

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Reacción de metilnorbornenonas con anhídrido
trifluorometanosulfónico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Enrique Teso Vilar

DIRECTOR:

Antonio García Martínez

Madrid, 2015

TP
1983

172

Enrique Teso Vilar



* 5 3 0 9 8 6 1 7 4 8 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 044201 - 8

REACCION DE METILNORBORNENONAS CON ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



Colección Tesis Doctorales. Nº 172/83

© Enrique Teso Vilar
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M- 23183-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Orgánica

REACCION DE METILNORBORNENONAS CON
ANHIDRIDO TRIFLUORETANOSULFONICO

Director : D. ANTONIO GARCIA MARTINEZ
Profesor Agregado de Química Orgánica

Memoria que para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas presenta:

D. ENRIQUE TESO VILAR

A la memoria de mi primer maestro,
D. Luis González Muñoz.



Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Antonio García Martínez por su continua dedicación e inestimable ayuda como director de este trabajo, sin las cuales su realización no hubiera sido posible.

Agradezco asimismo al Prof. Dr. D. Rafael Pérez Alvarez-Ossorio su valiosa ayuda prestada como director del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha realizado la parte experimental de esta Memoria.

Finalmente, quiero dar las gracias a todas aquellas personas que, de una manera u otra, han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

	pag.
I.- INTRODUCCION	13
II.- PARTE TEORICA	
II.1.- Sustratos de partida	20
II.2.- Estructura del catión norbornenilo-nortrici- clilo	23
II.3.- Contracciones homoalíficas de anillo	29
II.4.- Síntesis de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2 .	
II.4.1.- Síntesis de 1, 4, 5 y 6-metilnor- bornenona-2 a partir de metilciclo- pentadieno y acetato de vinilo	33
II.4.2.- Síntesis de XXXIII, XXXIV, XXXV y XXXVI a partir de α -cloroacriloni- trilo	35
II.5.- Preparación de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI), 4-metil-2,2-bistrifliloxinorborneno (XCIII) y 3-metilidén-1-trifliloxinortrici- cleno.	
II.5.1.- Estudio teórico de las reacciones de la norbornenona-2 (XXXIII), 4-metil- norbornenona-2 (XXXV) y 5-metilnor- bornenona-2 (XXXVI) con anhídrido trifluormetanosulfónico	38
II.6.- Preparación de 6-metilidén-1-trifliloxinor- borneno.	
II.6.1.- Estudio teórico de la reacción de la 1-metilnorbornenona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico	46
II.7.- Transposiciones de Wagner-Meerwein	48
II.8.- Formación de triflatos geminales	55
II.9.- Reactividad de triflatos geminales	56
II.10.- Hidrólisis de gem-bistriflatos	57
II.10.1.- Estudio cinético de la hidrólisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno ...	59

II.11.- Hidrogenolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno utilizando níquel Raney como catalizador	67
II.12.- Reacción de sulfonatos con hidruro de litio y aluminio	71
II.12.1.- Reacción de 2,2-bistrifliloxinor- borneno con hidruro de litio y a- luminio	76
II.13.- Reacción de sulfonatos con n-butil-litio	79
II.13.1.- Reacción de 2,2-bistrifliloxinor- borneno con n-butil-litio	83
II.14.- Reacción de sulfonatos con magnesianos	85
II.14.1.- Reacción de 2,2-bistrifliloxinor- borneno con yoduro de magnesio y yoduro de metilmagnesio	87
BIBLIOGRAFIA	90
III.- PARTE EXPERIMENTAL	
III.1.- Síntesis de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2 a partir de metilciclopentadieno y acetato de vinilo	97
III.1.1.- Preparación de ciclopentadieno ...	97
III.1.2.- Preparación de metilciclopentadie- no	97
III.1.3.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil- 2-acetoxinorborneno	98
III.1.4.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil- norbornenol-2	98
III.1.5.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil- norbornenona-2	99
III.1.6.- Purificación de 5-metilnorborne- nona-2 y 6-metilnorbornenona-2 ...	100
III.1.7.- Purificación de 4-metilnorborne- nona-2 y 1-metilnorbornenona-2 ...	101
III.2.- Síntesis de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2 a partir de metilciclopentadieno y α -cloro- acrilonitrilo .	

III.2.1.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil-2-ciano-2-cloronorborneno	103
III.2.2.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2	103
III.3.- Síntesis de norbornenona-2 a partir de ciclopentadieno y α -cloroacrilonitrilo.	
III.3.1.- Preparación de 2-ciano-2-cloronorborneno	105
III.3.2.- Preparación de norbornenona-2 ...	105
III.4.- Reacción de XXXIII, XXXIV, XXXV y XXXVI con anhídrido trifluormetanosulfónico .	
III.4.1.- Preparación de anhídrido trifluor metanosulfónico	107
III.4.2.- Preparación de 3-metilidén-1-trifliloxinortricicleno	108
III.4.3.- Purificación de 3-metilidén-1-trifliloxinortricicleno	109
III.4.4.- Preparación de 6-metilidén-1-trifliloxinorborneno	109
III.4.5.- Purificación de 6-metilidén-1-trifliloxinorborneno	110
III.4.6.- Preparación de 2,2-bistrifliloxinorborneno	112
III.4.7.- Preparación de 4-metil-2,2-bistrifliloxinorborneno	113
III.5.- Solvolisis de gem-bistriflatos.	
III.5.1.- Hidrólisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno	115
III.5.2.- Hidrólisis de 4-metil-2,2-bistrifliloxinorborneno	116
III.5.3.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno a -10° , 0° y 10°C	117

III.5.4.-	Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno en presencia de cloruro sódico a 0°C	120
III.5.5.-	Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno en presencia de triflato sódico	121
III.5.6.-	Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno en presencia de piridina ..	122
III.5.6.-	Cálculo de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger	123
III.6.-	Hidrogenolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno.	
III.6.1.-	Preparación de níquel Raney de tipo W-2	125
III.6.2.-	Hidrogenolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno utilizando níquel Raney como catalizador	125
III.6.3.-	Etanolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno	127
III.7.-	Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno con hidruro de litio y aluminio	129
III.7.1.-	Preparación de <u>exo</u> y <u>endo</u> -2-norbornoles	130
III.8.-	Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno con n-butil-litio	132
III.8.1.-	Reacción de la norbornenona-2 con n-butil-litio	134
III.9.-	Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno con yoduro de magnesio en éter etílico anhidro	135
III.10.-	Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno con yoduro de metilmagnesio en éter etílico anhidro.....	138

BIBLIOGRAFIA	141
IV.- PARTE ESPECTROSCOPICA	
IV.1.- Espectroscopía de IR	14
IV.2.- Espectroscopía de RMN	160
IV.3.- Espectrometría de masas	176
V.- CONCLUSIONES	194

11.82

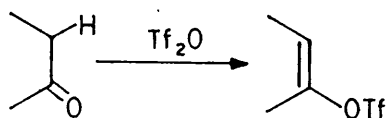
12

INTRODUCCION

I.-INTRODUCCION.

El procedimiento más usual de síntesis de triflatos, consiste en hacer reaccionar anhídrido trifluormetanosulfónico con compuestos carbonílicos. (1)

La reacción de aldehídos y cetonas de cadena abierta o monocíclicas que contengan hidrógenos en α con dicho anhídrido, conduce únicamente a los correspondientes triflatos de vinilo (2) (Esquema 1)



Esquema 1

Sin embargo, en el caso de efectuarse la reacción con cetonas bicíclicas, son frecuentes las transposiciones, tanto de Wagner-Meerwein (3), (4), como de expansión homoalílica de anillo (5) (Tabla 1).

Tabla I

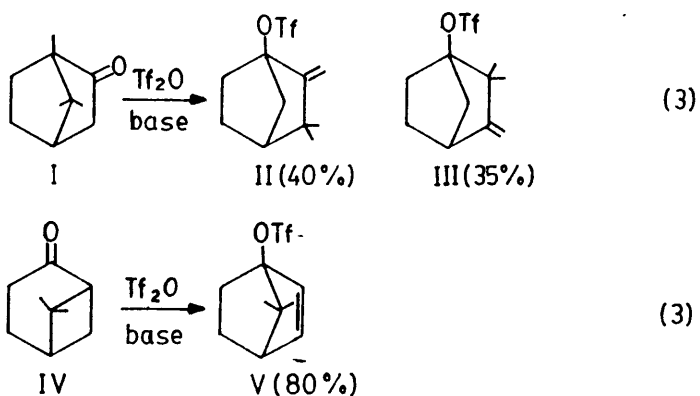
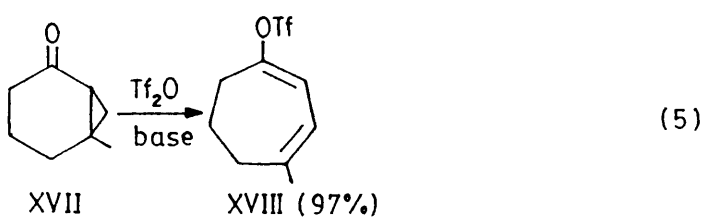
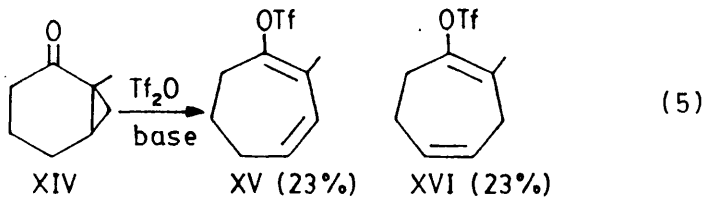
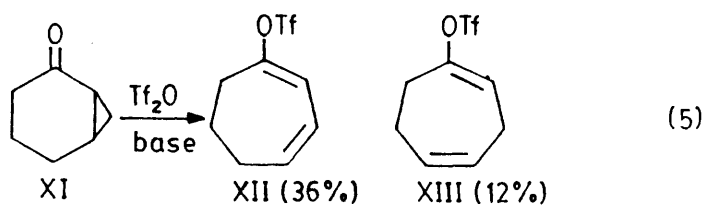
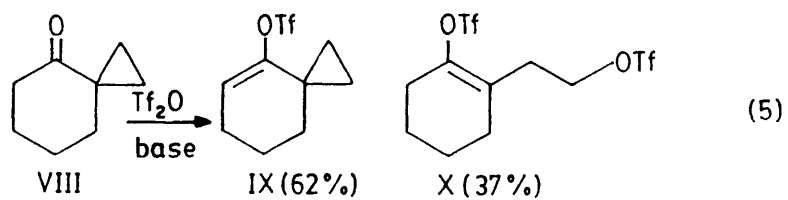
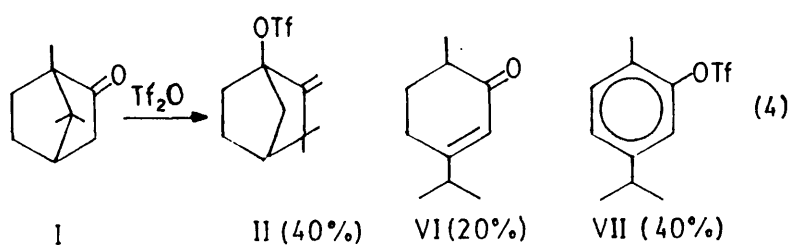
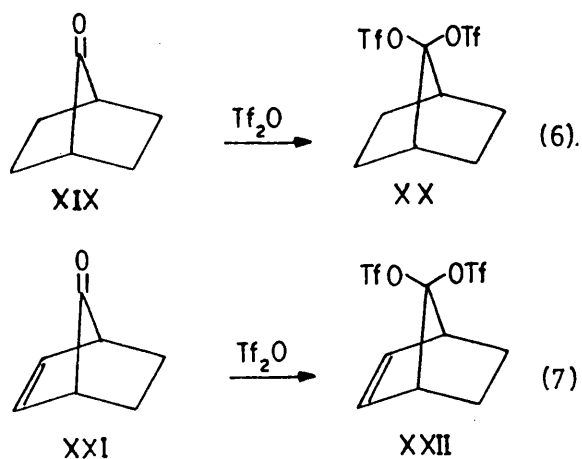


Tabla I (continuación)



En ciertos casos se observa la formación de gem-bis-triflatos estables (6), (7), como se demuestra en los siguientes ejemplos encontrados en nuestro laboratorio:

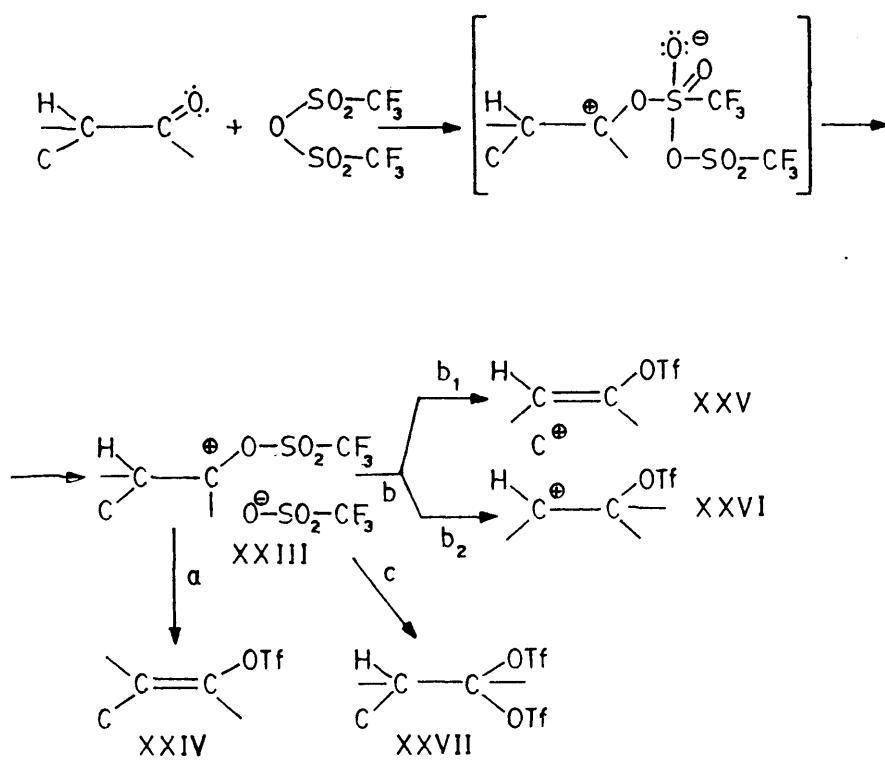


Esquema 2.

En el caso de I y IV se trata de transposiciones de Wagner-Meerwein, seguidas o no de transposiciones Nametkin, mientras que los derivados de la norcaranona sufren transposiciones de expansión homoalílica de anillo, conduciendo a triflatos de vinilo.

La existencia de transposiciones nos ha conducido a proponer un mecanismo de reacción consistente (3) en el ataque electrófilo del azufre del anhídrido al oxígeno carbonílico, dando lugar a la formación de cationes trifliloxicarbenio como intermedios (XXIII) en forma de par iónico con el contraión $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$

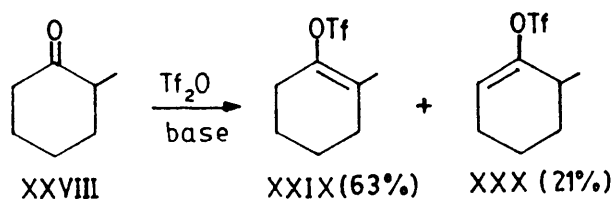
Dichos cationes pueden evolucionar, dependiendo de su estructura y condiciones de reacción, de tres formas diferentes que llamaremos a, b y c. (Esquema 3)



Esquema 3

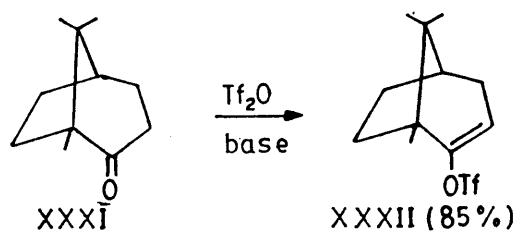
De las tres posibles vías de reacción, cabe esperar que c sea la que menor energía de activación requiera, por tanto, a bajas temperaturas, el triflato geminal XXVII debería ser el producto mayoritario; sin embargo, hasta ahora, no se ha podido demostrar este hecho con seguridad.

La reacción a conduce al triflato de vinilo XXIV por pérdida de un protón en α . Como se dijo anteriormente, es la predominante en el caso de compuestos carbonílicos de cadena abierta o monocíclicos. Así, por reacción de la 2-metilciclohexanona con anhídrido trifluormetanosulfónico (8) (esquema 4), se obtienen los correspondientes triflatos de vinilo XXIX y XXX, predominando el más sustituido, ya que como se sabe, las olefinas Saytzeff son los productos principales de eliminación a partir de carbocationes (9).



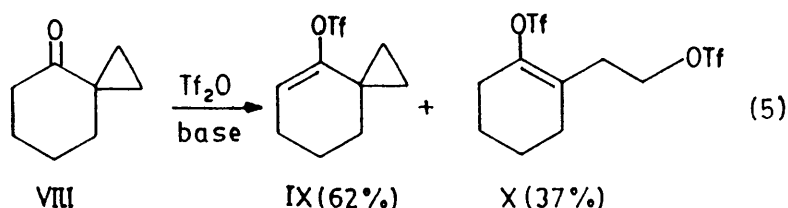
Esquema 4.

También se ha podido comprobar en nuestro laboratorio la formación de triflatos de vinilo a partir de compuestos carbonílicos bicíclicos, no tensos, de 7 eslabones (10) (Esquema 5)



Esquema 5

El proceso b, en competencia con los anteriores, consiste en la ruptura de un enlace C-C, pudiendo ser fragmentativo (b_1) o transpositivo (b_2). De la primera posibilidad, b_1 , solamente existe un ejemplo, encontrado en nuestro laboratorio:



Esquema 6

En el caso de rupturas del enlace C-C, de tipo transpositivo (b_2), hasta ahora, se han encontrado de expansión homocíclica de anillo (5), que conducen a triflatos de vinilo cuyo esqueleto difiere del original y del tipo Wagner-Meerwein, seguidas o no de transposiciones de Nametkin, cuyo producto final son triflatos cabeza de puente (3),(4) (Tabla 1). Cuando el sustrato no puede eliminar con facilidad, un protón en α o no cumple los requisitos estereoelectrónicos necesarios para que se produzcan transposiciones homocíclicas o de Wagner-Meerwein, la reacción se detiene en la formación de los triflatos geminales XXVII (6), (7). El objeto de la presente memoria es el aporte de nuevos datos que permitan realizar un estudio global de los requisitos necesarios para que se produzcan las transposiciones homocíclicas y de Wagner-Meerwein, así como el aislamiento de triflatos geminales y el estudio de su reactividad.

1363

19

II. PARTE TEORICA.

II. 1.- SUSTRATOS DE PARTIDA.

De acuerdo con lo indicado en la Introducción, parece que los gem-bistriflatos se forman únicamente cuando tanto la eliminación, como la transposición requieran una energía de activación comparativamente alta. Ello puede conseguirse mediante el empleo de compuestos carbonílicos que impidan o dificulten las posibilidades de evolución a ó b (Véase Esquema 3). Con objeto de realizar un estudio global de los requisitos estereoelectrónicos que favorezcan unas u otras vías de reacción hemos seleccionado como sustratos adecuados la norbornenona-2 (XXXIII) y sus metil-derivados en las posiciones 1, 4 y 5 (XXXIV),(XXXV) y (XXXVI), respectivamente.

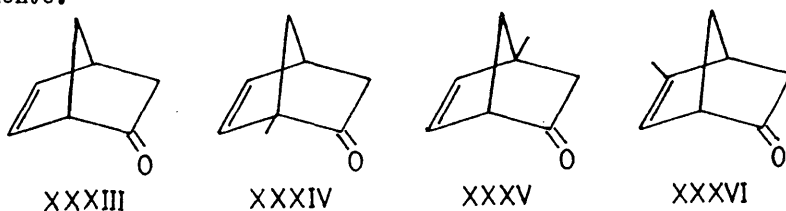
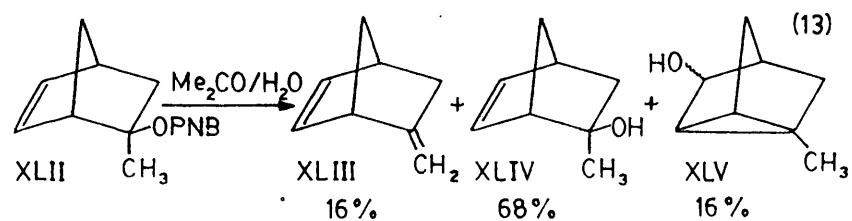
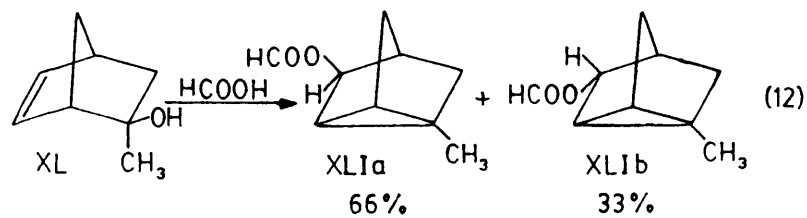
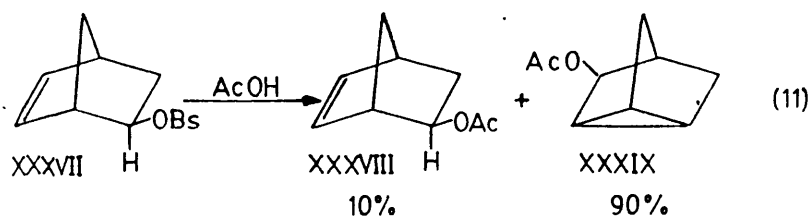


Figura 1

Los cationes trifliloxicarbenio que se originan a partir de dichas cetonas (véase figura 2), presentan en común la dificultad de eliminación de un protón en α (vía a), derivada de introducir un doble enlace en el anillo del norborneno.

Por otra parte, una característica a tener en cuenta en los compuestos derivados del norborneno, es su tendencia a dar productos de transposición como se demuestra en los ejemplos recogidos en el esquema 7.



Esquema 7

Resulta así de interés determinar la influencia que ejercen, por un lado, la sustitución metílica en las posiciones 1, 4 y 5 y por otro, el efecto +M estabilizante del grupo triflato sobre los correspondientes carbocationes, en el medio de reacción que nosotros empleamos:

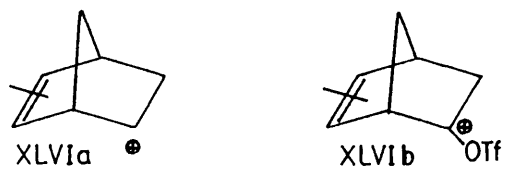


Figura 2

II. 2.- ESTRUCTURA DEL CATION NORBORNENILO-NORTRICICLILLO.

La participación homoalílica en la solvolisis de derivados de 2-norbornenilo y 3-nortriciclilo, ha recibido considerable atención en los últimos años, aunque los carbocationes intermedios implicados en las reacciones estudiadas no han sido identificados satisfactoriamente.

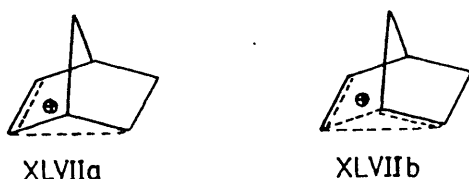
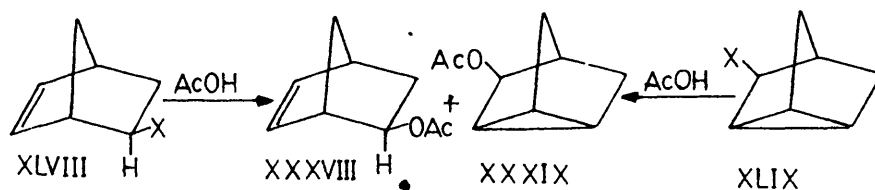


Figura 3

La existencia del catión norbornenilo asimétrico XLVIIa o del catión nortriciclilo simétrico XLVIIb, se ha discutido ampliamente, en un intento de explicar la distribución de productos en la solvolisis de sus derivados.

Winstein y col. han estudiado y discutido con detalle la composición de productos y velocidades de solvolisis de derivados de 2-norbornenilo (XLVIII) y 3-nortriciclilo (XLIX) (14), (15), llegando a la conclusión de que los cationes no clásicos simétricos (XLVIIb) no pueden ser los únicos precursores en la formación de los correspondientes productos (Esquema 8).

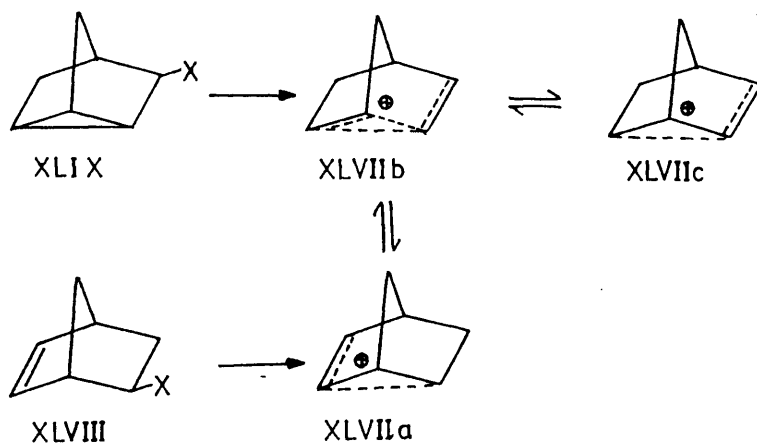


Esquema 8

Las ligeras diferencias en la composición de los productos de acetólisis de XLVIII y XLIX, observadas por ellos, pueden ser debidas a que la solvolisis en el caso de XLVIII transcurre a través de un catión asimétrico (XLVIIa), mientras en el caso de XLIX lo hace a través de un catión homoalílico simétrico, (XLVIIb).

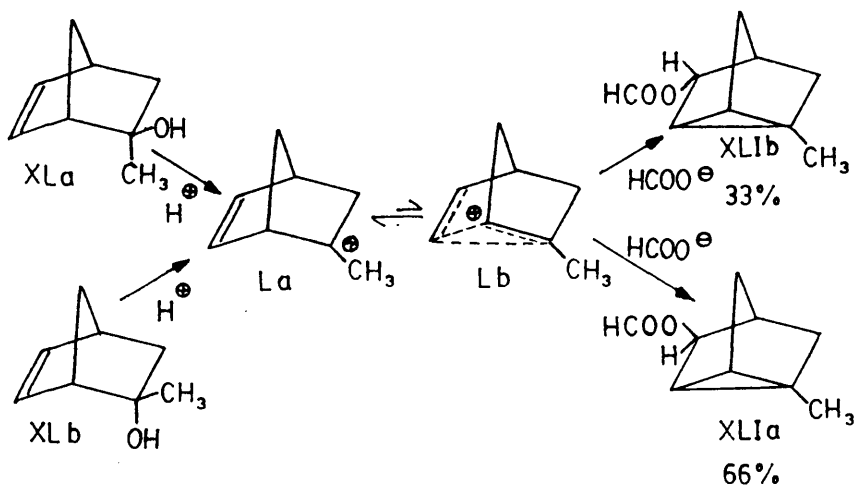
Winstein además, propone el mecanismo del esquema 9, basado en el hecho de que la reacción de derivados de 3-nortricicli lo, conduce a menor cantidad de producto derivado del 2-norborne nilo (XXXVIII) (ver esquema 8), que la que se obtiene a partir de derivados de exo-2-norbornenilo, en las mismas condiciones.

Ello parece indicar que los dos sustratos diferentes de partida, no conducen al mismo intermedio.



Esquema 9

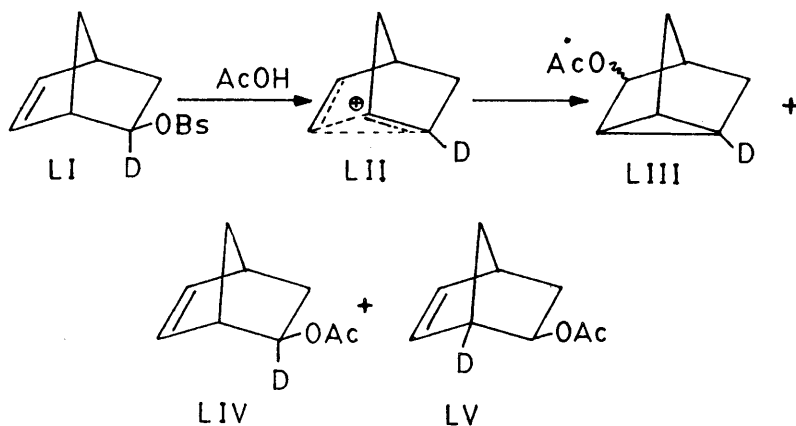
En general se cree que en disolventes débilmente ácidos, pero bastante nucleófilos como el ácido acético, el equilibrio entre los tres cationes XLVIIa, XLVIIb y XLVIIc no es completo, mientras que en disolventes poco nucleófilos como el ácido fórmico el equilibrio parece ser completo, como demuestra el hecho de que la formolisis de 2-metil-exo-norbornenól, (XLa), conduce a una mezcla de formiatos de exo y endo-1-metil-3-nortricicilo, (XLIa y XLIIb) en la misma proporción (2:1) que la obtenida a partir de su isómero, 2-metil-endo-2-norbornenol (XLb) en idénticas condiciones (12) (esquema 10).



Esquema 10

Este resultado indica que el intermedio de reacción en ambos casos es el mismo.

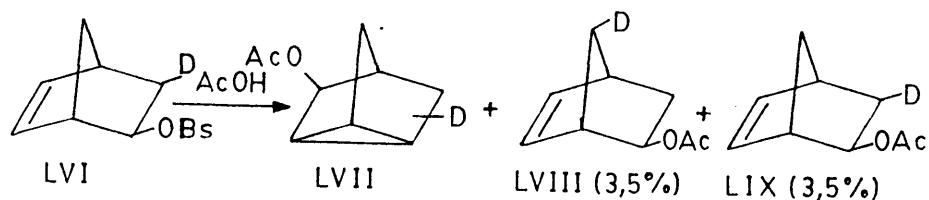
Como prueba a favor de la existencia del catión no clásico simétrico, puede citarse el experimento efectuado por C. C. Lee y col. (16) (esquema 11). Según estos autores, en la acetólisis del brosilato de 2-endo-deuterio-2-exo-norbornenilo (LI) a 24°C, éste sufre una transposición de Wagner-Meerwein, de manera que se produce un intercambio de deuterio total entre los átomos de carbono C₁ y C₂ :



Esquema 11

No obstante, aunque en estas condiciones se obtienen cantidades equimoleculares de LIV y LV, estos mismos autores afirman que a 45°C y 65°C la transposición no es completa, obteniéndose mayor cantidad de LIV que de LV.

Posteriormente, S. J. Cristol y col. (17) realizan la acetólisis del brosilato de 3-exo-deuterio-2-exo-norbornenilo (LVI) (esquema 12), encontrando que la transposición de Wagner-Meerwein es completa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 24°C y 65°C.



Esquema 12

Las discrepancias observadas en los resultados obtenidos por C.C. Lee y S.J. Cristol, no han podido ser explicadas satisfactoriamente, no obstante, S.J. Cristol y col. se inclinan a favor de la estructura no clásica para el catión 2-norbornenilo.

Según H.C. Brown y col. (18), todos los resultados anteriormente expuestos pueden explicarse admitiendo un equilibrio entre los cationes A, B y C (representados en la figura 4), que s \acute{o} lamente

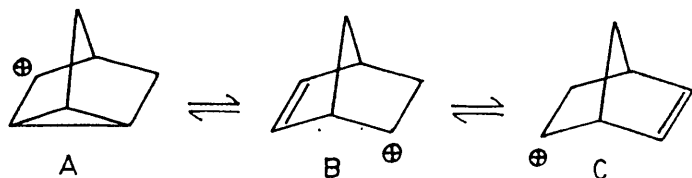


Figura 4

lo puede reflejar sus estabilidades relativas en el caso de disolventes poco nucleófilos. De ellos, A es más estable al ser de tipo ciclopropilmetilo (véase más adelante). También los derivados de nortricicliclo son más estables que los 2-norborneníflicos como se demuestra por ejemplo en el esquema 10.

M.J.S. Dewar y R.C. Haddon (19a) han realizado cálculos "ab initio" (MINDO/3) sobre el catión 2-norbornenilo, llegando a la conclusión de que la estructura XLVIIb representa más satisfactoriamente a dicho catión que la clásica, XLVIIa. En la figura

5 se representan las longitudes de enlace correspondientes a cada estructura.

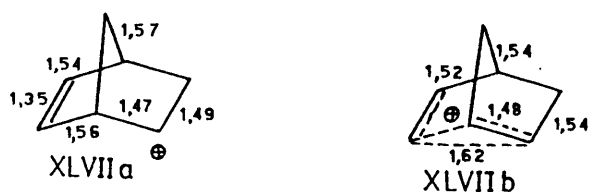


Figura 5

Según estos autores, XLVIIb es unas 12 Kcal/mol más estable que XLVIIa y su formación a partir de ésta última, no requiere prácticamente ninguna energía de activación. Dicha estructura guarda una cierta similitud con la del catión ciclopropilmetilo, en el cual el anillo ciclopropánico se sitúa en una configuración bisectada del centro catiónico, de manera que la deslocalización de la carga es máxima.

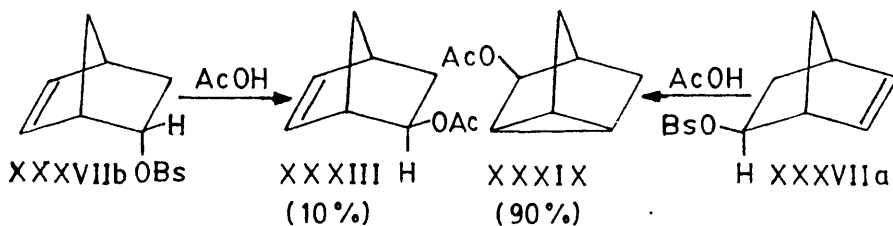
Según P. v. R. Schleyer (19b) los cálculos efectuados por Dewar y col. presentan inconsistencias que reducen la confianza en su seguridad, como son errores del orden de 20 Kcal/mol en cálculos de calores de formación.

Además, según el mismo autor, dichos cálculos teóricos, se refieren a los cationes no solvatados en fase gaseosa, no habiéndose establecido hasta la fecha si la solvatación estabiliza preferentemente a las estructuras clásicas o no clásicas, por tanto, la estructura del catión 2-norbornenilo no se ha establecido definitivamente hasta ahora.

II. 3.- CONTRACCIONES HOMOLALILICAS DE ANILLO.

Como se ha dicho anteriormente, la participación homolalilica de los electrones π en derivados de 2-norbornenilo, ha sido objeto de estudio por parte de numerosos autores.

La solvolisis de ciertos derivados secundarios conduce a un 90% de productos de transposición (esquema 13).

