



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

FACULTAD DE QUÍMICA

CICLOPROPENOS: COMPUESTOS TENSIONADOS AL

SERVICIO DE LA SÍNTESIS ORGÁNICA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

(MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE)

Darío Coto Menéndez, Julio 2021

## Índice

1. INTRODUCCIÓN .....	3
1.1. GENERALIDADES.....	3
1.2. SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS .....	6
1.2.1. ELIMINACIÓN 1,2.....	6
1.2.1. CICLOADICIONES [2+1] .....	7
1.3. REACTIVIDAD DE LOS CICLOPROPENOS .....	8
1.4. GENERACIÓN DE CARBENOS A PARTIR DE CICLOPROPENOS.....	8
1.4.1. REACCIONES DE METÁTESIS.....	9
1.4.2. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN .....	9
1.4.3. SILILCICLOPROPENOS .....	13
1.5. OBJETIVO .....	16
1.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	17
1.6.1. SÍNTESIS DE LOS SILILCICLOPROPENOS <b>105</b> .....	17
1.6.2. RESULTADOS PRELIMINARES .....	17
1.6.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN .....	21
1.6.4. ESTUDIO DE LA GENERALIDAD DE LA REACCIÓN .....	24
1.6.5. PROPUESTA MECANÍSTICA.....	27
1.7. CONCLUSIONES .....	30
1.8. PARTE EXPERIMENTAL .....	31
1.8.1. GENERALIDADES .....	31
1.8.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO.....	31
1.8.1.2. DISOLVENTES .....	31
1.8.1.3. REACTIVOS.....	31
1.8.1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	31
1.9. SÍNTESIS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS SILILCICLOPROPENOS <b>105a-c</b> .....	32
2. SÍNTESIS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS SILILCICLOPROPANOS <b>107a-u</b> .....	34
3. BIBLIOGRAFÍA .....	53



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. GENERALIDADES

Los ciclopropanos son compuestos que contienen un carbociclo de 3 eslabones que presentan un doble enlace (Figura 1).



**Figura 1.** Estructura general del ciclopropeno

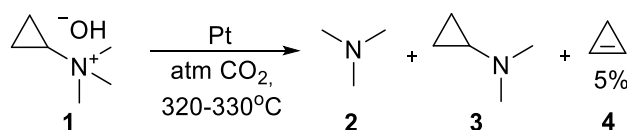
Estos compuestos poseen una elevada tensión de anillo ya que se trata de la molécula cíclica más pequeña que, además, presenta una insaturación. La elevada energía de los ciclopropanos<sup>1</sup> hace que sean, de manera general, moléculas más reactivas que los alquenos y alquinos (ver Tabla 1).



115 kJ·mol<sup>-1</sup> 227 kJ·mol<sup>-1</sup> 172 kJ·mol<sup>-1</sup> 110 kJ·mol<sup>-1</sup> 142 kJ·mol<sup>-1</sup>

**Tabla 1.** Energía de tensión de anillo en carbociclos de 3, 4 y 5 eslabones.

Aunque la estructura de los ciclopropanos fue postulada en el siglo XIX, la formación de ciclopropeno no fue descrita hasta 1922 por Dem'yanov y Doyarenko<sup>2</sup> (Esquema 1).

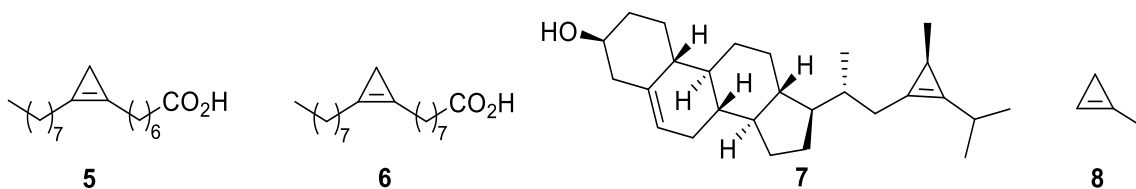


**Esquema 1.** Primera síntesis del ciclopropeno

Aunque el proceso no tiene utilidad desde el punto de vista sintético, esta reacción supone la primera evidencia sobre la posibilidad de preparar y aislar ciclopropanos.

