

Fulvenos heterosustituidos en posición 6: I: 6-aminofulvenos

por

Sepúlveda G., L. y Hartke Z., K.

Del Instituto Central de Química y de la Facultad de Química
y Farmacia de la Universidad de Concepción.

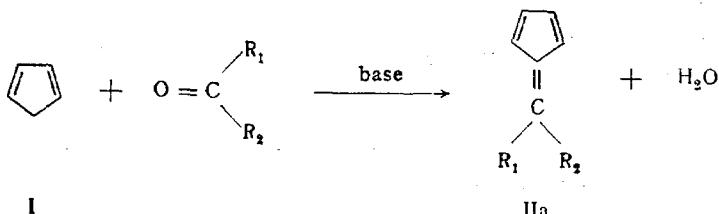
PRESENTADO POR EL ACADÉMICO NUMERARIO D. OBDULIO FERNÁNDEZ

S U M M A R Y

A new general approach to the synthesis of 6-aminofulvenes is described. The fundamental reaction is a nucleophilic attack of S-methylated N,N-disubstituted thioamide salts by cyclopentadiene-sodium. The infrared spectra of the obtained fulvenes are discussed. Finally there is indicated a new possible way to pseudoazulenes.

I. INTRODUCCIÓN

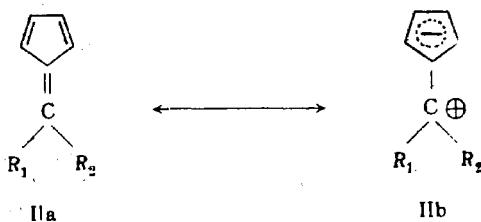
Los fulvenos son una clase de hidrocarburos coloreados que fueron sintetizados primeramente por Thiele (1), a comienzos de este siglo, condensando ciclopentadieno con cetonas o aldehidos en presencia de una base.



Aunque las propiedades de los fulvenos son muy especiales, solamente algunos de ellos fueron estudiados en la primera mitad de este

siglo. Con el tiempo, los conceptos modernos de la Química Orgánica han permitido una mejor y más completa explicación de sus propiedades, motivando nuevamente el estudio de estos compuestos en los últimos diez años (2, 3, 4).

Su estructura puede ser descrita como un híbrido de resonancia entre las fórmulas límites IIa y IIb.



La contribución de IIb al estado real de los fulvenos queda, por ejemplo, confirmada por el momento dipolar (2). Además, la contribución de la fórmula IIb, con sus 6 electrones π en el anillo pentagonal, determina el carácter aromático de los fulvenos.

Heterosustituyentes con electrones sin compartir en la posición 6, como por ejemplo N, S, O, deberían ser capaces de estabilizar la forma dipolar IIb y aumentar decisivamente el carácter aromático de tales fulvenos. Varios representantes de fulvenos heterosustituidos por nitrógeno en la posición 6 fueron sintetizados durante los últimos años por H. Meerwein y colaboradores (5) y por K. Hafner y colaboradores (6, 7). Las propiedades de los heterofulvenos obtenidos confirmaron las predicciones teóricas acerca de su carácter aromático. Sin embargo, las síntesis conocidas hasta la fecha son bastante limitadas.

La aplicación general de la condensación de acetales de amidas y acetales de ureas con ciclopentadieno es, por un lado, limitada por la estabilidad misma de tales acetales (5). Por otro lado, en la condensación de ciclopentadieno con acetales de ureas no cíclicas, se elimina al mismo tiempo oxígeno y nitrógeno, lo que origina una mezcla de fulvenos.

La reacción entre ciclopentadienil sodio y complejos de N,N-dialquilamidas con dialquilsulfato da origen a 6-dialquilaminofulvenos (6). Este último método tampoco es de aplicación general y está limitado por la estabilidad misma de tales complejos (8).

Nuestro método de obtención de 6 alquil o aril, 6-dialquilamino o

aryl-alquilaminofulvenos forma parte de un programa más extenso destinado a sintetizar fulvenos heterosustituidos con N, O, S (9). En tal programa, la reacción misma es una sustitución nucleofílica con el ciclopentadienil anión como agente nucleofílico y un derivado de ácidos carboxílicos azufrados o ácido carbónico azufrado.