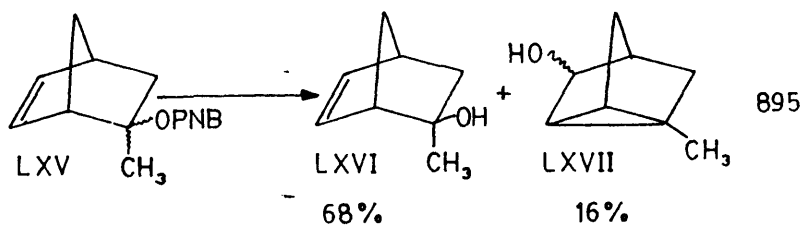
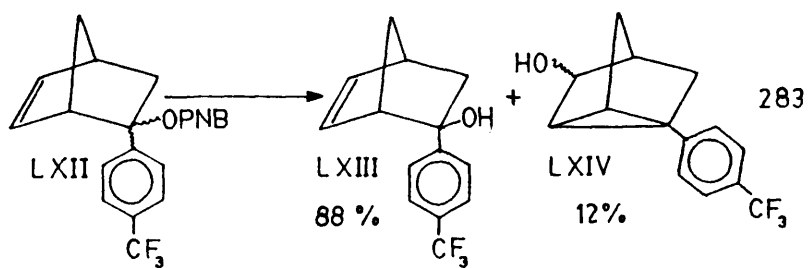
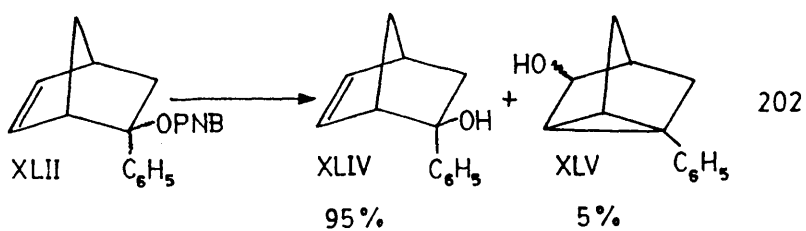
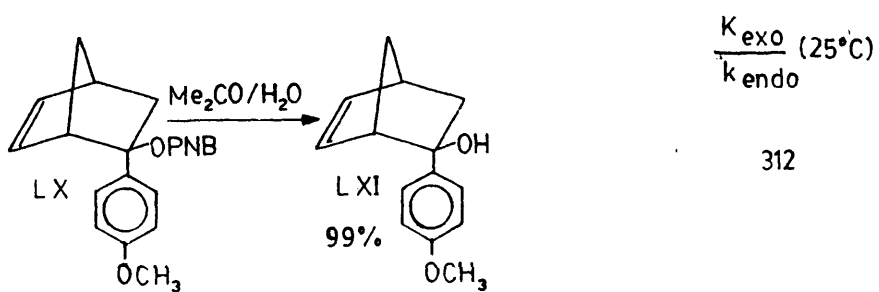


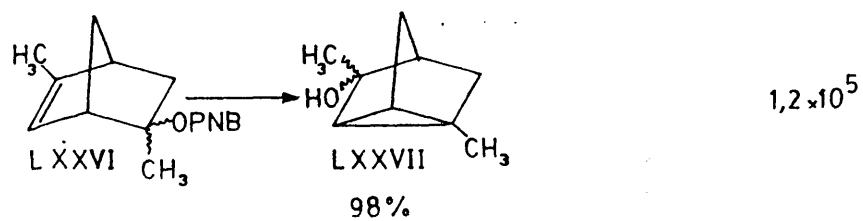
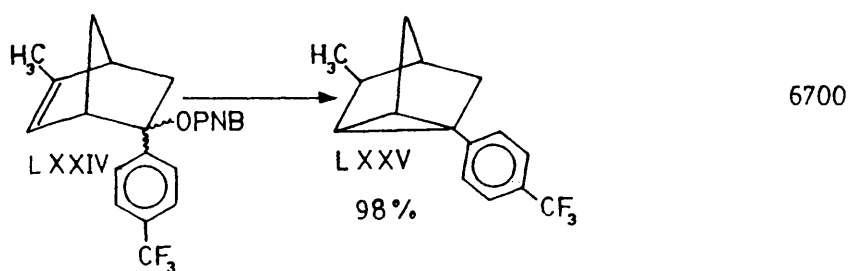
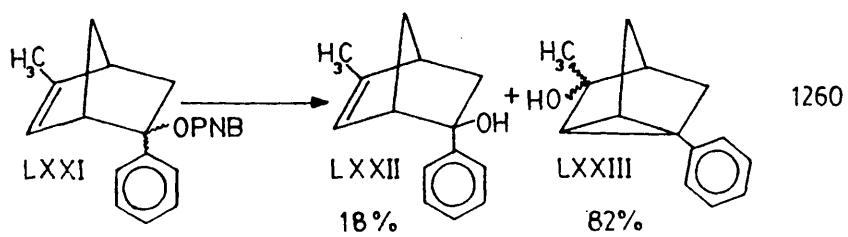
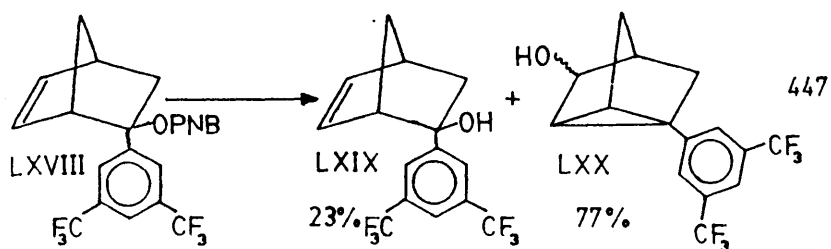
Esquema 13

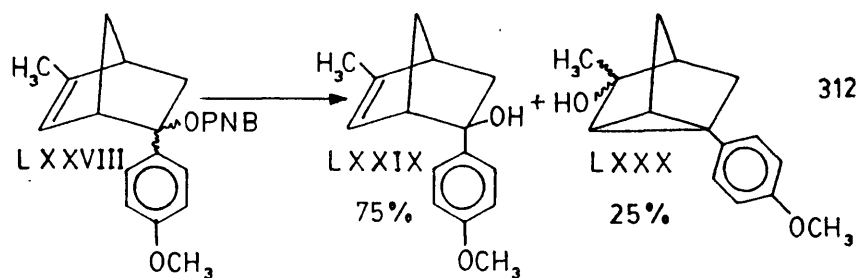
Además el isómero exo-XXXVII a reacciona ~ 7.000 veces más rápidamente que el isómero endo-XXXVIIb.

Winstein y col. (15) atribuyen esta diferencia de velocidad al hecho de que la participación de los electrones π en el isómero exo tiene considerable importancia, ya que la configuración de dicho isómero favorece la deslocalización de la nube electrónica en el estado de transición, provocando un aumento en la velocidad de ionización, mientras que en el isómero endo la deslocalización tiene lugar después de la ionización.

No obstante, H. C. Brown y col. (13) (20), (esquema 14) demuestran, basándose en una serie de estudios solvolíticos, que en derivados terciarios, la participación de los electrones π solamente es importante en presencia de sustituyentes que incrementen la deficiencia electrónica en el centro catiónico o de grupos en posición 5, que activen el doble enlace, aunque admiten que en derivados secundarios, la asistencia del doble enlace puede ser significativa.







Esquema 14

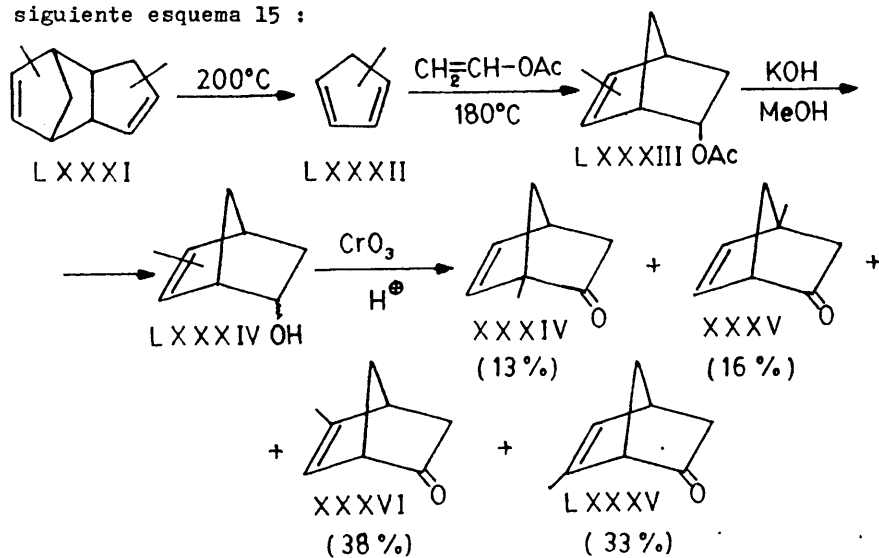
Como puede verse en los ejemplos descritos en el esquema 14, la participación de los electrones π puede anularse cuando el catión 2-norbornenilo se encuentra estabilizado por un grupo con efecto +K, como es el p-metoxi-fenilo, hasta el punto de no detectarse productos de transposición en condiciones de control cinético.

Según H. C. Brown y col. en los 5 primeros casos, la participación π es poco significativa y la relación relativa de velocidades de solvolisis $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ observada por ellos puede atribuirse más bien a efectos estéricos que dificulten la ionización, aunque adquiere considerable importancia cuando en posición 5 se introduce un grupo metilo, capaz de facilitar la deslocalización de la carga positiva en el doble enlace estabilizando el correspondiente carbocatión, tal como se observa en los tres últimos casos. Estos hechos parecen indicar que los cationes terciarios derivados del 2-norbornenilo son clásicos.

II. 4.- SINTESIS DE 1, 4, 5 y 6-METILNORBORNENONA-2.

II. 4. 1.- SINTESIS DE 1, 4, 5 y 6-METILNORBORNENONA-2 A PARTIR DE METILCICLOPENTADIENO Y ACETATO DE VINILO.

Dichas cetonas se han sintetizado siguiendo el método descrito por Hans Krieger y col. (21) que queda resumido en el siguiente esquema 15 :



El metilciclopentadieno (mezcla de 45% de 1-metil, 54% de 2-metil y 1% de 5-metilciclopentadieno) (22), se obtiene por destilación de su dímero, transformándose en LXXXIII por reacción de Diels-Alder con acetato de vinilo a 180°C en ampolla cerrada durante 18 horas.

La mezcla de metilnorbornenoles (LXXXIV) se obtiene por reacción de LXXXIII con hidróxido potásico en metanol a reflujo durante 8 horas.

La oxidación con trióxido de cromo en medio ácido de LXXXIV conduce a la mezcla de metilnorbornenonas XXXIV, XXXV, XXXVI y LXXXV (los números entre paréntesis indican la composición porcentual de la mezcla).

La purificación de las cetonas se efectuó por cromatografía gaseosa preparativa, presentando su separación serias dificultades debido a la similitud de sus propiedades físicas. La 1-metilnorbornenona-2 (XXXIV) no pudo separarse con pureza satisfactoria de esta mezcla en las condiciones empleadas (véase parte experimental), dada la pequeña proporción en que se encuentra y la pequeña diferencia de tiempo de retención con XXXV, cuya separación también resultó muy difícil. Debido a estas circunstancias se modificó el procedimiento de síntesis para XXXIV, tal como se describe posteriormente.

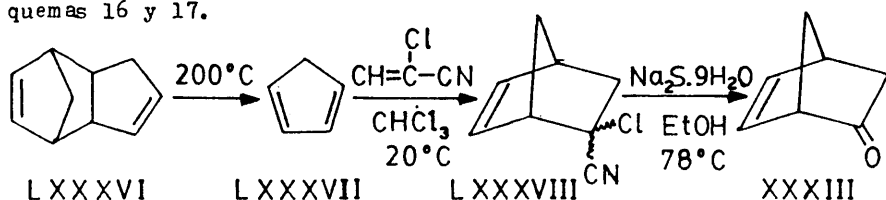
El isómero LXXXV experimenta descomposición parcial en las columnas, por lo que el rendimiento de su separación fué pequeño, no pudiéndose realizar experimentos con este sustrato.

Las propiedades físicas de la 4-metilnorbornenona-2 (XXXIV) y 5-metilnorbornenona-2 (XXXV), así como sus espectros coinciden con los datos bibliográficos.

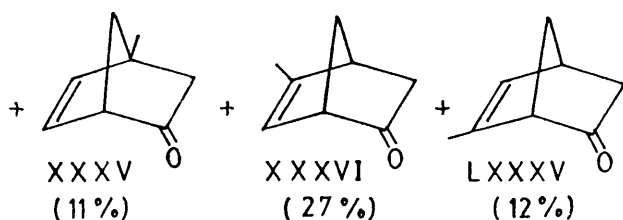
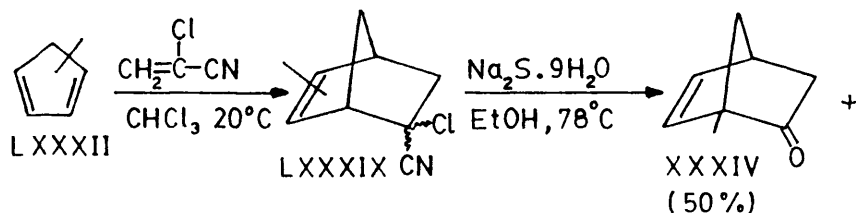
II. 4.2.- SINTESIS DE XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI y LXXXV A PARTIR DE α -CLOROACRILONITRILLO.

EL uso de "equivalentes de cetena" como filodienos, se ha extendido ampliamente en los últimos años, debido a la aplicación que han encontrado estos compuestos en la síntesis diénica de compuestos carbonílicos bicíclicos de interés industrial. Tal es el caso del α -cloroacrilonitrilo, que ha sido utilizado por numerosos autores (23) para la síntesis de norbornenonas.

Nosotros hemos utilizado para la síntesis de norborneona y sus metil derivados, una variante del método seguido por Hans Krieger y col. (23 b,e) que se resume en los siguientes esquemas 16 y 17.



Esquema 16



Esquema 17

El ciclopentadieno (esquema 16) se obtiene a partir de su dímero siguiendo el mismo procedimiento descrito en el esquema 15, transformándose en el aducto LXXXVIII por reacción con α -cloroacrilonitrilo en cloroformo a temperatura ambiente.

La hidrólisis de LXXXVIII se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Evans y col. (24), utilizando sulfuro sódico hidratado en etanol a reflujo. De esta manera se consigue que la sustitución de los grupos cloro y ciano transcurra por vía S_N2 , lo cual se traduce en un aumento del rendimiento en el compuesto carbonílico en relación al que se obtiene cuando se realiza con hidróxido potásico acuoso, pues en este caso se forman productos de transposición.

La norbornenona-2 se aisló y purificó por destilación fraccionada del bruto de reacción.

El mismo procedimiento se siguió para la obtención de las metilnorbornenonas a partir de metilciclopentadieno, que se transformó en la correspondiente mezcla de aductos LXXXIX, por reacción con α -cloroacrilonitrilo.

Por hidrólisis de LXXXIX con $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en etanol a reflujo se obtiene la correspondiente mezcla de metilnorbornenonas, con un rendimiento netamente superior al obtenido a partir de acetato de vinilo, así como un menor número de pasos y condiciones de reacción más suaves.

A estas ventajas hay que añadir la que supone la mayor regioselectividad de la reacción de cicloadición con α -cloroacrilonitrilo que conduce principalmente a 1-metilnorbornenona-2 como producto mayoritario, según se muestra en el esquema 17 (los números entre paréntesis reflejan la composición porcentual del bruto de reacción obtenido por nosotros).

Este hecho hace que XXXIV pueda aislarse con buen rendimiento por destilación fraccionada del bruto de reacción, dada

la pequeña proporción en que se encuentra XXXV, isómero de punto de ebullición más próximo. Esta separación es muy difícil por destilación de la mezcla obtenida a partir de acetato de vinilo.

La pureza con que se obtiene XXXIV por destilación fraccionada es satisfactoria para realizar la reacción con anhídrido trifluormetanosulfónico, aunque si se quiere disponer del producto totalmente puro es necesario proceder a su separación por cromatografía gaseosa preparativa. La 5-metilnorbornenona-2 (XXXVI) se purifica por cromatografía gaseosa preparativa en las mismas condiciones que se describen en la parte experimental, para su separación del bruto de reacción obtenido a partir de acetato de vinilo.

Las propiedades físicas y espectroscópicas de dichas cetonas coinciden con las descritas en la bibliografía (68).

II. 5.-PREPARACION DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNENO (XCI), 4-METIL-2,2-BISTRIFLILOXINORBORNENO (XCIII) y 3-METILIDEN-1-TRIFLILOXI-NORTRICICLENO (XCVII).

II. 5. 1.- ESTUDIO TEORICO DE LAS REACCIONES DE LA NORBORNENONA-2 (XXXIII), 4-METILNORBORNENONA-2 (XXXV) y 6-METILNORBORNENONA-2 (XXXVI) CON ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO.

Según se ha dicho anteriormente, los derivados secundarios de 2-norbornenilo, presentan gran tendencia a dar productos de transposición en sus reacciones solvolíticas, transcurriendo éstas a través de cationes clásicos en equilibrio dinámico, en el que predomina A, o bien con la formación del catión no clásico XLVIIb (figura 5).

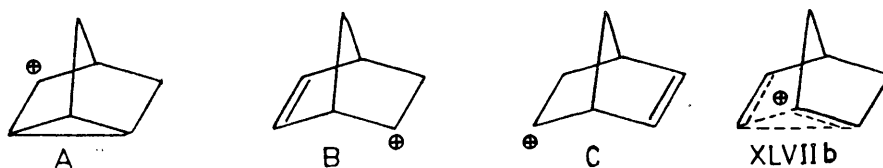
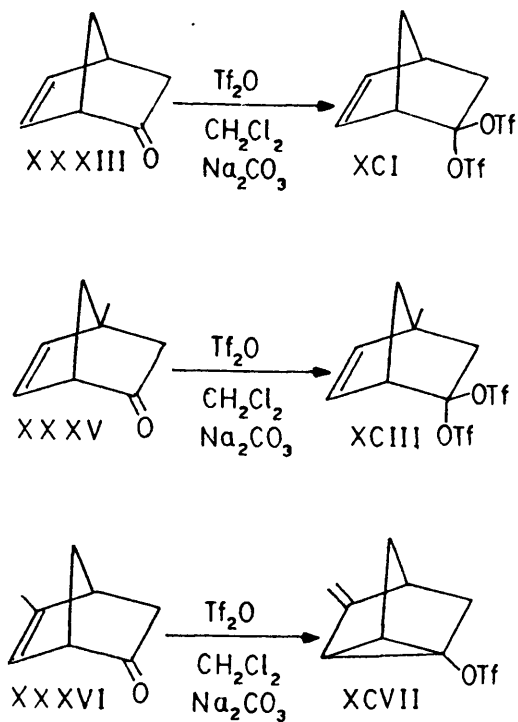


Figura 5

Se han efectuado las reacciones de XXXIII, XXXV y XXXVI con anhídrido trifluorometanosulfónico en cloruro de metileno como disolvente y en presencia de carbonato sódico como base.

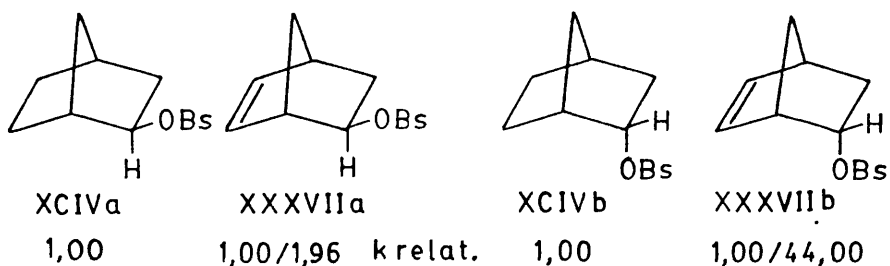
En los casos de XXXIII y XXXV se aislaron únicamente los triflatos geminales correspondientes XCI y XCIII, no detectándose productos de transposición, mientras que XXXVI conduce exclusivamente a 3-metiliden-1-trifliloxinortricicleno (XCVII) (esquema 18)



Esquema 18

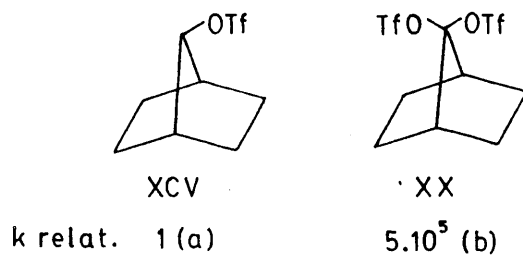
Los resultados obtenidos pueden explicarse teniendo en cuenta los siguientes factores:

La acetólisis del brosilato de 2-endo-norbornenilo, (XXXVIIb) es 44 veces más lenta que la del brosilato de 2-endo-norbornilo (XCIVb), lo cual es de atribuir al efecto -I del doble enlace. Este factor disminuye a 1/1,96 en el caso de los derivados exo, con lo cual la asistencia π en XXXVIIa se puede estimar en un factor de 22 (25) (esquema 19). Esta es muy inferior a la asistencia π del grupo OTf que es del orden de



Esquema 19

$2,5 \times 10^5$ (calculada dividiendo 5×10^5 por el factor estadístico 2) en el caso de derivados 7-norbornílicos (26), (27) (esquema 20).

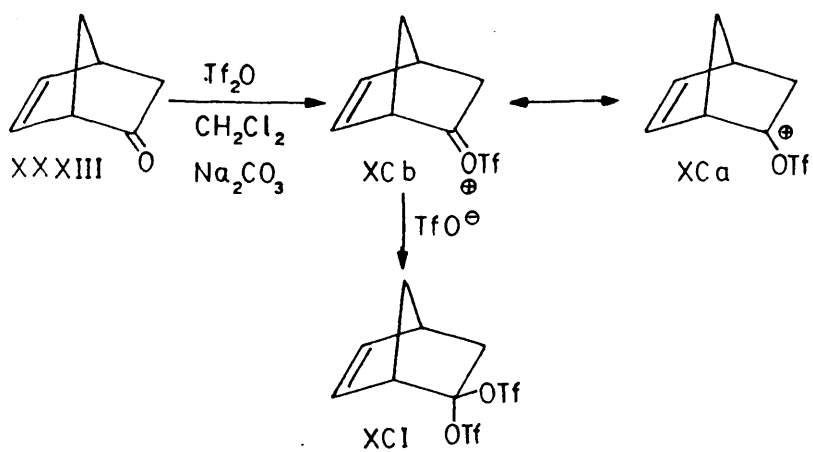


(a) acetólisis (AcOH), $25,0^\circ\text{C}$
(b) hidrólisis (MeOH/H₂O) (5/1), $0,0^\circ\text{C}$

Esquema 20

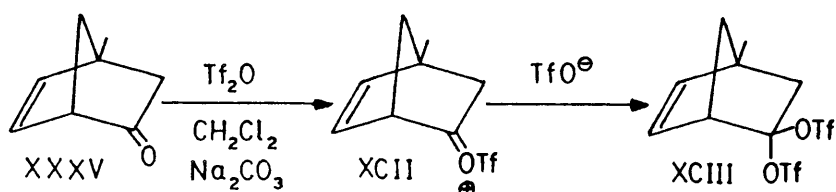
Como se ha demostrado en nuestro laboratorio, la reacción entre compuestos carbonílicos y anhídrido trifluorometano-

sulfónico, transcurre con la formación de cationes trifliloxi-carbenio como intermedios, por consiguiente, a la vista de lo que acabamos de exponer, cabe esperar que en el caso de la norbornona-2, el catión trifliloxicarbenio intermedio presente la estructura XCb (esquema 21).



Esquema 21

La forma canónica más estable del carbocatión es XCb debido al efecto +K estabilizante del grupo triflato, que compensa el defecto de carga sobre el carbono α de manera más efectiva que la asistencia homoalílica del doble enlace o que la asistencia del enlace σ C₁-C₆, asistencia relativamente débil (28). De manera análoga, se estabiliza el catión trifliloxicarbenio correspondiente en el caso de la 4-metil-norbornenona-2, conduciendo al triflato geminal XCIII (esquema 22).



Esquema 22

La ausencia de productos de transposición en ambos casos, indica que la reacción está cinéticamente controlada. Un criterio adecuado para el reconocimiento del producto de control cinético o termodinámico, es, a nuestro modo de ver, el calor de formación ΔH_f (g) del hidrocarburo básico con la misma estructura que los posibles productos de reacción. Los correspondientes a los estudiados por nosotros se indican en la figura 6.

Calores de formación (Kcal/mol).

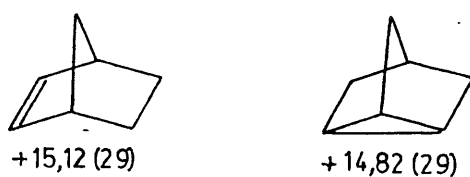


Figura 6

Estos mismos tipos de estructuras cabe esperar para los productos de control cinético o termodinámico resultantes de las reacciones de las cetonas con Tf_2O .

Puede observarse que en los casos de XXXIII y XXXV se obtienen los productos de control cinético XCI y XCIII respectivamente, mientras que en el caso de XXXVI se obtiene el producto de control termodinámico, XCVII. Esta diferencia puede atribuirse al hecho de que la sustitución metílica en C-5 aumenta extraordinariamente la asistencia π como demuestra el hecho de que la aceleración anquímica provocada por el doble enlace en derivados 2-exo-5-metilnorbornenílicos, tenga un valor de 22×10^6 (30), superior al de la asistencia η del grupo OTf estimada en $2,5 \times 10^5$ (véase esquema 19).

De todas estas consideraciones, se deduce que el carbocatión intermedio formado en la reacción de XXXVI con anhídrido trifluormetanosulfónico podría formularse como:

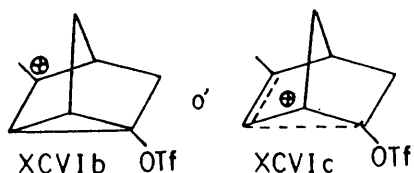
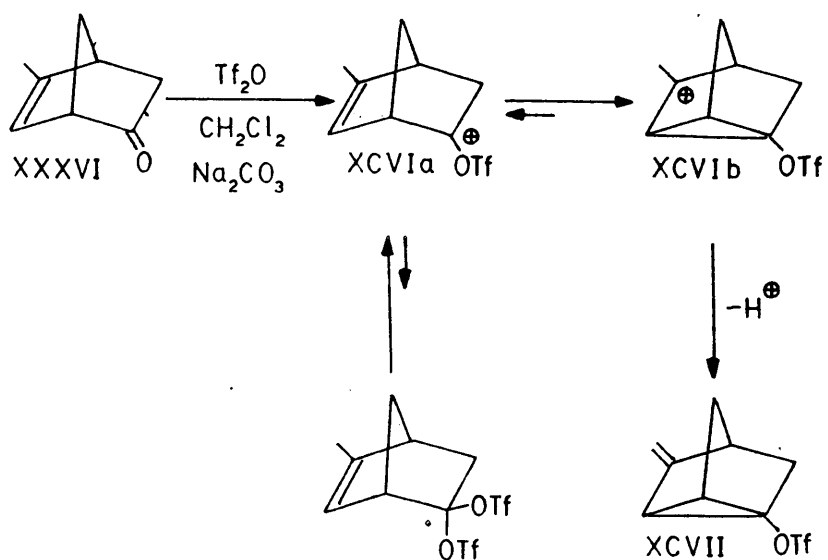


Figura 7

Esto explica que dicha cetona de lugar al triflato nortricclicílico (esquema 23), que es al mismo tiempo el producto de control termodinámico:



Esquema 23

La formación de XCVII podría atribuirse a una isomerización del producto de control cinético. Esta isomerización no catalizada por ácidos, ya que la reacción transcurre en presencia de carbonato sódico, se iniciaría con la reversión del producto de control cinético al catión trifliloxicarbenio correspondiente a partir del cual se formaría, en fase lenta, el producto de control termodinámico.

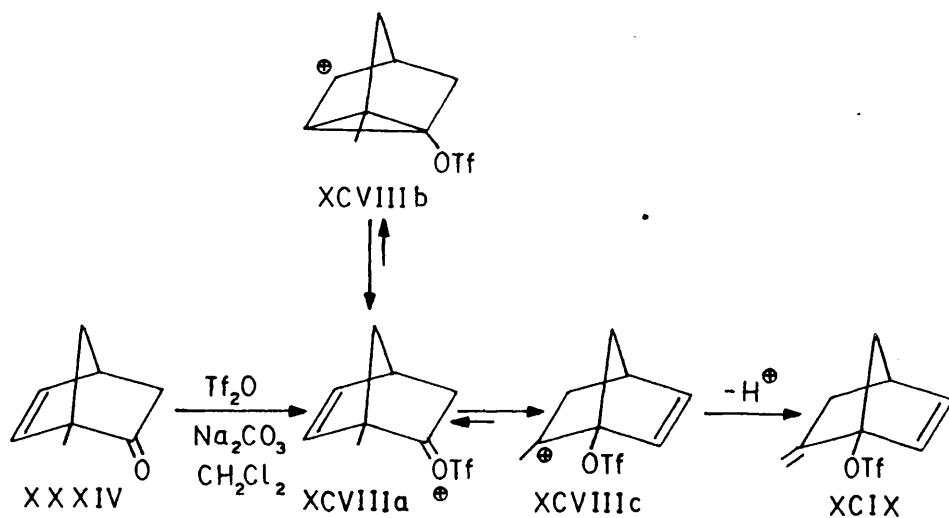
Si la estructura del producto de control cinético no es capaz de suministrar la necesaria aceleración anquímica para la ionización (solvolisis) en cloruro de metileno, no puede verificarse la isomerización al producto de control termodinámico siendo aquel el producto observado; esta situación es la que se presenta en el caso de XXXIII y XXXV, pues aquí solamente existe la aceleración anquímica prestada por el grupo TfO remanente. La introducción de un grupo metilo en C-5 aumenta enormemente

la asistencia del doble enlace posibilitando la isomerización, como se observa en la reacción de la 5-metilnorbornenona-2 (XXXVI) con Tf_2O .

II. 6.- PREPARACION DE 6-METILIDEN-1-TRIFLILOXINORBORNENO (XCIX).

II. 6. 1.- ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DE LA 1-METILNORBORNENONA-2 CON ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO.

Por reacción de la 1-metilnorbornenona-2 con anhídrido trifluormetanosulfónico se obtiene como único producto 6-metilidén-1-trifliloxinorborneno (XCIX) (esquema 24).



Esquema 24

En este caso la asistencia del enlace σ C₁-C₆ favorecida por la presencia del grupo metilo en C-1, compensa el defecto de carga sobre el carbono positivo de manera más efectiva que la asistencia del doble enlace, predominando también sobre el efecto +K del grupo triflato.

El equilibrio se desplaza hacia la especie más estable (XCVIIIc) obteniéndose el producto de transposición de Wagner-Meerwein, XCIX.

La síntesis de XCIX se llevó a cabo por reacción de la 1-metilnorbornenona-2 con anhídrido trifluorometanosulfónico durante 24 horas en cloruro de metileno como disolvente y en presencia de carbonato sódico como base, aislándose del medio de reacción por evaporación del disolvente una vez hidrolizado el exceso de anhídrido, tratamiento habitual con n-pentano y evaporación de éste.

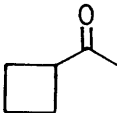
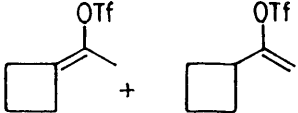
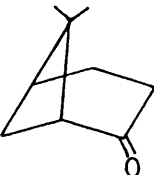
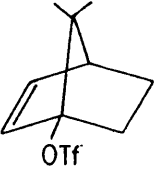
La purificación de XCIX se llevó a cabo por cromatografía de gases preparativa.

II. 7.- TRANSPOSICIONES DE WAGNER-MEERWEIN.

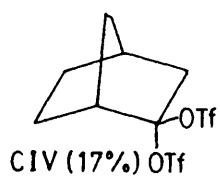
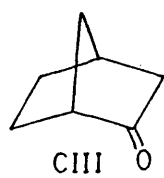
Teniendo en cuenta los resultados recientemente expuestos y otros descritos por nosotros con anterioridad, se establecen experimentalmente los requisitos estereoelectrónicos de las transposiciones de Wagner-Meerwein, que resultan ser: tensión angular, coplanaridad de enlaces y presencia de sustituyente apical. Cuando el catión trifliloxicarbenio intermedio no puede transponerse ni eliminar con facilidad, los productos mayoritarios de reacción son gem-bistriflatos.

En la tabla II se encuentran los resultados obtenidos para las reacciones de norbornenona-2 (XXXIII), 1-metilnorbornenona-2 (XXXIV), 4-metilnorbornenona-2 (XXXV) y 5-metilnorbornenona-2 (XXXVI) con Tf_2O . También se incluyen las reacciones de otros compuestos carbonílicos descritos por nosotros en las referencias citadas, con objeto de que sirvan de términos de comparación

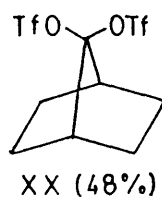
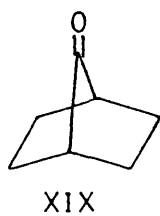
TABLA II

<u>cetona</u>	<u>productos</u>	<u>referencia</u>
 C	 CI (49%) CII (38%)	(31)
 IV	 V (80%)	(3)

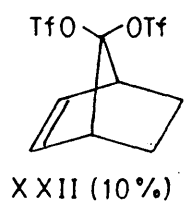
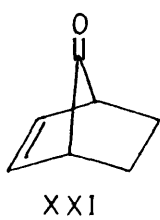
Tábla II (continuación)



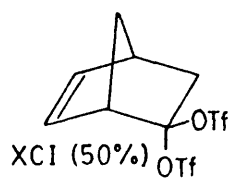
(32)



(6)

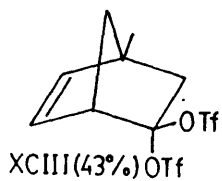
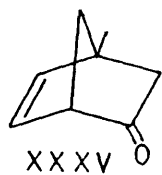


(6)



(34)

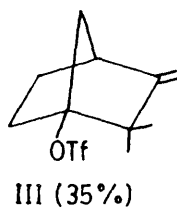
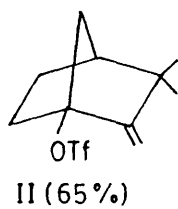
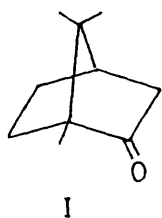
Tabla II (continuación)



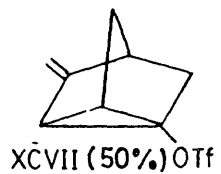
(34)



(34)

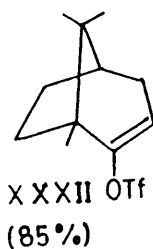
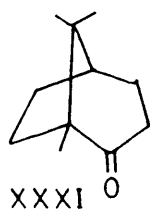


(3)



(34)

Tabla II (continuación)



(10)

Los cationes trifliloxicarbenio derivados de C, CIII y XXXI dan lugar únicamente a productos no transpuestos, mientras que los carbocationes análogos, resultantes de sustituir el grupo triflato por hidrógeno se transponen con facilidad (31), (35) (36). La diferencia de comportamiento es de atribuir al efecto +K del grupo triflato que estabiliza la carga positiva sobre el carbono "ipso". Esta circunstancia facilita muy considerablemente el estudio experimental de los factores estereoelectrónicos que controlan las transposiciones de Wagner-Meerwein, que no pueden ser puestos de manifiesto en el caso de cationes carbenio (o carbonio) análogos debido precisamente a su gran tendencia a transponerse.

Al pasar de I a XXXI se produce tanto una disminución de la tensión del enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ que se va a fragmentar durante la transposición (ver esquema 4) como una mayor estabilidad del doble enlace endocíclico del triflato de vinilo correspondiente (37). Ello hace suponer por tanto, que los productos de transposición en la reacción XXXI se formen en menor proporción que a partir de I en las mismas condiciones. Experimentalmente se observa que XXXI da lugar únicamente al triflato de vinilo XXXII no detectándose productos de transposición.

Por razones de tipo energético y entrópico, es de esperar que la transposición se favorezca cuando el enlace tenso $C_{\alpha}-C_{\beta}$ y el orbital p del carbono carbonílico se dispongan coplanamente en una estructura rígida. La confirmación experimental de esto se obtiene comparando los productos obtenidos a partir de C y IV, ya que en este último caso sólo se obtiene V, formado por transposición.

Los factores expuestos hasta ahora permiten explicar también las expansiones homoalílicas de anillo que experimentan la norcaranona y derivados cuando se tratan con anhídrido trifluormetanosulfónico (5).

Parece seguro que el estado de transición de las transposiciones de Wagner-Meerwein presenta una estructura de catión carbonio con un enlace tricéntrico de dos electrones (38), por tanto cabe esperar que la sustitución alquílica en los átomos de carbono que van a adquirir carga positiva en el estado de transición (C_{α} y C_{β}) aumente la velocidad de transposición, como se demuestra experimentalmente. Comparando los resultados obtenidos para la reacción de I y XXXI con los correspondientes a C, XIX, XXI, CIII y XXXIII, puede apreciarse fácilmente que un grupo metilo apical favorece la transposición, de acuerdo con lo que acabamos de exponer. La nopinona (IV) es la única cetona de la serie que se transpone en ausencia de sustituyente apical en el carbono α ; ello es debido sin duda a su gran tensión de enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$

y a la orientación favorable de éste con respecto al orbital p.

También puede observarse, comparando los resultados obtenidos en la reacción de XXI, XXXIII y XXXV con el que se obtiene a partir de XXXVI, que la sustitución metálica en posición 5 aumenta la velocidad de transposición homoalílica, de manera que XXXVI únicamente conduce a XCVII mientras que XXI, XXXIII y XXXV no se transponen, de acuerdo con lo recientemente expuesto.

II. 8.- FORMACION DE TRIFLATOS GEMINALES.

A la vista de los resultados de la Tabla II puede deducirse que los gem-bistriflatos se forman únicamente cuando tanto la eliminación (directa o precedida de transposición) como la transposición, requieran una energía de activación comparativamente grande.

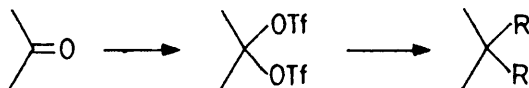
Tal es el caso de XIX: el catión trifliloxicarbenio correspondiente a esta cetona no experimenta transposición, pues de acuerdo con lo recientemente expuesto, no presenta sustituyente apical en C-1 y el grado de coplanaridad del enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ con el orbital p es menor que en el caso de CIII, según muestran los modelos moleculares; tampoco puede eliminar ya que conduciría a una olefina anti-Bredt, por tanto su única posibilidad reactiva con baja energía de activación es la captura del contraión TfO^{-} (ver esquema 2) para conducir al gem-bistriflato XX.

XXXIII y XXXV presentan mayor tendencia a dar productos de transposición que XIX, sin embargo en ausencia de sustituyentes que estabilicen los centros que adquieren carga positiva en el estado de transición, el efecto +K del grupo triflato predomina sobre la asistencia del enlace π , de acuerdo con ejemplos similares estudiados por H. C. Brown (13) (20) y Gassman (39). Por tanto los cationes trifliloxicarbenio correspondientes a XXXIII y XXXV evolucionan de la misma manera que el correspondiente a XIX, conduciendo a los gem-bistriflatos XCI y XCIII, respectivamente,

Estos razonamientos también son válidos para explicar la formación del triflato geminal CIV.