Pese a su peculiar estructura (Figura 2), el anillo de ciclopropeno es una estructura presente en algunos productos naturales como son los ácidos malválico (5) y estercúlico (6)<sup>3</sup> o un derivado de un esteroide como el calisterol (7).<sup>4</sup>

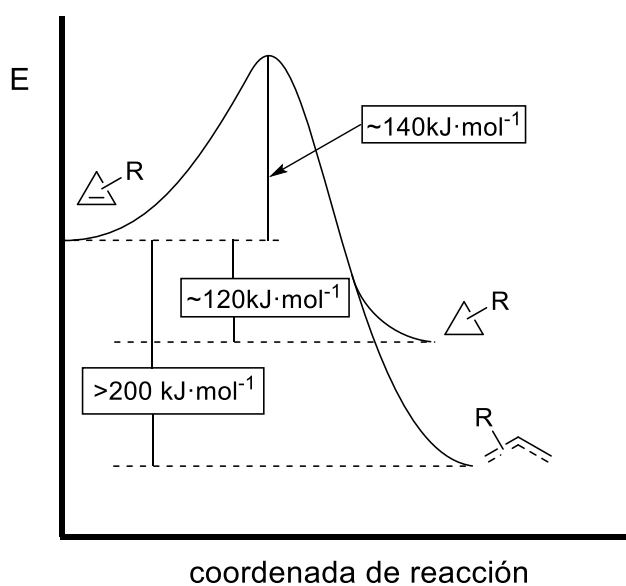




**Figura 2.** Ácidos malvático y estercúlico, calisterol y 1-metilciclopropeno

En cuanto a aplicaciones en la industria, el 1-metilciclopropeno **8** se usa para la conservación de la fruta inhibiendo su proceso de maduración.<sup>5</sup>

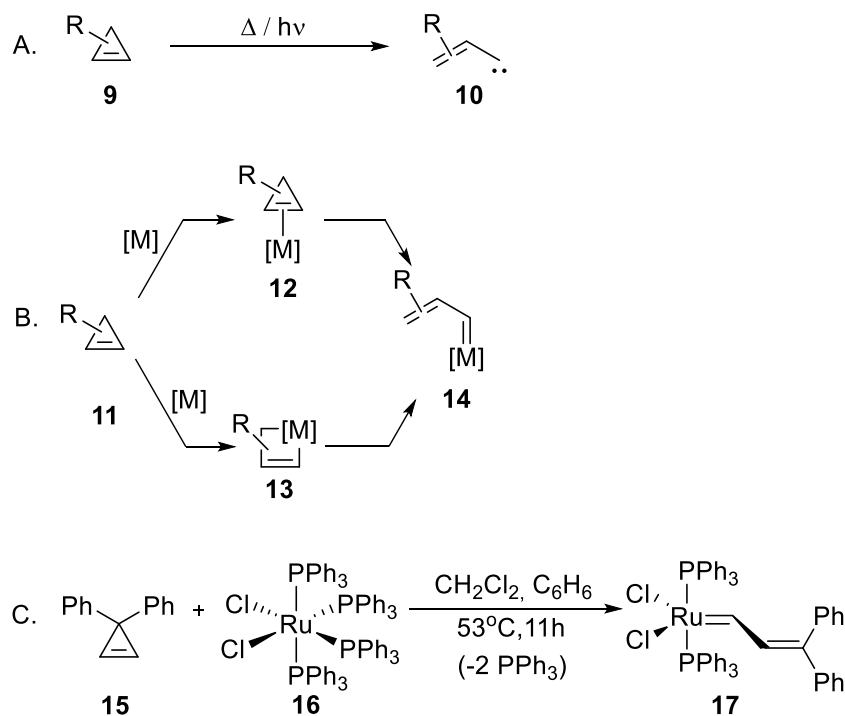
Aunque los ciclopropenos sean estructuras altamente tensionadas menos estables que los ciclopropanos o los productos derivados de cadena abierta, poseen una elevada energía de activación que los hace cinéticamente estables ( $E_a = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>6</sup> y que su apertura (en ausencia de otros reactivos) requiera calentamientos elevados o irradiación (Figura 3).



