.Amer.Chem.Soc., 78, 120 (1956)

- 152.- G. G. Summer, H. P. Klug y L. E. Alexander, Acta Cryst., 17, 732 (1964)
- 153.- K. M. Nicholas y R. Pettit, Tetrahedron Letters, 3475 (1971)
- 154.- D. Seyferth y A. T. Wehman, J.Amer.Chem.Soc., 92, 5520 (1970)
- 155.- D. Seyferth y D. L. White, J.Organometal.Chem., 32, 317 (1971)
- 156.- M. R. Tirpak, C. A. Hollingsworth y J. H. Wotiz, J. Org. Chem., 25, 687 (1960)
- 157.- M. R. Tirpak, J. H. Wotiz y C. A. Hollingsworth, J.Amer. Chem.Soc., 80, 4265 (1958)
- 158.- M. Almasi, L. Szabó, I. Farkas y T. Bota, Studii Cercetari Chim., 8, 495 (1960); C.A., 55, 19427e (1961)
- 159.- A. Casas y F. Serratosa, resultados no publicados
- 160.- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3^a ed., Wiley Interscience, New York (1972) pp. 749-50
- 161.- M.J.S. Dewar, Bull.Soc.Chim.France, C71 (1951)
- 162.- J. Chatt and L.A. Duncanson, J.Chem.Soc., 2939 (1953)
- 163.- ref. 47 pp 370-1
- 164.- C. Hoogzand y W. Hübel en "Organic Syntheses via Metal Carbonyls" (I. Wender y P. Pino Eds.), vol. 1, pp 345-52. Interscience, New York, 1968
- 165.- J. M. Swan y D. St. C. Black, "Organometallics in Organic Synthesis", p. 36. Chapman and Hall, London, 1974
- 166.- J. Samer, Angew.Chem.Internat.Ed.Eng., 6, 16 (1967)
- 167.- ref. 48, pp 86-181
- 168.- R. Huisgen, R. Grashey y J. Sauer en "The Chemistry of Alkenes" (S.Patai Ed) pp 793-953. Interscience, New York (1964)

- 169.- ref. 137, p. 807
- 170.- A. Steigel (Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Universität Regensburg, 1971)
- 171.- Ibid. pp 7 y 116
- 172.- R. Huisgen, Angew.Chem.Internat.Ed.Eng., 7, 321 (1968)
- 173.- M. Berthelot, Liebigs Annalen, 139, 273 (1866)
- 174.- M. Berthelot, Ann. chim. et phys., 4 9, 446 (1866)
- 175.- M. Berthelot, Compt.Rend., 111, 471 (1890)
- 176.- W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager y T. Toepel, Liebigs Annalen, 560, 1 (1948)
- 177.- W. Reppe y W.J. Schweckendick, Liebigs Annalen, 560, 104 (1948)
- 178.- R.S. Dickson y P.S. Frasen en "Advances in Organic Chemistry" (F.G.A. Stone y R. West Eds.), vol. 12, pp 366-7. Academic Press, New York-London, 1974
- 179.- ref. 164, pp 366-7
- 180.- ref. 164, pp 352-8
- 181.- A. Zweig, J.E. Lehnsen y M.A. Murray, J.Amer.Chem.Soc., 85, 3933 (1963)
- 182.- I.Bar, J.Bernstein y A.Christensen, Tetrahedron, 33, 3177 (1977)
- 183.- T.H. Simpson, J.Org.Chem., 28, 2107 (1963)
- 184.- H. J. Backen y S. Van der Baan, Rec.Trav.Chim., 56, 1161 (1937)
- 185.- H. Olsman, Koninkl.Ned.Akad.Wetenschap.Proc., B69, 629 (1966)
- 186.- J.J. van Daalen, A. Kraak y J.F. Arens, Rec.Trav.Chim., 80, 810 (1961)