II. 9.- REACTIVIDAD DE TRIFLATOS GEMINALES.

Dado que a excepción del nitrógeno de las sales de diazónio, el mejor grupo saliente conocido en la actualidad es el grupo trifluormetansulfonato (triflato) (2), los triflatos geminales presentan un considerable interés al permitir la sustitución nucleófila de ambos grupos triflato, ofreciendo la posibilidad de realizar en un corto número de pasos la transformación:



Esquema 25

siendo R un grupo cualquiera como -CN, -X, -H, -Ph, alquilo, etc.

Ello puede conseguirse por reacción del triflato geminal con el correspondiente nucleófilo en condiciones S_N1 ó S_N2 .

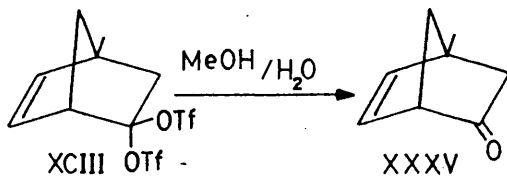
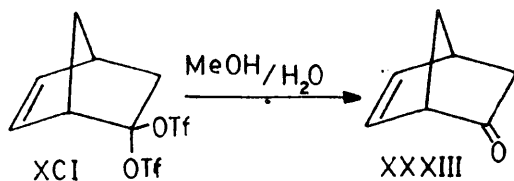
Los procesos S_N1 deben transcurrir con facilidad debido a la asistencia n del grupo TfO remanente que acabamos de mencionar, mientras que los S_N2 presentarán dificultades derivadas de tener que verificarse en un centro de impedimento estérico, relativamente alto.

En esta Memoria hemos realizado ensayos con algunos nucleófilos en distintas condiciones citadas, con objeto de encontrar aquellas que sean óptimas para cada nucleófilo que se de se introducir.

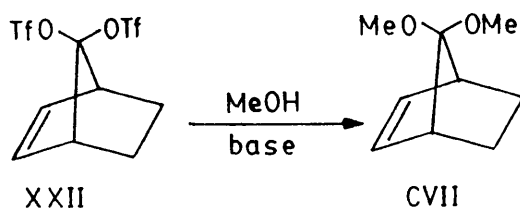
II. 10.- HIDROLISIS DE GEM-BISTRIFLATOS.

A diferencia de los triflatos cabeza de puente o vinílicos (40), (41), los triflatos alquílicos son extraordinariamente reactivos, pues solvolizan bajo condiciones suaves en disolventes tales como piridina, benceno e incluso éter etílico (42). Según P. v. R. Schleyer y col. (27), los triflatos solvolizan de $10^{4,3}$ a $10^{5,3}$ veces más rápidamente que los correspondientes tosilatos. Por ejemplo, el 7-trifliloxinorbornano (XCV) solvoliza $2,1 \times 10^5$ veces más rápido que el 7-tosiloxinorbornano.

Por solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI) y de 4-metil-2,2-bistrifliloxinorborneno (XCIII) en metanol / agua 50 : 50, se identificaron como únicos productos, norbornenona-2 (XXXIII) y 4-metilnorbornenona-2 (XXXV), respectivamente (esquema 26).

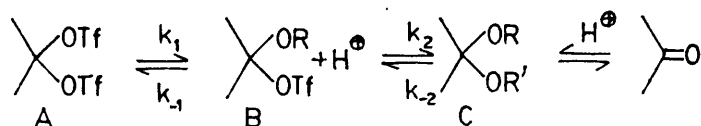


Análogamente, en nuestro laboratorio se ha encontrado (7), que al someter a metanolisis en presencia de quinoleína el 7,7-bistrifiloxinorborneno (XXII) se identifica como único producto 7,7-dimetoxinorborneno (CVII) (esquema 27)..



Esquema 27

El esquema general más probable para la solvolisis en este medio, parece consistir en la sustitución nucleófila sucesiva de los dos grupos triflato (esquema 28) habida cuenta que la fisión solvolítica del enlace S-O es un proceso extraordinariamente lento (41) R, R' = -H ó -CH₃



Esquema 28

A pesar de tratarse de un proceso S_N1 no se han observado productos de transposición en este medio, hecho que demuestra una vez más que el efecto +M del grupo triflato es considerable.

II. 10. 1.- ESTUDIO CINETICO DE LA HIDROLISIS DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNEO (XCI).

Se ha determinado potenciométricamente la cinética de solvolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno en metanol/agua (5/1 en volumen) a las temperaturas +10,0, 0,0 y -10,0°C. La representación de pH frente al tiempo (t) para t comprendido entre 60 seg. y $\sim 30\%$ de $1/k_1$ da lugar a rectas, cuya pendiente permite el cálculo de k_1 (gráfica I).

Asimismo, a partir de los valores de k_1 correspondientes a cada temperatura, se calcularon ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger de acuerdo con el procedimiento usual (43). Los valores de k_1 , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger se encuentran en la tabla III.

Siendo la nucleofilia del grupo triflato extraordinariamente baja (27) en medios ionizantes como el empleado por nosotros, no cabe esperar que sus reacciones de sustitución nucleófila sean reversibles. Este hecho se comprueba experimentalmente por la ausencia de efecto de ión común, ya que la adición de triflato sódico provoca incluso un aumento de velocidad (tabla III) (gráfica II). El carácter unimolecular del proceso se pone de manifiesto al observar que la presencia de bases orgánicas, no aumenta la velocidad de solvolisis, así como la adición de sales como cloruro y triflato sódicos determina un efecto salino positivo, es decir, de aceleración. Todo ello se muestra en la tabla III. Los valores de k_1 obtenidos en series de dos o tres medidas para cada cinética, se utilizaron para determinar el error absoluto de k_1 .

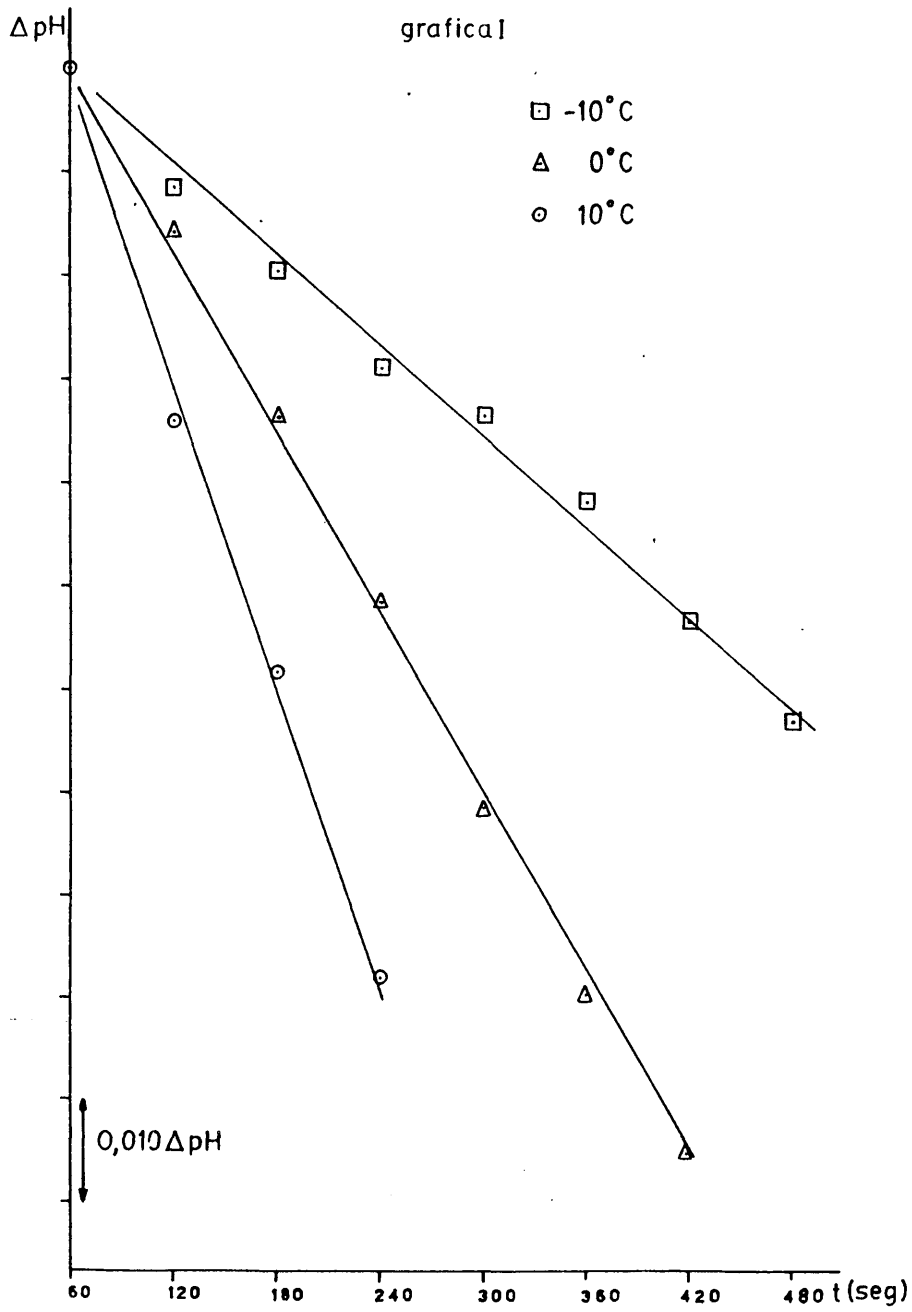
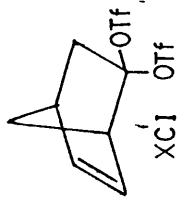
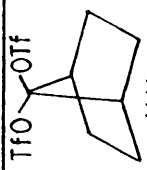
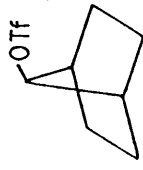
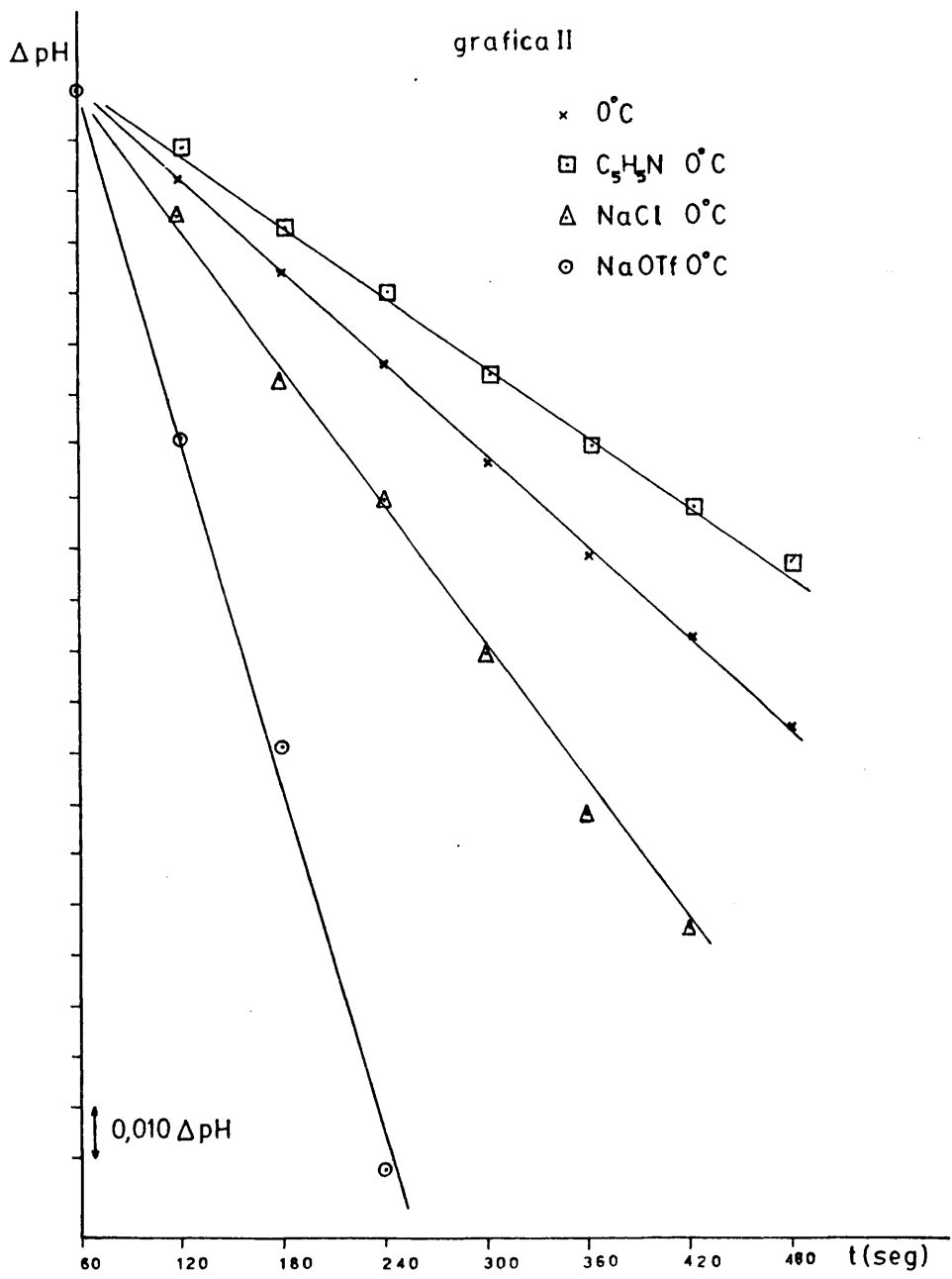


TABLA III.

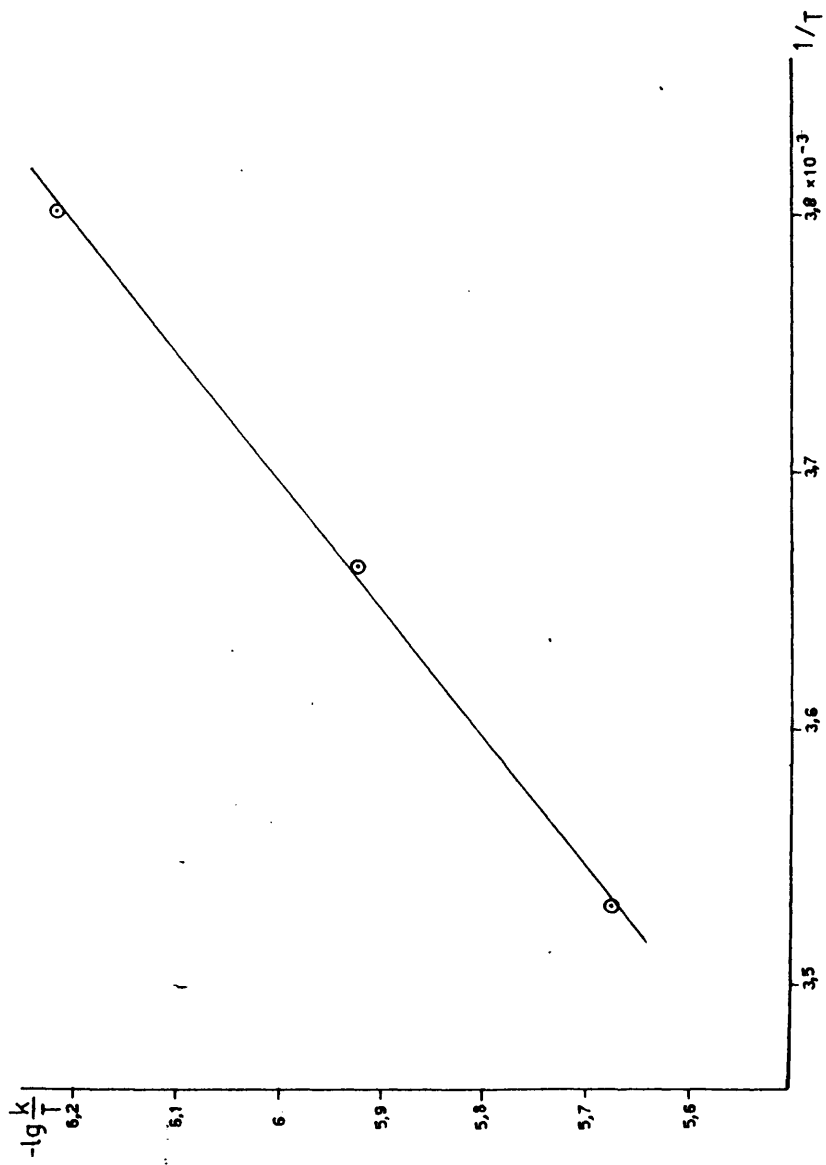
SUSTRATO	MEDIO	T (°C)	k · 10 ³ (seg ⁻¹)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (u.e.)
	MeOH/H ₂ O (5/1)	-10,0	0,16 ± 0,01	9,2 ± 0,4	-40 ± 2
	MeOH/H ₂ O (5/1)	0,0	0,32 ± 0,01		
	MeOH/H ₂ O (5/1)	+10,0	0,60 ± 0,01		
	0,1 M NaCl	0,0	0,50 ± 0,02		
	0,05 M CF ₃ -SO ₃ Na 2 · 10 ⁻³ M C ₅ H ₅ N	0,0	1,17 ± 0,06		
 (6)	MeOH/H ₂ O (5/1)	0,0	0,44 ± 0,02	8,8 ± 0,4	-37 ± 2
	 (27)	AcOH	25,0	(1,37 ± 0,03) · 10 ⁻⁶	29,5

grafica II



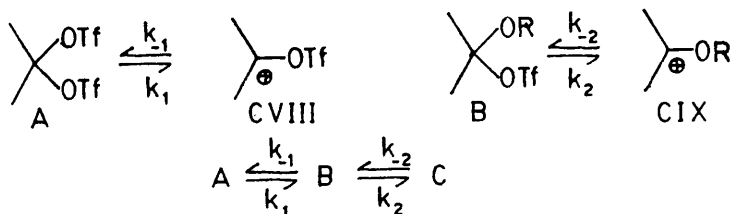
65

grafica III



El hecho de presentarse efectos salinos tan dispares como los observados puede deberse a que en un disolvente predominantemente alcohólico como el empleado por nosotros, el par iónico $\text{Na}^{\oplus} \text{CF}_3\text{-SO}_3^{\ominus}$ se asocia en mayor extensión que el par $\text{Na}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$ con los estados de transición correspondientes a la solvolisis de 2,2-bistrifililoxinorborneno (XCI), (44).

Teniendo en cuenta el carácter unimolecular del proceso, cabe esperar (esquema 28) que B solvolicie mucho más rápidamente que A ya que conduciría al carbocatión CIX más estable que el CVIII, debido al mayor efecto +M del grupo -OR respecto al -OTf (esquema 29)



Esquema 29

Por tanto resultaría aplicable la conocida aproximación de Bodenstein [1] (43).

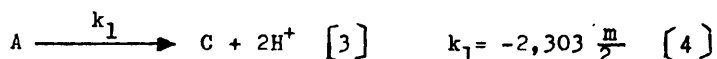
$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = - \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t \quad [1]$$

- A₀ = concentración de XCI inicial.
- A = concentración de XCI en el tiempo t.
- t = tiempo.

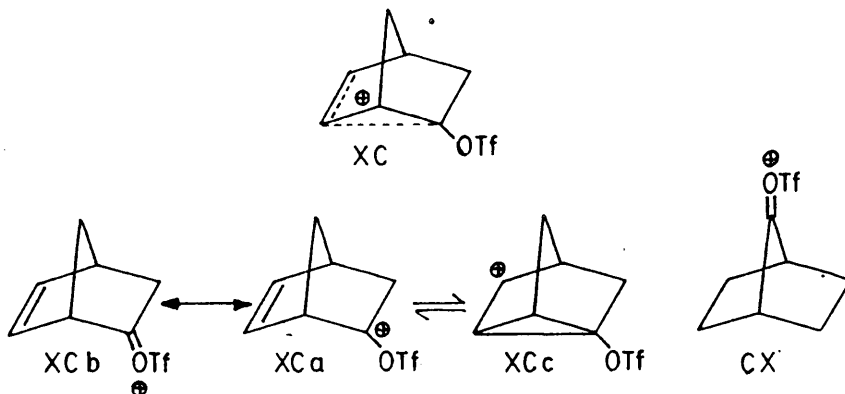
que en nuestro caso, al ser despreciable k_{-1} frente a k_2 , conduciría a [2].

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k_1 t \quad [2]$$

Nuestro proceso solvolítico sería equivalente entonces al descrito por la ecuación [3], debiendo conducir la representación de pH frente a t a una recta, como efectivamente se ha observado (gráfica I). A partir de la pendiente (m) de esa recta, puede calcularse k_1 mediante la ecuación [4] deducida a partir de [2] y [3].



Puede parecer anómalo en principio que la constante de velocidad de solvolisis del 7,7-bistrifililoxinorbornano (XX) (6), (26), sea prácticamente idéntica a la del 2,2-bistrifililoxinorbornano (XCI) puesto que el carbocatión homoalílico XC debería ser más estable que el CX. A nuestro modo de ver, la explicación más satisfactoria que puede darse a este hecho, se basa en el tratamiento que de un problema similar hacen Gassman y col. (39); consiste en que el efecto +M del grupo triflato compensa el defecto de carga sobre el carbono 2 de un modo más efectivo que el doble enlace homoalílico. De esta forma, la especie XCa predomina en el equilibrio sobre la XCc. Ello determina que la energía de resonancia de XCb sea comparable a la de CX (esquema 30)



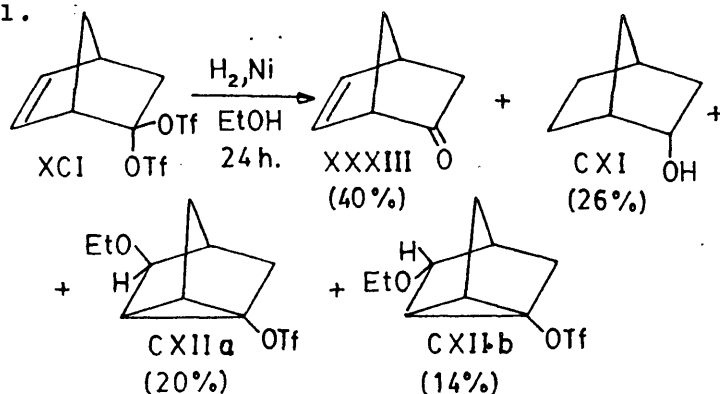
Esquema 30

Una prueba a favor de un considerable efecto +M del grupo triflato lo constituye el hecho de que el triflato de 7-norbornilo (CVI) (tabla III) sufre una acetólisis muy lenta a 25°C (27) en contraposición de la rápida solvolisis de 2,2-bis-trifliloxinorborneno (XCI) y 7,7-bistrifliloxinorbornano (XX).

II. 11.- HIDROGENOLISIS DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNENO UTILIZANDO NIQUEL RANEY COMO CATALIZADOR.

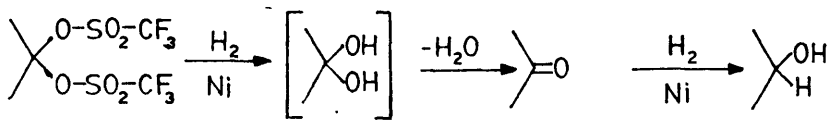
Se ha realizado la reacción de hidrogenolisis de 2,2-bistrifliloxinornborneno (XCI) utilizando níquel Raney de tipo W-2 como catalizador y etanol del 96% como disolvente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

En estas condiciones se obtiene una mezcla formada por norbornenona-2 (XXXIII), *endo*-2-norbornenol (CXI), 3-*exo*-etoxi-1-trifliloxinortricicleno (CXIIa) y 3-*endo*-etoxi-1-trifliloxinortricicleno (CXIIb) en la proporción que se indica en el siguiente esquema 31.



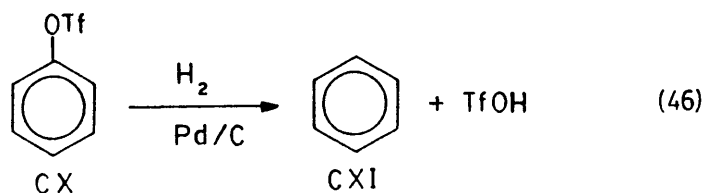
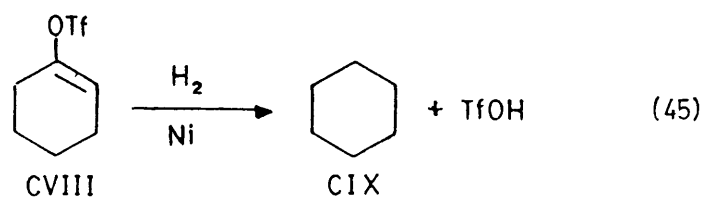
Esquema 31

La formación de XXXIII y CXI podría explicarse en un principio, como resultado de una hidrogenolisis de los enlaces S-O de los grupos triflato, dando lugar a XXXIII, que posteriormente se hidrogenaría para conducir a CXI



Esquema 32

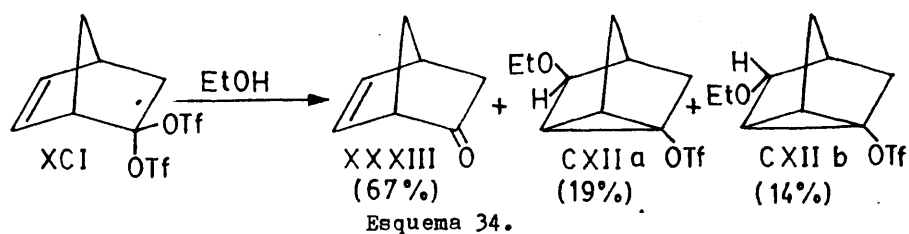
Sin embargo, resultados obtenidos en nuestro laboratorio (45) y por Subramanian (46), muestran claramente que la hidrogenación de otros triflatos, transcurre sin fisión S-O (esquema 33), obteniéndose únicamente productos de fisión O-C, como



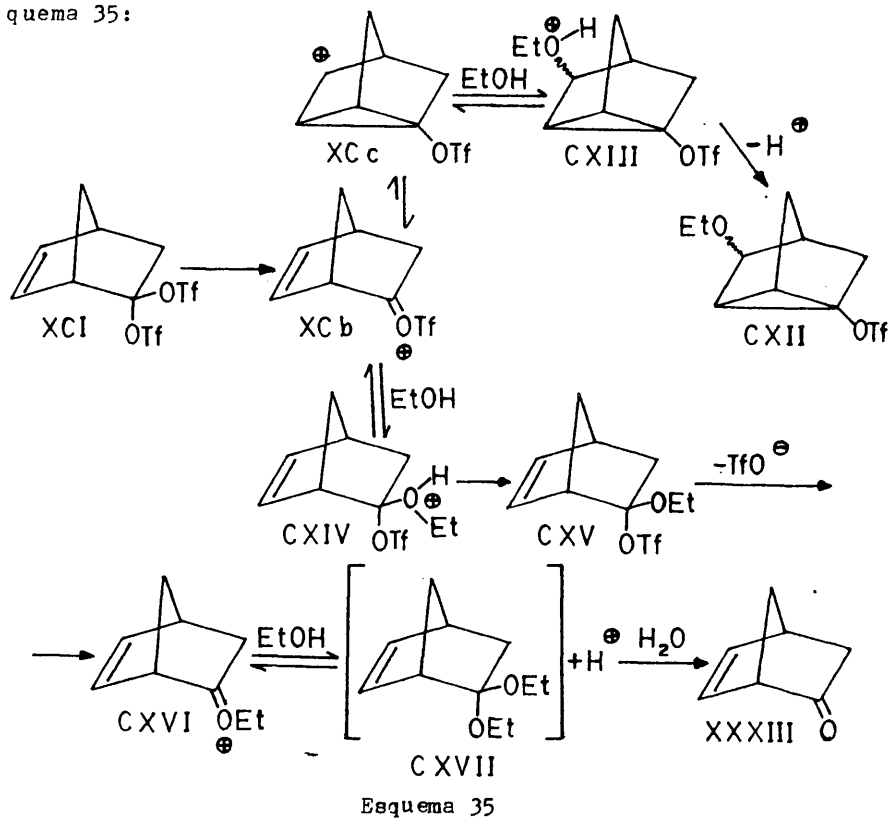
Esquema 33

alcanos en el caso de triflatos de vinilo e hidrocarburos aromáticos a partir de triflatos de arilo y que, por otra parte, la presencia de productos de transposición, tampoco puede explicarse como resultado de un proceso de fisión S-O, lo más probable es que XXXIII y el resto de los productos, se originen solvólicamente.

En efecto, al realizar una prueba en blanco, solvolyzando 2,2-bistrifiloxinorborneno en etanol del 96% como disolvente a temperatura ambiente, se obtienen XXXIII, CXIIa y CXIIb en las proporciones que se indican en el siguiente esquema:



Así pues, este resultado parece indicar que el proceso resumido en el esquema 33 se trata de una alcoholisis, que transcurre más rápidamente que la fisión hidrogenolítica del enlace O-C. El mecanismo de la alcoholisis se resume en el siguiente esquema 35:



El catión XCb es más estable que XCc (véase antes) pero da lugar a productos más inestables que los derivados a partir del segundo, con estructura del nortricileno. La eliminación de un protón a partir de CXIII y CXIV puede transcurrir a una velocidad comparable a la de isomerización (47), dando lugar a una cierta equilibración de ambos y, por consiguiente, a que la reacción no llegue a estar sometida totalmente a control cinético. La labilidad del cetil CXVII impide su aislamiento hidrolizándose al agregar agua para terminar la reacción. En presencia de Ni-Raney, la hidrólisis se verifica en el mismo medio de reacción debido al agua absorbida por el catalizador.

La ausencia de productos nortricitriclénicos en la hidrólisis del XCI (véase antes) es de atribuir a que, en medio acuoso, el producto termodinámicamente favorecido es la cetona XXXIII.

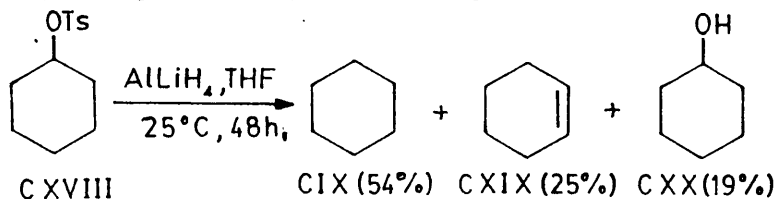
II. 12.- REACCION DE SULFONATOS CON HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.

Hasta la fecha, el estudio de las reacciones de reducción del grupo sulfonato por el hidruro de litio y aluminio, se ha limitado a los tosilatos de alquilo, salvo algunas excepciones.

Los resultados obtenidos, dependientes tanto del sustrato como de las condiciones de reacción, pueden clasificarse dentro de los siguientes tipos:

1. S_N2.

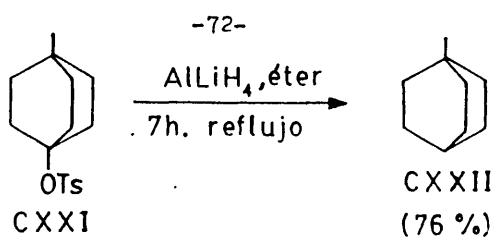
Es el mecanismo de reducción que se da más frecuentemente en el caso de los tosilatos de alquilo (48), utilizándose en síntesis orgánica para conseguir la desoxigenación de alcoholes (49). Por ejemplo, por reacción del tosilato de ciclohexilo (CXVIII) con hidruro de litio y aluminio, se obtiene ciclohexano (CIX) como producto mayoritario (esquema 36)



Esquema 36

2. S_N1.

A diferencia del anterior, raramente ha podido demostrarse en la reducción de tosilatos de alquilo, empleando éteres como disolventes, tratándose en todo caso de una reacción relativamente lenta (50). Un ejemplo de este tipo de procesos, lo constituye la reacción con hidruro de litio y aluminio en éter etílico de 1-metil-4-tosiloxi-biciclo-[2.2.2]-octano (CXXI) (esquema 37), que conduce al correspondiente hidrocarburo:



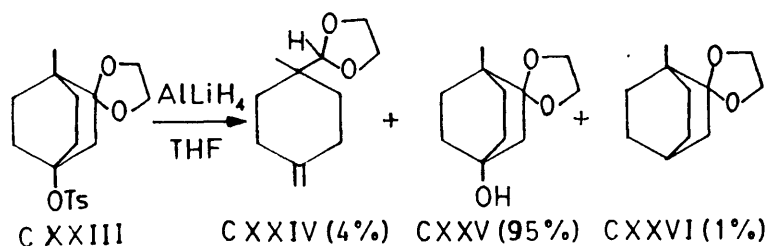
Esquema 37

Este resultado demuestra que no es posible un proceso S_N2 en este caso, ya que la estructura del sustrato impide la inversión de Walden.

3. Fisión S-O.

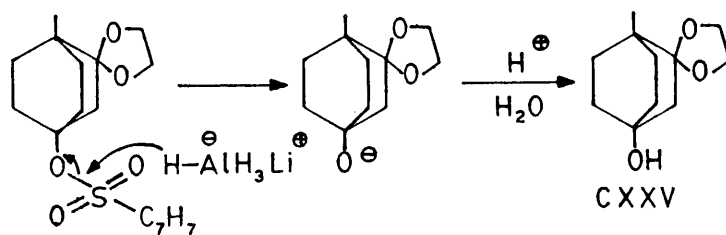
Este tipo de proceso conduce a la regeneración solvática del carbinol de partida, lo cual tiene gran interés en el caso de sustratos con tendencia a la transposición (50) (51) así como en la preparación de carbinoles cabeza de puente en sistemas bicíclicos tensos.

La existencia de fisión S-O se ha podido demostrar en la reacción de 1-metil-4-tosiloxi-biciclo [2.2.2]-octanon-2-etilencetal (CXXIII) con hidruro de litio y aluminio (50) en disolución de THF, durante 24 horas a 20°C, ya que como producto mayoritario se obtiene 1-metil-4-hidroxi-biciclo- [2.2.2]-octanon-2-etilencetal (CXXIV) (esquema 38)



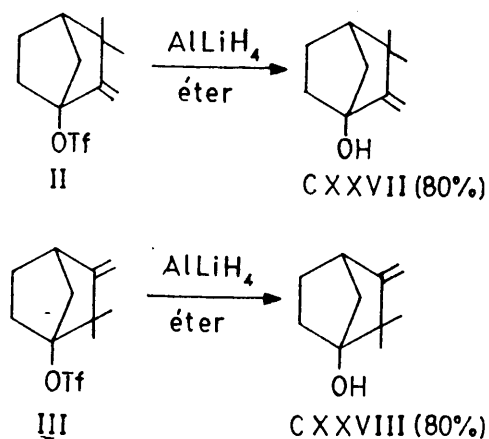
Esquema 38

El mecanismo de la fisión S-O consiste en el ataque nucleófilo del AlLiH_4 al azufre, que conduce a la ruptura del enlace S-O, dando lugar al alcóxido correspondiente (esquema 39). Como proceso análogo a éste, puede citarse la conocida reducción de los ésteres de los ácidos carboxílicos.



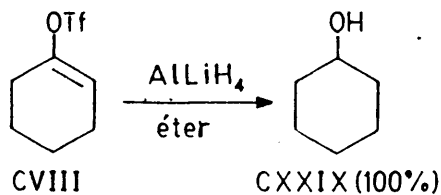
Esquema 39

En nuestro laboratorio se ha encontrado que al tratar los triflatos de canfenilo-1 (II) y canfenilo-4 (III) con hidruro de litio y aluminio en éter etílico anhidro, dan lugar a los correspondientes carbinoles cabeza de puente CXXVII y CXXVIII (esquema 40) mediante fisión S-O (51)



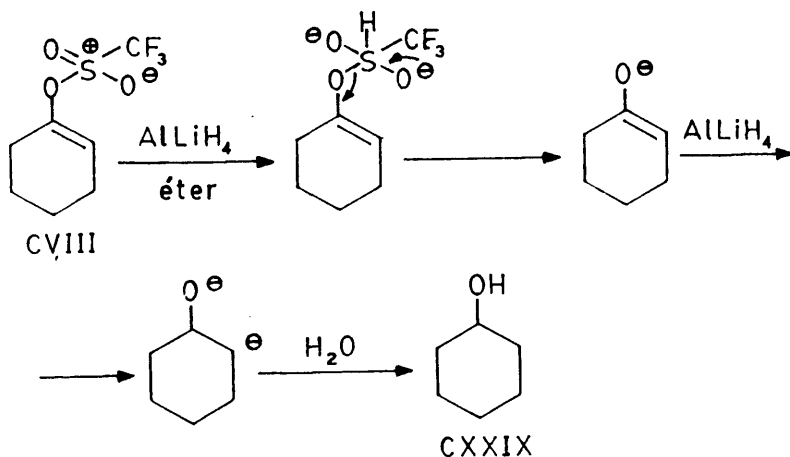
Esquema 40

De modo análogo, el triflato de 1-ciclohexenilo (CVIII) en idénticas condiciones (52) conduce como único producto de reacción a ciclohexanol (CXXIX) (esquema 41) mediante un proceso de fisión S-O, ya que la estructura del sustrato dificulta los procesos S_N2 y S_N1 .



Esquema 41

Es de notar que la formación de ciclohexanol requiere la reducción del enolato de la ciclohexanona (esquema 42), hecho que no debe extrañar, dado que el AlLiH_4 es capaz de reducir grupos carbonilo muy desactivados como el del anión carboxilato.