**Figura 3.** Estabilidad relativa de los ciclopropenos

En cuanto a su reactividad, una de las características diferenciadoras con respecto a alquenos y alquinos, es la capacidad de los ciclopropenos para generar intermedios de tipo carbeno a través de una reacción de apertura de anillo (Esquema 2). Bajo condiciones

fotoquímicas o térmicas, los ciclopropanos sufren la ruptura de un enlace  $\sigma$  C-C generando especies vinil carbeno (Esquema 2A). Las reacciones de apertura de anillo para generar intermedios carbeno promovidas por metales, en condiciones estequiométricas o catalíticas, transcurren a través de un complejo  $\pi$ . El metal se coordina con el doble enlace del ciclopropano y facilita la apertura del anillo con ruptura de un enlace  $\sigma$  C-C para generar un intermedio metálico vinil carbeno (Esquema 2B).<sup>7</sup> Alternativamente, se ha propuesto la inserción del metal con ruptura del enlace  $\sigma$  C-C (adición oxidante) y posterior apertura (**13**). Los ciclopropanos jugaron un papel relevante en el conocimiento del mecanismo de las reacciones de metátesis catalizadas por rutenio, reacción por la cual se les otorgó el premio Nobel a Grubbs, Schrock y Chauvin. En este sentido, el complejo **17** se utilizó como catalizador en procesos de metátesis, demostrando el papel fundamental de los intermedios de tipo carbeno en esta reacción.