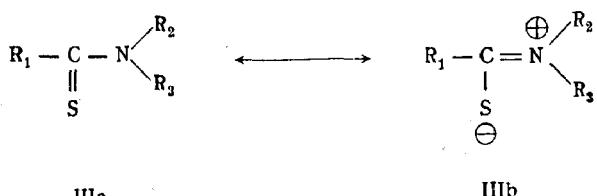
El doble enlace C = S es más fácilmente atacable por agentes nucleofílicos que el doble enlace C = O. Si una activación del doble enlace C = S es necesaria para facilitar un ataque nucleofílico, se puede activar generalmente con agentes alquilantes simples, como por ejemplo el yoduro de metilo. Finalmente, el éxito de una sustitución nucleofílica depende también de la naturaleza del grupo saliente y con tal fin los grupos alquilmercapto son muy apropiados.

Expresamos nuestro agradecimiento a todas las personas que hicieron posible el desarrollo de la presente tesis, destacando, en especial, la valiosa colaboración de las Q. F. Sra. Adriana Ramírez y Srta. Norma Aguayo.

II. PARTE TEÓRICA

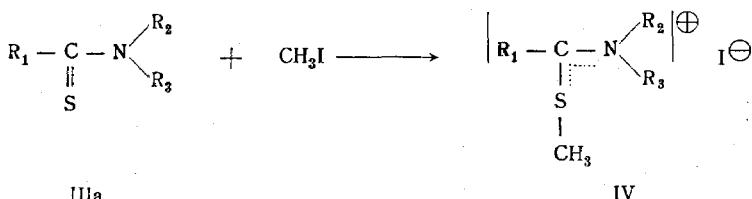
A. Generalidades

El doble enlace C = S en los dialquilditiocarbonatos y en los ésteres de ácidos ditiocarboxílicos es suficientemente electrofílico para permitir un ataque directo del anión ciclopentadienilo (9). Para obtener 6-aminofulvenos se necesitan como productos de partida las tioamidas correspondientes (III). La resonancia en el grupo tioamídico (IIIa \leftrightarrow IIIb) confiere al átomo de carbono central una densidad electrónica suficientemente alta para impedir el ataque directo del anión ciclopentadienilo (V).

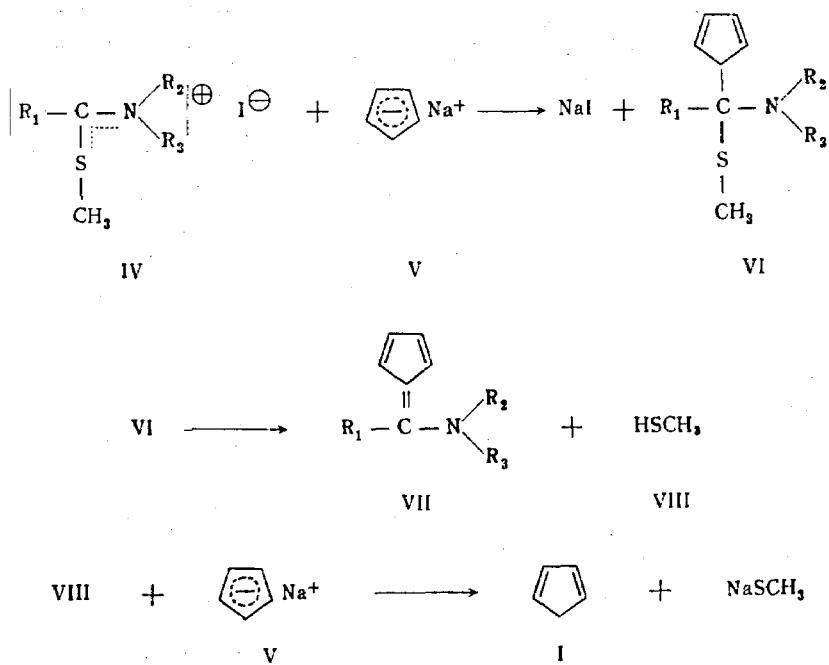


Para facilitar tal reacción es necesario una activación del doble

enlace C = S, que se logra fácilmente por alquilación con yoduro de metilo (10).



Las sales obtenidas de esta manera (IV) tienen una carga parcial positiva en el átomo de carbono central y reaccionan rápidamente con el ciclopentadienil sodio.



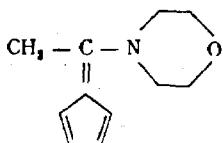
El probable producto intermediario (VI) se estabiliza por eliminación de un mol de metilmercaptan (VIII) para dar el fulveno (VII). La última etapa es un intercambio ácido-base, por lo cual la reacción total necesita dos moles de ciclopentadienil sodio.

Este esquema general ilustra la secuencia de reacciones que se realizaron para la síntesis de los 6-aminofulvenos.

B. Síntesis de los 6-aminofulvenos

Para verificar la aplicación general de nuestro método en la síntesis de 6-aminofulvenos, se eligió una serie de tioamidas donde los sustituyentes R₁, R₂, R₃ son grupos alquílicos o arílicos.