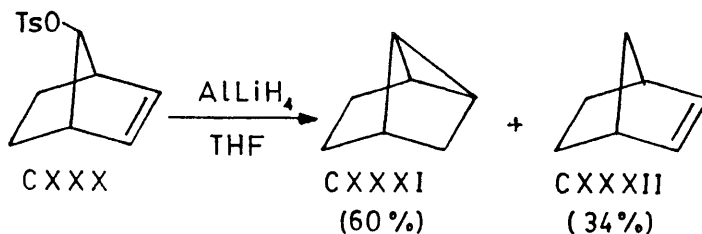


Esquema 42

4.

También se han observado productos resultantes formalmente de procesos S_N2' , es decir, sustituciones nucleófilas bimoleculares con transposición, aunque su mecanismo es de tipo S_N1 (53) (54).

Como ejemplo de este tipo de procesos, puede citarse la reacción del tosilato de anti-7-norbornenilo (CXXX) con hidruro de litio y aluminio en THF (53) (esquema 43) que conduce a un 60% de triciclo-[4.1.0.0^{3,7}]-heptano (CXXXI) y 34% de norborneno (CXXXII).



Esquema 43

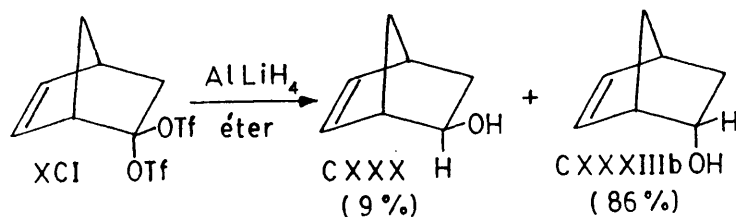
5.

Por último cabe destacar que también se han descrito procesos E2 acompañando en extensión variable a los que acabamos de exponer.

II. 12. 1.- REACCION DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNEO CON HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.

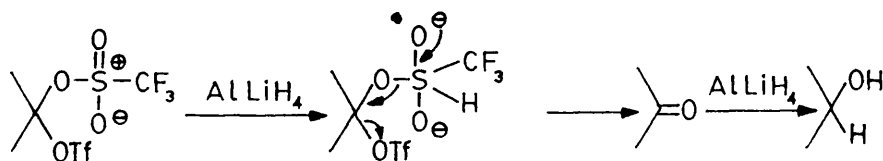
Según se deduce de lo recientemente expuesto, el grupo sulfonato puede reaccionar de muy distintos modos con el sistema $AlLiH_4$ /éter dependiendo de la estructura del sustrato donde se halla inserto. Por estas razones hemos creído de interés estudiar el comportamiento frente a este sistema del nuevo tipo de sulfonatos que en realidad constituyen los gem-bistriflatos.

Por reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI) con hidruro de litio y aluminio en suspensión de éter etílico a temperatura ambiente durante 48 horas, se obtienen *exo* y *endo*-2-norbornenol (CXXX) y (CXXXIIIb) con rendimientos del 9% y 86% respectivamente (esquema 44).



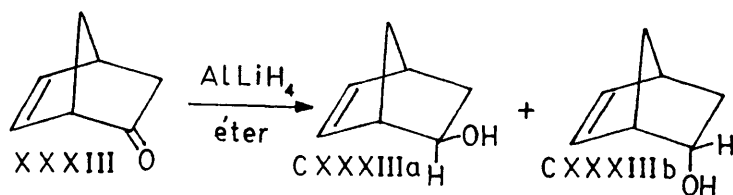
Esquema 44

La estructura de los productos de reacción parece indicar que la reducción del gem-bistriflato sigue un mecanismo de fisión S-O, según se muestra en el siguiente esquema 45:



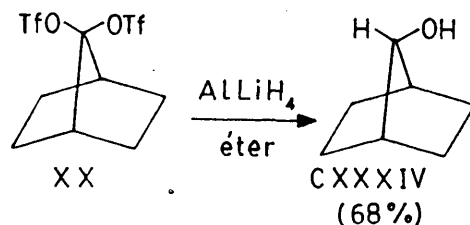
Esquema 45

Como prueba de este mecanismo que involucra la formación de la correspondiente cetona como intermedio de reacción, se da el hecho de que al reducir la norbornenona-2 (XXXIII) con hidruro de litio y aluminio, se obtienen los carbinos CXXXIIIa y CXXXIIIb en una proporción sensiblemente igual a la obtenida por reducción del 2,2-bistrifliloxinorborneno (esquema 46).



Esquema 46

De modo análogo, en nuestro laboratorio se ha encontrado que la reducción con hidruro de litio y aluminio de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XX), conduce a norbornanol-7 (CXXXIV) con un rendimiento del 68% (55) (esquema 47)



Esquema 47

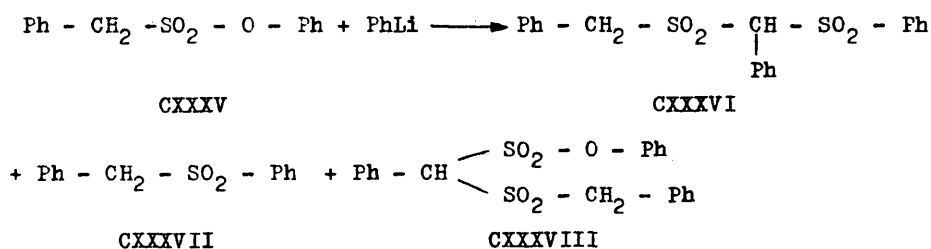
Es de destacar que, a diferencia de los tosilatos de alquilo de estructura análoga, (53) (54) (56), los triflatos geminales XCI y XI no dan lugar a hidrocarburos que se formarían como consecuencia de un proceso $\text{S}_{\text{N}}2$. La disminución de reactividad $\text{S}_{\text{N}}2$ que se observa al pasar de los derivados monosustituídos a los gem-disustituídos, es comparable a la observada en el caso de derivados halogenados. La causa de esta disminución de reactividad

parece residir en el aumento considerable de impedimento estérico que provoca la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo triflato (55).

II. 13.- REACCION DE SULFONATOS CON n-BUTIL-LITIO.

Los datos encontrados en la bibliografía consultada sobre la reacción con compuestos organolíticos de tosilatos u otros éteres sulfónicos son muy escasos. Hasta la fecha, el estudio de sulfonatos con compuestos organolíticos, se ha limitado a éteres sulfónicos con hidrógenos en α (57) o a α -cetotriplatós (58).

Por reacción del fenil-bencil-sulfonato (CXXXV) con fenil-litio (esquema 48), se llega a CXXXVI, CXXXVII y CXXXVIII, cuyas proporciones varían según el disolvente empleado y la temperatura de reacción.



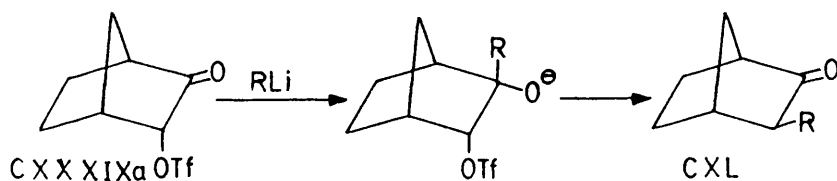
Esquema 48

Shirota y col. (57) proponen que CXXXVI procede del α -sulfenil-carbanión intermedio que se formaría por ataque del reactivo al hidrógeno en α del éster sulfónico. CXXXVII se generaría por un proceso de fisión S-O que transcurre con la formación de alcóxido y sulfona y CXXXVIII se forma, según estos autores, mediante una condensación de Claisen similar a la que se da en los ésteres carboxílicos, observándose por primera vez para los ésteres sulfónicos. La proporción de CXXXVIII aumenta notablemente utilizando tetrahydrofurano como disolvente y realizando la reacción a baja temperatura.

Recientemente Creary y col. (58) han estudiado la reacción de α -ceto-triflatós con compuestos organolíticos.

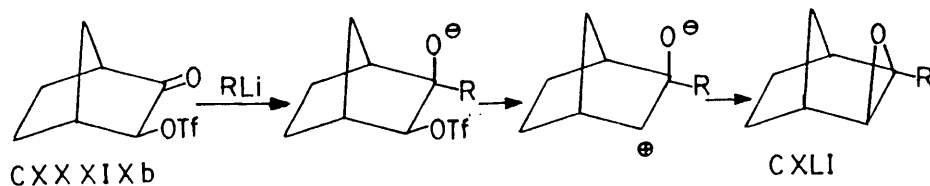
Por tratamiento de 3-endo-trifliloxi-biciclo-[2.2.1]-

heptan-2-ona (CXXXIXa) con alquil-litio se obtienen productos de sustitución con transposición, iniciándose la reacción por ataque exo al grupo carbonilo (esquema 49)



Esquema 49

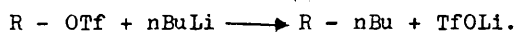
Sin embargo, el exo-triflato (CXXXIXb) da lugar a un exo-epóxido (CXLI) iniciándose la reacción por ataque endo. Como la transposición endo del grupo R requiere una elevada energía de activación se produce antes la salida del grupo triflato, seguida de la formación del epóxido (esquema 50)



Esquema 50

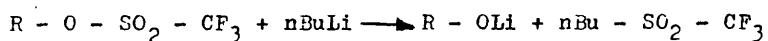
Tres posibilidades se ofrecen en principio para el ataque del n-butil-litio al grupo trifluormetanosulfonato:

a) S_N2 que conduciría a la formación de enlaces C-C:



b) E2 acompañando al proceso anterior.

c) Fisión S-O que transcurriría con la formación de alcóxido y sulfona:



En nuestro laboratorio se ha encontrado que triflatos cabeza de puente y triflatos vinílicos, incluso cuando éstos se encuentran activados por un grupo carbonilo, reaccionan con *n*-butil-litio, siguiendo un mecanismo de fisión S-O (59), según se deduce de la estructura de los productos de reacción (tabla IV).

Tabla IV.

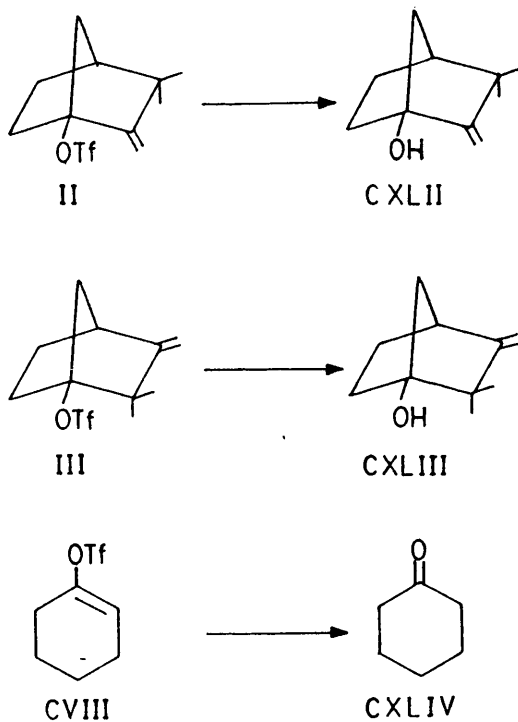
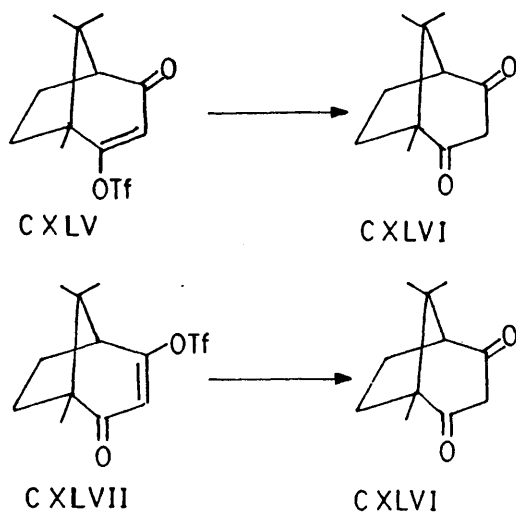


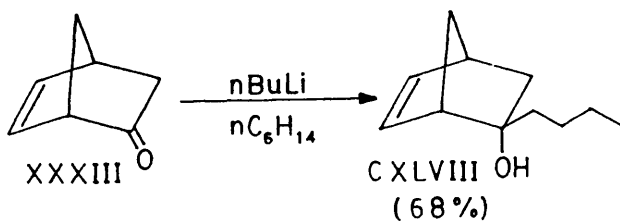
TABLA IV (continuación)



Hemos creído interesante determinar experimentalmente el camino preferido para el ataque del n-butil-litio a los triflatos geminales.

Es de esperar que CXLIX como las demás sulfonas (57) experimente un proceso de polimerización en el medio alcalino en el que se efectúa la reacción, lo cual explica que en ninguno de los casos estudiados en nuestro laboratorio se haya aislado dicho producto.

Una prueba a favor del mecanismo de fisión S-O propuegto por nosotros, lo constituye el hecho de que al hacer reaccionar la norbornenona-2 con n-butil-litio en las mismas condiciones que el triflato geminal XCI, se aísla con un 68% de rendimiento el carbinol CXLVIII (esquema 53). En ambos casos únicamente se aisló el isómero endo.

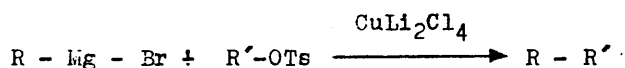


Esquema 53

II. 14.- REACCION DE SULFONATOS CON MAGNESIANOS.

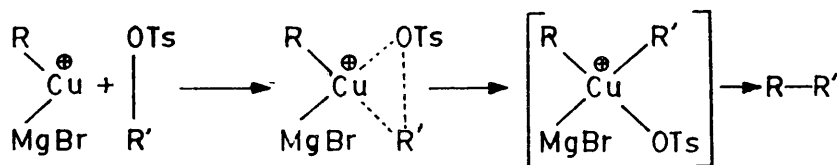
En la bibliografía (62),(63), se describe que la reacción de tosilatos de alquilo con yoduro de metil-magnesio, conduce a derivados yodados debido al MgI_2 , presente en el equilibrio de Schlenck.

Según resultados obtenidos en 1974 por Schlosser y col. (64), cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de $CuLi_2Cl_4$, se obtienen productos alquilados debidos a procesos de acoplamiento:



El hecho de que los rendimientos obtenidos comprendidos entre el 80% y el 100% en esta reacción sean superiores a los encontrados por Tamura y col. (65) para la reacción de yoduros de alquilo con magnesianos, hace que éste nuevo método tenga interés desde el punto de vista preparativo, pues constituye la base de un procedimiento interesante de formación de enlaces C-C.

Aunque el mecanismo de acoplamiento no se ha establecido con seguridad, Schlosser y col. (64) suponen que la reacción se inicia con la formación de un complejo cuproso bicoordinado capaz de insertarse en el enlace C-O para dar lugar a un intermedio tetracoordinado inestable, cuya descomposición provoca el acoplamiento de ambos radicales, (esquema 54).



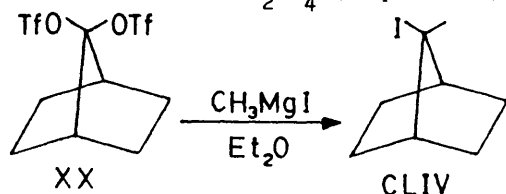
Esquema 54

También parece probable que el acoplamiento resulte de una sustitución nucleófila activada por el ataque del complejo

cuproso al grupo tosilato. No obstante, dado que según Schlosser y col. el acoplamiento no llega a verificarse en el caso de tosilatos de alquilo terciarios, cabría esperar que de tratarse de una sustitución nucleófila, debería ser bimolecular.

Recientemente Creary y col. (58) han estudiado la reacción de α -cetotriflatos con diversos nucleófilos, según se vió anteriormente. La reacción del triflato de endo-biciclo-[2.2.1]-heptan-2-on-3-ilo (CXXXIX) con magnesianos, conduce como en el caso del n-butil-litio a productos de sustitución con transposición, siguiendo el mismo proceso descrito en el esquema 49. Los resultados son idénticos para el caso del exo-triflato.

En nuestro laboratorio se ha encontrado (66) que la reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XX) con yoduro de metilmagnesio en éter etílico conduce, entre otros productos de naturaleza inequívocamente solvolítica a 7-yodo-7-metilnorbornano cuya proporción aumenta cuando la reacción se efectúa en presencia de cantidades catalíticas de CuLi_2Cl_4 (esquema 55).

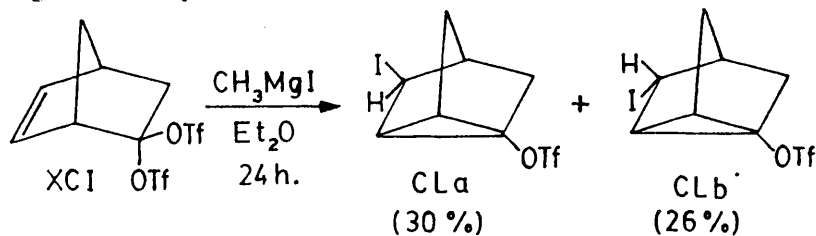


Esquema 55

Dado que en el caso de XX el impedimento estérico de los exo-H permite descartar un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, como está suficientemente probado en la bibliografía (67) y tampoco cabe esperar una eliminación anti-Bredt, lo más razonable es pensar que la reacción de XX con yoduro de metilmagnesio en éter etílico anhidro, transcurre a través de un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$. Con objeto de investigar esta posibilidad, hemos creído conveniente estudiar la reacción de 2,2-bistrifliloxinorbornano con una disolución etérea de CH_3MgI .

II. 14. 1.- REACCION DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNENO CON YODURO DE METILMAGNESIO Y YODURO DE MAGNESIO.

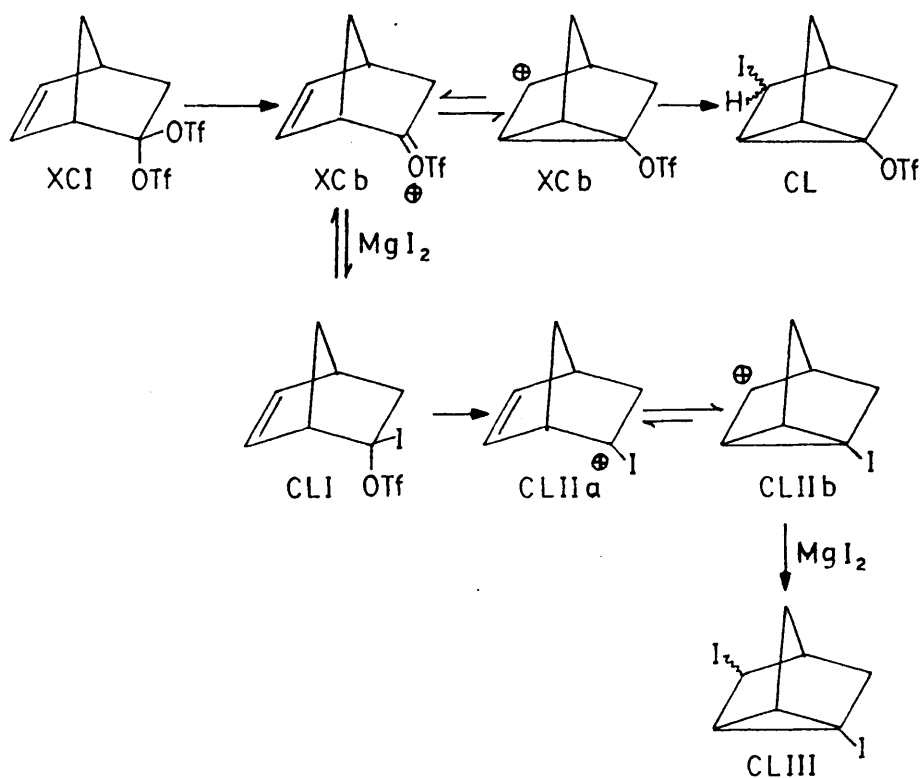
Se ha efectuado la reacción del 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI) con yoduro de metilmagnesio en éter etílico anhidro a temperatura ambiente. En estas condiciones se obtienen como productos mayoritarios 3-exo-yodo-1-trifliloxinortricicleno (CLa) y 3-endo-yodo-1-trifliloxinortricicleno (CLb) con rendimientos del 30% y 26%, respectivamente, según se muestra en el siguiente esquema 56 :



Esquema 56

También se detecta un 8% derivado diyodado de masa 346, cuya estructura no pudo establecerse con seguridad.

La estructura de los productos de reacción parece indicar que ésta transcurre a través de un mecanismo S_N1 controlado termodinámicamente, similar al propuesto para la etanolisis, (esquema 57).

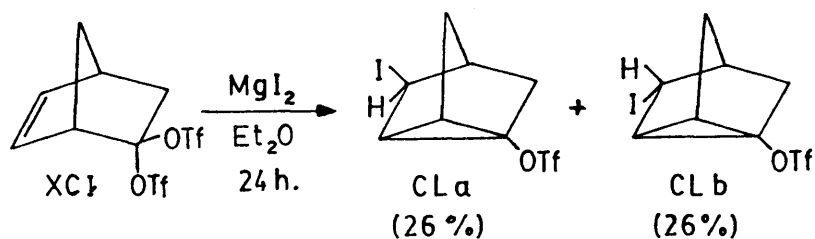


Esquema 57

La ausencia de productos mono y gem-dialquilados indica asimismo que la especie nucleófila responsable del ataque al catión trifililoxicarbenio XCb es el yoduro de magnesio presente en el equilibrio de Schlenck.

El papel del yoduro de magnesio pudo ponerse de manifiesto al efectuar la reacción de éste con 2,2-bistrifililoxinorborneno en las mismas condiciones experimentales que en el caso

del yoduro de metilmagnesio, detectándose los mismos productos de reacción con rendimientos similares (esquema 58).



Esquema 58

Es de notar que en la reacción con yoduro de magnesio de 2,2-bistrifliloxinorborneno, la proporción de derivado diyodado CLIII aumentó hasta el 13%. No obstante, dicho producto no pudo identificarse con seguridad.

El mayor rendimiento en productos de contracción homocíclica de anillo obtenido en ambos procesos solvolíticos, puede explicarse debido a que en este caso, resulta posible la isomerización entre los productos CLI, CLa y CLb, pues la posición exo del yodo en CLI facilita su ionización, asistida además por el efecto +K del grupo triflato. Por ello, la formación de CLI es reversible, permitiendo el establecimiento de un equilibrio que conduce al yodotriflato más estable, CL. El pequeño efecto +K del yodo determina que CLIIb sea más estable que CLIIa, lo que hace probable que el diyoduro presente la estructura CLIII.

816.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.-

- (1) Stang, F. J., von Schleyer P., Hanack M. et al,
Angew. Chem. Int. Edit., 9, 521 (1970).
- (2) Subramanian L.R. Hanack M.
J. Chem. Educ., 80, 52, (1975)
- (3) García Martínez A., Gómez Marín M., Hanack M. et al.,
Tetrahedron Letters, 9 (1977).
- (4) Kraus W., Tartner G.
Tetrahedron Letters, 13 (1977)
- (5) García Martínez A., Herrera Fernández A., García Fraile A,
An. Quim. 75, 723 (1979).
- (6),(7) Espada Ríos I., Tesis Doctoral
- (8) García Martínez A., Martínez Alvarez R., Herrera Fernández. A,
An. Quím., 00, 0000 (1981).
- (9) Gould E. , "Mechanisms und Struktur in der Org. Chem." p. 454
Verlag Chemie Weinheim, 1969.
- (10) García Martínez A., Martínez Alvarez R., Sánchez Muñoz G.,
An. Quím., 00, 0000 (1981).
- (11) Winstein S., Walborsky H.M., Schreiber K. J.
J. Am. Chem. Soc., 72, 5795 (1950).
- (12) Paasivirta J. Acta Chemica Scandinavica, 22, 2200 (1968)
- (13) Brown H. C., Peters L. N., J. Am. Chem. Soc. 97 : 26,
7442 (1975).
- (14) Winstein S., Simonetta M.
J. Am. Chem. Soc., 76, 18 (1954).
- (15) Winstein S., Losover L. L.
J. Am. Chem. Soc., 81, 4399 (1959).

- (16) Lee. C. C., Hahn B. S.
J. Am. Chem. Soc., 92, 2583 (1970).
- (17) (a) Cristol S. J., Morrill T. C., Sánchez R. A.
J. Am. Chem. Soc., 88, 3087 (1966).
- (b) Cristol S. J., Beinborn D. A.
J. Am. Chem. Soc., 95, 3651 (1973).
- (18) Brown H. C., "The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press,
New York, 1977.
- (19) Dewar M. J. S., Haddon R. C.
"Carbonium Ions" Vol p. 2403
Wiley-Interscience, New York.
- (20) Brown H. C., Peters E. N.
J. Am. Chem. Soc., 97, 7449 (1975).
- (21) Krieger H., Masar S. S.
Suomen Kemistilehti B, 43, 318-23 (1970).
- (22) McLean S., Haynes F.
Tetrahedron Letters 2385 (1964).
- (23) (a) Ranganathan S., Ranganathan D., Lehrotra A.K.
Synthesis, 289 (1977)
- (b) Paasivirta J., Krieger H.
Suomen Kemistilehti B, 38, 182 (1965).
- (c) Corey E. J., Weinshenker H.E., Schaef T.K. Huber W.
J. Am. Chem. Soc., 91, 5675 (1969).
- (d) Brown E. D., Clarkson R., Leerry T. J. Robinson G.E.
J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun, 642 (1974).

- (e) Goering Harlan L., Chiu-Chen Chang.
J. Org. Chem. 40, 2565 (1975).
- (24) Evans D.A. Scott W.L., Truesdale L.K.
Tetrahedron Letters 2, 121 (1972).
- (25) Brown H. C., "The Nonclassical Ion Problem", p. 110,
Plenum Press, New York, 1977.
- (26) García Martínez A., Espada Ríos I., Teso Vilar E.,
An. Quím. 75, 372 (1979).
- (27) Su. T. M. Sliwinski W., von R. Scheleyer P.,
J. Am. Chem. Soc., 91, 5386 (1969).
- (28) Brown H. C., Peters E. N.
J. Am. Chem. Soc., 97, 7449 (1975).
- (29) Hall H. K., Smith C. D., Baldt J. H.
J. Am. Chem. Soc., 95, (10) 3197 (1973).
- (30) Brown H. C., "The Nonclassical Ion Problem", p. 111
Plenum Press, New York, 1977.
- (31) García Martínez A., Hanack M., von R. Schleyer F.,
An. Quím., 70, 941 (1974).
- (32) García Martínez A., Sánchez García J. M., Núñez Alvaro A.
An. Quím, 77C, 209 (1981).
- (34) García Martínez A., Espada Ríos I., Teso Vilar E.
Synthesis, 382, 5, (1979).
- (35) Brown H. C., "The Nonclassical Ion Problem", p. 83
Plenum Press, New York, 1977.
- (36) García Martínez A., Martínez Alvarez R.
An. Quím., 00, 0000 (1982).

- (37) Turner R.R., Goebel F., Mallen B. J., Doering E., Co-
burn J.F., Pomerantz M.
J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968).
- (38) Hudson R. F., Angew Chem, 85, 63 (1973).
- (39) F. G. Gassman, Teller J., Lumb. T. J.
Chem. Commun 69 (1968).
- (40) García Martínez A., Gómez Marín M., Subramanian, L.R.,
An. Quím. 74, 97c (1978).
- (41) Hanack K., Accounts Chem. Res. 3, 209, (1970).
- (42) Bruken J., Mc. Louhling U. C. R.
Tetrahedron, 21, 1 (1965).
- (43) Hammett L. P., "Phisikalische Org. Chem."
weinheim, 1973.
- (44) Winstein S., Smith S., Derwist D.
J. Am. Chem. Soc., 81, 5511 (1959).
- (45) Martínez Alvarez R., Tesis Doctoral.
- (46) Subramanian L. R., comunicación personal.
- (47) Tufariello J. J., Lorence R. J.,
J. Am. Chem. Soc., 91, 1546 (1969).
- (48) Dolby L.J., Rosencantz D. R.
J. Org. Chem., 28, 1888 (1963).
- (49) Irishnamurty S., Brown H. C.
J. Am. Chem. Soc., 83, 2091 (1961).

- (50) Kraus W., Chassin C.
Tetrahedron, 25, 3681 (1969).
- (51) García Martínez A., García Fraile A., Gómez Antón M.R.,
Teso Vilar E. (Resultados aún no publicados).
- (52) Martínez Alvarez R., Tesis Doctoral.
- (53) Mooré W. R., Ward H. R.
J. Am. Chem. Soc., 83, 2091 (1961).
- (54) Winstein S., Lewin A. H., Faude K. C.
J. Am. Chem. Soc., 85, 2324 (1963).
- (55) Espada Ríos I., Tesis Doctoral.
- (56) Krishnamurthy S., Brown H. C.
J. Org. Chem., 41, 3066 (1976).
- (57) Shirota Y., Nagai T., Tokua N.
Tetrahedron, 25, 3193 (1969).
- (58) Creary X, Rollin A. J.
J. Org. Chem., 44, 1798 (1979).
- (59) García Martínez A, Gómez Antón M. R., Martínez Alvarez R.,
Espada Ríos I, Teso Vilar E.
An. Quím., 77 C, 150 (1981)
- (60) Haslouin J., Eduessac F.
Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, Pt-2, 1122 (1965).
- (61) Bly R. S., Du Bose C. M. Konizer G. B.
J. Org. Chem., 33, 2188 (1968).

- (62) O. S. Madaveva, J. Gen. Chem. (U.R.S.S.) 25, 1373 (1955).
Chem. Abstr. 50, 5008 g (1956).
- (63) Roumestant M. L., Gore J.
Bull. Soc. Chim. Fr, 598 (1972).
- (64) Schlosser M., Fouquet G.
Angew Chem., 86, 50 (1974).
- (65) Tamura M., Kochi J.
Synthesis, 303 (1971).
- (66) Garcia Martínez A., Espada Ríos I., Osío Barcina J.
An. Quím., 00, 0000, (1981).
- (67) Von R. Schleyer P.
J. Am. Chem. Soc., 86, 1854 (1964).
- (68) Krieger H., Erik Masar S. E.
Suomen Kemistilehti B 42 (1), 1-5 (1969).
-

96 bis

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1.- SINTESIS DE 1, 4, 5 Y 6 METILFORBORNENONA-2 A PARTIR DE METILCICLOPENTADIENO Y ACETATO DE VINILO.

III. 1. 1.- Preparación de ciclopentadieno (LXXXVII) (1).

En un matraz de 250 ml. provisto de una columna vigreux de 30 cm. y cabeza de destilación, se ponen 150 gr. de dicitlopentadieno y se añaden unos trozos de plato poroso.

El matraz se sumerge en un baño de silicona y se calienta hasta una temperatura de 180-200°C, recogiendo la fracción que destila entre 38°C y 50°C. Dicha fracción se seca con sulfato magnésico anhidro, se filtra y se redestila, obteniéndose 110 gr. (73%) de ciclopentadieno (LXXXVII), que debe ser utilizado inmediatamente.

P.eb. 39°-41°C / 760 mm.

III. 1. 2.- Preparación de metilciclopentadieno (LXXXII) (1).

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, se destilan 150 gr. de metilciclopentadieno dímero, recogiendo la fracción de p.eb. comprendido entre 60° y 90°C. Dicha fracción se seca con sulfato magnésico anhidro, se filtra y se redestila, obteniéndose 105 gr. (70%) de metilciclopentadieno (LXXXII), que debe utilizarse inmediatamente.

P.eb. 70-76°C / 760 mm.

III. 1. 3.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil-2-acetoxinorborneno (LXXXIII).

La preparación se ha llevado a cabo siguiendo el método descrito por Hans Krieger y col. (1).

En una ampolla de 150 ml. de capacidad, se introducen 40 gr. (0,50 m.) de metilciclopentadieno (LXXXVII) y 48 gr. (0,55 m.) de acetato de vinilo. La ampolla, herméticamente cerrada, se calienta durante 18 horas a una temperatura de 180°C. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la ampolla a temperatura ambiente primero, y posteriormente a 0°C con agua de hielo para evitar sobrepresiones en el momento de su apertura.

Una vez abierta la ampolla se pasa su contenido a un matraz equipado con cabeza de destilación. El acetato de vinilo sin reaccionar se destila a presión atmosférica, y el residuo formado por la mezcla de acetatos se destila a presión reducida, obteniéndose 48 gr. (57%) de un líquido amarillento de olor agradable.

P.eb. (bibliograf.)= 74-78°C / 13 mm.

P.eb. (práct.) = 72-78°C / 10 mm.

III. 1. 4.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenol-2. (LXXXIV).

La mezcla de metilnorbornenoles se ha preparado de acuerdo con el método descrito por Hans Krieger y col. (1).

En un matraz de tres bocas de 250 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador magnético, se añaden gota a gota, y con agitación constante, 41,5 gr. (0,25 m.) de LXXXII a una disolución de 16 gr. (0,28 m.) de hidróxido potásico en 50 ml. de metanol destilado.

Finalizada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 8 horas, manteniendo la agitación constante. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la mezcla de reacción hasta que alcance la temperatura ambiente, eliminándose la mayor parte del metanol a presión reducida. El residuo resultante, se disuelve en 500 ml. de éter etílico, se lava con 4 porciones de 50 ml. de disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el éter, el residuo se somete a una destilación a presión reducida, provisto el aparato de una columna Vigreux de 30 cm., obteniéndose 28,5 gr. (92%) de un líquido aceitoso.

P.eb. (bibliograf.) = 63-77°C / 13 mm.
P.eb. (práct.) = 62-80°C / 10 mm.

III. 1. 5.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2 (2).

La preparación se ha llevado a cabo por oxidación con trióxido de cromo en medio ácido (2) de la mezcla de metilnorbornenoles-2.

En un matraz de tres bocas de 2 l. de capacidad, provisto de fuerte agitación mecánica, refrigerante de reflujo y embudo de adición, se introduce una disolución de 25 gr. (0,20 m.) de LXXIV en 600 ml. de acetona destilada de permanganato potásico, enfriándose la disolución con un baño exterior de hielo a 0°C.

Con el embudo de adición se añaden, gota a gota, y con agitación constante, 60 ml. (0,16m.) de una disolución de trióxido de cromo preparada, disolviendo 26,7 gr. de dicho reactivo en 23 ml. de ácido sulfúrico concentrado y diluyendo con agua destilada hasta un volumen total de 100 ml.

La mezcla de reacción se agita durante 20 minutos, ob-

servándose un cambio de color, desde marrón-rojizo a verde oscuro, al mismo tiempo que comienzan a precipitar sales de cromo, que dificultan la agitación.

Transcurrido este tiempo, se adicionan 20 ml. de metanol, con objeto de reducir el exceso de trióxido de cromo y la disolución se decanta de las sales de cromo, lavándose éstas con tres porciones de 100 ml. de acetona.

Los extractos orgánicos se juntan y la acetona se elimina a presión reducida, disolviendo el residuo en 500 ml. de éter, lavándolo con dos porciones de 100 ml. de disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico cada una y seguidamente con dos porciones de 100 ml. de disolución acuosa saturada de cloruro sódico, secándose a continuación con sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el éter, el residuo orgánico se somete a una destilación a presión reducida, provisto el aparato de una columna Vigreux de 30 cm., obteniéndose 17 gr. (70%) de un líquido aceitoso amarillento.

P.eb. (bibliogr.) = 45 - 60°C/ 9 mm. (1)

P.eb. (práct.) = 52 - 70°C/ 10 mm.

III. 1. 6.- Purificación de 5-metilnorbornenona-2 (XXXVI) y 6-metilnorbornenona-2 (LXXXVI).

La técnica más adecuada para su separación fué la cromatografía en fase gaseosa preparativa, dada la similitud de sus propiedades físicas.

Las mejores condiciones encontradas fueron las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Adipato de Polietilenglicol (ó BDS) (20% sobre 80% de Chromosorb F-AW/DMCS 60-80); dimensiones: 5x3'x 3/8".

Temperatura de la columna = 140°C; temperatura líneas y FID = 170°C. Presión del portador (N₂) = 1,4 Kg./cm².

En estas condiciones se separan XXXVI y LXXXV, pero XXXIV y XXXV han de recogerse juntas y proceder a una separación posterior.

III. 1. 7.- Purificación de 4-metilnorbornenona-2 (XXXV) y 1-metilnorbornenona-2 (XXXIV).

Las condiciones más adecuadas para su separación fueron las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21, con columnas de Carbowax (20% sobre 80% Chromosorb F-AW/DMCS 60-80; dimensiones : 5x3'x 3/8").

Temperatura de la columna = 120°C, temperatura líneas FID y cámara de inyección 160°C, Presión del portador (N₂) = 1,4 Kg./cm².

Dada la similitud en los tiempos de retención de ambas cetonas, su separación fué muy tediosa.

XXXV se separó con grado de pureza satisfactorio, pero no así XXXIV, por lo que fué necesario seguir otra vía de síntesis para su preparación. (Véase más adelante).

Propiedades físicas:

4-metilnorbornenona-2 (XXXV).

IR: $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.060 (md), 1740 (mf), 1.450 (d), 1.330 (m), 1.065 (d), 860 (m), 705 (f) cm⁻¹ (espectro n° 1),

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 1,40 (s, 3H); 1,60-2,0 (m, 4H); 2,90 (m, 1H)
5,80-6,20 (m, 2H) p.p.m. (espectro n $^\circ$ 1).

EM : m/z (%B) = 122 (M^+ , 16), 93 (8), 91 (8), 81 (23), 80 (100),
79 (73), 77 (22), 53 (10), 39 (9) (espectro n $^\circ$ 1)

5-metilnorbornenona-2 (XXXVI).