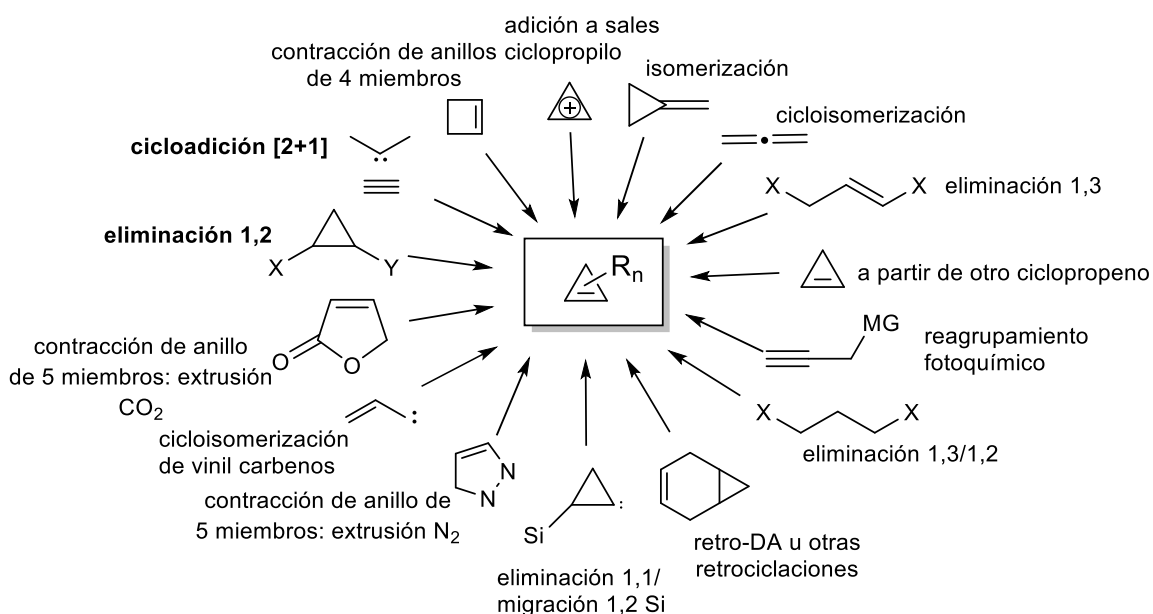


**Esquema 2.** Reacción de apertura de anillo para dar carbenos.

En las siguientes secciones se describe de forma breve los aspectos más relevantes relacionados con la síntesis y reactividad general de ciclopropanos haciendo énfasis en los aspectos más relacionados con esta memoria.

## 1.2. SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS

Existen numerosos métodos de síntesis de ciclopropanos, que se encuentran recogidos en el Esquema 3.



**Esquema 3:** Métodos de formación de ciclopropanos

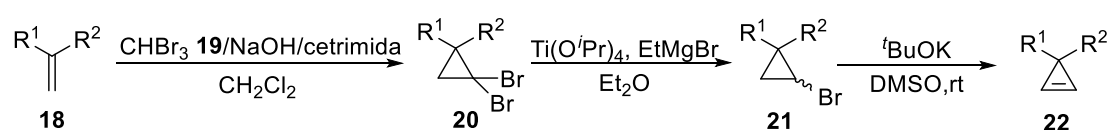
Sin embargo, por su simplicidad y generalidad, se usan habitualmente 2 métodos para su síntesis:

- La eliminación 1,2 a partir de un ciclopropano con sustituyentes adecuados en los carbonos 1 y 2.
- La cicloadición [2+1] entre un alquino y un carbeno.

### 1.2.1. ELIMINACIÓN 1,2

La reacción de eliminación 1,2 es la última etapa de una secuencia sintética que comienza con la ciclopropanación de un alqueno **18** con el dibromocarbano generado a partir de

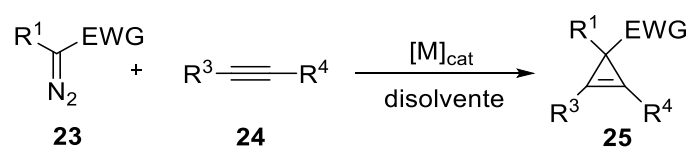
bromoformo (**19**) en medio básico en condiciones de catálisis por transferencia de fase. El dibromociclopropano **20** se reduce parcialmente en presencia de EtMgBr y cantidades catalíticas de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  generando el correspondiente ciclopropano monobromado **21**. Este último sufre la última eliminación 1,2 usando *tert*-butóxido de potasio en DMSO como base, obteniendo el ciclopropeno final **22**. Este método de síntesis está limitado a la preparación de ciclopropenos 1,1-disustituídos y no es posible obtener productos con el doble enlace sustituido.<sup>8</sup>



**Esquema 4.** Síntesis de ciclopropenos 1,1-disustituídos mediante reacción de eliminación 1,2.

### 1.2.1. CICLOADICIONES [2+1]

La cicloadición de carbenos con alquinos catalizada por metales de transición (Esquema 5) es un método más directo, siempre y cuando el carbeno sea accesible. Según esto, el método se centra de forma casi exclusiva en el uso de diazocompuestos **23** estabilizados por grupos electroattractores,<sup>7</sup> que son estables y, en general, fácilmente manipulables.