- 187.- G.R. Griffiths, M.D. Rowe y G.A. Webb, J.Mol.Structure, 8, 363 (1971)
- 188.- S. Cohen y S.G. Cohen, J.Amer.Chem.Soc., 88, 1533 (1966)
- 189.- S. Tobey y R. West, Tetrahedron Letters, 1179 (1963)
- 190.- R. West, J. Chickos y E. Osawa, J.Amer.Chem.Soc., 90, 3885 (1968)
- 191.- E.V. Dehmlow, Chem.Ber., 101, 410 (1968)
- 192.- E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters., 1271 (1972)
- 193.- D. Eggerding y R. West, J.Amer.Chem.Soc., 97, 207 (1975)
- 194.- R. Fuks y H.G. Viehe en "Chemistry of Acetylenes" (H.G, Viehe Ed.) p. 430. Marcel Dekker, New York, 1969
- 195.- A.H. Schmidt y W. Ried, Synthesis, 16 (1978)
- 196.- M. Makosza y M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters, 4659 (1969)
- 197.- E.V. Dehmlow y M. Lissel, J.Chem.Research (S), 310 (1978)
- 198.- P. Sykes, "A guidebook to mechanism in organic chemistry", 4^a ed. pp 85-6. Longman, London, 1975
- 199.- ref. 125, p. 317
- 200.- ref. 125, pp. 315-21
- 201.- ref. 198, pp 80-1
- 202.- ref. 125, pp 331-2
- 203.- A.J. Merer y R.S. Mulliken, Chem.Rev., 69, 639 (1969)
- 204.- G.S. Hammond y N.J. Turro, Science, 142, 1541 (1963)
- 205.- H.O. Kalinowski y H. Kessler, Top. Stereochem., 7, 295 (1973)
- 206.- ref. 131, pp 341-2
- 207.- Y. Shvo, Tetrahedron Letters, 5923 (1968)
- 208.- G.B. Kistiakowsky y W.R. Smith, J.Amer.Chem.Soc., 58, 766 (1936)

- 209.- A. Rieker y H. Kessler, Chem.Ber., 102, 2147 (1969)
- 210.- J.T. Waldron y W.H. Snyder, J.Amer.Chem.Soc., 95, 5491 (1973)
- 211.- T. Okuyama, T. Fueno y J. Furukawa, Tetrahedron, 25, 5409 (1969)
- 212.- ref. 49, pp 69-74
- 213.- M.J.S. Dewar, S. Olivella y H.S. Rzepa, J.Amer.Chem.Soc., 100, 5650 (1978)
- 214.- M.J.S. Dewar, S. Olivella y H.S. Rzepa, Chem.Phys.Lett., 47, 80 (1977)
- 215.- H. Bretschneider, W. Richter y W. Kloetzer, Monatsh.Chem., 96, 1661 (1965)
- 216.- M. Mylo, Ber., 44, 3214 (1911)
- 217.- Bayer A.G., Ger.Offen. 2.412.429 (1975); C.A., 84, 44353f (1976)
- 218.- J. Gloede, W. Büerger y H. Gross, J.Prakt.Chem., 311, 497 (1969)
- 219.- W. Middelbos, B. Zwanenburg y J. Strating, Rec.Trav.Chim., 90, 435 (1971)
- 220.- ref. 125, p. 1108 y referencias allí citadas
- 221.- K. Griesbaum, H. Keul, M.P. Hayes y M. Haji Javad, en "Singlet Oxygen".(R. Rånby y J.F. Rabek Eds.), pp 159-163. John Wiley, New York, 1978
- 222.- ref. 69, pp E74-E80
- 223.- R.J. Cvetanovic, Canad.J.Chem., 36, 623 (1958)
- 224.- ref. 125, pp 896-901
- 225.- ref. 71, pp 91-4
- 226.- ref. 198, pp 244-5
- 227.- ref. 125, pp 904-907

- 228.- R.K. Summerbell y L.N. Bauer, J.Amer.Chem.Soc., 57, 2364
(1935)
- 229.- R.K. Summerbell y H.E. Lunk, J.Amer.Chem.Soc., 79, 4802
(1957)
- 230.- G.A. Olah, J.M. Bollinger, Y.K. Mo y J. Brinich, J.Amer.Chem.Soc., 94, 1164 (1972)
- 231.- S.P. Mc Manus y P.E. Peterson, Tetrahedron Letters, 2753
(1975)
- 232.- R.V. Lemieux y B. Fraser-Reid, Can.J.Chem., 43, 1460 (1965)
- 233.- G. Dana y C. Roos, Bull.Soc.Chim.France., 371 (1973)
- 234.- G. Dana, O. Convert y C. Perrin, J.Org.Chem., 40, 2133
(1975)
- 235.- H. Budzikiewicz, J.I. Brauman y C. Djerassi, Tetrahedron,
21, 1855 (1965)
- 236.- S. Hamerrum y C. Djerassi, J.Amer.Chem.Soc., 95, 5806 (1973)
- 237.- H. Budzikiewicz, C. Djerassi y D.H. Williams, "Mass
Spectrometry of Organic Compounds", pp 237-51. Holden-Day,
San Francisco, 1967
- 238.- M.I. Bruce, Org.Mass Spectrometry, 1, 687 (1968)
- 239.- O. Gambino, G.A. Vaglio, R.P. Ferrari, M. Valle y G. Cettini,
Org.Mass Spectrometry, 6, 723 (1972)
- 240.- J.A. Nieuwland, T.H. Vaughn y R.R. Vogt, J.Amer.Chem.Soc.,
56, 2110 (1934)
- 241.- A.I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 3^a
ed. p. 920. Longmans, London, 1967
- 242.- ref. 241, p. 182
- 243.- Org. Synth., coll. vol. II, p. 165
- 244.- P. Chini, La Chim. e L'Ind., 42, 133 (1968)