Como producto de partida para el primer compuesto, se eligió la tioacetomorfólica, que se obtuvo fácilmente por la reacción de acetomorfólica con pentasulfuro de fósforo (10). La alquilación con yoduro de metilo en exceso (1:3) se realizó en unos minutos a 50° C en pequeña cantidad de acetona anhidra como disolvente (10). Enfriada la mezcla de esta reacción se filtró, lavándose los cristales con acetona y secándolos en un desecador al vacío sobre pentóxido de fósforo. La sal obtenida de esta manera, el yoduro de S-metiletilidenmorfolinio, se hizo reaccionar con ciclopentadienil sodio en las condiciones detalladas en la parte experimental. El producto resultante, el 6-metil-6-morfolinfulveno (VIIa).



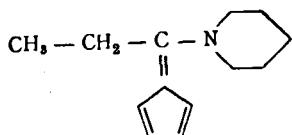
VIIa

son cristales amarillo intenso. En forma impura se oxidan rápidamente, por lo cual se tiene que recristalizar inmediatamente el producto crudo de la reacción con éter y carbono. El producto puro es relativamente estable al aire y se mantiene sin ninguna alteración por unas semanas. Con el objeto de guardar muestras por un tiempo más prolongado, se recomienda hacerlo en ampollas cerradas bajo nitrógeno.

Estas propiedades, color y fácil oxidación del compuesto obtenido, ya indican una estructura fulvénica que se pudo confirmar por microanálisis y por el espectro infrarrojo. Las características de estos últimos se discutirán en conjunto.

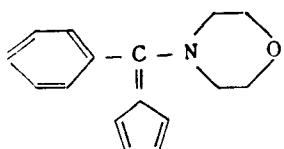
Otro ejemplo de 6-alquil-6-aminofulveno se sintetizó a partir de tiopropionilpiperidina (11), cuya metilación con el yoduro de metilo dio el yoduro de S-metilpropilidenpiperidinio. Esta sal con el ciclopentadienil sodio formó el 6-etil-6-piperidinofulveno (VIIIb), líquido

amarillo que en el transcurso de unos días adquiere un color más oscuro a causa de la oxidación.



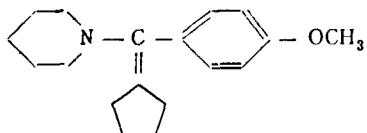
VIIb

Una vez establecido el éxito de las síntesis anteriores, se trató de obtener fulvenos donde R₁ = arilo. Al hacer reaccionar el yoduro de S-metilbencilidenmorfolinio (9) con el ciclopentadienil sodio se obtuvieron cristales amarillos de 6-fenil-6-morfolinfulveno (VIIc) con buen rendimiento.



VIIc

En igual forma se obtuvo el 6-(p-metoxifenil)-6-piperidinfulveno (VIId).

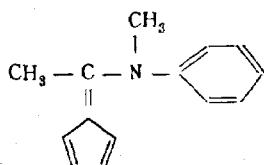


VIId

Es bien conocido que en los fulvenos sencillos los sustituyentes arílicos en posición 6 dan mayor estabilidad a dichos compuestos. Lo mismo se observa en los 6-aminofulvenos, y así es como los dos últimos fulvenos nombrados no han sufrido descomposición ni alteración alguna desde su síntesis.

Para completar el estudio de la síntesis de 6-aminofulvenos se preparó un compuesto con R₂ = arilo. El producto de partida, la N-metiltioacetanilida, se obtuvo por reacción de la N-metilacetanilida en sulfuro de carbono con pentasulfuro de fósforo, según el método

de Peak y Stansfield (10). Este procedimiento da un producto más puro y de mayor rendimiento que una síntesis recién descrita (12). Por metilación se logró sintetizar el yoduro de S-metiletiliden-N-metilanilinio que con el ciclopentadienil sodio formó el 6-metil-6-(N-metil-anilin)fulveno (VIIe).



VIIe

C. Espectros infrarrojos de los 6-amino fulvenos

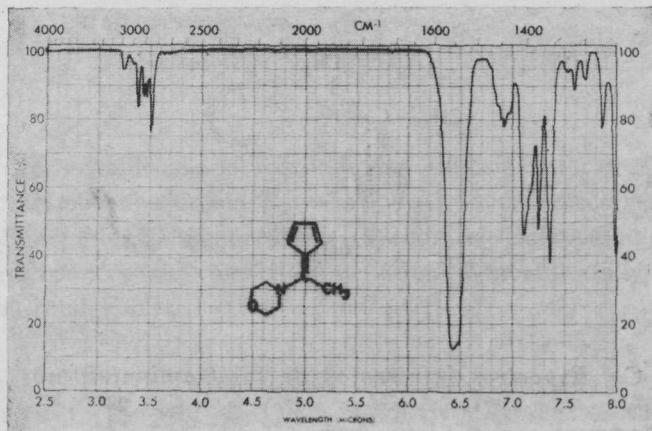
La estructura fulvénica de los compuestos descritos se basa principalmente en sus características al infrarrojo.