IR : $\bar{\nu}$ (film) = 3.060 (md), 1.740 (mf), 1.620 (d), 1.440 (m),
1,135 (m), 985 (m), 825 (m), 780 (m) cm^{-1} (espectro n $^\circ$ 2).

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 1,90 (d, 3H, J = 2Hz); 1,60-2,10 (m, 4H);
2,75 (m, 2H); 5,60 (m, 1H) p.p.m. (espectro n $^\circ$ 2).

6- metilnorbornenona-2 (LXXXV).

EM : m/z (%B) = 122 (M^+ , 20), 93 (11), 91 (13), 81 (32), 80 (100),
79 (92), 77 (34), 53 (15), 39 (15) (espectro n $^\circ$ 2).

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 1,40-2,20 (m, 4H); 1,75 (d, 3H, J = 2Hz);
2,60 (m, 1H); 2,95 (m, 1H); 5,80 (m, 1H) p.p.m. (espectro n $^\circ$ 3).

III. 2.- SINTESIS DE 1, 4, 5 y 6-METILNORBORNENONA-2 A PARTIR DE METILCICLOPENTADIENO Y α -CLOROACRILONITRILLO.

III. 2. 1.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metil-2-ciano-2-cloronorborneno. (LXXXIX).

La preparación de LXXXIX se llevó a cabo de acuerdo con una variante del método seguido por Harlan L. Goering y col. (3).

En un matraz de dos bocas de 250 ml. de capacidad, provisto de embudo de adición, refrigerante de reflujo y agitador magnético, se disuelven 20 gr. (0,25 m.) de metilciclopentadieno en 50 ml. de cloroformo destilado. A continuación se añaden con el embudo de adición, manteniendo la agitación constante, 43 gr. (0,5 m.) de α -cloroacrilonitrilo. La mezcla de reacción se mantiene agitando durante 24 horas, al cabo de las cuales se eliminan a presión reducida el cloroformo y el exceso de α -cloroacrilonitrilo. El residuo orgánico se somete a destilación a presión reducida, obteniéndose 36 gr. (86%) de la mezcla de cloronitri - los LXXXIX.

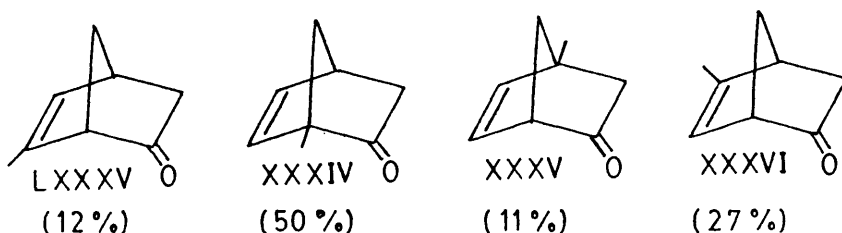
F. eb. (práct.) = 82-91°C / 20 mm.

III. 2. 2.- Preparación de 1, 4, 5 y 6-metilnorbornenona-2.

En un matraz de dos bocas de 250 ml. de capacidad, provisto de embudo de adición, refrigerante de reflujo y agitador magnético, se introducen 96 gr. (0,4 m.) de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 150 ml. de etanol destilado. Con el embudo de adición se añaden 34 gr. (0,2 m.) de LXXXIX disueltos en 30 ml. de etanol, gota a gota y con agitación constante. Finalizada la adición, la mezcla reaccionante se calienta a reflujo durante 48 horas, al cabo de las cuales se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina la mayor parte de etanol por destilación a presión atmosférica. A continuación se añaden al residuo orgánico 250 ml. de disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se extrae la mezcla con cinco porciones de 100 ml. cada una de éter etílico, secándose so-

bre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el éter, el residuo orgánico se somete a destilación a presión reducida, recogién dose 20 gr. (82%) de la mezcla de cetonas que, analizada por cromatografía de gases, bajo las siguientes condiciones: BDS, 130°C (2m., 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh), muestra la siguiente composición cuantitativa:



Por rectificación de dicha mezcla, provisto el aparato de una columna Vigreux, se obtienen 8 gr. (40%) de 1-metilnorbornenona-2 (XXXIV)

P. eb. (bibliogarf.) = 45°C / 10 mm.

P. eb. (práct.) = 45-47°C / 10 mm.

La pureza obtenida por destilación es suficiente para realizar la reacción con Tf_2O , pero para obtener la 1-metilnorbornenona totalmente pura, es necesario proceder a su separación por cromatografía de gases preparativa, bajo las siguientes condiciones:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de BDS (20% sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMCS 60-80; dimensiones: 5x3'x 3/8"). Temperatura de la columna: 120°C; temperatura líneas y FID: 160°C; temperatura cámara de inyección: 120°C Presión del portador (N_2) 1,4 Kg./cm².

Propiedades físicas de XXXIV :

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.060 (md), 1.740 (mf), 1.445 (d), 1.330 (d),
855 (d), 700 (m) cm⁻¹ (espectro n° 3).

¹H-RMN : δ (CCl₄) = 1,20 (s, 3H); 1,60-2,10 (m, 4H); 3,00 (m, 1H)
5,60 (d, 1H, J = 6Hz); 6,30 (c, 1H, J = 3Hz) p.p.m. (espectro
n° 4).

EM : m/z (%B) = 122 (M⁺, 15), 93 (3), 91 (5), 81 (15), 80 (100),
79 (74), 77 (16), 39 (8) (espectro n° 3)

III. 3.- SINTESIS DE NORBORNENONA-2 A PARTIR DE CICLOPENTADIENO Y α -CLOROACRILONITRILLO.

III. 3. 1.- Preparación de 2-ciano-2-cloronorborneno(LXXXVIII).

Se preparó a partir de 16,5 gr. (0,25 m.) de ciclopentadieno y 43 gr. (0,5 m.) de α -cloroacrilonitrilo siguiendo el mismo procedimiento descrito para LXXXIX.

Por destilación a presión reducida del residuo orgánico se obtienen 32 gr. (83%) de LXXXVIII.

Propiedades físicas:

P.eb. (bibliogr.) = 54-56°C / 1,8 mm. (4)
P.eb. (práct.) = 88-92°C / 20 mm.
P.f. (bibliogr.) = 47-48°C (4)
P.f. (práct.) = 44-48°C

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.080 (d), 2.880 (m), 2.240 (m), 1.640 (d), 1.450 (f), 1.335 (f), 985 (f), 875 (f) cm⁻¹(espectro nº 4).

III. 3. 2.- Preparación de norbornenona-2 (XXXIII).

La preparación se ha llevado a cabo a partir de 30 gr. (0,2 m.) de LXXXVIII y 96 gr. (0,4 m.) de Na₂S.9H₂O, siguiendo el mismo procedimiento descrito para XXXIV.

Por destilación a presión reducida del residuo orgánico se obtienen 17 gr. (78%) de norbornenona-2.

Propiedades físicas:

P.eb. (bibliogr.) = 61-63°C / 16 mm. (5)
P.eb. (práct.) = 72-76°C / 22 mm.

-106-

IR : $\bar{\nu}$ (CCl_4) = 3.070 (d), 1.740 (mf), 1.565 (md), 1.415 (m),
1.140 (m), 1.120 (m), 990 (m), 860 (m), 705 (f) cm^{-1} (espec-
tro n° 5).

^1H -RMN : δ (CCl_4) = 1,80 (m, 2H), 2,00 (m, 2H), 2,80 (m, 1H),
3,10 (m, 1H), 5,90 (m, 1H), 6,30 (m, 1H) p.p.m. (espectro n°5).

EM : m/z (%B) = 108 (M^{+} , 20), 79 (9), 77 (5), 67 (6), 66 (100),
65 (9), 40 (4), 39 (6) (espectro n° 4).

III. 4.- REACCION DE XXXIII, XXXIV, XXXV y XXXVI CON ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO.

III. 4. 1.- Preparación de anhídrido trifluormetanosulfónico (6).

En un matraz de 500 ml. con tres bocas, provisto de agitador mecánico de paletas y cabeza de destilación, se introducen 34 gr. (0,22 m.) de ácido trifluormetanosulfónico. Se agregan 22,5 gr. (0,16 m.) de pentóxido de fósforo en pequeñas porciones manteniendo fría la mezcla de reacción con un baño de hielo y con agitación constante. Finalizada la adición, se retira el baño de hielo y se calienta lentamente la mezcla, hasta 110°C en un baño de silicona.

Conforme va subiendo la temperatura, la masa de reacción llega a hacerse tan viscosa, que no se puede agitar.

El anhídrido bruto, destila después de una primera fracción rica en óxidos de azufre a 80-83°C y se recoge en un matraz enfriado en un baño de hielo. Cuando cesa de destilar, se cambia el matraz por un colector que se enfría a -70°C y se somete a un ligero vacío, con lo que acaba de destilar todo el anhídrido.

Se obtienen unos 20 - 25 gr. (63 - 79%). El anhídrido bruto se destila con 5 gr. de pentóxido de fósforo, obteniéndose unos 18 - 20 gr. (60%) de anhídrido puro.

P.eb. anhídrido = 81°C / 760 mm.
P.eb. ácido = 164°C / 760 mm.

Es conveniente redestilar el anhídrido obtenido cada vez que se vaya a emplear en una síntesis de triflatos, ya que posee una gran afinidad por el agua, hidrolizándose muy fácilmente.

III. 4. 2.- Preparación de 3-metiliden-1-trifliloxinortricicleno (XCVII).

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitador magnético, se disuelven 1,22 gr. (10 m. moles) de 5-metilnorbornenona-2 (XXXVI) en 20 ml. de cloruro de metileno anhidro y se añaden 1,5 gr. de carbonato sódico recientemente calcinado. La suspensión se agita vigorosamente y se introduce en un baño enfriado a 0°C. A continuación se añade gota a gota, agitando constantemente, una disolución de 4,25 gr. (15 m. moles) de anhídrido trifluormetanolsulfónico en 10 ml. de cloruro de metileno anhidro. Según se va adicionando el anhídrido, se observa un ligero oscurecimiento que progresa continuamente, según transcurre la reacción. Una vez que ha concluido la adición, se deja agitando la mezcla de reacción, retirando el baño refrigerador para que alcance la temperatura ambiente, durante 48 horas. (Este tiempo de reacción se determina extrayendo muestras del seno de reacción, analizándolas por IR hasta observar la desaparición de la banda carbonílica). Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra para eliminar el carbonato sódico. El filtrado se agita con tres porciones de 50 ml. cada una de disolución saturada de bicarbonato sódico, con objeto de hidrolizar el exceso de anhídrido y se lava con dos porciones de 50 ml. de agua destilada, secándose sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el cloruro de metileno a presión reducida, se obtiene un aceite viscoso de color oscuro, el cual se trata con 20 ml. de n-pentano con objeto de eliminar los polímeros, insolubles en dicho disolvente. Evaporado el n-pentano, se obtienen 1,26 gr. (50%) de XCVII.

Es necesario conservar el producto en disolución fría debido a su inestabilidad, pues se polimeriza fácilmente.

III. 4. 3.- Purificación de 3-metiliden-1-trifliloxinortricicleno.

La purificación de **XCVII** se efectuó por cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de adipato de dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb F-AW/DMCS 60-80. Dimensiones: (3 x 3' x 3/8"). Temperatura de la columna: 120°C. Temperatura cámara de inyección: 120°C. Temperatura líneas y FID = 130°C. Caudal del portador (N₂): 1,4 Kg / cm².

Propiedades físicas:

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.090 (d), 1.730 (d), 1.675 (d), 1.420 (mf), 1.290 (m), 1.245 (f), 1.215 (mf), 1.150 (mf), 1.080 (f), 890 (f), 875 (f), 850 (f) cm⁻¹ (espectro nº 6).

¹H-RM (60MHz): δ (CCl₄) = 1,20-2,40 (m, 7H); 4,70 (s, 1H); 4,80 (s, 1H) p. p. m. (espectro nº 6).

¹H-RMN (400 MHz) : δ (CCl₄) = 1,52 (d, 1H, J = 1,9Hz); 1,79 (d, 1H, J = 1,5Hz); 2,06 (s, 2H); 2,22 (d, 1H, J = 1,5Hz); 2,26 (d, 1H, J = 1,5Hz); 2,39 (m, 1H); 4,71 (s, 1H); 4,84 (s, 1H) p.p.m.

EM = m/z (%D) = 254 (M⁺, 6), 121 (22), 93 (27), 91 (27), 79 (100), 78 (11), 77 (53), 69 (10), 49 (10), 39 (13) Espectro nº 5).

III. 4. 4.- Preparación de 6-metiliden-1-trifliloxinorborneno. (XCIX).

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad provisto de refrigerante de reflujo, embudo de adición, tubo de cloruro cálcico y agitador magnético, se disuelven 0,5 gr. (4 m. moles) de **1-metilnorborneno-2 (XXXIV)** en 30 ml. de cloruro de metileno seco y se añaden 0,5 gr. de carbonato sódico anhidro.

Con el embudo de adición se añaden 2 gr, (7 m. moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico disueltos en 10 ml. de cloruro de metileno anhidro, manteniendo la agitación constante.

Finalizada la adición, se mantiene la agitación durante 24 horas, (tiempo de reacción determinado de manera habitual), al cabo de las cuales se hidroliza la mezcla de reacción con tres porciones de 50 ml. de solución saturada de bicarbonato sódico y se lava con dos porciones de 50 ml. de agua destilada.

La disolución de triflato en cloruro de metileno, se seca sobre sulfato magnésico anhidro, evaporándose a continuación a sequedad. Se obtiene como residuo un aceite viscoso de color oscuro, al cual se añaden 20 ml. de n-pentano con objeto de eliminar los polímeros formados durante la reacción, insolubles en este disolvente. Rendimiento: 49% determinado por c.g.l. empleando patrón interno.

III. 4. 5.- Purificación de 6-metiliden-1-trifliloxinorborneno.

La purificación de CXIX se efectuó por cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Carbowax (20% sobre 80% Chromosorb P-AW / DMC 60-80, 3 x 3' x 3/8").

Temperatura de la columna : 100°C; temperatura de la cámara de inyección 100°C, temperatura líneas y FID: 120°C. Presión del portador (N₂) = 1,4 Kg./cm².

Propiedades físicas:

IR: $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.080 (md), 1.740 (md), 1.670 (md), 1.420 (f), 1.330 (d), 1.250 (f), 1.220 (f), 1.50 (f), 1.030 (f), 915 (m), 865 (f) cm.⁻¹ (espectro n° 7).

-111-

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 1,80-2,20 (m, 2H), 2,40-2,60 (m, 2H), 3,00 (m, 1H), 5,00 (t, 1H), 5,30 (m, 1H), 6,20 (d, 2H) p.p.m. (espectro nº 7).

EM : m/z (%B) = 254 (M^+ ; 10), 226 (60), 162 (16), 121 (30), 91 (26), 81 (100), 79 (46), 77 (50), 53 (43). (espectro nº 6).

III. 4. 6.- Preparación de 2,2-bistrifililoxinorborneno (XCI).

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitador magnético, se disuelven 1,10 gr. (10 m. moles) de norbornenona-2 (XXXIII) en 40 ml. de cloruro de metileno seco, se añaden 2 gr. de carbonato sódico anhidro y se enfría el matraz a -20°C con baño refrigerante. A continuación se adiciona gota a gota y con agitación constante, una disolución de 7 gr. (25 m. moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico en 20 ml. de cloruro de metileno seco.

La mezcla reaccionante se deja agitando a temperatura ambiente hasta la desaparición total de la banda carbonílica (18-24 horas). Transcurrido este tiempo, se filtra la suspensión con objeto de eliminar el carbonato sódico y se hidroliza con tres porciones de 100 ml. de disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico enfriada a 0°C . La hidrólisis del exceso de anhídrido debe hacerse rápidamente, pues el 2,2-bistrifililoxinorborneno se hidroliza con gran facilidad a la cetona de partida. La fase orgánica se lava con dos porciones de 100 ml. de agua destilada y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Por evaporación del cloruro de metileno a presión reducida se obtiene un aceite oscuro viscoso, que se trata con 50 ml. de n-pentano con objeto de eliminar los polímeros de manera habitual, obteniéndose una disolución de color amarillo pálido. El n-pentano se elimina a presión reducida y el residuo se somete a destilación de camino corto, obteniéndose 1,9 gr. (50 %) de XCI.

Propiedades físicas:

P. eb. aprox. : 40°C 7 10^{-2} mm.

Microanálisis: Teórico : %C = 27,69; %H = 2,06; %S = 16,41

Hallado : %C = 27,67; %H = 2,32; %S = 16,52

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.080 (md), 1.420 (mf), 1.245 (mf), 1.220 (mf), 1.145 (mf), 1.110 (m), 950 (f), 885 (f), 865 (f) cm⁻¹ (espectro nº 8).

¹H-RMN : δ (CCl₄) = 1,60-2,60 (m, 6H) 4,80- 5,00 (m, 2H) p.p.m. (espectro nº 8)

EM : m/z (%B) = 241 (L⁺: OTf, 15), 214(10), 107 (25), 91 (13), 81 (17), 79 (100), 77 (20), 69 (32), 66 (22) (espectro nº 7).

El producto es muy inestable, debiendo conservarse en disolución fría de n-pentano y en ausencia total de humedad, pues se hidroliza con suma facilidad. En cromatografía de gases se descompone totalmente, dando lugar a la cetona de partida. No debe abandonarse durante mucho tiempo para evitar su polimerización.

III. 4. 7.- Preparación de 4-metil-2,2-bistrifliloxinorborneno (XCIII).

Se preparó a partir de 0,3 gr. (2,5 m. moles) de 4-metilnorbornenona-2 (XXXV) y 1,7 gr. (6 m. moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico, siguiendo el mismo procedimiento descrito para XCI, obteniéndose 0,4 gr. (43%) de XCIII.

Propiedades físicas:

P. eb. aprox. : 50°C / 10⁻²mm.

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 1.415 (mf), 1.240 (m), 1.215 (mf), 1.140 (mf), 940 (m), 930 (m), 860 (d) cm⁻¹ (espectro nº 9).

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 1,20 (s, 3H); 1,60-2,40 (m, 5H); 4,55 (m, 1H)
4,75 (m, 1H) p.p.m. (espectro nº 9).

EM : m/z (%B) = 404 (M^+ ; 3), 255 (M^+ ; OTf, 11), 121 (21), 105
(15), 93 (100), 91 (16), 80 (21), 79 (35), 77 (21), 69 (25)
(espectro nº 8).

El producto es inestable, debiendo conservarse en disolución fría de n-pentano. En presencia de humedad se hidroliza fácilmente a la cetona de partida. En cromatografía de gases se descompone totalmente.

Debido a su inestabilidad, los gem-bistriflato no han podido aislarse completamente puros, pues dada su descomposición en cromatografía de gases y de elución, la única vía posible para su purificación es la destilación de camino corto.

III.5.- SOLVOLISIS DE GEM-BISTRIFLATOS.

III.5. 1.- Hidrólisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI).

En una ampolla de 100 ml. de capacidad, se introduce una disolución 0,0106 molar de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI) preparada disolviendo 0,25 gr. (0,64 m.moles) de XCI en 60 ml. de una mezcla de metanol / agua 50 : 50 en volumen. La ampolla cerrada a la llama, se introduce en un termostato a 40,0°C durante 24 horas, al cabo de las cuales se deja que alcance la temperatura ambiente, enfriándose posteriormente con baño de hielo.

El contenido de la ampolla, se satura con cloruro sódico y se extrae con cinco porciones de 20 ml. cada una, de éter etílico. Se juntan los extractos etéreos y se lavan una vez con 25 ml. de solución acuosa saturada de cloruro sódico y una vez con 25 ml. de agua destilada, secándose sobre sulfato magnésico anhidro.

El éter se eliminó a presión reducida y el residuo orgánico se analizó en cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones: BDS : 100°C (1m., 10% sobre Chromosorb P-AW/DMCS, 80-100 mesh), detectándose un único producto cuyo tiempo de retención coincide con el de la norbornenona-2, preparada por nosotros, cromatografiada en las mismas condiciones.

El producto bruto de reacción se analizó asimismo por CG/EM, coincidiendo el espectro de masas y el tiempo de retención del producto de solvolisis, así como el resto de las propiedades espectroscópicas con las de la norbornenona-2 preparada por nosotros.

III. 5. 2.- Hidrólisis de 4-metil-2,2-bistrifililoxinorborneno (XCIII).

Se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento descrito para XCI. El residuo orgánico se analizó en cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones: Carbowax 130°C (1 m., 10% sobre Chromosorb P-AW/DMCS, 80-100 mesh), detectándose un único producto cuyo tiempo de retención coincide con el de la 4-metilnorbornenona-2, preparada por nosotros.

El producto bruto de reacción se analizó asimismo por CG/EM coincidiendo el espectro de masas del producto de solvolisis con el de la 4-metilnorbornenona-2 preparada por nosotros.

III. 5. 3.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifli-
loxinorbornano (XCI) a $-10,0^{\circ}$, $0,0^{\circ}$ y $10,0^{\circ}$ C.

a) Temperatura: $-10,0^{\circ}$ C.

Se disuelven 0,027 gr. ($6,92 \cdot 10^{-2}$ m. moles) de XCI en 10 ml. de metanol a -10° C., añadiendo rápidamente 2,0 ml. de agua, con lo que resulta una disolución $5,76 \cdot 10^{-3}$ molar en triflato. Dicha disolución se termostatiza a $-10,0^{\circ}$ C y se comienza a medir la variación de pH con el tiempo a intervalos regulares de 60 segundos, obteniéndose los siguientes resultados:

t (seg.)	1ª medida pH	2ª medida pH	3ª medida pH
60	4,364	3,692	4,268
120	4,356	3,680	4,260
180	4,346	3,672	4,250
240	4,338	3,662	4,238
300	4,330	3,658	4,230
360	4,324	3,650	4,218
420	4,318	3,638	4,206
480	4,310	3,628	4,196
540	4,302	3,618	4,184
600	4,292	3,610	4,176
660	4,284	3,602	4,172
720	4,278	3,596	4,164
780	4,270	3,588	4,158
840	4,260	3,582	4,152
900	4,252	3,578	4,146

El ajuste por mínimos cuadrados conduce a los siguientes valores de k:

$$\begin{array}{lll}
 n=15 & n=15 & n=15 \\
 m_1 = -0,13 \cdot 10^{-3} & m_2 = -0,14 \cdot 10^{-3} & m_3 = -0,15 \cdot 10^{-3} \\
 k_1 = 0,15 \cdot 10^{-3} & k_2 = 0,16 \cdot 10^{-3} & k_3 = 0,17 \cdot 10^{-3} \\
 k_{-10,0^\circ\text{C}} = (0,16 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}
 \end{array}$$

Seguendo el mismo procedimiento se realizaron medidas a $0,0^\circ\text{C}$ y $10,0^\circ\text{C}$, obteniéndose los siguientes resultados:

b) Temperatura: $0,0^\circ\text{C}$.

t (seg.)	1ª medida pH	2ª medida pH	3ª medida pH
60	3,746	4,074	4,002
120	3,738	4,056	3,986
180	3,720	4,038	3,968
240	3,700	4,020	3,950
300	3,684	4,002	3,930
360	3,664	3,980	3,912
420	3,646	3,964	3,896
480	3,628	3,952	3,878
540	3,606	3,938	3,864
600	3,584	3,922	3,846
660	3,568	3,908	3,830
720	3,552	3,886	3,814
780	3,538	3,868	3,800
840	3,524	3,854	3,786
900	3,510	3,840	3,770

$$\begin{array}{lll}
 n=15 & n=15 & n=15 \\
 m_1 = -0,29 \cdot 10^{-3} & m_2 = -0,28 \cdot 10^{-3} & m_3 = -0,28 \cdot 10^{-3} \\
 k_1 = 0,33 \cdot 10^{-3} & k_2 = 0,32 \cdot 10^{-3} & k_3 = 0,32 \cdot 10^{-3} \\
 k_{0,0^\circ\text{C}} = (0,32 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}
 \end{array}$$

c) Temperatura: 10,0°C.

t (seg.)	1ª medida pH	2ª medida pH
60	3,718	3,670
120	3,674	3,636
180	3,638	3,612
240	3,604	3,582
300	3,572	3,550
360	3,554	3,518
420	3,516	3,488

n=7

$$m_1 = -0,54 \cdot 10^{-3}$$

$$k_1 = 0,62 \cdot 10^{-3}$$

n=7

$$m_2 = -0,506 \cdot 10^{-3}$$

$$k_2 = 0,58 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{10,0^\circ\text{C}} = (0,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$$

III.- 5. 4.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bistrifli-
loxinorborneno (XCI) en presencia de cloruro sódico a 0,0°C.

Se disuelven 0,9072 gr. (0,0155 m.) de cloruro sódico en 100 ml. de metanol a 0,0°C. Seguidamente se disuelven 0,032 gr. ($8,205 \cdot 10^{-2}$ m. moles) de XCI en 10 ml. de la disolución de cloruro sódico antes preparada, a 0°C, añadiendo rápidamente 2,0 ml. de agua destilada. Resulta así una disolución $6,83 \cdot 10^{-3}$ molar en XCI y 0,129 molar en cloruro sódico.

Se termostatiza la disolución a 0,0°C y se comienza a medir la variación de pH con el tiempo a intervalos regulares de 60 segundos, obteniéndose los siguientes resultados:

t (seg.)	1ª medida	2ª medida
	pH	pH
60	3,874	3,684
120	3,850	3,656
180	3,818	3,628
240	3,794	3,604
300	3,764	3,578
360	3,732	3,552
420	3,710	3,528
480	3,682	3,506
540	3,660	3,478

n=9

$$m = -0,455 \cdot 10^{-3}$$

$$k_1 = 0,52 \cdot 10^{-3}$$

n=9

$$m = -0,426 \cdot 10^{-3}$$

$$k_2 = 0,48 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{0,0^\circ\text{C}} (\text{NaCl}) = (0,50 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$$

III. 5. 5.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 2,2-bis(trifli-
lo)inorborno (XCI) en presencia de triflato sódico.

Preparación de triflato sódico.-

A una disolución de 1,064 gr. (7,6 m. moles) de ácido trifluormetanosulfónico en 10 ml. de agua destilada, se añaden 0,50 gr. (12,5 m. moles) de hidróxido sódico y se agita vigorosa-
mente a temperatura ambiente durante una hora. Por evaporación
del agua se obtiene un sólido blanco, que se recristaliza en ace-
tona.

Se prepara una disolución 0,0645 molar en triflato sódico, disolviendo 0,5659 gr. (3,22 m. moles) de dicha sal en 50 ml. de metanol. A continuación se disuelven 0,027 gr. ($6,92 \cdot 10^{-2}$ m. moles) de XCI en 10 ml. de la disolución de triflato sódico a 0°C y se añaden rápidamente 2,0 ml. de agua destilada, resultando así una disolución de 0,053 molar en triflato sódico y $5,76 \cdot 10^{-3}$ molar en XCI.

Se termostatiza la disolución a $0,0^{\circ}\text{C}$ y se comienza a medir la variación de pH con el tiempo a intervalos regulares de 60 segundos, obteniéndose los siguientes resultados:

t (seg.)	1ª medida	2ª medida
	pH	pH
60	4,132	4,148
120	4,064	4,062
180	4,000	4,002
240	3,936	3,920
300	3,882	3,884
360	3,846	3,844

$$\begin{array}{ll} n=6 & n=6 \\ m=-0,97 \cdot 10^{-3} & m=-1,02 \cdot 10^{-3} \\ k_1=1,11 \cdot 10^{-3} & k_2=1,17 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

$$k_{0,0^{\circ}\text{C}} (\text{Na SO}_3\text{CF}_3) = (0,50 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$$

III. 5. 6.- Medidas cinéticas de la solvolisis 2,2-bis(triflilo-
xiorborneno (XCI) en presencia de piridina.-

Se disuelven 0,021 gr. ($5,38 \cdot 10^{-2}$ m. moles) de XCI y 0,0019 gr. ($2,53 \cdot 10^{-2}$ m. moles) de piridina en 10 ml. de metanol a $0,0^{\circ}\text{C}$. A continuación se añaden 2,0 ml. de agua destilada, resultando así una disolución $2,1 \cdot 10^{-3}$ molar en piridina y $4,48 \cdot 10^{-3}$ molar en triflato.

Se termostatiza la disolución a $0,0^{\circ}\text{C}$ y se procede de igual modo que en los casos anteriores. Los resultados obtenidos son:

t (seg.)	1ª medida	2ª medida
	pH	pH
60	7,564	6,966
120	7,546	6,956
180	7,526	6,940
240	7,510	6,928
300	7,496	6,912
360	7,482	6,898
420	7,470	6,886
480	7,456	6,876
540	7,442	6,864

n=9

$$m = -0,25 \cdot 10^{-3}$$

$$k_1 = 0,29 \cdot 10^{-3}$$

n=9

$$m_1 = -0,22 \cdot 10^{-3}$$

$$k_1 = 0,25 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{0,0^{\circ}\text{C}} (\text{C}_5\text{H}_5\text{II}) = (0,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ seg.}^{-1}$$

III. 5. 7.- Cálculo de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger (7).

A partir de la ecuación:

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2,303 RT}$$

se obtiene:

$$k = \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{\Delta S/R^\ddagger} \cdot e^{-\Delta H/RT^\ddagger}$$

$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} \cdot e^{\Delta S/R^\ddagger} \cdot e^{-\Delta H/RT^\ddagger}$$

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303 RT}$$

Representando $\log \frac{k}{T}$ frente a $\frac{1}{T}$ se obtiene una rec-

ta (gráfica III) cuya pendiente y ordenada en el origen permiten el cálculo de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger :

$$m = - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303 R} ; b = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R}$$

$$\log \frac{k_B}{h} = 10,3186 \text{ siendo } \frac{k_B}{h} = 2,083 \cdot 10^{10} \text{ seg}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$$

$$R = 1.986 \frac{\text{cal/mol}}{\text{°K}}$$

T	1/T	log k/T
263	$3,8022813 \cdot 10^{-3}$	-6,2158358
273	$3,6630036 \cdot 10^{-3}$	-5,9310131
283	$3,5335689 \cdot 10^{-3}$	-5,6736355

$$n = 3$$

$$m = 2017,899$$

$$b = 1,471$$

$$\Delta H^\ddagger = 9,2 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = 40 \pm 1 \text{ u.e.}$$

III.6.- HIDROGENOLISIS DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBORNEO.

III.6. 1.- Preparación del níquel Raney tipo W-2 (8).

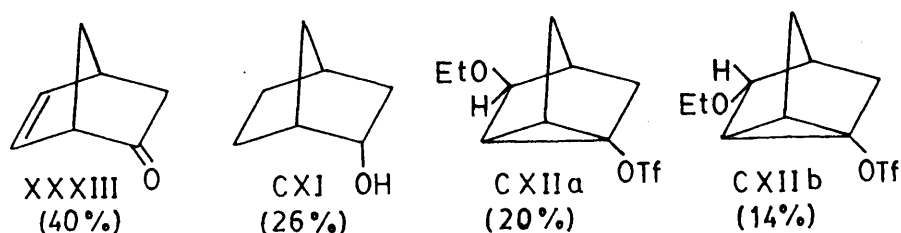
En un matraz de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y agitador magnético, se introduce una disolución de 13 gr. de NaOH en 50 ml. de agua destilada. Con agitación constante y enfriando exteriormente con un baño de hielo, se añaden 10 gr. de aleación Ni-Al al 50% en pequeñas proporciones, de manera que la temperatura no ascienda de 25°C. Cuando se ha añadido toda la aleación, se quita el baño de hielo y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente.

Cuando el desprendimiento de hidrógeno se hace lento, se coloca en un baño de vapor durante 8-10 horas, teniendo cuidado de no calentar muy rápidamente al principio, para evitar la formación de espumas. El volumen se mantiene constante añadiendo agua destilada cuando sea necesario. Finalizada la calefacción, se decanta la solución, se añade agua destilada hasta el volumen original y se vuelve a decantar de nuevo. A continuación se añade una disolución de 2 gr de NaOH en 20 ml de agua destilada, se agita y se vuelve a decantar. Seguidamente se lava sucesivas veces hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro (30 a 40 lavados). Finalmente se lava tres veces con etanol del 95%.

III.6. 2.- Hidrogenolisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno, utilizando níquel Raney como catalizador.

En un matraz de hidrogenación se coloca una disolución de 1,2 gr. (3,07 m. moles) de XCI en 30 ml. de etanol del 96%. Se añade 0,25 gr. de níquel-Raney W-2 y se agita bajo atmósfera de hidrógeno a una presión de 1 atmósfera durante 18 horas, al cabo de las cuales se filtra cuidadosamente la suspensión con objeto de eliminar el níquel-Raney. Se lava el filtro con dos porciones de 5 ml. de etanol y al filtrado se añaden 100 ml. de disolución saturada de cloruro sódico en agua desti-

lada, extrayendo la mezcla con cinco porciones de 20 ml. de éter etílico. Los extractos etéreos se juntan y se lavan con dos porciones de 25 ml. de solución acuosa saturada de cloruro sódico y, finalmente, con 25 ml. de agua destilada, secándose sobre sulfato magnésico anhidro. Evaporado el disolvente a presión reducida, el residuo orgánico (0,47 gr.) se analizó por cromatografía en fase gaseosa bajo las siguientes condiciones: Carbowax 120°C (2m, 1/4", 10% sobre Chromosorb W-AW, 80-100 mesh), resultado la siguiente composición cuantitativa:



Los productos se separaron por cromatografía de gases preparativa bajo las siguientes condiciones: Cromatógrafo Perkin-Elmer P-21 con columnas de Carbowax (20% sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMCS, 60-80 mesh; 3 x 3' x 3/8"); temperatura de la columna: 120°C; temperatura cámara de inyección: 120°C; temperatura líneas y FID: 140°C; presión del portador (N₂): 1,4 Kg/cm². XXXIII y CXI se identificaron por comparación de sus propiedades espectroscópicas y tiempos de retención en cromatografía de gases con las de muestras patrones de XXXIII y CXI (9) sintetizadas por nosotros.

La estructura de CXIIa y CXIIb se dedujo a partir de sus propiedades espectroscópicas por comparación con las de otros productos similares descritos en la bibliografía (10). La configuración relativa de CXIIa y CXIIb se estableció por ¹H-RMN, admitiendo que la señal del protón unido al C-3 en CIS respecto al grupo TfO aparece más despantallada que la del isómero TRANS. Las propiedades espectroscópicas y tiempos de retención en cromatografía de gases de CXIIa y CXIIb, así como las de XXXIII, coinciden con las de los productos obtenidos en la etanolisis de XCI (véase más adelante).

CXI

IR: $\bar{\nu}$ (CCl_4) = 3.620 (d), 2.960 (f), 2.860 (f), 1.450 (d), 1.300 (d), 1.215 (d), 1.150 (d), 1.120 (d), 1.030 (d), 1.030 (f). (espectro nº 10).

EM: m/z (%B) = 112 (M^+ ; 3), 94 (95), 82 (16), 81 (14), 79 (100), 68 (60), 67 (82), 66 (62), 57 (27), 55 (21), 41 (29), 39 (19). (espectro nº 9).

CXIIa

IR: $\bar{\nu}$ (CCl_4) = 1.420 (f), 1.250 (f), 1.220 (f), 1.150 (f), 1.120 (m), 1.090 (f), 860 (f) cm^{-1} (espectro nº 11).

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 3,66 (m, 1H); 3,36 (c, 2H, J = 6Hz); 1,50-2,10 (m, 7H), 1,12 (t, 3H, J = 6Hz) p.p.m. (espectro nº 10).

EM : m/z (%B) = 153 (M^+ -Tf, 28), 107 (100), 95 (33), 83 (19), 79 (93), 77 (18), 66 (14), 41 (14) (espectro nº 10).

CXIIb

IR: $\bar{\nu}$ (CCl_4) = 1.420 (f), 1.250 (f), 1.220 (f), 1.150 (f), 1.120 (m), 1.090 (m), 865 (f) cm^{-1} (espectro nº 12).

$^1\text{H-RMN}$: δ (CCl_4) = 3,52 (m, 1H); 3,38 (c, 2H, J = 6Hz); 1,40-2,50 (m, 7H); 1,16 (t, 3H, J = 6Hz) p.p.m. Espectro nº 11)

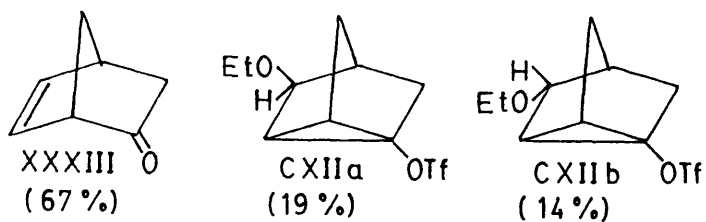
EM : m/z (%B) = 153 (M^+ -Tf, 25), 107 (83), 95 (25), 83 (21), 79 (100), 77 (18), 66 (20), 41 (13). (espectro nº 11).

III.6. 3.- Etanolisis de 2,2-bistrifiloxinorborneno (XCI).

En un matraz de 50 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, y agitador magnético, se introducen 0,78 gr. (2 m. moles) de 2,2-bistrifiloxinorborneno (XCI) y se añaden 20 ml. de etanol del 96%. La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas, al cabo de las cuales se diluye con 200 ml. de disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se extrae con cinco porciones de 30 ml. de éter etílico anhidro. Los extractos etéreos se juntan y se lavan con dos porciones de 50 ml. de agua destilada, secándose sobre sulfato mag-

nésico anhidro.