- 245.- Org.Synth., coll. vol. II, p. 461
- 246.- ef. B. Duval, R.H. Hall y B.K. Howe, J.Appl.Chem., 2,
546 (1952)
- 247.- C. Wasilewski, Roczniki.Chem., 40, 1443 (1966)
- 248.- B.F. Lundt, N.L. Johansen, A. Vølund y J. Markussen,
Int. J. Peptide Protein Res., 12, 258 (1978)

XIV . INDICE

Indice general

I.	Introducción y objeto de la Tesis.....	5
	A) Los dianiones aromáticos de los oxocar- bonos: antecedentes.....	6
	B) Diéteres acetilénicos: antecedentes.....	12
	C) Inestabilidad de los diéteres acetilé- nicos y otros alquinos disustituidos: factores cinéticos y termodinámicos.....	18
	D) Objeto de la Tesis.....	29
II.	Estructura electrónica y reactividad del anión $C_2O_2^{2-}$ (acetilendiolato).....	31
	A) Estructura electrónica del anión $C_2O_2^{2-}$	32
	B) Reactividad del anión acetilendiolato.....	39
	C) Correlación del acetilendiolato con los otros miembros de la familia de los dia- niones aromáticos de los oxocarbonos.....	77
III.	Problemática y estrategias en la síntesis de diéteres acetilénicos.....	84
IV.	Diéteres acetilénicos inestables.....	95
	A) Dimetoxietino y dietoxietino <u>via</u> cloroderivados.....	96
	B) Dimetoxietino y dietoxietino <u>via</u> bromoderivados.....	106
V.	Cálculos teóricos sobre el dimetoxietino. Estabilización del sistema indioxi mediante restos alquilo voluminosos.....	115
	A) Dimetoxietino: resultados MINDO/3 y MNDO.....	117
	B) Factores estéricos y factores electrónicos en la estabilización del sistema indioxi me- diante restos alquilo voluminosos.....	125

VI.	Diéteres acetilénicos estables.....	134
	A) Síntesis de precursores.....	135
	1. 1,2-di-(<u>sec</u> o <u>tert</u>)alcoxi-1,2-dicloroe-	
	tanos <u>via</u> acetales mixtos del glioxal....	138
	2. 1,2-di-(<u>sec</u> o <u>tert</u>)alcoxi-1,2-dicloroe-	
	tanos <u>via</u> 2,3-di-(<u>sec</u> o <u>tert</u>)alcoxi-	
	1,4-dioxanos.....	154
	B) Diisopropoxietino	165
	1. <u>via</u> 1-cloro-1,2-diisopropoxieteno.....	165
	2. <u>via</u> 1-bromo-1,2-diisopropoxieteno.....	168
	C) Di- <u>tert</u> -butoxietino.....	176
	1. <u>via</u> -1,2-di- <u>tert</u> -butoxi-1-cloroeteno.....	176
	2. <u>via</u> -1-bromo-1,2-di- <u>tert</u> -butoxieteno.....	180
VII.	Reactividad de los diéteres acetilénicos.....	184
	A) Hidratación catalizada por ácidos.....	188
	B) Hidrogenación catalítica.....	192
	C) Reacción con dicobalto octacarbonilo.....	194
	D) Intento de cicloadición [4 + 2].....	205
VIII.	Aplicaciones sintéticas de los diéteres aceti-	
	lénicos: Síntesis de oxocarbonos cíclicos	
	$H_2C_nO_n$	209
	A) Ciclotrimerización de diisopropoxietino y	
	di- <u>tert</u> -butoxietino: Síntesis formal de los	
	ácidos rodizónico y crocónico.....	212
	B) Cicloadición [2 + 2]: Nueva síntesis del	
	ácido escuárico.....	218
	C) Cicloadición [2 + 1]: Síntesis total del	
	ácido déltico.....	222