La banda más característica y generalmente la más fuerte se encuentra cerca de $6,45 \mu$, lo que muy probablemente se debe a la absorción del sistema aromático en el anillo pentagonal de los 6-amino-fulvenos. Otra banda característica y muy fuerte también se encuentra entre $13,3-13,5 \mu$, absorción que se debe posiblemente a la flexión fuera del plano de los hidrógenos unidos al anillo pentagonal. En los fulvenos con puros grupos alifáticos esta banda es generalmente la única en dicha región; no así en los fulvenos con sustituyentes arílicos que lógicamente presentan un mayor número de bandas en esta zona. Otra banda fuerte y característica, pero de menor valor diagnóstico, se encuentra entre $7,3-7,4 \mu$.

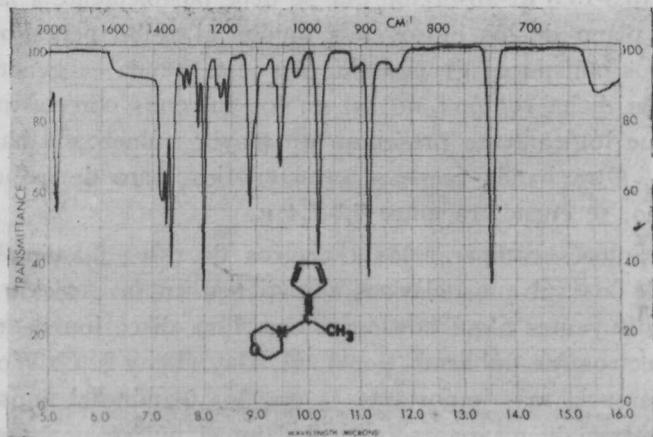
Es de interés comparar los espectros de estos 6-amino-fulvenos con los de los fulvenos clásicos que tienen en la posición 6 solamente sustituyentes alquílicos o arílicos. Una discusión de estos últimos espectros fue publicada por J. H. Day (13) y J. C. Wood (14).

La diferencia más importante es que los 6-amino-fulvenos presentan un sistema de mayor aromaticidad en el núcleo pentagonal que se manifiesta en la banda $6,45 \mu$. Por otra parte, los fulvenos sencillos son dienos conjugados y, por lo tanto, absorben en la región de los dobles enlaces conjugados.

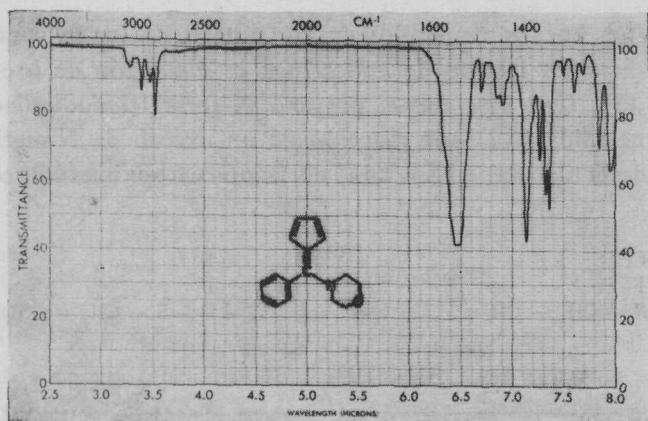
ESPECTROS DE ABSORCIÓN AL INFRARROJO



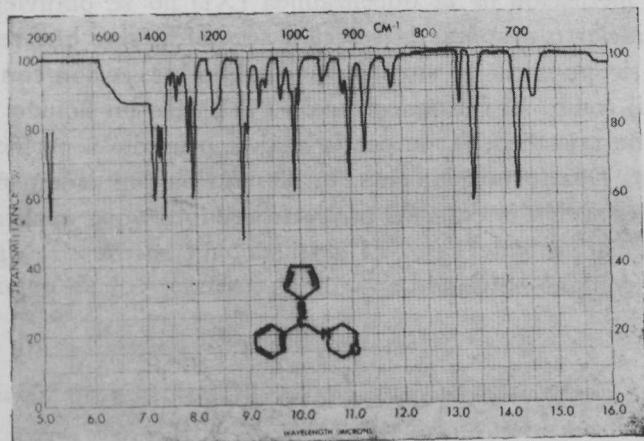
0,001 mol de 6-metil-6-morfolinfulveno en 25 ml de CCl_4 . Celda 0,5 mm espesor.