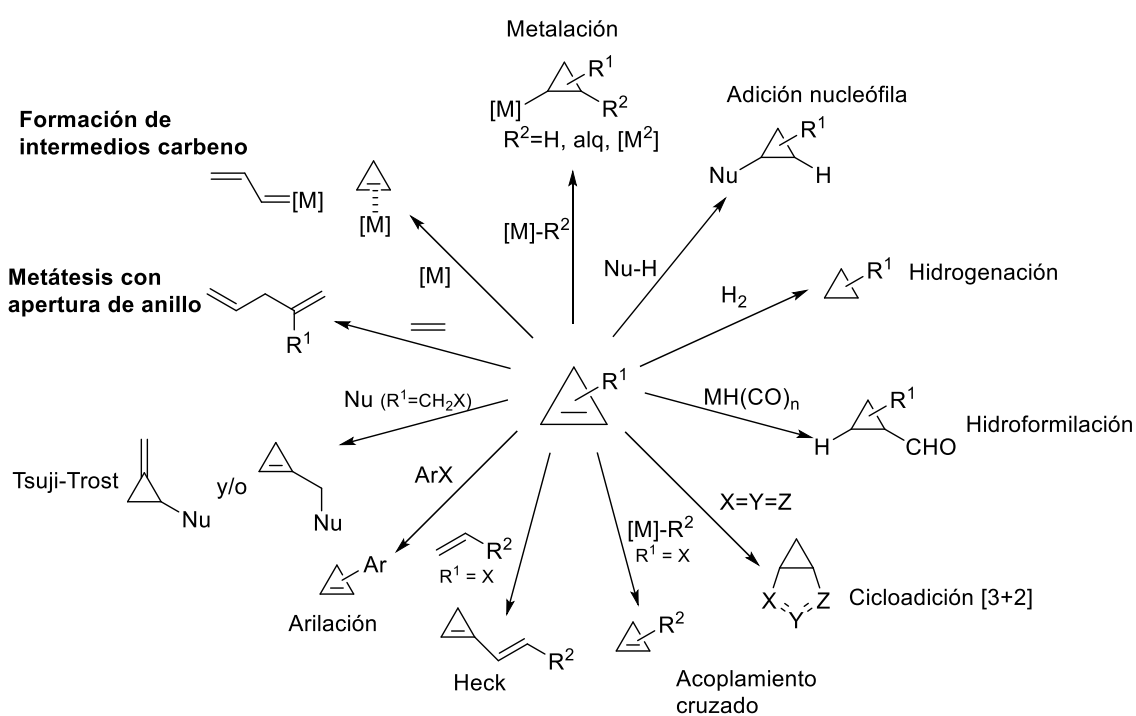


**Esquema 5.** Síntesis de ciclopropenos 2,3-sustituídos mediante reacción de cicloadición [2+1]

Además de ser un método rápido, también permite preparar ciclopropenos sustituidos **25** en los carbonos olefínicos del ciclopropeno. Sin embargo, es necesario controlar las condiciones de reacción para evitar que el ciclopropeno siga reaccionando con el catalizador.

### 1.3. REACTIVIDAD DE LOS CICLOPROPENOS

Los ciclopropenos, debido al doble enlace, presentan reactividad propia de los alquenos pero, además, debido a su peculiar estructura, les proporcionan algunas formas de reactividad exclusivas. En el Esquema 6, se recogen algunos de los modos de reactividad más característicos y que ponen en manifiesto su utilidad desde el punto de vista sintético.<sup>9</sup>



Esquema 6. Modos de reactividad de los ciclopropenos.