Evaporado el éter, el residuo orgánico (0,32 gr.) se analizó por cromatografía en fase gaseosa, bajo las siguientes condiciones: Carbowax 120°C (2m, 1/4", 10% sobre Chromosorb W-AW, 80-100 mesh.), resultando la siguiente composición cuantitativa:



Los tiempos de retención y las propiedades espectroscópicas de XXXIII, CXIIa y CXIIb, coinciden con las de los productos obtenidos en la hidrogenolisis de XCI con níquel Raney.

CXIIa y CXIIb se separaron del bruto de reacción por cromatografía de gases preparativa en las mismas condiciones descritas en V. 1. 2.

La separación es muy difícil a causa de la pequeña diferencia en sus tiempos de retención.

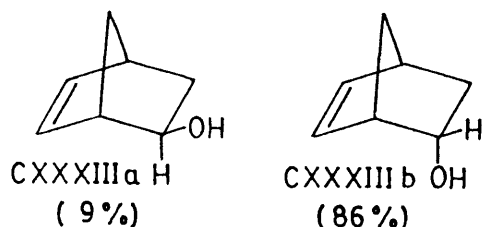
III.7.- REACCION DE 2,2-BISTRIFLILOXINORBONENO (XCI) CON HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitador magnético, se adiciona gota a gota, y con agitación constante, una disolución de 0,4 gr. (1,02 m. moles) de XCI en 10 ml. de éter etílico anhidro, sobre una suspensión de 0,20 gr. (5,26 m. moles) de hidruro de litio y aluminio en 40 ml. de éter etílico anhidro. Finalizada la adición, se mantiene la mezcla agitándose a temperatura ambiente durante 48 horas.

Transcurrido este tiempo, se hidroliza la mezcla de reacción, con disolución acuosa saturada de cloruro amónico, enfriando exteriormente con baño de hielo. A continuación, se decanta la fase orgánica de la acuosa, extrayéndose ésta con tres porciones de 50 ml. de éter etílico. El conjunto de extractos etéreos se lava con dos porciones de 25 ml. de solución acuosa saturada de cloruro sódico, secándose éstos sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el éter a presión reducida, el residuo orgánico (0,10 gr) se analizó por CG/EL, observándose dos productos, cuyos tiempos de retención y espectros de masas coinciden con los de exo y endo-2-norbonenoles, preparados por nosotros por reducción de la norbonenona-2 con hidruro de litio y aluminio.

El análisis por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: D.E.G.S. (10% sobre 90% Chromosorb I-AW/DMCS; 80-100 mesh; 2m. x 1/4"; temperatura = 130°C), muestra la siguiente composición cuantitativa:



(Rendimiento determinado mediante el empleo de patrón interno)

El isómero CXXXIIIb se separó por cromatografía de gases preparativa bajo las siguientes condiciones: Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas Carbowax (20% sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMS 60-80 mesh. Dimensiones: 3 x 3' x 3/8"); temperatura de las columnas = 120°C; temperatura cámara de inyección: 120°C, temperatura líneas y FID: 140°C. Presión del portador (N₂): 1,4 Kg. cm².

III.7.1.- Preparación de exo y endo-2-norbornenoles (CXXXIII).

La preparación se ha llevado a cabo siguiendo el método descrito por Hans-Krieger y col. (11).

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitador magnético, se añade gota a gota y con agitación constante, una disolución de 0,5 gr. (4,62 m. moles) de XXXIII en 10 ml. de éter anhidro, a una suspensión de 0,15 gr. (4 m. moles) de hidruro de litio y aluminio en 40 ml. de éter anhidro. Finalizada la adición, la mezcla de reacción continúa agitándose durante dos horas, transcurridas las cuales, se hidroliza con solución acuosa de cloruro amónico, enfriando exteriormente con baño de hielo. Se separa la fase orgánica y la acuosa se extrae con tres porciones de 50 ml. de éter etílico. Juntos los extractos etéreos, se lavan éstos con solución acuosa saturada de cloruro sódico, secándose sobre sulfato mag-

nésico anhidro.

Evaporado el éter a presión reducida, el residuo orgánico se analiza por cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones: Columna de D.E.G.S. (10% sobre 90% de Chromosorb P-AW/DMCS 80-100 mesh; 2m. x 1/4"); temperatura 130°C, resultando la siguiente composición cuantitativa:

CXXXIIIa = 8% CXXXIIIb = 72% Varios = 20%

Sometido el bruto de reacción a análisis por CG/EM, se comprueba que los tiempos de retención y espectros de masas de CXXXIIIa y CXXXIIIb coinciden con los obtenidos a partir de 2,2-bis(trifililoxinorborneno).

CXXXIIIa.

EM : m/z (%B) = 110 (M⁺; 32), 91 (36), 79 (72), 69 (17), 67 (65)
66 (100), 65 (15), 55 (30), 41 (23), 39 (21) (espectro n° 12).

CXXXIIIb.

EM : m/z (%B) = 110 (M⁺; 32), 108 (10), 79 (23), 73 (10), 67 (35)
66 (100), 65 (25), 54 (16), 41 (25), 39 (24), (espectro n° 13)

¹H-RMN = δ (CCl₄) = 0,80-2,40 (m, 5H); 2,60-3,0 (m, 2H); 4,10-4,5 (m, 1H); 5,70-6,0 (m, 1H), 6,10-6,40 (m, 1H) p.p.m. (espectro n° 12).

IR : $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 3.600 (d), 3.060 (d), 2.960 (f), 2.940 (f), 1.390 (m), 1.260 (m), 1.110 (f), 1.060 (f), 1.050 (f) cm.⁻¹.
(espectro n° 13).

III. 8.- REACCION DE 2,2-BISTRIFLILLOXINORBORNENO (XCI) CON n-BUTIL-LITIO.

En un matraz de tres bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, agitador magnético, embudo de adición y atmósfera de nitrógeno, se introduce una suspensión de 0,16 gr. (2,50 m. moles) de n-butil-litio en 3 ml. de n-hexano. Con el embudo de adición se añade gota a gota y con agitación constante, una disolución de 0,4 gr. (1,02 m. moles) de XCI disueltos en 50 ml. de n-hexano. Finalizada la adición, la mezcla reaccionante se deja agitando durante 24 horas, al cabo de las cuales, se hidroliza cuidadosamente con disolución saturada de cloruro amónico. Se separa la fase orgánica de la acuosa y ésta se extrae con tres porciones de 50 ml. de éter etílico, secándose sobre sulfato magnésico anhidro. Juntos los extractos orgánicos, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo, (0,12 gr.) se analizó en cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones: UCON- 120°C (10% sobre celita ; 1 m. x 1/4"), encontrando como producto mayoritario 2-exo-n-butil-2-endo-hidroxinorborneno (CXLVIII) (43%), (rendimiento determinado mediante patrón interno), entre otros productos no identificados por encontrarse en muy pequeñas proporciones individuales.

CXLVIII se purificó por cromatografía gaseosa preparativa bajo las siguientes condiciones: Columna de apiezón (20% sobre 80% de Chromosorb I-A./DMCS 60-80; dimensiones 2 x 3' x 3/8"). Temperatura de la columna: 120°C, temperatura de la cámara de inyección: 120°C, temperatura líneas y FID: 140°C. Presión del portador (N₂) = 1,4 Kg/cm².

Las propiedades espectroscópicas de CXLVIII coinciden con las de una muestra patrón preparada por nosotros a partir de norbornona-2.

IR : $\bar{\nu}(\text{CCl}_4) = 3.600$ (d), 3.060 (d), 2.865 (m), 1.465 (m), 1.330 (m), 1.020 (m), 910 (d), 830 (d), 720 (m) cm^{-1} (espectro nº 14).

$^1\text{H-NMR} : \delta(\text{CCl}_4) = 0,8-2,0$ (m, 13H); 2,70 (m, 2H); 6,0 (c, 1H); 6,20 (c, 1H) p.p.m. (espectro nº 13).

EM : m/z (%B) = 166 (M^+ ; 5), 109 (27), 100 (6), 85 (14), 79 (8), 71 (7), 67 (18), 66 (100), 58 (68), 57 (10) (espectro nº 14).

III 8. 1.- Reacción de la norbornona-2 (XXXIII) con n-butil-litio (12).

En un matraz de tres bocas, de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición, atmósfera de nitrógeno y agitador magnético, se introduce una suspensión de 0,4 gr. (10,52 m.moles) de n-butil-litio en 15 ml. de n-hexano. Con el embudo de adición, se añade gota a gota y con agitación constante, una disolución de 0,5 gr. (4,62 m. moles) de XXXIII disueltos en 50 ml. de n-hexano. Finalizada la adición, la mezcla reaccionante se deja agitar durante 24 horas, al cabo de las cuales se hidroliza con solución acuosa saturada de cloruro amónico. Se separa la fase orgánica de la acuosa y ésta se extrae con tres porciones de 50 ml. de éter etílico, secándose sobre sulfato magnésico anhidro. Se juntan todos los extractos orgánicos y el disolvente se elimina a presión reducida.

El residuo orgánico (0,7 gr.) se purificó por cromatografía de gases preparativa bajo las siguientes condiciones: Columna de Apiezn (20 % sobre 80% de Chromosorb P-AW/DMCS 60-80 mesh; dimensiones: 2 x 3' x 3/8"). Temperatura de la columna: 120°C; temperatura de la cámara de inyección = 120°C; temperatura líneas y FID = 140°C. Presión del portador (N₂) = 1,4 Kg/cm². Rdto. = 65% (determinado con patrón interno).

III. 9.- Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno (XCI) con yoduro de magnesio en éter etílico anhidro.

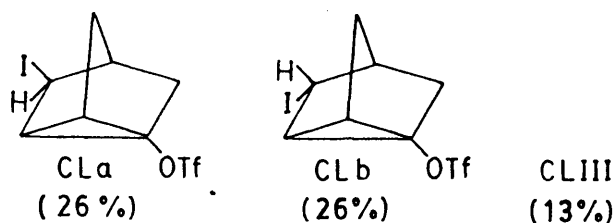
Primeramente se prepara la disolución de yoduro de magnesio (13).

En un matraz de dos bocas de 100 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitación magnética, se colocan 0,10 gr. (4,11 m. moles) de magnesio y 10 ml. de éter etílico anhidro, a los que se añaden con agitación constante, 1,0 gr. (4 m. moles) de yodo en pequeñas proporciones y a intervalos regulares de tiempo, a medida que se va produciendo la decoloración de la disolución. Una vez finalizada la adición, se agita vigorosamente la mezcla reaccionante hasta que la disolución sea incolora. A continuación se decanta la disolución cuidadosamente del exceso de magnesio sin reaccionar, lavando el residuo con dos porciones de 5 ml. de éter etílico anhidro. Seguidamente, se añade gota a gota agitando constantemente, una disolución de 0,4 gr. (1,02 m. moles) de XCI en 10 ml. de éter etílico anhidro. Finalizada la adición se deja agitando la mezcla a temperatura ambiente, durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo, se hidroliza cuidadosamente la mezcla de reacción, con solución acuosa saturada de cloruro amónico; se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con tres porciones de 20 ml. de éter etílico. Los extractos etéreos se juntan y se lavan, primeramente con dos porciones de 25 ml. de disolución acuosa saturada de bisulfito sódico y posteriormente, con dos porciones de 25 ml. de disolución acuosa saturada de cloruro sódico, secanse sobre sulfato magnésico anhidro.

Evaporado el éter a presión reducida, el residuo orgánico (0,35 gr.), se analizó por cromatografía de gases utilizando patrón interno, en las siguientes condiciones: Carbowax, 160°C (2m. x 1/4", 10% sobre 90% de Chromosorb F-

AW / DMCS 80-100 mesh), resultado la siguiente composición cuantitativa:



El bruto de reacción se analizó por GC/EM, coincidiendo los tiempos de retención y propiedades espectroscópicas con las de los productos obtenidos en la reacción de 2,2-bis(trifluorometil)oxinorborneno (XCI) con yoduro de metilmagnesio.

CLA y CLb se separaron del bruto de reacción por cromatografía de gases preparativa en las siguientes condiciones: Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Carbowax (20% sobre 80% Chromosorb P-AW / DMCS, 60-80 mesh.; dimensiones = 3 x 3' x 3/8"), temperatura de la columna 140°C, temperatura cámara de inyección = 140°C; temperatura líneas y FID = 160°C; caudal del portador (N₂) = 1,6 Kg./cm².

CLIII no pudo separarse en estas condiciones dado su bajo rendimiento y su descomposición parcial en las columnas, por lo que su estructura no pudo determinarse con seguridad. La separación de CLA y CLb se hizo muy tediosa, dada la similitud de sus propiedades físicas y tiempos de retención.

CLA.

IR= $\bar{\nu}$ (CCl₄) = 1.420 (f), 1.240 (f), 1.210 (f), 1.140 (f), 1.090 (m), 890 (f), 870 (m), 825 (f) cm⁻¹ (espectro n° 15).

¹H-RMN = δ (CCl₄) = 3,96 (m, 1H), 1,60-2,30 (m, 7H) p.p.m. (espectro n° 14) -

EM = m/z (%B) = 241 (M^+ , 66), 18 (12), 99 (12), 91 (58), 79 (17)
69 (13), 66 (100) (espectro nº 15).

CLb.

IR = $\bar{\nu}$ (CCl_4) = 1.420 (f), 1.250 (m), 1.220 (f), 1.140 (f),
1.090 (m), 870 (f), 825 (f), 825 (f) cm^{-1} (espectro nº 16).

1H -RMN = δ (CCl_4) = 3,66 (m, 1H), 1,50-2,70 (m, 7H) p.p.m. (es-
pectro nº 15).

EM = m/z (%B) = 241 (M^+ , 83), 108 (15), 99 (20), 91 (61)
79 (28), 69 (26), 66 (100). (espectro nº 16).

CLIII.

EM = m/z (%B) = 346 (8), 219 (100), 92 (44), 91 (78), 69 (22),
66 (23). (espectro nº 17).

La estructura de CLa y CLb se estableció a partir de sus propiedades espectroscópicas, por comparación con las de CXIIa y CXIIb (véase III. 6. 2.) y las de otros productos similares descritos en la bibliografía (10).

III. 10.- Reacción de 2,2-bistrifliloxinorborneno con yoduro de metilmagnesio en éter etílico anhidro.

Primeramente se preparará la disolución de yoduro de metilmagnesio de la siguiente manera:

En un matraz de dos bocas de 50 ml. de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico, embudo de adición y agitador magnético, se introducen 0,25 gr. (10 m. moles) de magnesio y 10 ml. de éter etílico anhidro. Con el embudo de adición y agitando constantemente, se añade gota a gota una disolución de 1,6 gr. (11,2 m. moles) de yoduro de metilo en 5 ml. de éter etílico anhidro. Según se va adicionando el yoduro de metilo, comienza un suave reflujo que se mantiene durante toda la adición.

La mezcla se mantiene a reflujo durante una hora. Seguidamente, se deja que alcance la temperatura ambiente y se añade gota a gota, manteniendo la agitación constante, una disolución de 0,5 gr. (1,28 m. moles) de XCI en 10 ml. de éter etílico anhidro. Según se va adicionando la disolución de triflato, comienza un vivo reflujo que se mantiene durante toda la adición. Finalizada ésta, se deja la mezcla de reacción agitándose a temperatura ambiente durante 24 horas, al cabo de las cuales se hidroliza cuidadosamente con disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se separa la capa etérea de la acuosa y ésta se extrae con tres porciones de 20 ml. de éter etílico cada una. Juntos los extractos etéreos, se lavan con dos porciones de 20 ml. cada una, de disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se secan sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el éter a presión reducida, el residuo orgánico (0,4 gr.), se analizó por cromatografía de gases utilizando patrón interno, bajo las siguientes condiciones: Carbowax, 160°C

-139-

(2m. x 1/4", 10% sobre 90% de Chromosorb P-AW/DMCS, 80-100 mesh),
resultando la siguiente composición cuantitativa:

CLa = 30% CLb = 26% CLIII = 8%

CLa y CLb se separaron del bruto de reacción por cromatografía de gases preparativa en las mismas condiciones descritas en III. 9., coincidiendo sus propiedades espectroscópicas y tiempos de retención en cromatografía de gases con las de los productos de la reacción de XCI con yoduro de magnesio.

137 673

110

BIBLIOGRAFIA

- (1) Krieger H., Masar S. E.
Suomen Kemistilehti B, 43, 318-23 (1970).
- (2) Dauben W. G., Berezin G. E.
J. Am. Chem. Soc., 89 (14), 3449 (1967)
- (3) Harlan L. Goering, Chiu Shan Chang
J. Org.Chem., 40, 2565 (1975).
- (4) Freeman P. K., Balls D. W., Brown J. D.
J. Org. Chem., 33, 2211-14 (1968).
- (5) Paasivirta J., Krieger H.
Suomen Kemistilehti B, 38 (9), 182-3 (1965).
- (6) Burdon J., Farazmand J., Stang H., Tatlow J. C.
J. Chem. Soc., 2574 (1957).
- (7) Calvin D. Ritchie
Physical Org. Chem.: "The fundamental concepts" (1975).
- (8) Mozingo R.
Org. Synth. Coll., 15, 21 (1945).
- (9) Sánchez García J. M.
Tesis Doctoral (resultados aún no publicados).
- (10) Christopher Philips J., Masayoshi Oku
J. Am. Chem. Soc., 94, (3), 1012-13 (1972).
J. Am. Chem. Soc., 95, 6495-96 (1973).
- (11) Krieger H., Masar S. E.
Suomen Kemistilehti B, 43, 315 (1970).

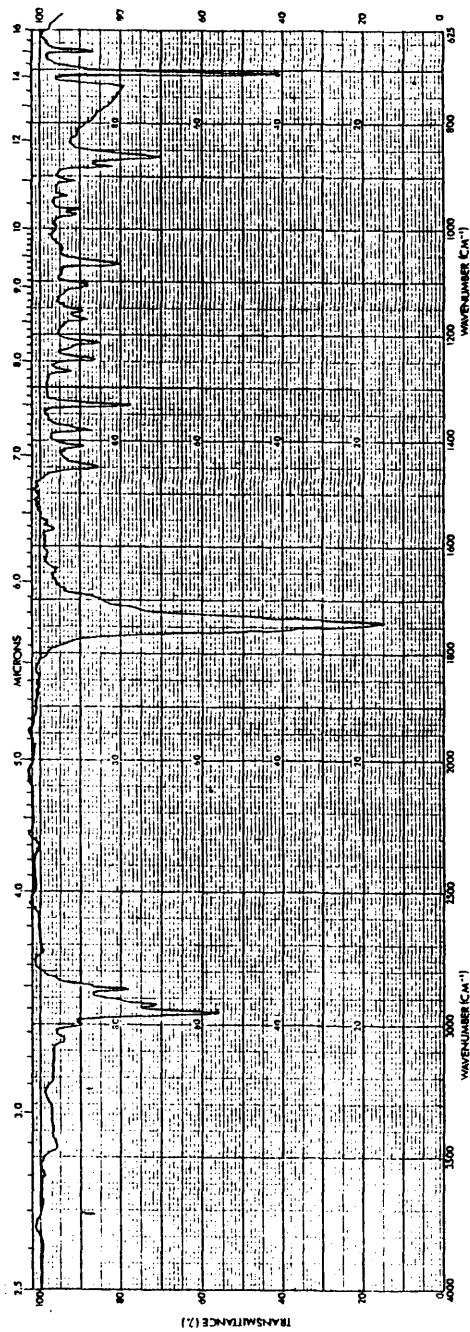
- (12) a) Boheme W. R., Nichols J.
Patente británica nº 855.210
C. A.: 55, 12321 a,b (1961).
- b) Haslouin J., Rouessac F.
Bull. Soc. Chim. Fr., 7-8, Pt-2, 1122 (1965).
- (13) Fieser and Fieser
Reagents for Org. Synthesis, 630 (1967).
-