0,001 mol de 6-metil-6-morfolinfulveno en 25 ml de CS_2 . Celda 0,5 mm espesor.



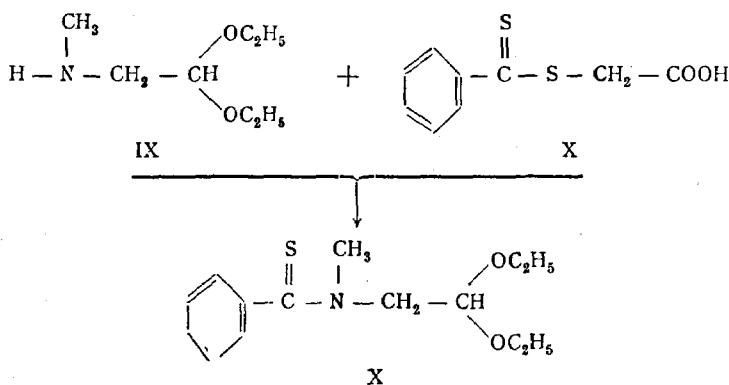
0,0007 mol de 6-fenil-6-morfolinfulveno en 25 ml de CCl_4 . Celda 0,5 mm espesor.



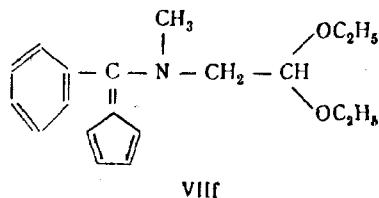
0,0007 mol de 6-fenil-6-morfolinfulveno en 25 ml de CS_2 . Celda 0,5 mm espesor.

D. Obtención de pseudoazulenos

Dados los buenos resultados en las síntesis de los fulvenos anteriores, se hizo un intento de aplicarlo a la obtención de pseudoazulenos (7, 15). Con este fin se preparó N-acetaldehidodietilacetal-N-metiltiobenzamida (XI) por reacción de un exceso de N-metilaminooctaldehidodietilacetal (IX) con el ácido carboximetilditiobenzoato (X).

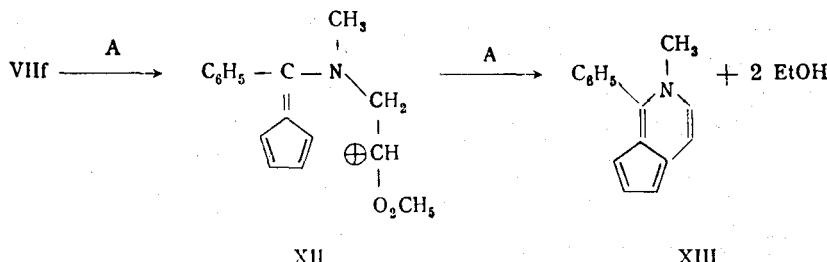


En la metilación de la tiobenzamida (XI) no se obtuvieron cristales al enfriar o evaporar la solución acetónica, sino que resultó un producto siruposo que se empleó como tal en la reacción con el ciclopentadienil sodio. El fulveno obtenido (VIIIf) fue un líquido de color rojo que no cristalizó, razón por la cual se procedió a purificarlo por destilación. Desafortunadamente, tal destilación fue acompañada por una polimerización intensa del producto crudo, lo que explica el rendimiento relativamente bajo. El destilado, finalmente, se logró cristalizar en pentano enfriando a -70° C .



La densidad electrónica en el anillo pentagonal de los aminofulvenos es muy elevada y, como consecuencia, debe ser atacado muy

fácilmente por agentes electrofílicos. Por eso, se podría esperar una ciclación del último fulveno con un reactivo A que sea capaz de generar un catión en el grupo acetálico.



En los ensayos preliminares para lograr tal ciclación se observó que el fulveno es atacado por el cloruro de acetilo o cloruro de cinc, a la temperatura ambiente, por el anhídrido acético a la ebullición, dando una solución azul verdosa que solamente permitió aislar un aceite viscoso moreno oscuro.

Un estudio con mayor cantidad de fulveno y probando, a la vez, con un mayor número de reactivos debería resultar con la obtención del pseudoazuleno deseado. Tal estudio, detenido y más profundo, será objeto de futuras investigaciones.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Recomendación general.—Todas las reacciones entre el ciclopentadienil sodio y las S-metiltioamidas deben realizarse en completa ausencia de humedad y en atmósfera de nitrógeno p. a. para evitar la oxidación de los reactivos.