IX. Estereoquímica de procesos y reactividad de intermediarios en la síntesis de diéters acetilénicos.....	235
A) Equilibración $\text{rac} \rightleftharpoons \text{meso}$ de los 1,2-dialcoxi-1,2-dicloroetanos.....	236
B) Isomerización térmica de los 1,2-dialcoxi-1-bromoetenos.....	248
C) Oxidación por oxígeno triplete de los 1,2-dialcoxi-1-halogenoetenos: alcoxi-halogenoacetatos de alquilo.....	264
D) Curso estereoquímico de las deshidrohalogenaciones de los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetanos.....	275
E) Adiciones electrófilas sobre los 1,2-dialcoxi-1,2-dihalogenoetenos: bromación y cloración.....	282
X. Espectros.....	295
XI. Parte experimental.....	321
XII. Conclusiones.....	478
XIII. Bibliografía.....	486
XIV. Índice.....	501

Indice de productos

Acido <u>tert</u> -butoxiacético.....	453
Acido déltico.....	474
Acido escuárico.....	465
Amiduro sódico.....	323
1-Bromo-1,2-di- <u>tert</u> -butoxieteno.....	448
1-Bromo-1,2-dietoxieteno.....	365
1-Bromo-1,2-diisopropoxieteno.....	406
1-Bromo-1,2-dimetoxieteno.....	342
Bromoetoxiacetato de etilo.....	368
Bromoisopropoxiacetato de isopropilo.....	411
Bromometoxiacetato de metilo.....	331
Bromuro de hidrógeno.....	325
<u>tert</u> -Butóxido potásico.....	324
<u>tert</u> -Butoximetoxiacetaldehido.....	432
4- <u>tert</u> -Butoxi-4-metoxicrotonato de metilo.....	433
1-Cloro-1,2-dietoxieteno.....	358
1-Cloro-1,2-diisopropoxieteno.....	395
1-Cloro-1,2-dimetoxieteno.....	336
Cloroisopropoxiacetato de isopropilo.....	399
Diazometano.....	328
1,2-Dibromo-1,2-di- <u>tert</u> -butoxietano.....	447
1,2-Dibromo-1,2-dietoxietano.....	362
1,2-Dibromo-1,2-diisopropoxietano.....	405
1,2-Dibromo-1,2-dimetoxietano.....	341
Di- <u>tert</u> -butoxiciclobutendiona.....	463

Di- <u>tert</u> -butoxiciclopropenona.....	467
1,2-Di- <u>tert</u> -butoxi-1-cloroetano.....	443
1,2-Di- <u>tert</u> -butoxi-1,2-dicloroetano.....	438
1,2-Di- <u>tert</u> -butoxi-1,2-dimetoxietano.....	429
2,3-Di- <u>tert</u> -butoxi-1,4-dioxano.....	435
1,2-Di- <u>tert</u> -butoxieteno.....	445
Di- <u>tert</u> -butoxietino.....	450
1,2-Dicloro-1,2-dietoxietano.....	355
1,2-Dicloro-1,2-diisopropoxietano.....	390
1,2-Dicloro-1,2-dimetoxietano.....	333
2,3-Dicloro-1,4-dioxano.....	332
Dicobalto octacarbonilo.....	329
1,2-Dietoxieteno.....	360
Dietoxietino.....	370
Dihidroxiciclobutendiona.....	465
Dihidroxiciclopropenona.....	474
1,2-Diisopropoxi-1,2-dimetoxietano.....	381
2,3-Diisopropoxi-1,4-dioxano.....	388
1,2-Diisopropoxietano.....	403
1,2-Diisopropoxieteno.....	401
Diisopropoxietino.....	413
Dimetoxiciclobutendiona.....	466
Dimetoxiciclopropenona.....	477
1,2-Dimetoxieteno.....	339
Dimetoxietino.....	344
Etoxiacetato de etilo.....	369

Hexaacetoxibenceno.....	427
Hexa- <u>tert</u> -butoxibenceno.....	459
Hexacarbonilo- μ - η -(di- <u>tert</u> -butoxietino)- dicobalto(Co-Co).....	456
Hexacarbonilo- μ - η -(dietoxietino)-dicobalto(Co-Co)....	371
Hexacarbonilo- μ - η -(diisopropoxietino)- dicobalto(Co-Co).....	423
Hexacarbobilo- μ - η -(dimetoxietino)-dicobalto(Co-Co)...	346
Hexaisopropoxibenceno.....	425
Isopropoxiacetato de isopropilo.....	421
Isopropoximetoxiacetaldehido.....	385
4-Isopropoxi-4-metoxicrotonato de metilo.....	386
<u>N</u> -Metil- <u>N</u> -nitrosourea.....	326
2,3,4-Tri- <u>tert</u> -butoxiciclopropenona.....	461