143

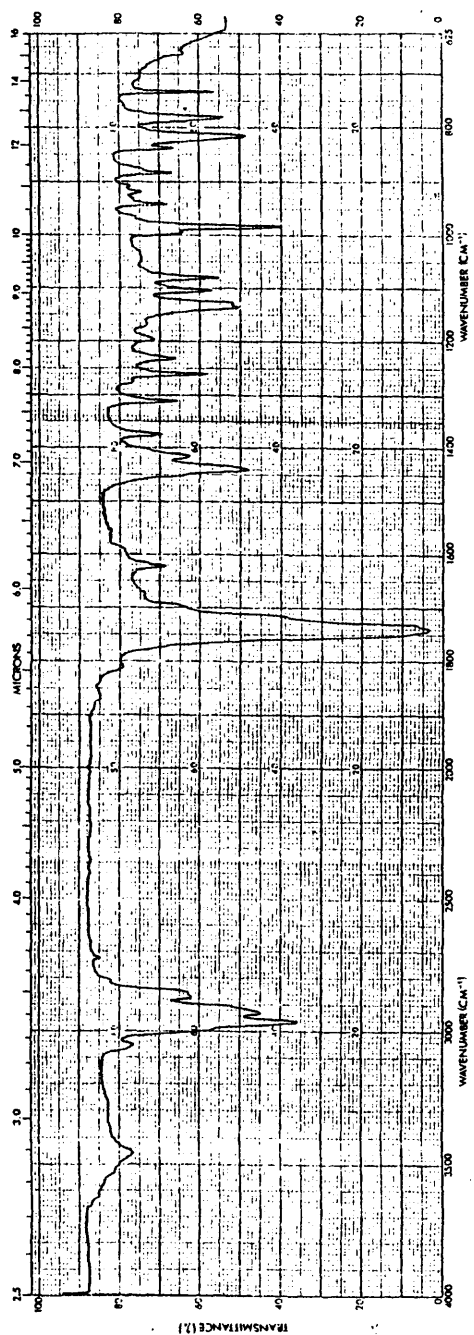
IV. PARTE ESPECTROSCOPICA

1213

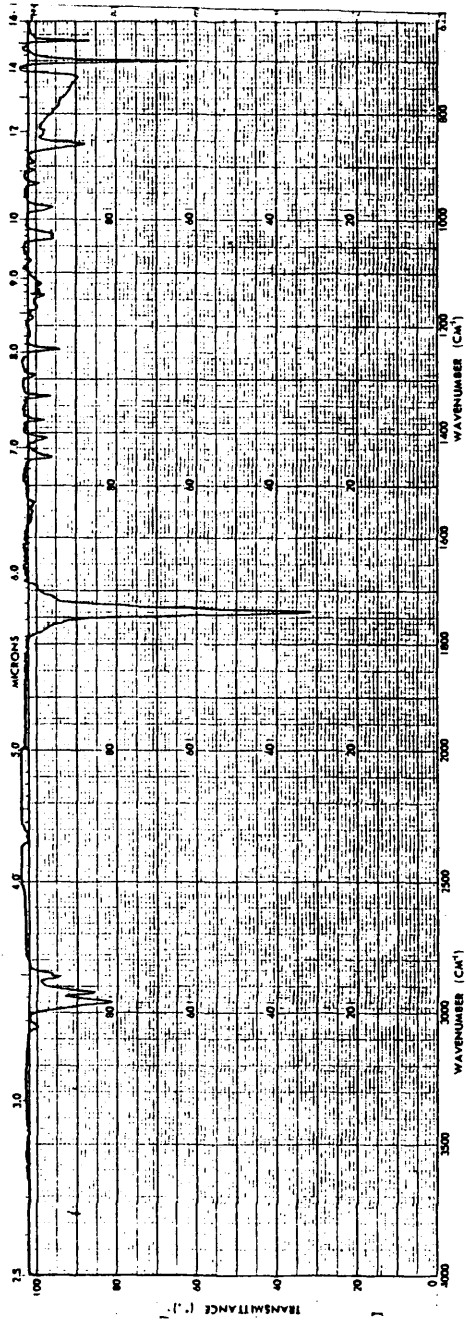
IV.1. ESPECTROSCOPIA DE IR



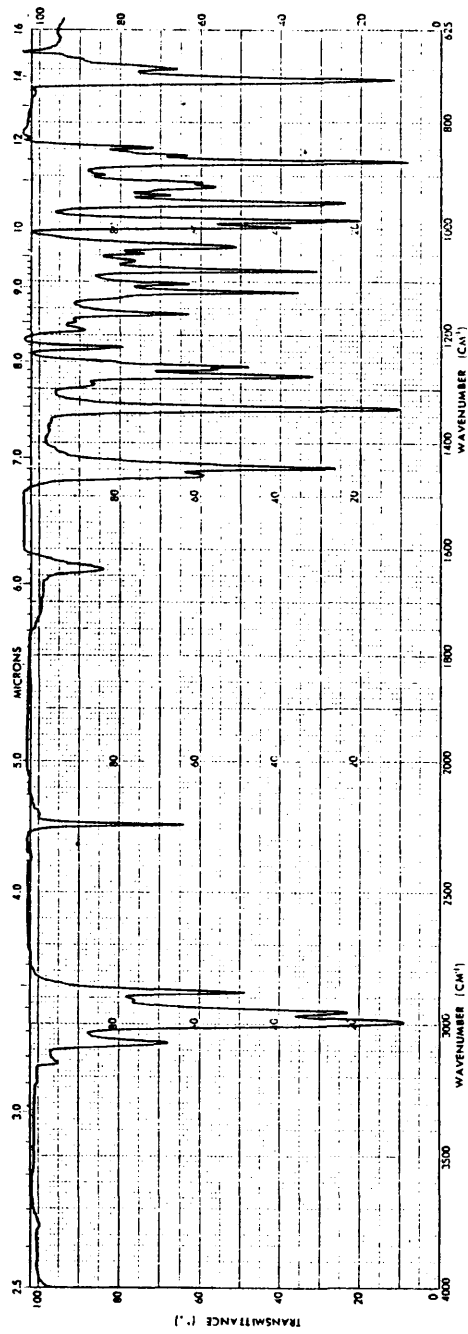
Espectro n°1



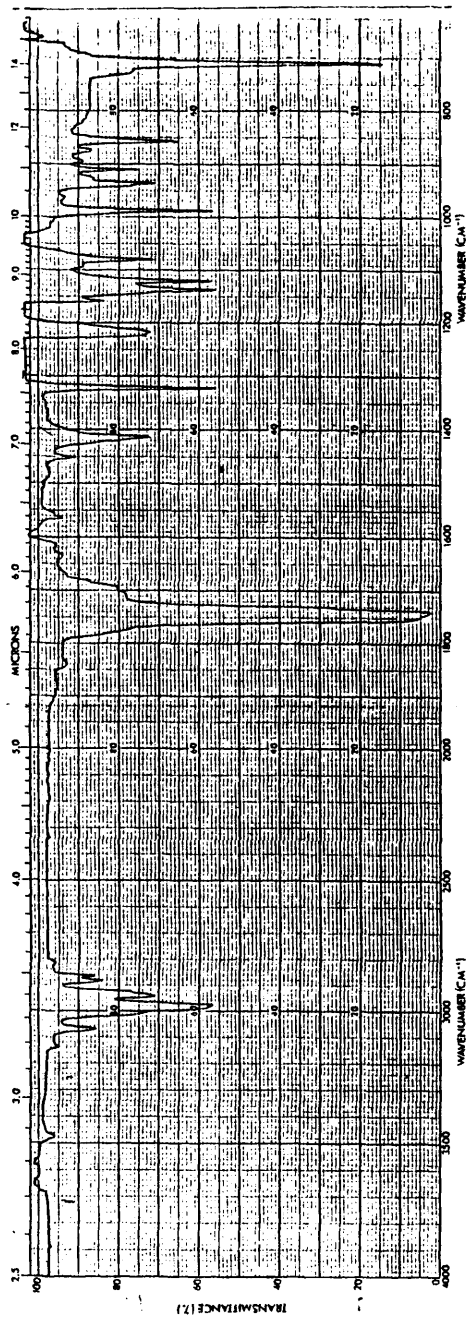
Spectro nº 2



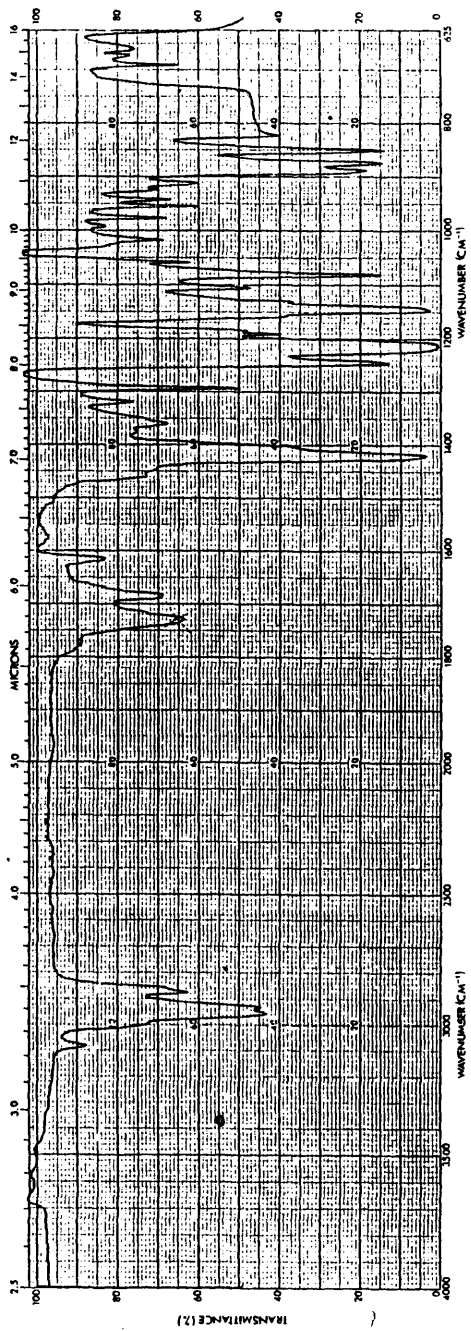
Espectro nº3



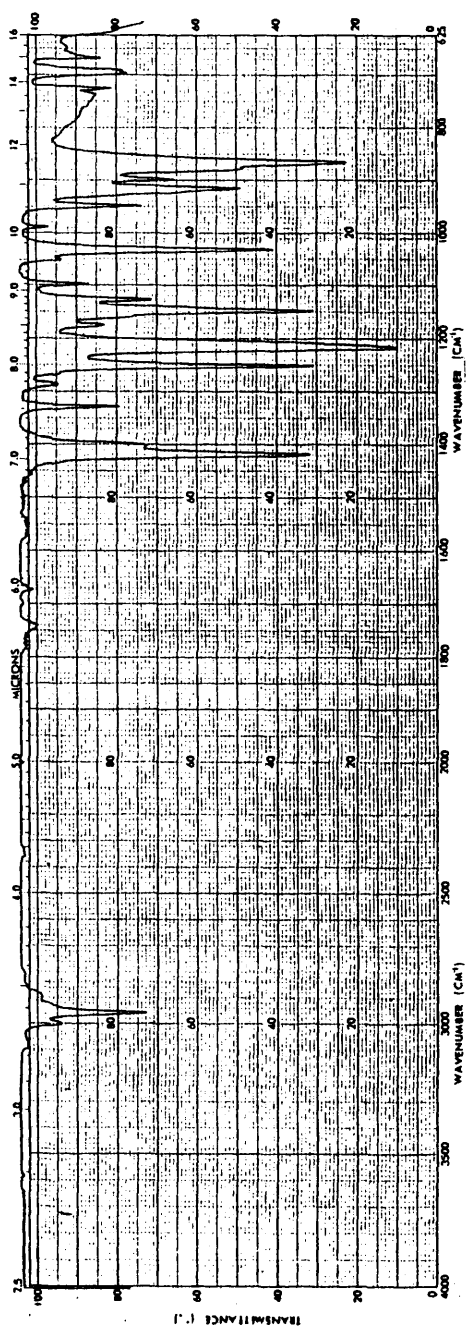
Espectro nº4



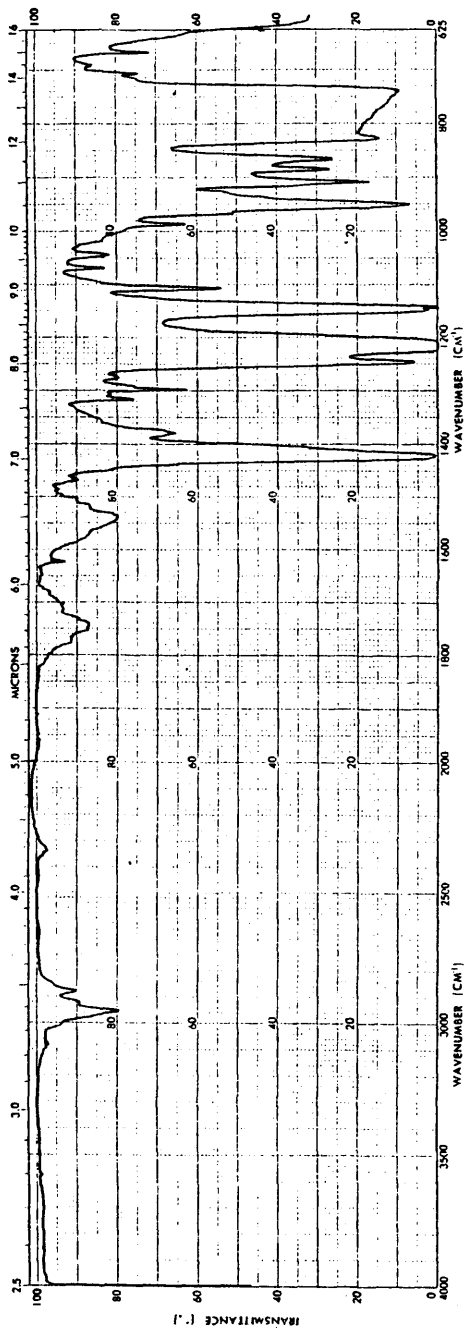
Espectro nº5



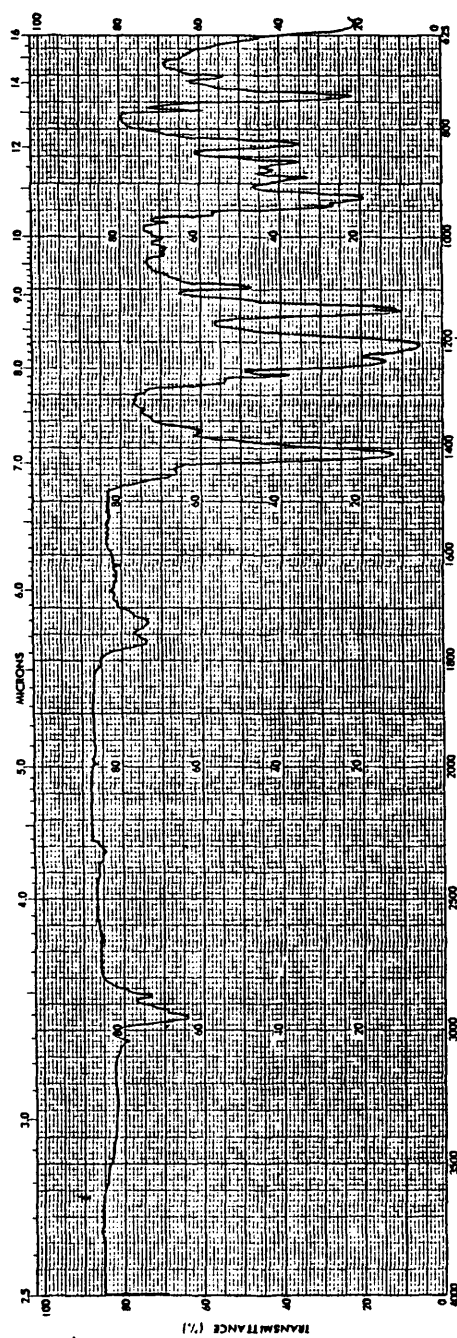
Espectro nº 6



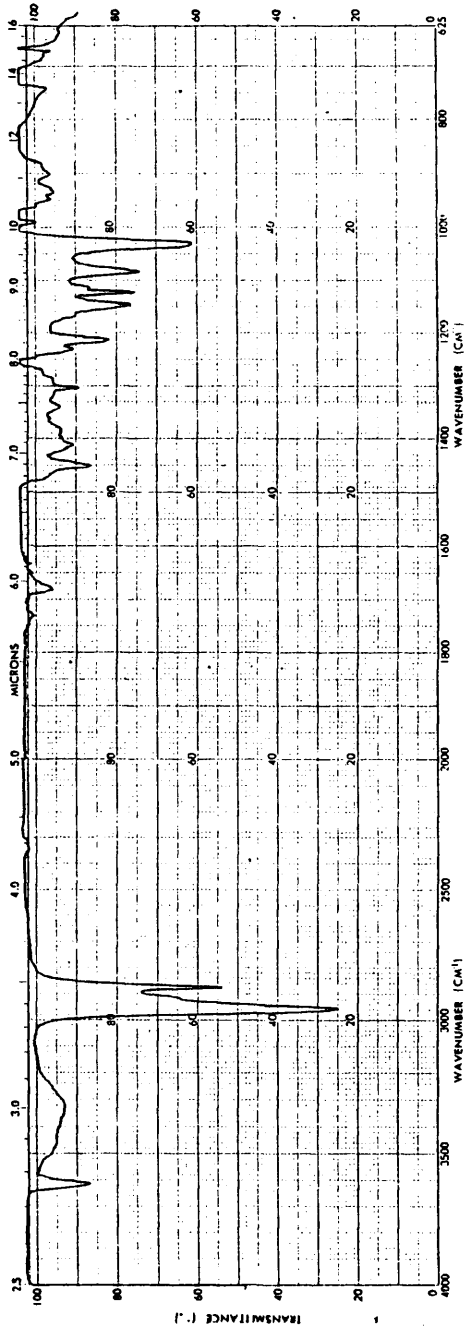
Espectro nº7



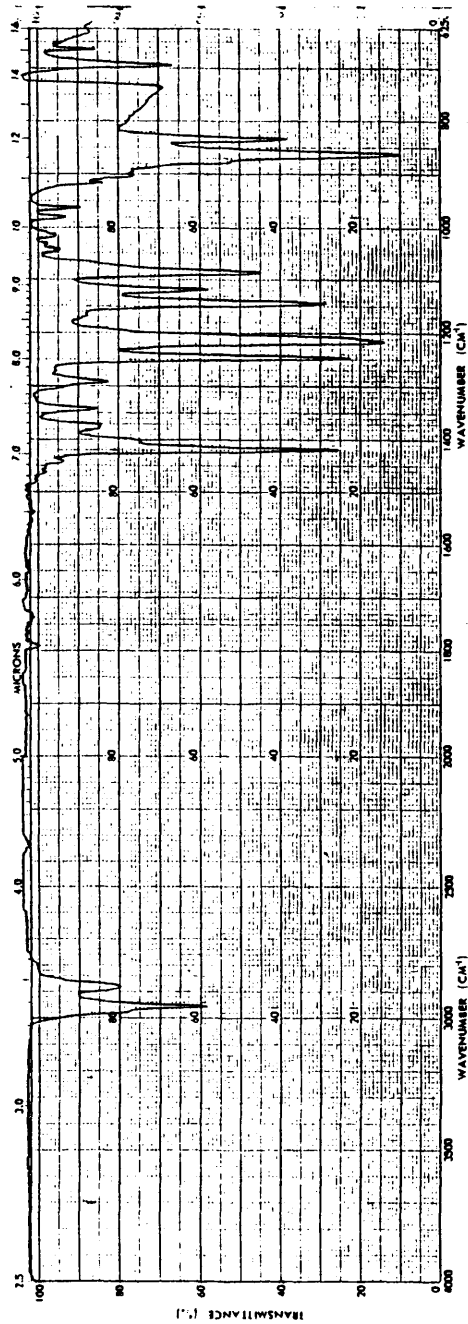
Espectro nº 8



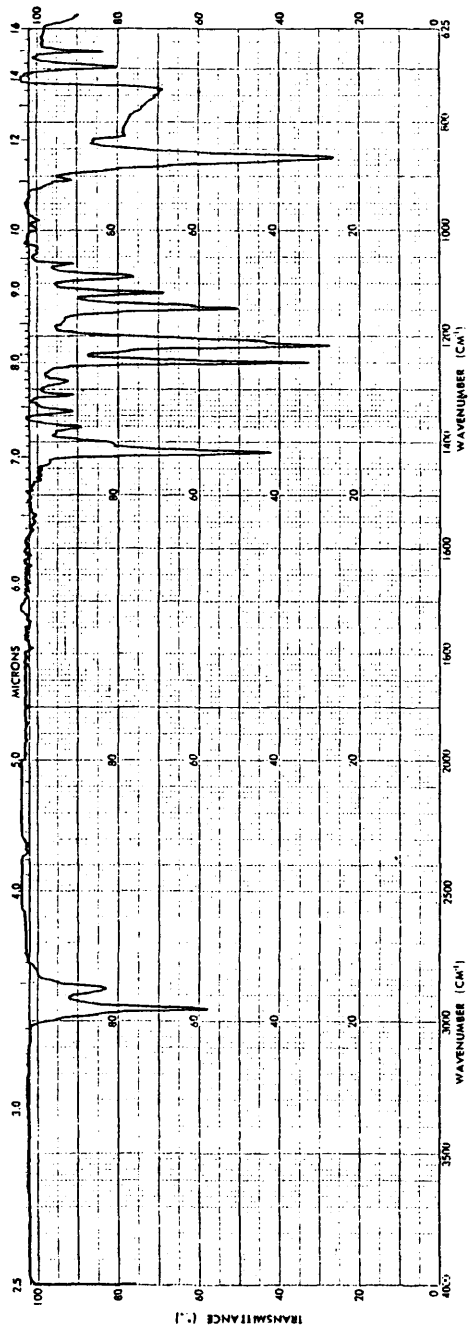
Espectro nº9



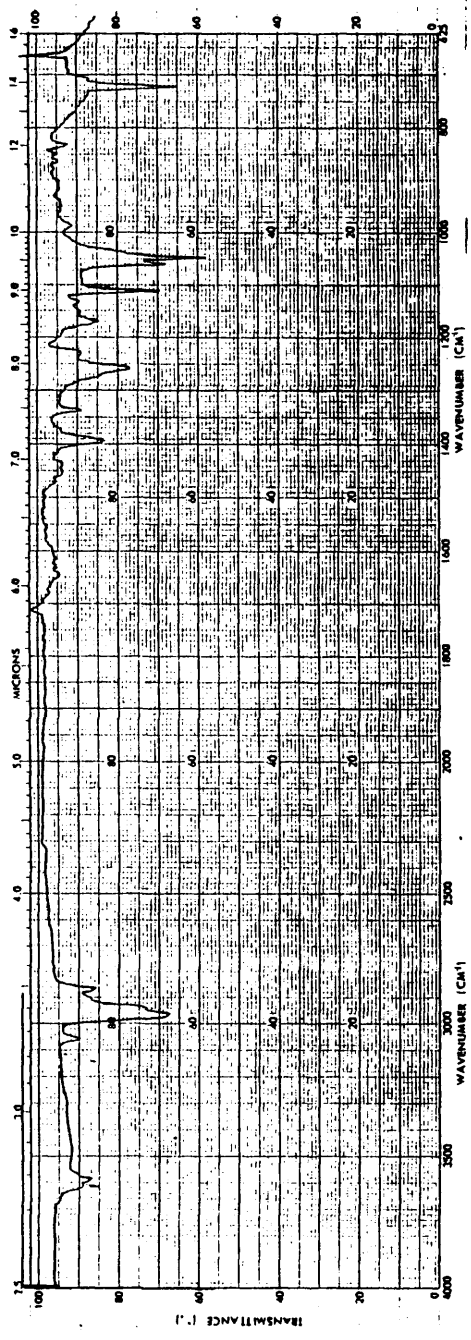
Espectro nº10



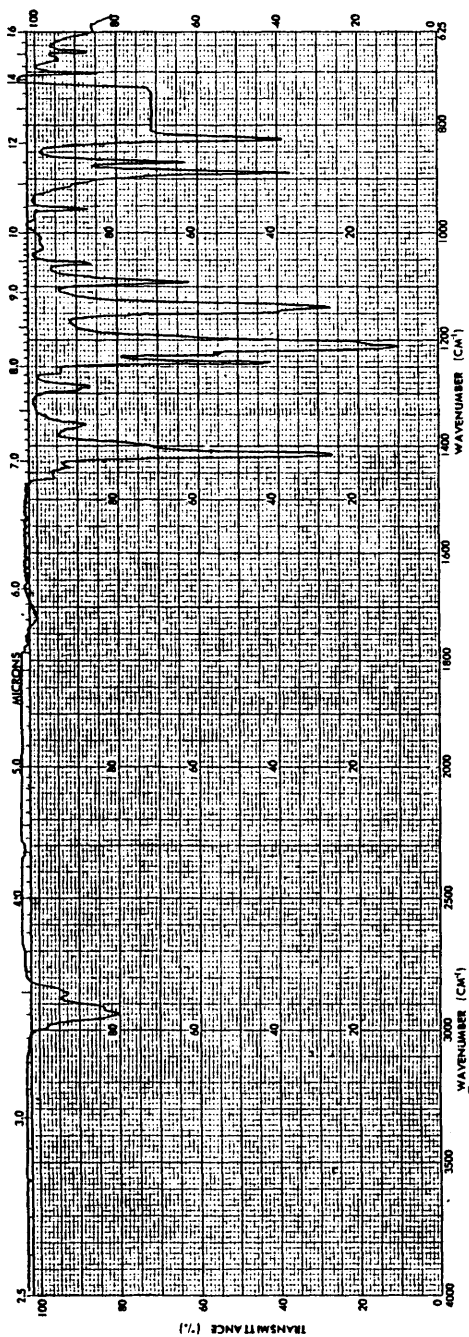
Espectro n°11



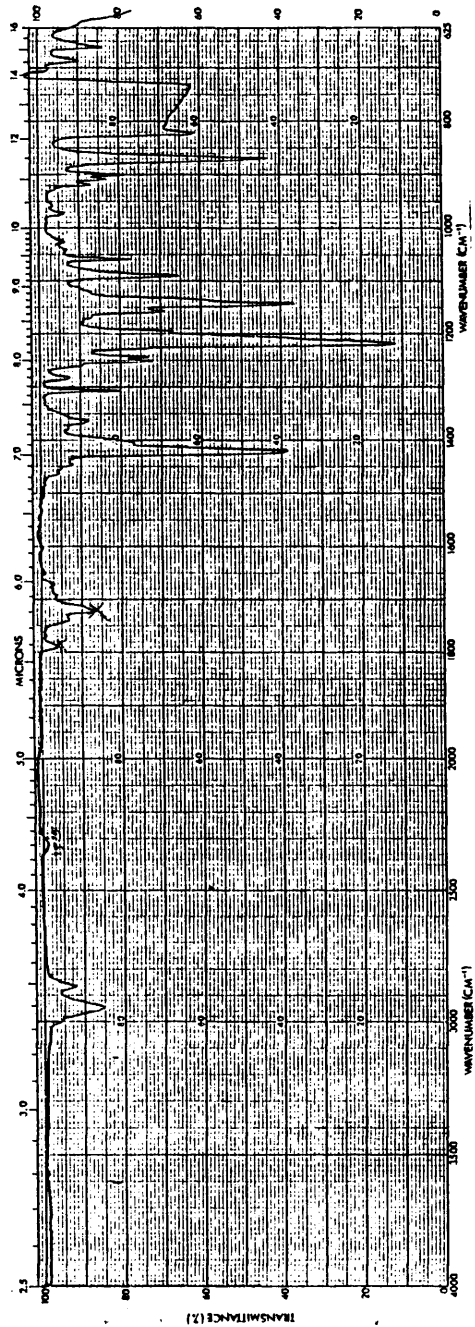
Espectro nº12



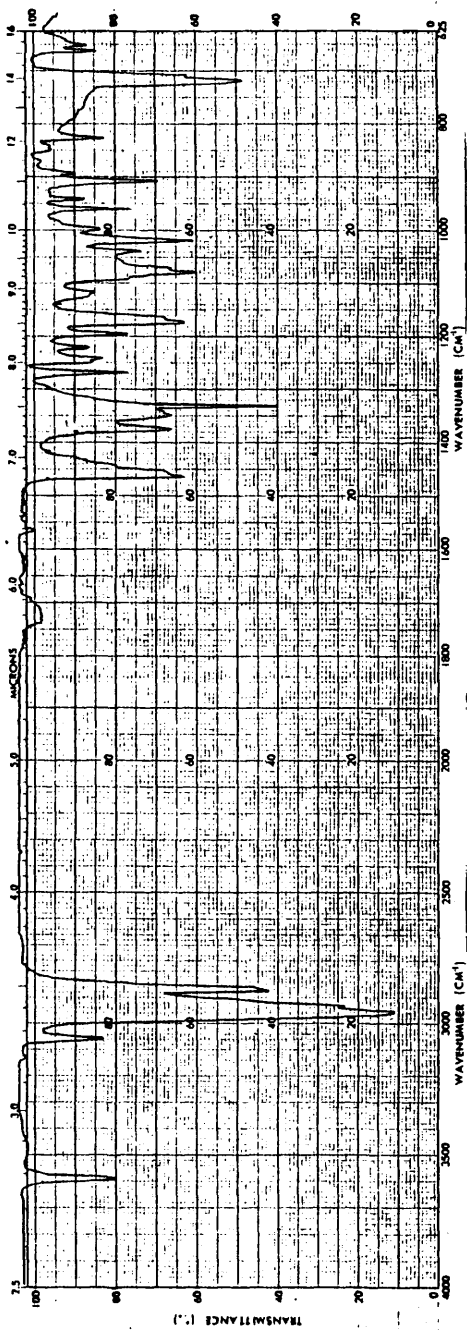
Espectro nº13



Espectro nº14



Espectro nº15

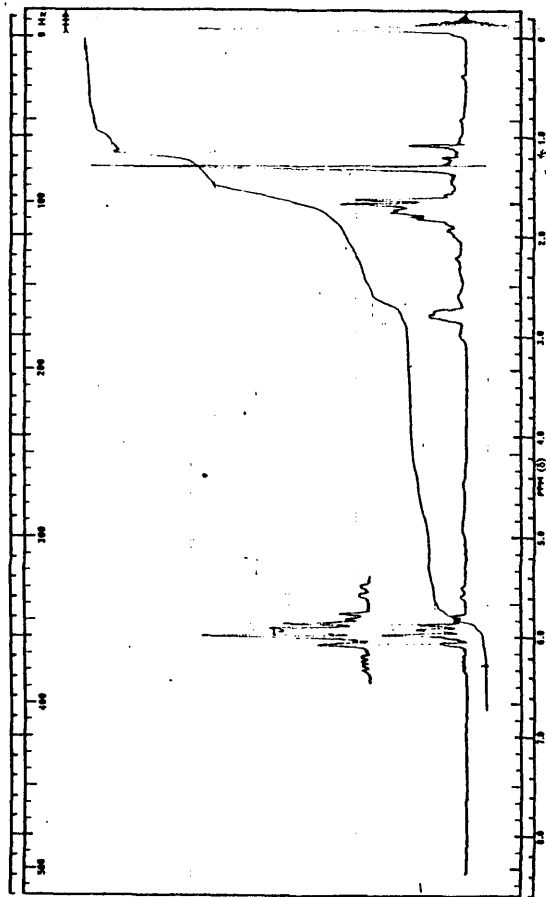


Espectro nº16

1596is

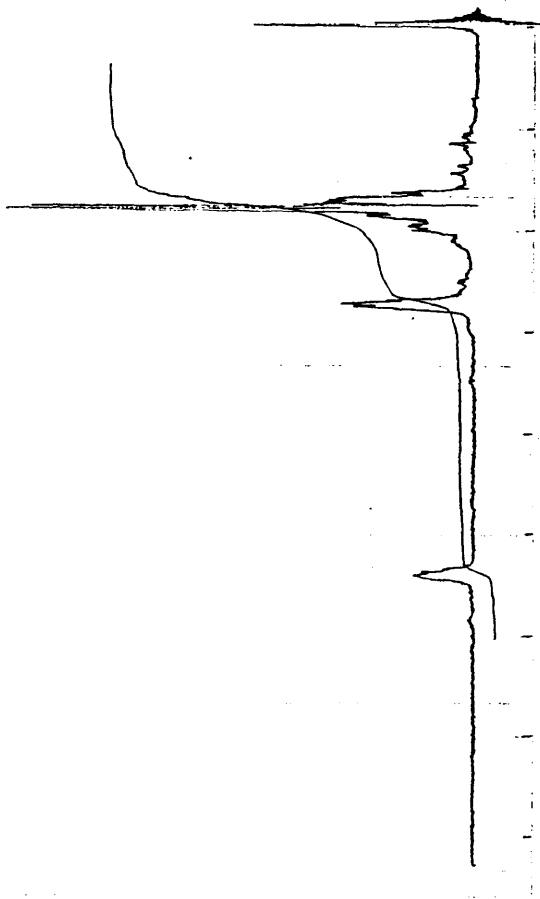
160

IV.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN



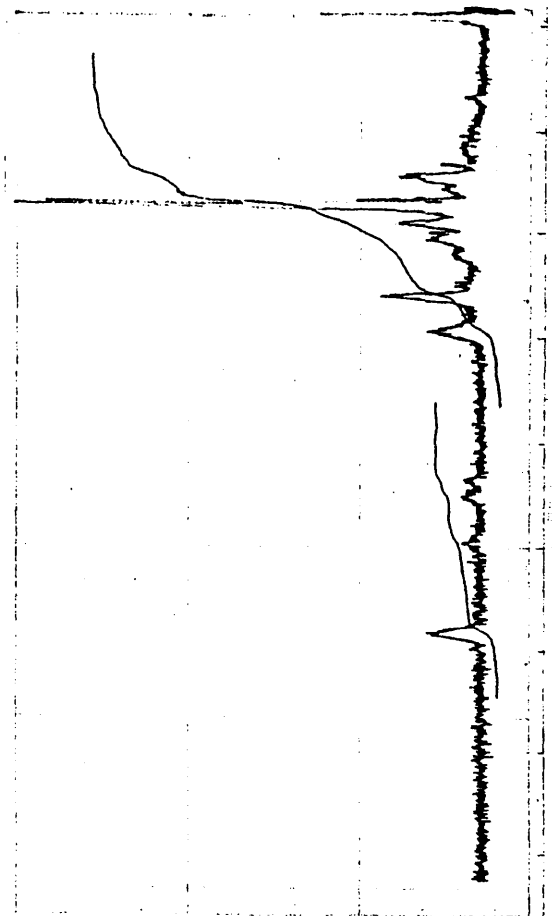
Espectro nº1

-162-



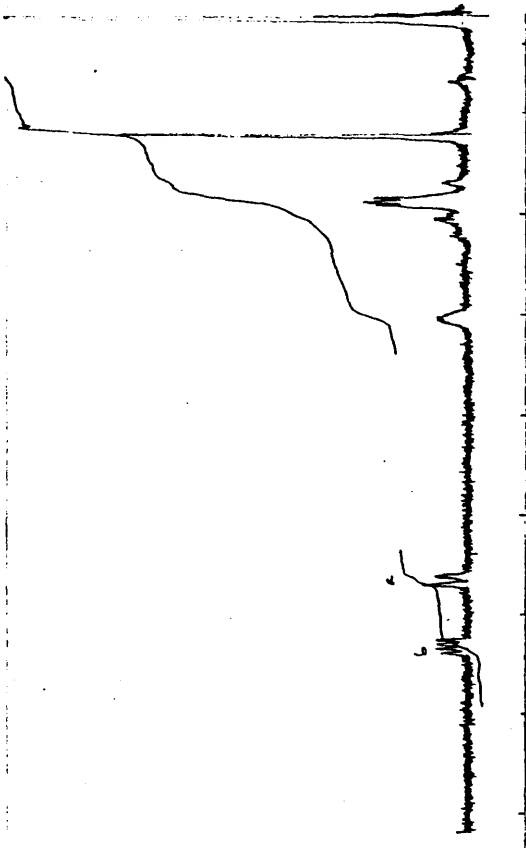
Espectro nº 2

-163-

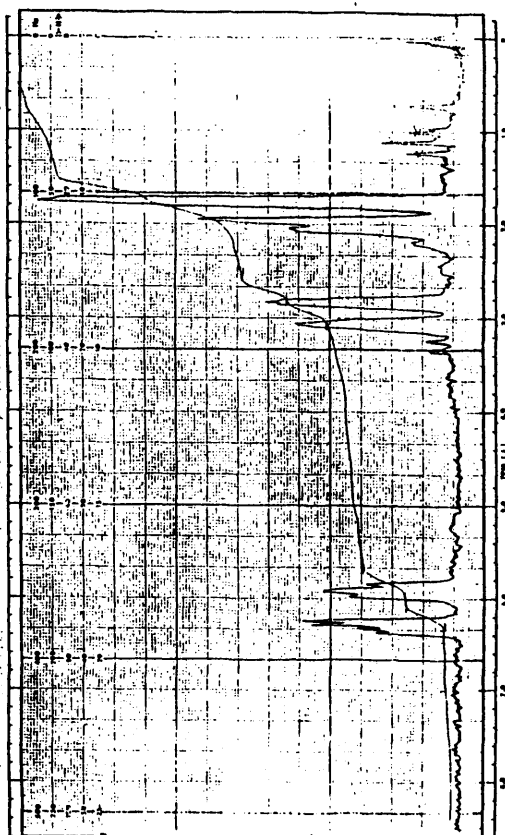


Espectro nº3

-164-

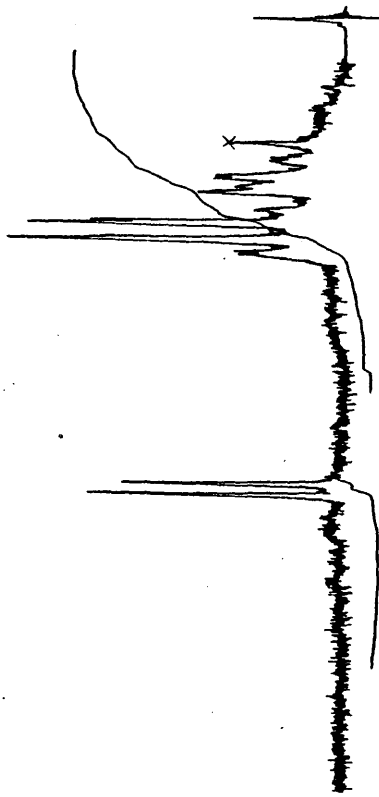


Espectro nº4



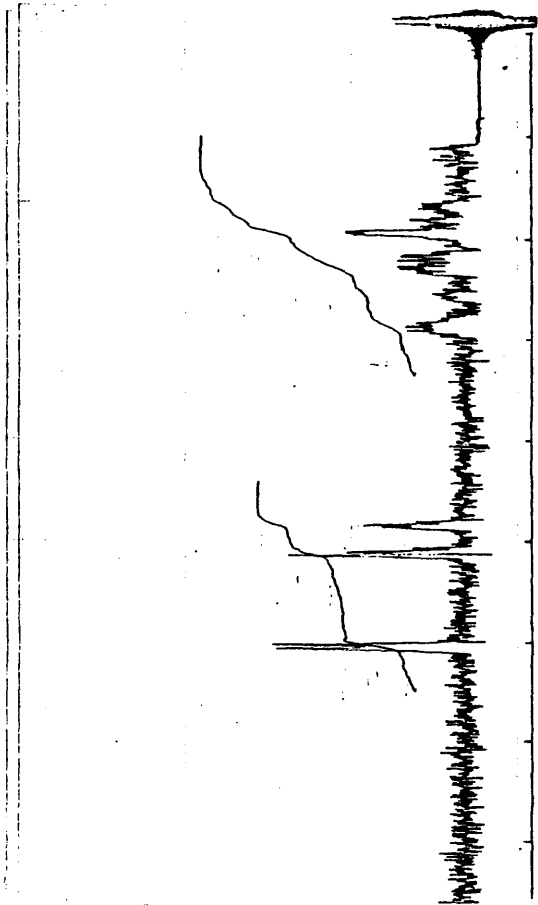
Espectro nº5

-166-



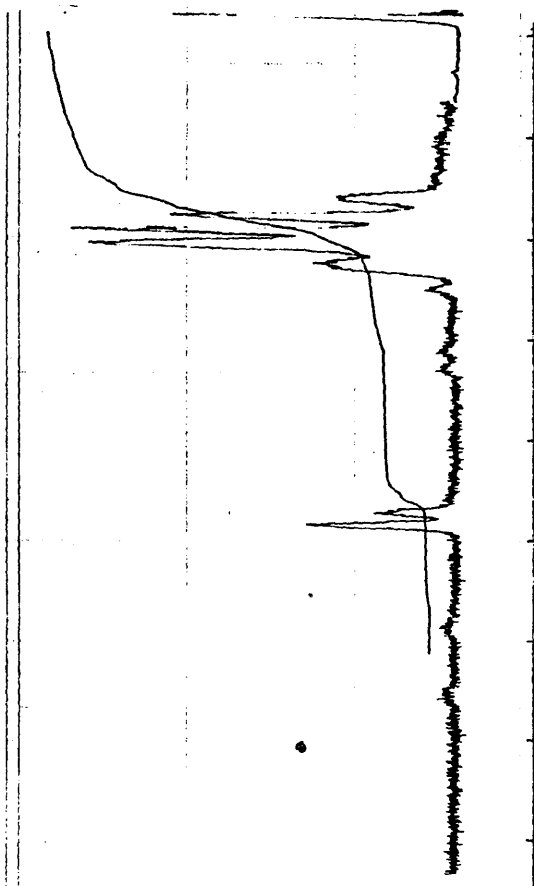
Espectro nº6

-167-

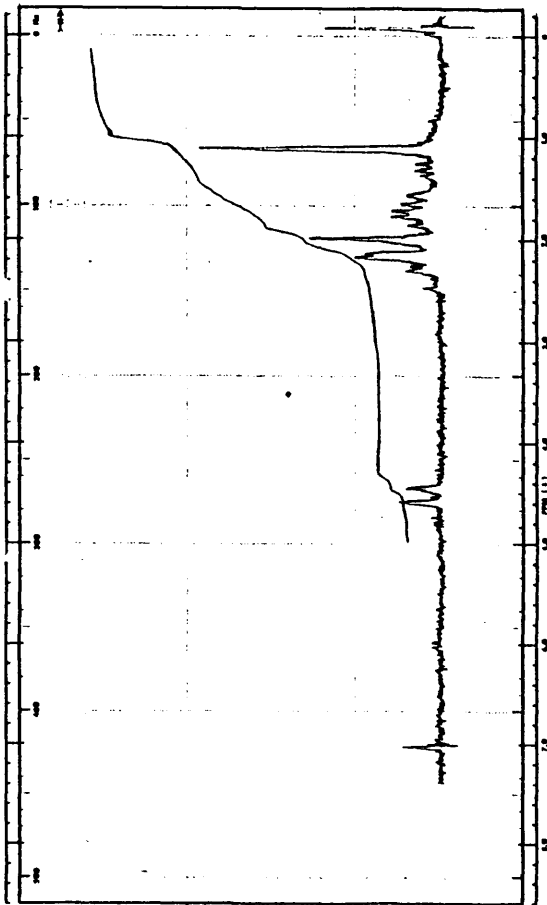


Espectro nº 7

-168-

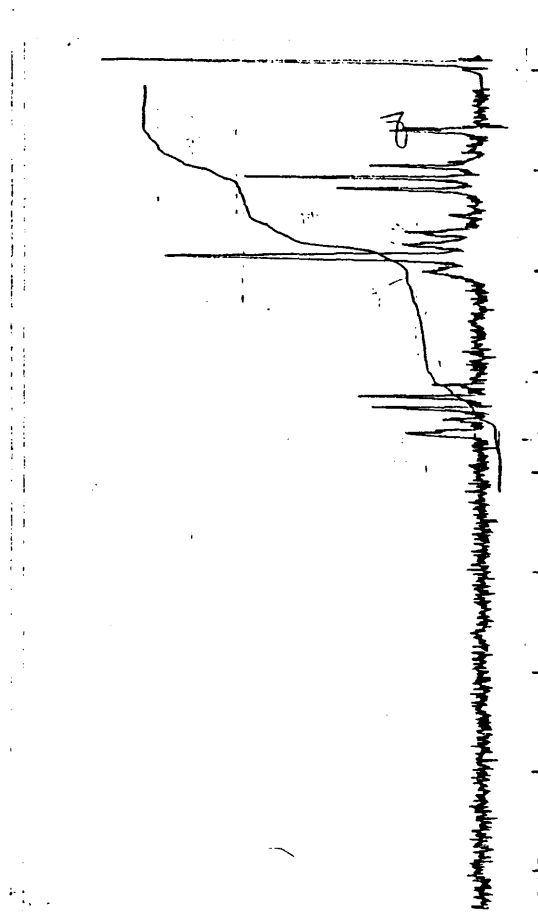


Espectro nº8

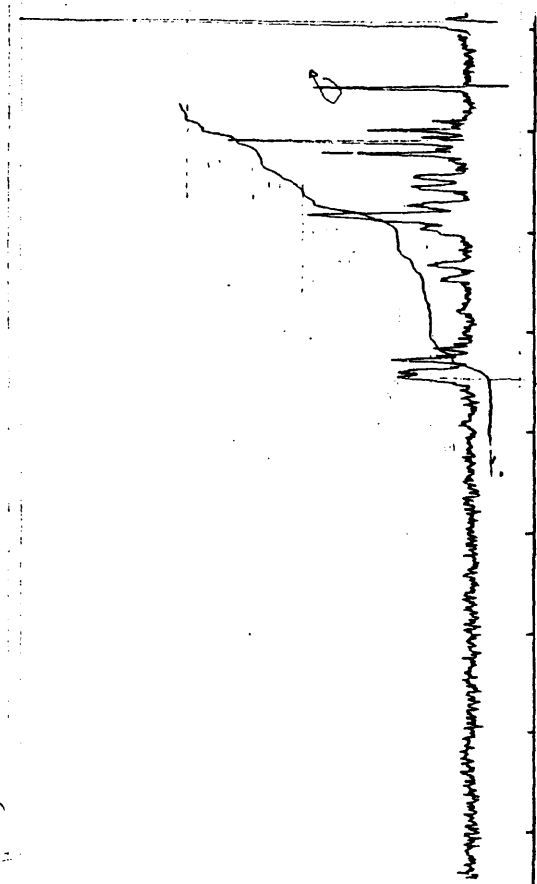


Espectro nº9

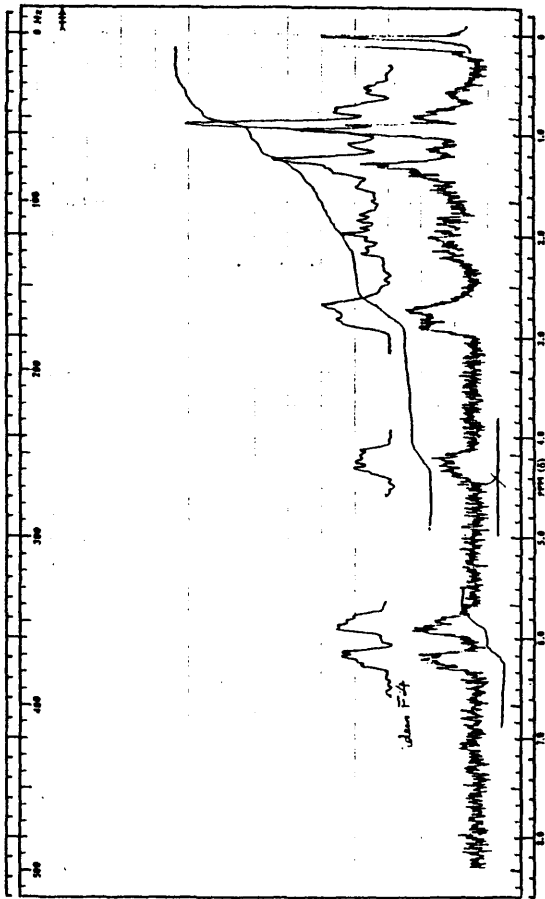
-170-



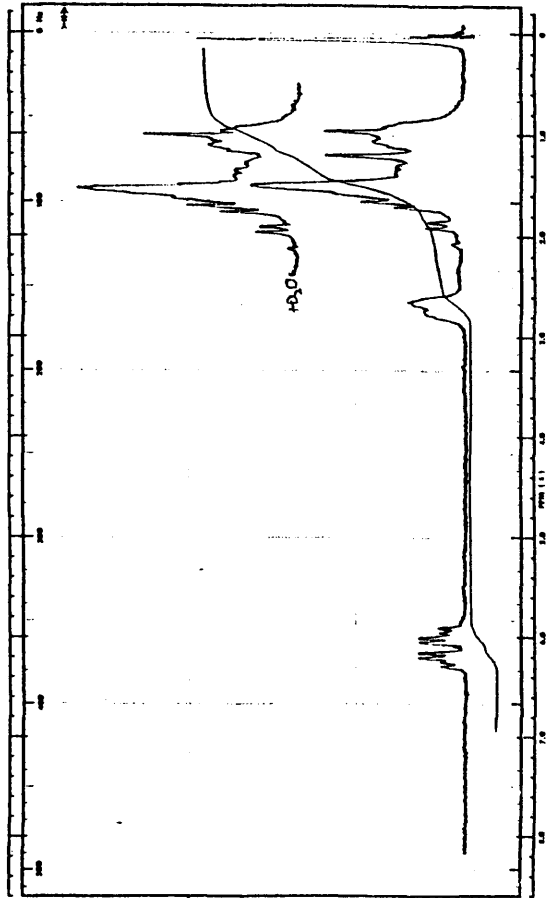
Espectro nº10



Espectro nº11



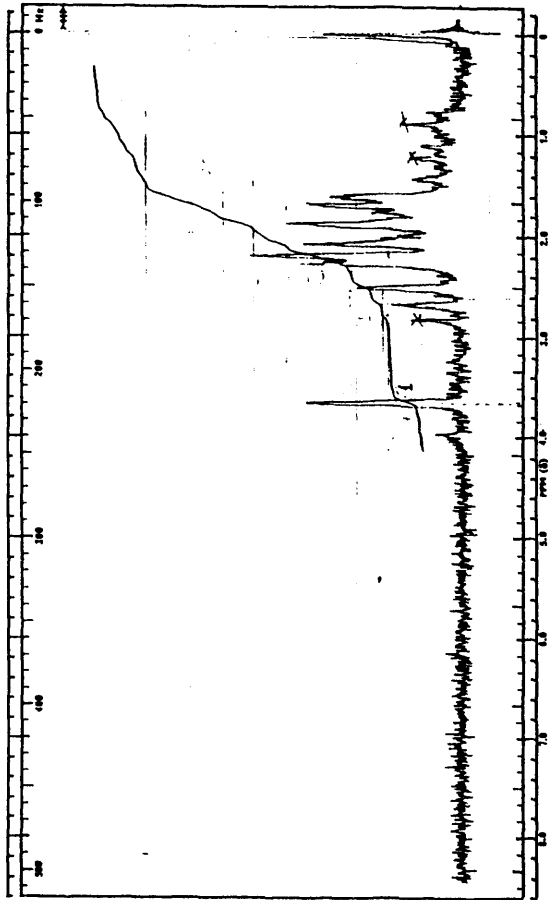
Espectro nº12



Espectro nº13

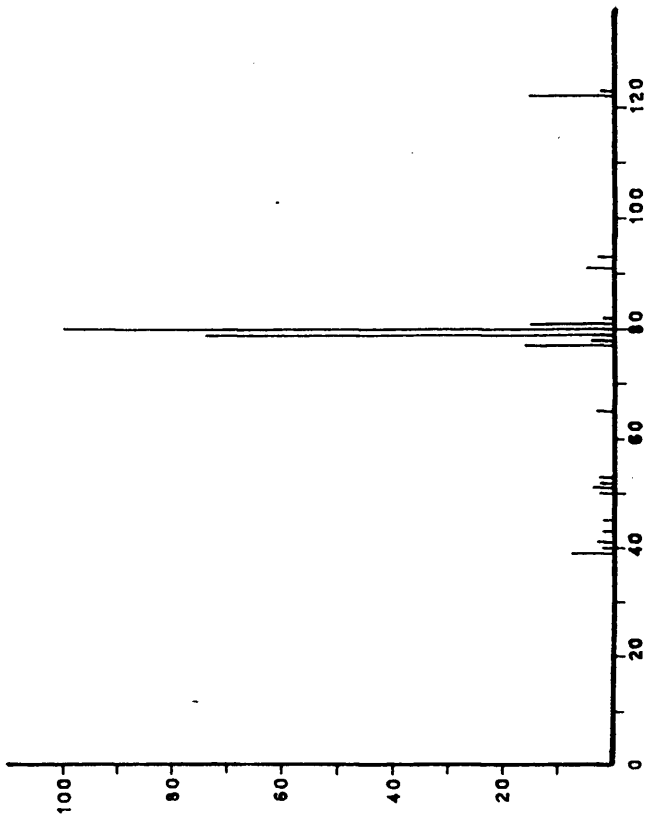


Espectro nº14

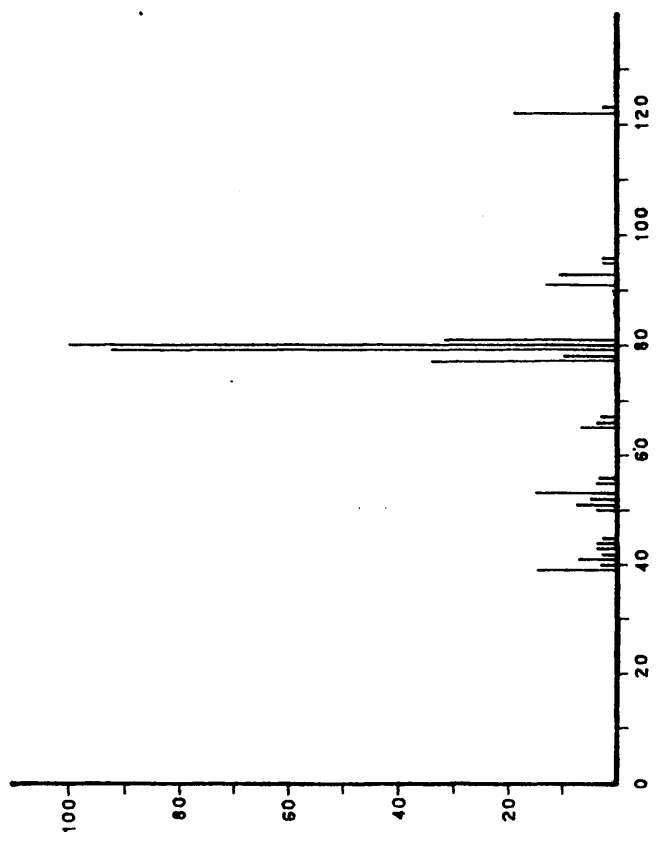


Espectro nº15

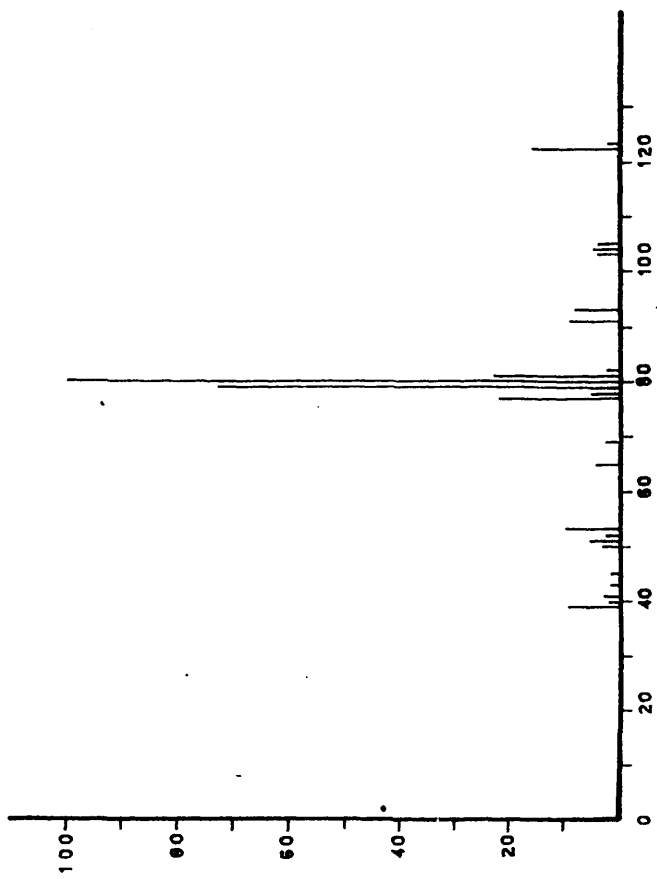
IV.3. ESPECTROMETRIA DE MASAS



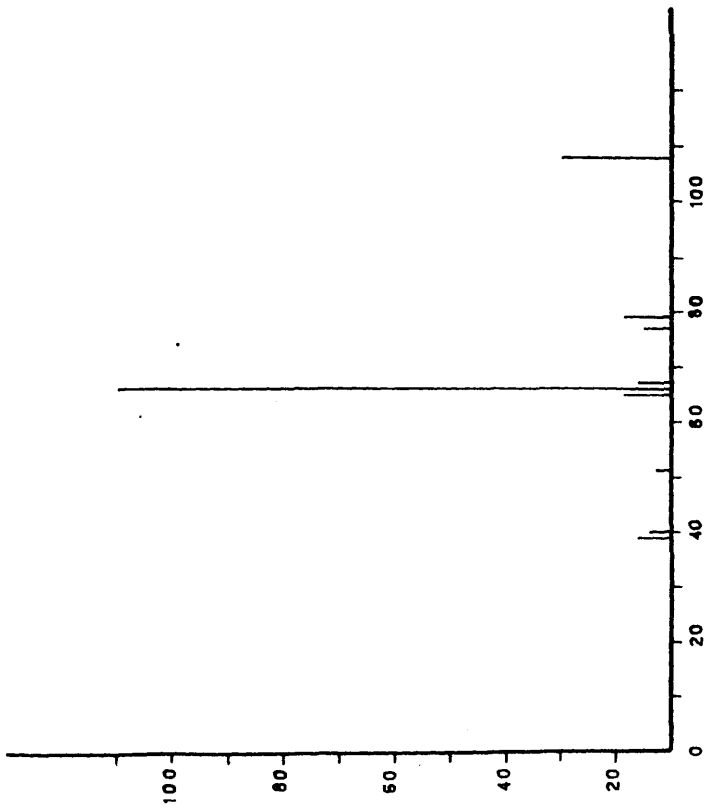
Espectro nº1



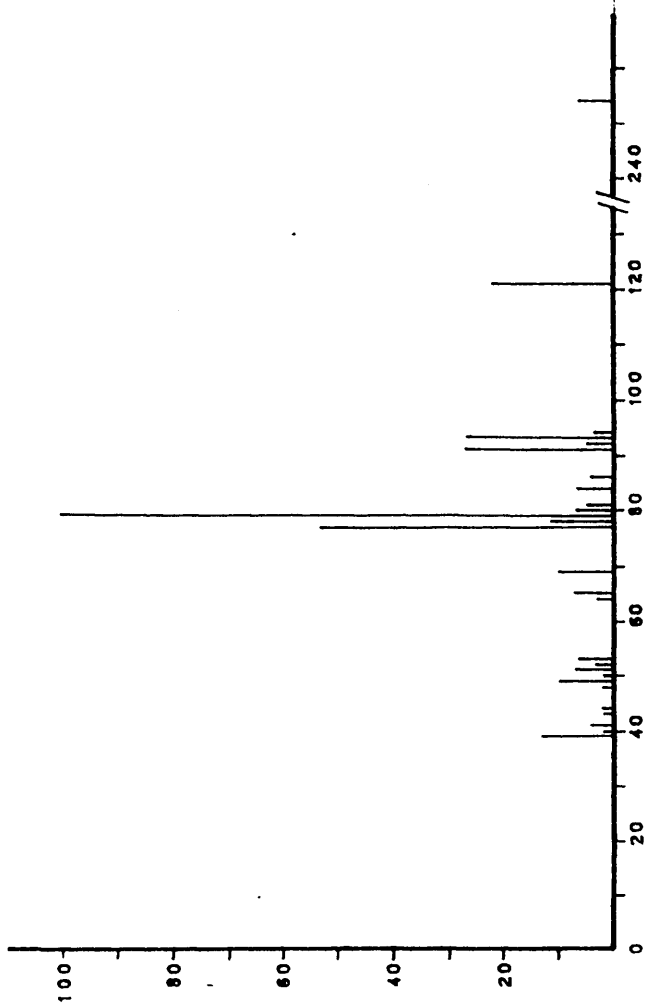
Espectro nº2



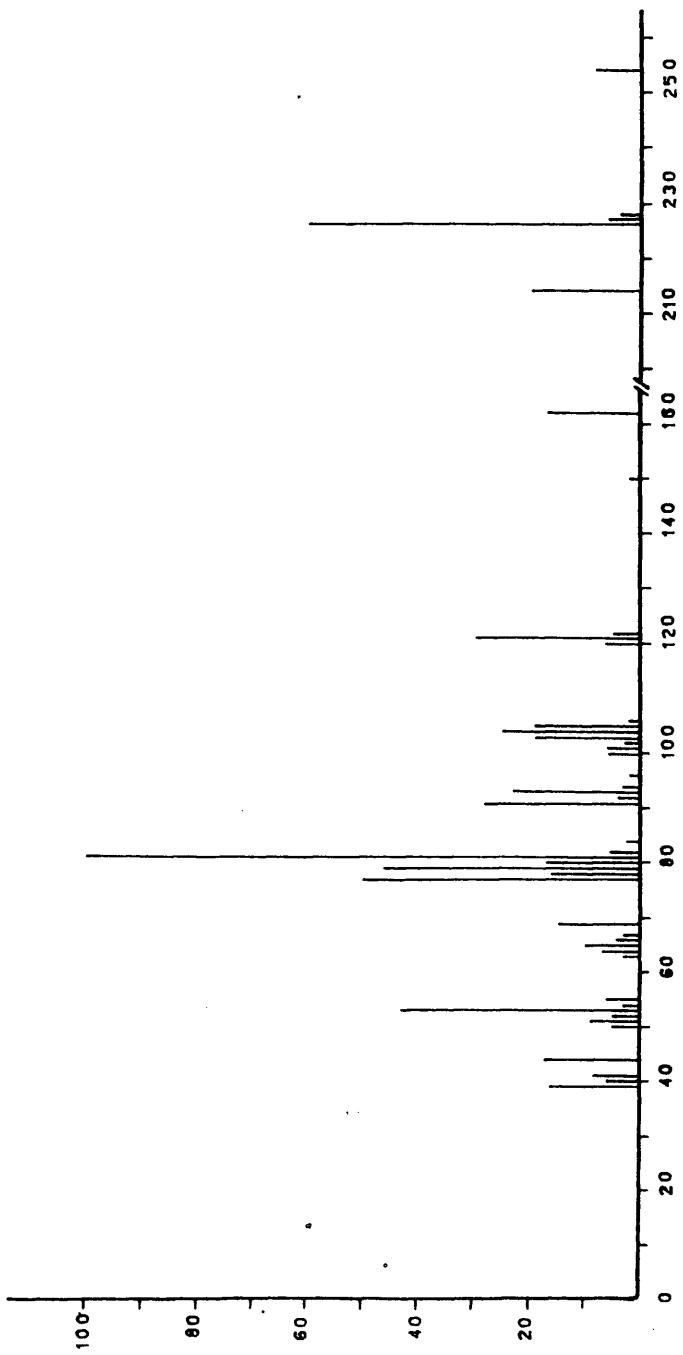
Espectro nº3



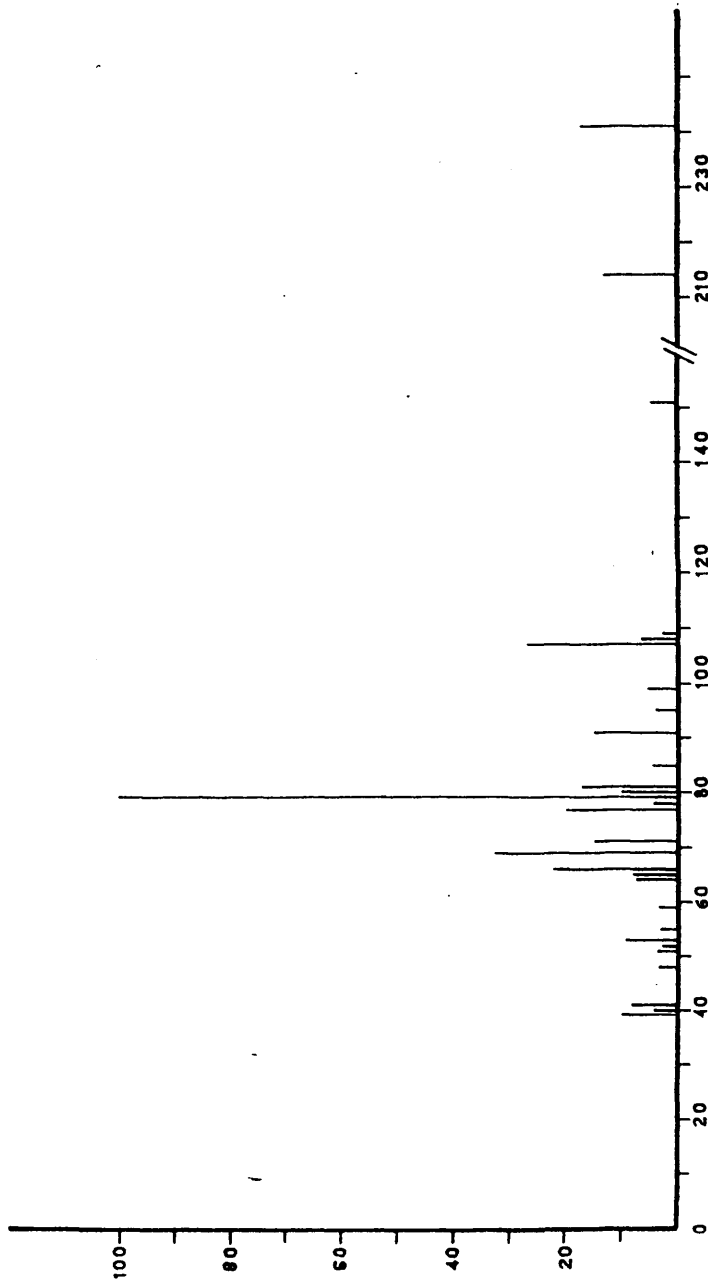
Espectro nº4



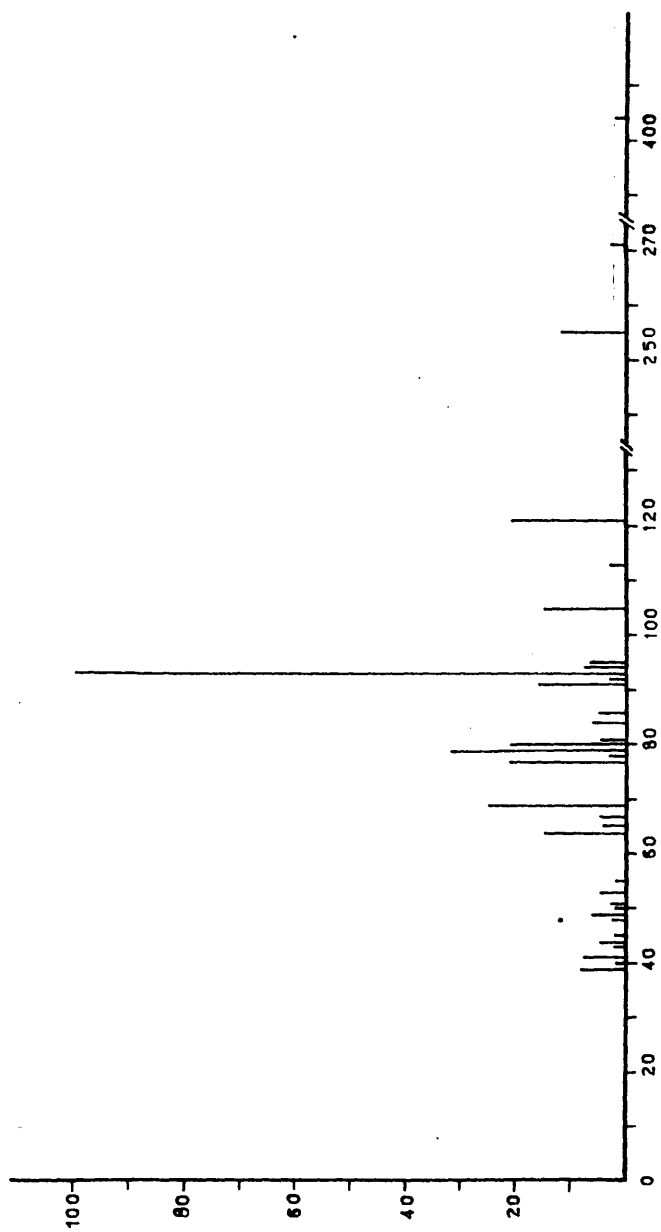
Espectro nº5



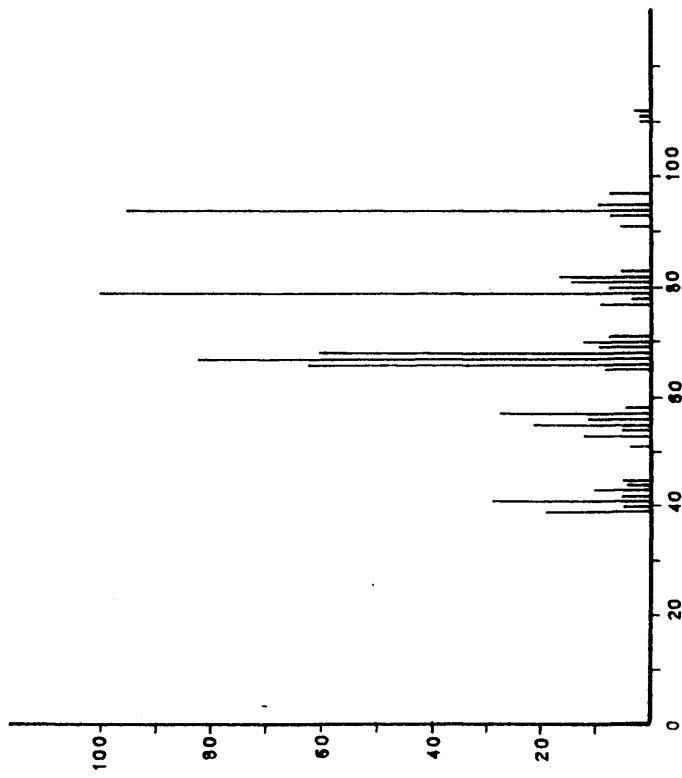
Espectro nº6



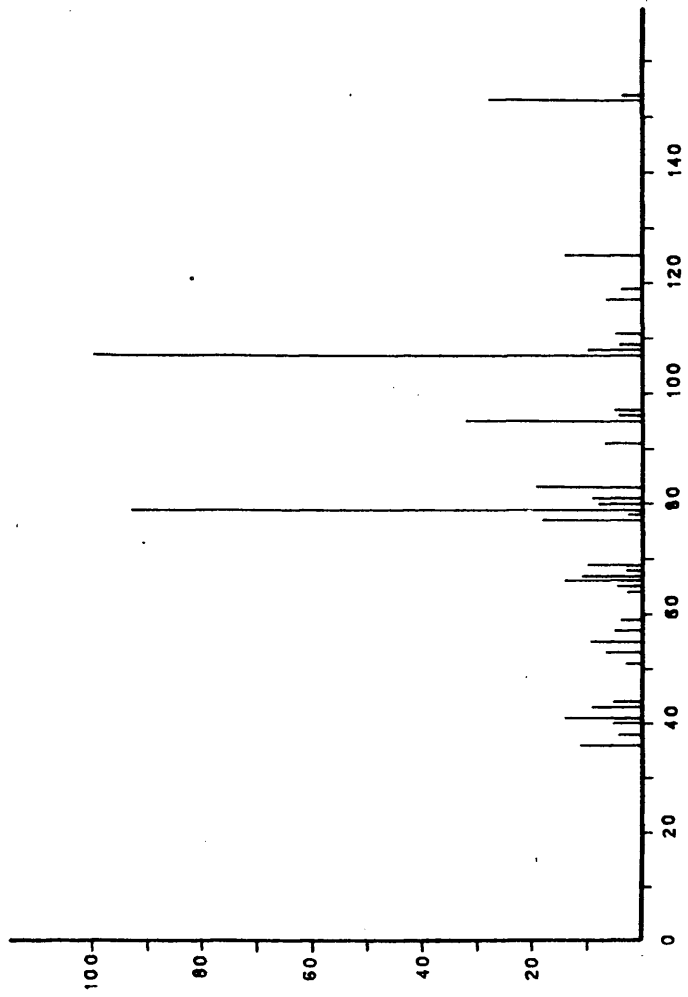
Espectro nº7



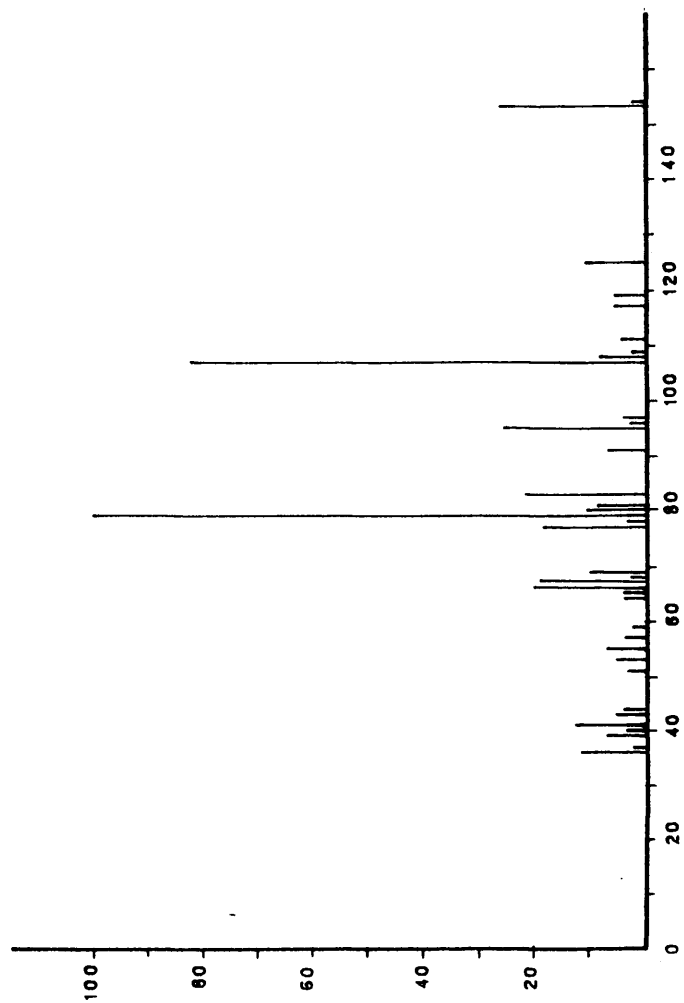
Espectro nº8



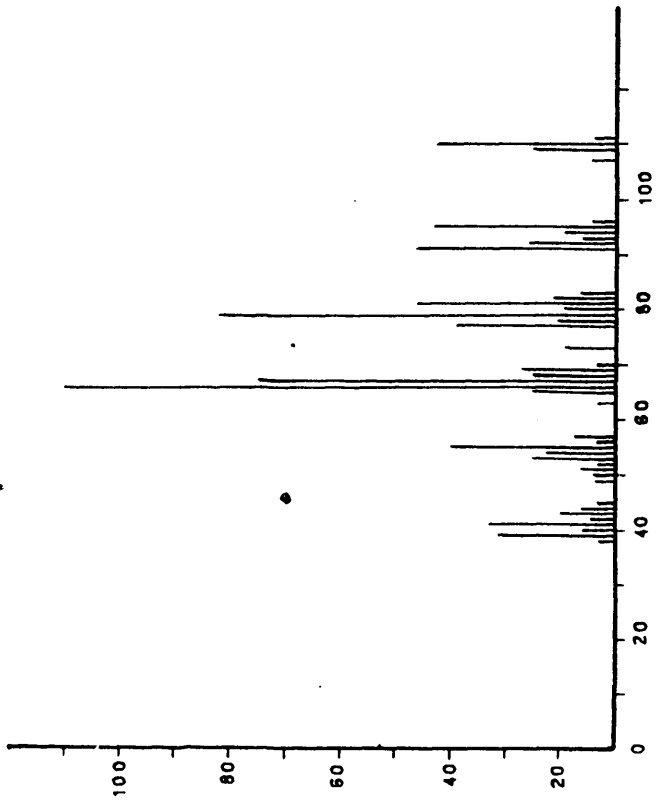
Espectro nº9



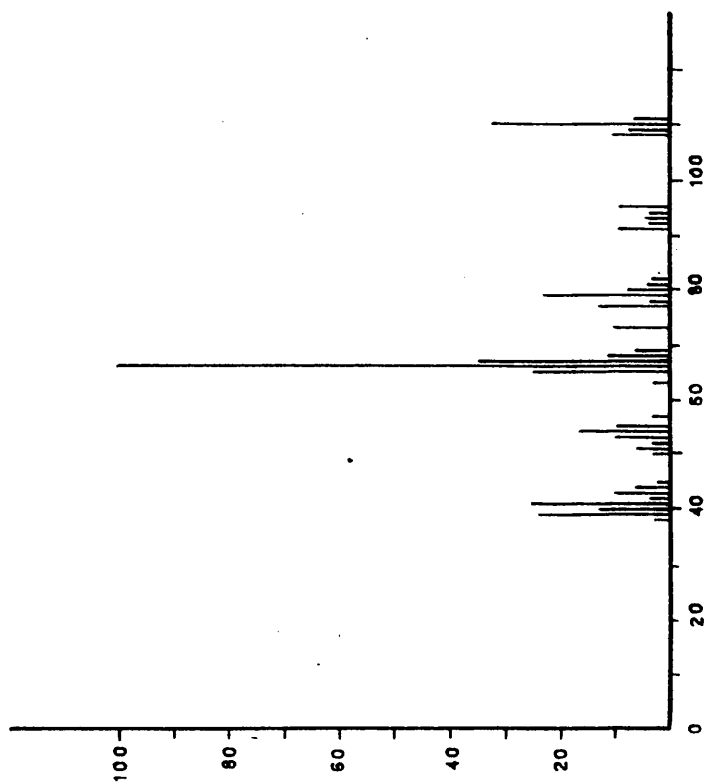
Espectro nº10



Espectro n°11

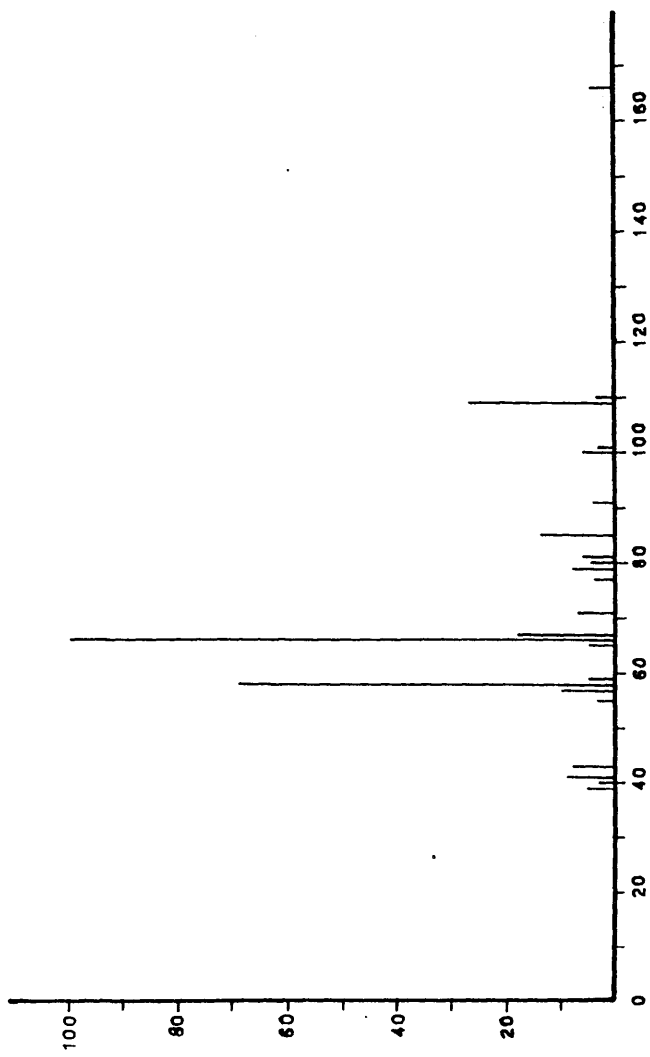


Espectro nº12

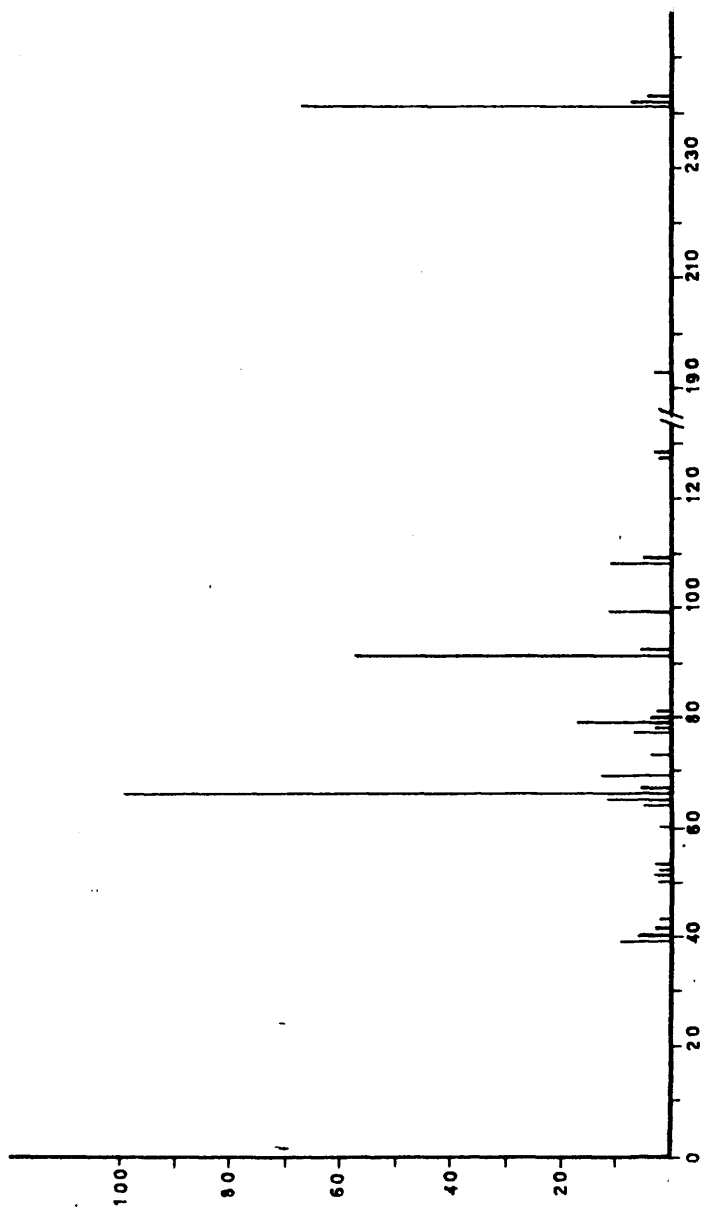


Espectro nº13

-190-

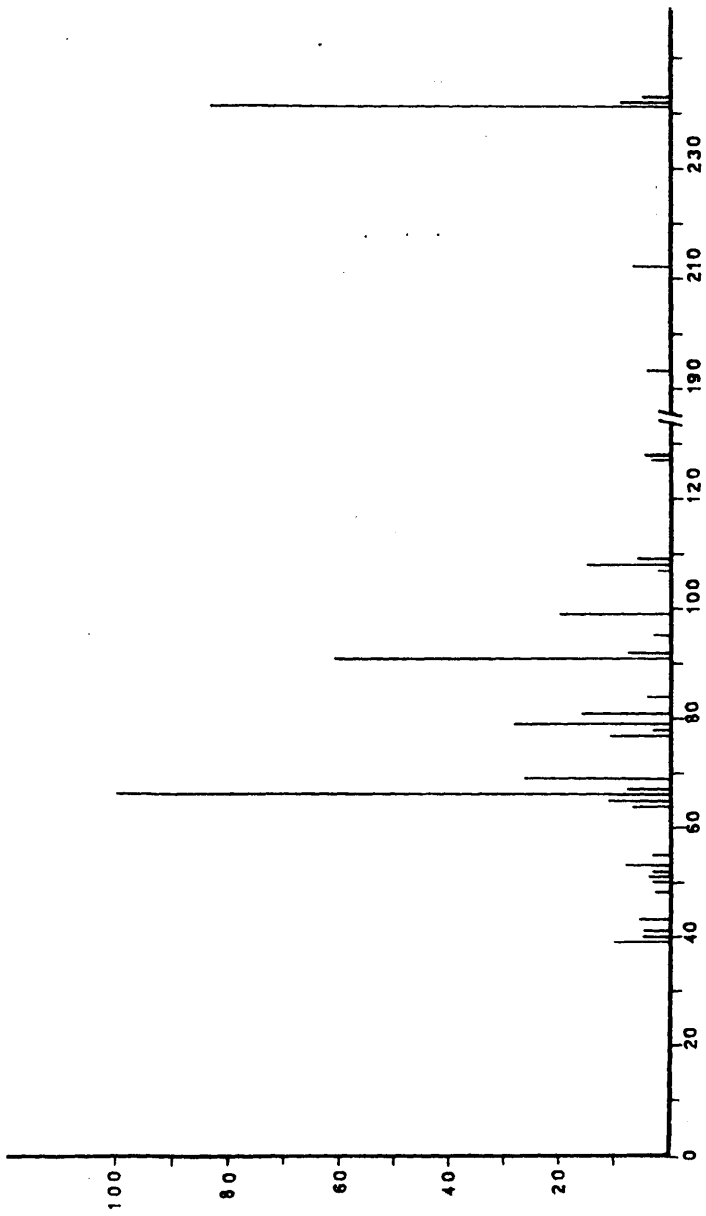