Preparación de reactivos.

Tetrahidrofurano anhídrico.—Se refluye el disolvente con sodio prensado durante dos días, agregándose al final sodio finamente pulverizado y refluyendo un día más para eliminar los últimos vestigios de humedad. Se destila y recoge a P. E. = 64-66° C, guardándose en frascos herméticos y con sodio prensado.

Ciclopentadieno.—Obtenido por pirólisis del dímero, diciclopentadieno, que en su punto de ebullición sufre una reacción Diels-Alder inversa (16).

Suspensión de sodio en tetrahidrofurano anhidro.—Un mol de sodio se calienta en 500 ml de xileno seco a la ebullición hasta que funde completamente, agitándose en seguida con un agitador de alta velocidad, por ej. un ultraturax (IKA T. P. 1812 - 20.000 r. p. m.), y enfriando en un baño de aceite. La suspensión finísima de sodio se centrifuga, se lava varias veces con tetrahidrofurano anhidro y se lleva a un volumen de 200 ml, controlándose la cantidad de sodio por titulación.

Espectros infrarrojos.—Fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 237-B.

1. Reacción entre ciclopentadienil sodio y S-metiltioamidas

Método general.—Un equipo, previamente secado a la estufa por varias horas, formado por un matraz de cuatro cuellos y provisto de agitador, tubo para burbujeo de nitrógeno, embudo de decantación y tubo de cloruro de calcio, se conecta mediante este último a un sistema auxiliar con doble llave que permite hacer el vacío o el paso de nitrógeno seco y p. a.

El tubo para burbujeo de nitrógeno está desde un principio unido a otra bombona de nitrógeno p. a. que permanece cerrada en la etapa previa de secar y llenar con nitrógeno el equipo.

El tubo para burbujeo de nitrógeno está desde un principio unido a otra bombona de nitrógeno p. a. que permanece cerrada en la etapa previa de secar y llenar con nitrógeno el equipo.

Como todo vestigio de humedad debe eliminarse antes de iniciar la reacción, se hace vacío al equipo cuidando de llamear suavemente el matraz y accesorios para que incluso el vapor de agua sea arrastrado. Obtenido el máximo de vacío se hace entrar el nitrógeno hasta saturación. Se repite esta operación cinco a seis veces y desconectando finalmente el sistema auxiliar al tubo de cloruro de calcio se tiene el equipo en condiciones para realizar la reacción.

Se hace entrar nitrógeno de la bombona que permanecía cerrada, se agrega 0,1 mol de suspensión de sodio en tetrahidrofurano anhidro.

en material secado ex profeso, colocándose el equipo en un baño de hielo-agua y, gota a gota, se agrega el ciclopentadieno disuelto en tetrahidrofurano, ya que se trata de una reacción exotérmica y con abundante producción de hidrógeno.

Se debe constatar la total reacción del sodio, para lo cual se agrega una pequeña cantidad de ciclopentadieno en exceso. Así se obtiene 0,1 mol de ciclopentadienil sodio en 50-75 ml de tetrahidrofurano, en forma de una solución amarilla clara transparente.

Se agrega lentamente el yoduro de S-metiltioamida-N,N-disustituida disuelto o arrastrado por tetrahidrofurano anhídrico, agitándose durante dos horas. Pasado este tiempo, se continúa agitando por otro igual, pero a la temperatura ambiente. En seguida se agrega una solución saturada de cloruro de amonio, se agita y se separa la capa orgánica que se seca con carbonato de potasio por un corto tiempo. Al evaporar el disolvente al vacío queda el fulveno crudo en condiciones de ser purificado.

2. *Metilación de tioamidas-N,N-disustituidas*

0,1 mol de la tioamida disuelta en 40-50 ml de acetona seca se refluxen con 0,3 mol de yoduro de metilo. Por filtración o evaporación del disolvente se obtiene la sal de la tioamida S-metilada (10).

3. *Síntesis de 6-metil-6-morfolinfulveno*

Según el método general se hizo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 14,5 g (0,05 mol) de yoduro de S-metiletilidenmorfolinio (10). Los cristales amarillo rojizo, que quedaron al evaporar el tetrahidrofurano, se disolvieron en éter agregando carbono. Después de la filtración se enfrió a la temperatura del hielo seco, obteniéndose 5,46 g (Rendim. 62 %) de cristales amarillos de P. F. = 70-72° C. La muestra para análisis se recristalizó tres veces más en éter.