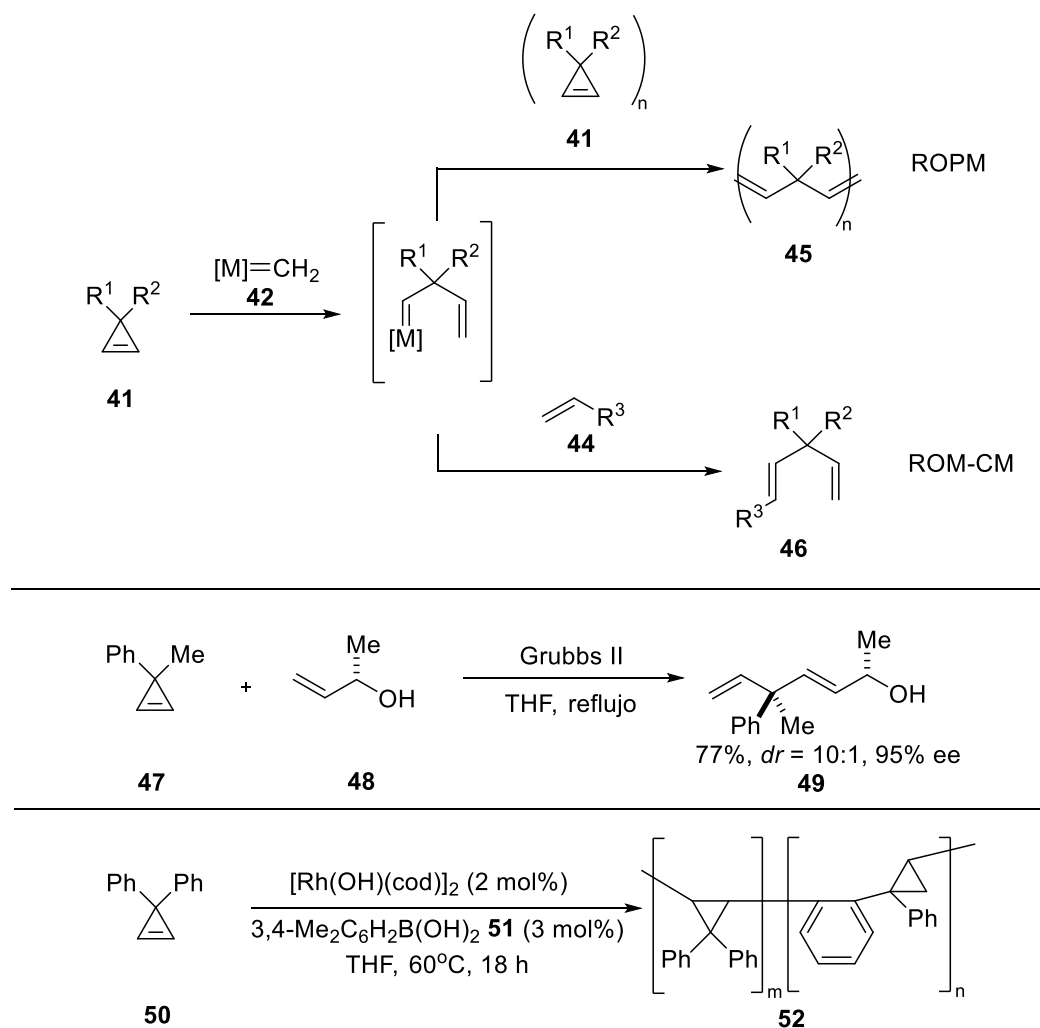
Por su relación con esta memoria, solo se describirán a continuación los ejemplos más destacados relacionados con la generación de intermedios metal vinil carbeno.

### 1.4. GENERACIÓN DE CARBENOS A PARTIR DE CICLOPROPENOS

Como se comentó en la Sección 1.1., los ciclopropenos pueden utilizarse como precursores de intermedios metal vinil carbeno. Este método se ha aplicado principalmente a reacciones de metátesis y ciclopropanación, típicas de esta clase de intermedios.

### 1.4.1. REACCIONES DE METÁTESIS

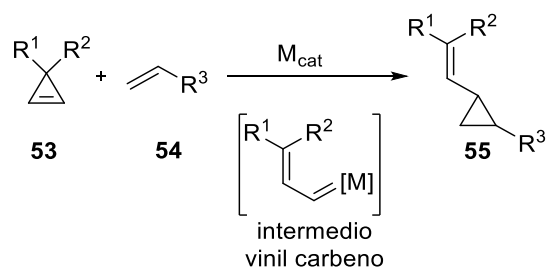
Los ciclopropanos pueden dar reacciones de metátesis con facilidad debido a la liberación de la tensión de anillo (Esquema 13). Entre los diferentes tipos de reacciones de metátesis, los ciclopropanos se han usado particularmente en ROM-CM<sup>10</sup> y ROPM.<sup>11</sup>



Esquema 13. Reacciones de metátesis con ciclopropanos.