Espectro nº14

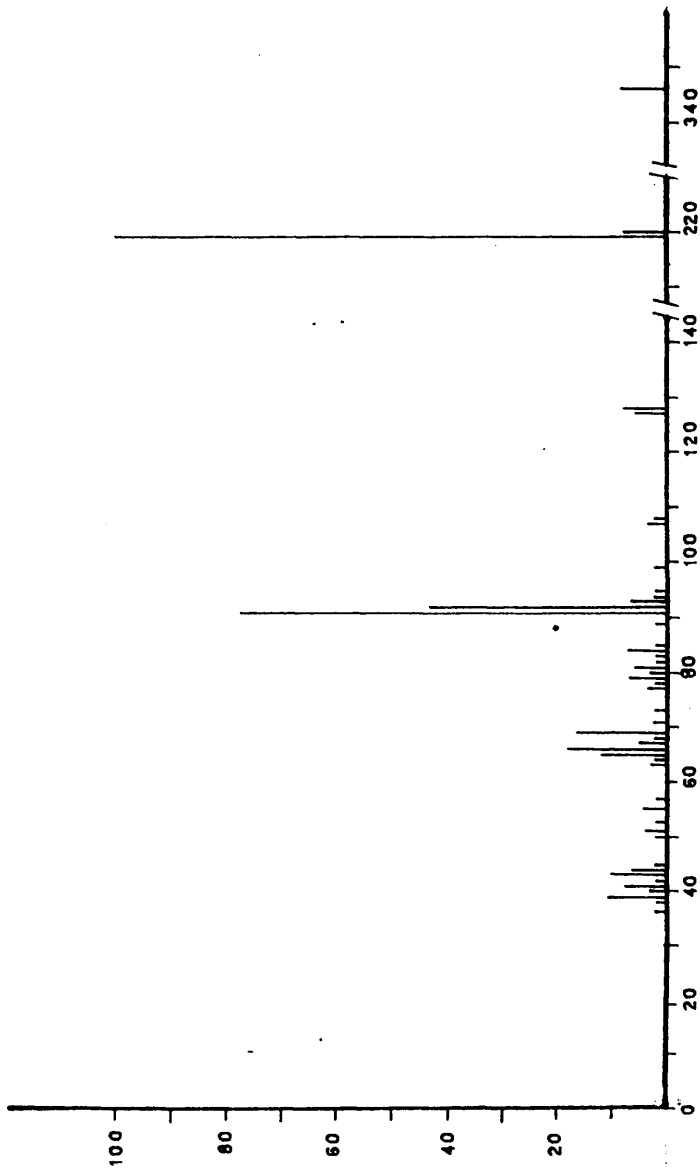


Espectro nº15

-192-



Espectro nº16



Espectro nº17

19/1

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1^a).- La reacción de compuestos carbonílicos con anhídrido trifluormetanosulfónico en cloruro de metileno, transcurre a través de cationes trifliloxicarbenio que pueden evolucionar de distintas maneras. Cuando éstos no pueden transponerse o eliminar, capturan el contraíón originando triflatos geminales.

2^a).- Las posibilidades de evolución de los cationes trifliloxicarbenio, dependen de la estructura de éstos, del disolvente y del efecto +K del grupo triflato. Así en el caso de la norbornona-2 y 4-metilnorbornona-2, la reacción está cinéticamente controlada, obteniéndose los correspondientes gem-bistriflatos mientras que en el caso de la 5-metilnorbornona-2 el control de la reacción es termodinámico, obteniéndose el producto de contracción homoalílica de anillo.

3^a).- El efecto estabilizante ejercido por los grupos metilo en las posiciones 1 y 5 sobre los correspondientes cationes trifliloxicarbenio predomina sobre el efecto +K del grupo triflato favoreciendo la transposición de Wagner-Meerwein o bien, la contracción homoalílica de anillo.

4^a).- Los requisitos estereoelectrónicos que controlan las transposiciones de Wagner-Meerwein son: tensión angular, coplanaridad de enlaces y presencia de sustituyente apical.

5^a).- La hidrólisis de 2,2-bistrifliloxinorborneno en metanol/agua (5/1) transcurre por un mecanismo S_N1 , ejerciendo el grupo triflato un considerable efecto +K, aunque inferior al efecto +I e hiperconjugativo de un grupo metilo.

6^a).- El 2,2-bistrifliloxinorborneno no experimenta hidrogenolisis del enlace O-C con níquel Raney en etanol como disolvente, a diferencia de los triflatos de vinilo y arilo, sino que en es

te medio solvoliza por un mecanismo S_N1 ; la diferencia es de atribuir al mayor impedimento estérico del grupo gem-bistriflato.

7^a).- La reacción del 2,2-bistrifliloxinorborneno con hidruro de litio y aluminio da lugar a una mezcla de exo y endo-2-norbornenoles (9% y 86%, respectivamente) transcurriendo a través de un proceso de fisión S-O.

8^a).- La reacción del 2,2-bistrifliloxinorborneno con n-butil-litio, conduce a un 48% de 2-exo-n-butil-2-endo-hidroxinorborneno a través de un proceso de fisión S-O.

9^a).- El 2,2-bistrifliloxinorborneno reacciona con yoduro de magnesio en éter etílico a través de un proceso S_N1 , conduciendo a productos de contracción homoalílica de anillo.

10^a).- Por reacción del 2,2-bistrifliloxinorborneno con yoduro de metilmagnesio en éter etílico se obtienen derivados yodados resultantes de un mecanismo S_N1 , con contracción homoalílica de anillo, análogo al de la reacción con yoduro de magnesio.