C ₁₁ H ₁₅ ON	(P. M. = 177,26)		
	C	H	N
% teórico	74,54	8,53	7,90
% práctico	74,29	8,67	8,14

4. Síntesis de 6-etil-6-piperidinfulveno

A partir de la tiopropionilpiperidina (11) se preparó, según el método general y refluxando una hora, el yoduro de S-metilpropilidenepiperidinio. Quedó, una vez evaporado el disolvente, un líquido amarillo que en reposo cristalizó. Se purificó disolviéndolo en poco cloroformo y precipitándolo con acetato de etilo. Cristales blancos pequeños de P. F. = 65-66° C.

$C_9H_{18}NSI$	(P. M. = 299.23)	
	I	N
% teórico	42,41	4,68
% práctico	41,10	4,49

Aunque se repitió varias veces la cristalización, el valor del yodo no mejoró.

El fulveno se obtuvo, según el método general, haciendo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 14,95 g (0,05 mol) de yoduro de S-metilpropilidenepiperidinio. El producto crudo, 9,5 g, que es un líquido rojo viscoso, no cristalizó. Por eso se sometió a destilación térmica a la bomba de aceite.

El cuerpo y la cola dieron 5,1 g (Rendim. 50 %) de un líquido amarillo (P. E. $_{0.1}$ = 106-107° C) que se redestiló para análisis, recogiéndose el cuerpo, un líquido amarillo claro, de P. E. $_{0.01}$ = 99° C.

$C_{13}H_{19}N$	(P. M. = 189,30)		
	C	H	N
% teórico	82,48	10,11	7,41
% práctico	82,37	10,11	7,52

5. Síntesis de 6-fenil-6-morfolinfulveno

Según el método general se hizo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 17,8 g (0,05 mol) de yoduro de S-metilbenciliden-

morfolinio (10). El residuo cristalino, amarillo sucio, que quedó una vez evaporado el disolvente, se cristalizó en alcohol-agua con carbono, obteniéndose 9,2 g (Rendim. 78 %) de cristales amarillos cilíndricos. Para análisis se recristalizó cuatro veces en éter. P. F. = 142-143° C.

$C_{16}H_{17}ON$	(P. M. = 239,32)		
	C	H	N
% teórico	80,30	7,16	5,85
% práctico	80,39	7,43	6,05

6. Síntesis de 6-(p-metoxifenil)-6-piperidinfulveno

A partir de la p-metoxitiobenzopiperidina (10) se preparó el yoduro de S-metil-p-metoxibencilidenpiperidinio siguiendo el método general y refluyendo durante una hora. Cristales amarillos de P. F. = 124-125° C.

$C_{14}H_{20}ONSI$	(P. M. = 377,02)	
	% Teórico	% Práctico
I	33,63	33,54

El fulveno se preparó, según el método general, haciendo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 18,85 g (0,05 mol) de yoduro de S-metil-p-metoxibencilidenpiperidinio. El producto crudo, de color café amarillo, se trató con alcohol-agua y carbono. Se obtuvieron 8,95 g (Rendim. 67 %) de cristales amarillos. Para análisis se recristalizó dos veces de alcohol-agua y cuatro de éter. P. F. = 116-118° C.

$C_{18}H_{21}ON$	(P. M. = 267,37)		
	C	N	H
% teórico	80,86	7,92	5,24
% práctico	80,54	8,17	5,12

7. Síntesis de 6-metil-6-(N-metilanilin)fulveno

A partir de la reacción de la N-metilacetanilida (17), disuelta en sulfuro de carbono, con el pentasulfuro de fósforo (10) se obtuvo la N-metiltioacetanilida. Se purificó en ligroína según Speziale y Smith (12), y se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento, 34,3 %, superior al señalado por ellos. El yoduro de S-metiletiliden-N-metilanilinio se preparó refluxando la N-metiltioacetanilida durante una hora y media, según el método general. El producto crudo se trató con cloroformo y acetato de etilo. Se obtuvieron cristales blancos de P. F. = 130-132° C.

$C_{10}H_{14}NSI$	(P. M. = 307,21)	
	% Teórico	% Práctico
I	41,31	41,58

El fulveno se preparó haciendo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 15,36 g (0,05 mol) de yoduro de S-metiletiliden-N-metilanilinio. El residuo de la evaporación del disolvente, color amarillo sucio, 13,54 g, se trató una vez con ligroína y carbono, recristalizándose tres veces más en ligroína para análisis. Cristales amarillos de P. F. = 105-106° C.

