

CARBENOS

Diazoderivados: Estabilidad de las sales de diazonio aromáticas y alifáticas. Función de las bases en la transformación de una sal de diazonio alifática en diazometano y sus homólogos.

Estructura del diazometano. Mesomería. Métodos preparativos principales. Isómeros estructurales del diazometano.

La descomposición fotoquímica y térmica del diazometano. Reacciones que tienen lugar cuando la misma se produce siendo el diazometano la única sustancia presente y cuando se encuentran otras sustancias presentes. Producción de carbeno durante las reacciones anteriores. Estabilidad de los homólogos y análogos del diazometano.

Otros métodos que dan lugar a la formación de carbenos. Descomposición fotoquímica de la cetena; ataque alcalino de hidracinas sustituidas; disociación de la unión etilénica. Vinculación de los iluros y fosforilenos con el carbeno. Formación de carbenos halogenados a partir del cloroformo y compuestos similares. Reacciones principales del carbeno. Adición a la unión carbono hidrógeno. Adición a hidrocarburos; caso de parafinas simples y de cicloparafinas. Distribución de la adición.

Adición a la doble ligadura. Caso general. Caso particular del ciclohexeno y del isobutileno. Caso del Benceno.

Adición a la triple ligadura. Productos finales obtenidos del acetileno y de acetilenos sustituidos.

Adición del carbeno a uniones del carbono con otros elementos.

Estructura electrónica del carbeno. Los dos electrones libres. Posibilidad de spin igual o de spin opuesto. Disposición espacial de los átomos de carbono y de los electrones restantes en los dos casos.

Vinculación de la estructura electrónica con la estereoquímica de adición a la doble ligadura. Adición al cis y al trans-2-buteno. Efectos de la incorporación de gases inertes en estas reacciones de adición y su explicación.

Estereoquímica de la adición a la triple ligadura .

Algunas reacciones clásicas en las cuales actúan carbenos como intermediarios. Reacción de Wolff (transposición de diazocetonas). Reacción de Arndt-

Ernst (dirección de síntesis)

Erstert (formación de diazocetones a partir de cloruros de ácidos). Reacción de Reimer y Tiemann (formación de aldehidos fenólicos).

Aplicaciones de los carbenos en reacciones de síntesis: Preparación de derivados ciclopropanicos naturales; cloruros de alquilo (cloruro y bromuro de neo-pentilo). Formación de derivados del cicloheptatrieno.

## BIBLIOGRAFIA

H. Zollinger. Azo and Diazo Chemistry : Aliphatic and aromatic compounds.

Interscience Publishers, New York, 1961.

Un libro que por mucho tiempo va a ser la principal obra de referencia en este terreno.

W. Kirmse. Uber Carbene. Angewandte Chemie, Col. 73 pag. 161 (1961)

Este trabajo es muy completo

Sobre los iluros y fosforilenos y algunas de sus reacciones descubiertas por Wittig, puede verse en castellano.

N. Schopflocher: Nuevos compuestos orgánicos de nitrógeno y fósforo. Iluros y fosforilenos. Ciencia e Investigación. Vol. 14, pag. 201 (1958).

Reacciones en las cuales los carbenos parecen ser intermedios.

Reacción de Reimer y Tiemann

J. Hine y J.M. van der Veen. The mechanism of the Reimer and Tieman reaction Journal Am. Chem. Soc., Vol 81

Reacción de Arndt Eistert:

W.E. Bachmann y W. A. Struve. The Arndt Eistert Synthesis. en Organic Reactions Vol. 1 pag. 38 (1942) . John Wiley and sons, New York.