$C_{14}H_{15}N$	(P. M. = 197,28)		
	C	H	N
% práctico	85,52	7,38	7,06
% teórico	85,23	7,66	7,11

8. Síntesis de 6-fenil-6-(N-metil-N-acetaldehidodietilacetal)fulveno

A partir de 21,5 g de ácido carboximetilditiobenzoato (18), que se refluxaron con 35,83 g de N-metilaminoacetaldehidodietilacetal y 77 ml de agua, se obtuvieron 23 g de N-acetaldehidodietilacetal-N-

metiltiobenzamida. Este producto aceitoso se destiló, recogiéndose un líquido viscoso de color rojo de P. E._{0,4} = 160° C. Para análisis se destiló, recogiéndose la porción de P. E._{0,3} = 152-153° C. ($\eta_D^{16} = 1,5622$).

$C_{14}H_{21}O_2NS$	(P. M. = 267,39)	
	N	S
% teórico	5,23	12,63
% práctico	5,60	12,63

Por el método general, a partir de la N-acetaldehidodietilacetal-N-metiltiobenzamida, se preparó el yoduro de S-metilbencilden-N-acetaldehidodietilacetal-N-metilamonio, que es un líquido rojizo siruposo.

El fulveno se preparó haciendo reaccionar 0,1 mol de ciclopentadienil sodio con 20,46 g (0,05 mol) de yoduro de S-metilbencilden-N-acetaldehidodietilacetal-N-metilamonio. El producto crudo es un líquido rojo que en ligroína no cristalizó. Se purificó por destilación a la bomba de aceite. Con el baño de aceite a 200° C se inició, simultáneamente, la destilación y la polimerización del producto crudo, lo que influyó en el rendimiento de la síntesis. Se recogieron, cuerpo y cola, a P. E._{0,02} = 160-162° C, 4,2 g (Rendim. 30,7 %) de un líquido rojo claro. Para análisis se cristalizó tres veces en pentano a — 70° C. Agujas amarillas de P. F. = 45-47° C.

$C_{19}H_{25}O_2N$	(P. M. = 299,40)		
	C	H	N
% teórico	76,22	8,42	4,68
% práctico	76,07	8,70	4,38

IV. CONCLUSIONES

1. Las síntesis de 6-aminofulvenos se pueden realizar a partir de ciclopentadienil sodio y tioamidas-N,N-disustituidas metiladas con yoduro de metilo.

2. La ventaja sobre los métodos conocidos (5, 6, 7) es su aplicación general. Además, la metilación de las tioamidas es muy fácil y el grupo S-CH₃ es un grupo saliente poderoso en las reacciones de sustitución nucleofílica.

3. Esta síntesis también puede realizarse en presencia de otros grupos funcionales, como por ejemplo acetales, y permite probablemente la elaboración de un nuevo camino hacia los pseudoazulenos.

B I B L I O G R A F Í A

- (1) THIELE, J. «Ber.», 33, 666 (1900).
- (2) DAY, J.: «Chem. Rev.», 53, 167 (1953).
- (3) BERGMANN, E. D.: *The Fulvenes* en J. W. Cook, Ed., «Progress in Organic Chemistry», vol. III, Butterworths, London, 1955, pp. 81-161.
- (4) PAUSON, P. L.: *Compounds Derived from Cyclopentadiene* en D. Ginsburg, Ed., «Non-Benzenoid Aromatic Compounds», Interscience Publishers, Inc., New York, 1959, pp. 107-136.
- (5) MEERWEIN, H. y colaboradores: «Ann.», 641, 1 (1961).
- (6) HAFNER, K. y colaboradores: «Ann.», 661, 52 (1963).
- (7) — — «Angew. Chem.», 75, 35 (1963).
- (8) BREDERECK, H. y colaboradores: «Ber.», 96, 1350 (1963).
- (9) HARTKE, K.H *Tetrahedron Letters*, en impresión.
- (10) PEAK, D. A. y STANSFIELD, F.: «J. Chem. Soc.», 4067 (1952).
- (11) JENSEN, K. A. y PEDERSEN, C.: «Acta Chem. Scand.», 15, 1087 (1961).
- (12) SPEZIALE, A. J. y SMITH, L. R. «J. Org. Chem.», 28, 3492 (1963).
- (13) DAY, J. H. y JENKINS, R.: «J. Org. Chem.», 23, 2039 (1958).
- (14) WOOD, J. C.: «Anal. Chem.», 30, 1339 (1958).
- (15) ANDERSON, A. G. y colaboradores: «J. Am. Chem. Soc.», 85, 3448 (1963).
- (16) WILKINSON, G.: «Org. Synth.», 36, 31 (1956).
- (17) MORGAN, G. T. y GRIST, W. R.: «J. Chem. Soc.», 113-114, 691 (1918).
- (18) KJAER, A.: «Acta Chem. Scand.», 4, 1347 (1950).