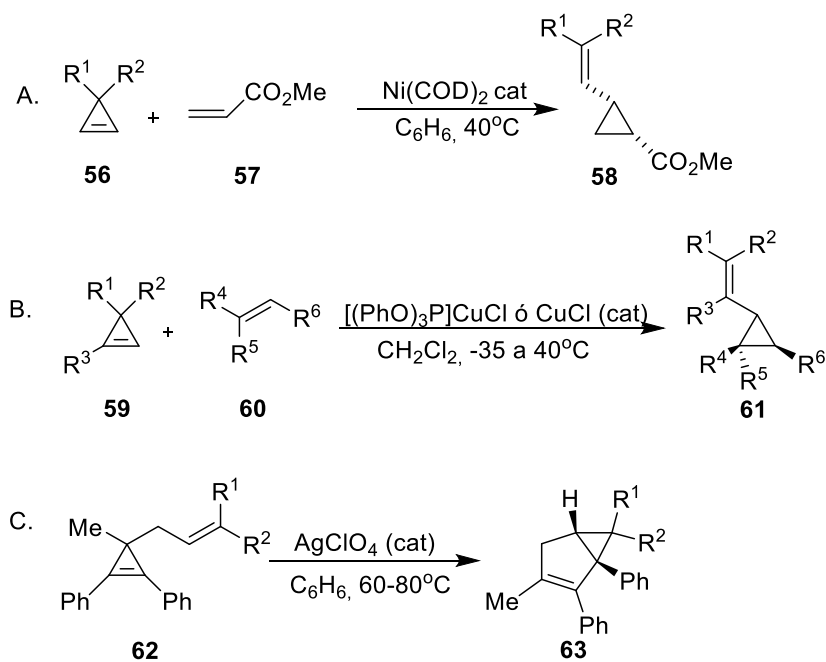
### 1.4.2. REACCIONES DE CICLOPROPANACIÓN

Las reacciones de ciclopropanación utilizando ciclopropanos como fuente de carbeno dan lugar a vinil ciclopropanos **55** (Esquema 15).



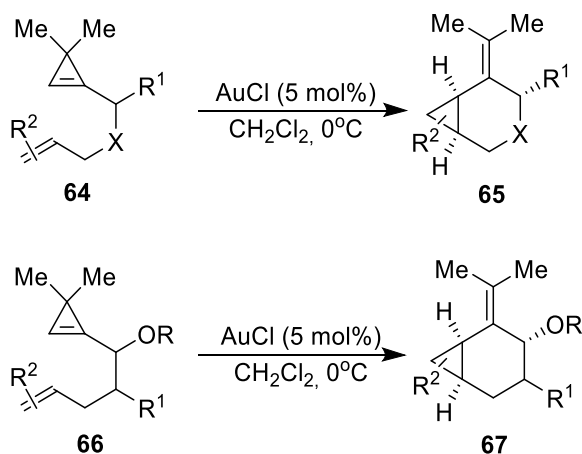
**Esquema 15.** Reacción general de ciclopropanación a través de intermedios metal-carbeno

En 1974, Binger y colaboradores<sup>12</sup> fueron los primeros en describir la ciclopropanación intermolecular de alquenos deficientes electrónicamente usando ciclopropenos 3,3 disustituidos en presencia de cantidades catalíticas de un complejo de Ni(0). Posteriormente, Nefedov y colaboradores<sup>13</sup> en 1982, describieron la reacción de ciclopropenos con alquenos catalizada por sales de Cu(I). Por otra parte, la reacción de ciclopropanación intramolecular usando derivados del 3-alilciclopropenos en presencia de  $\text{AgClO}_4$  fue descrita por Padwa y colaboradores<sup>14</sup> en 1981 (Esquema 16). En estos estudios, no se aborda la generalidad o aspectos relacionados con la selectividad de la reacción, siendo el número de ejemplos muy reducido.



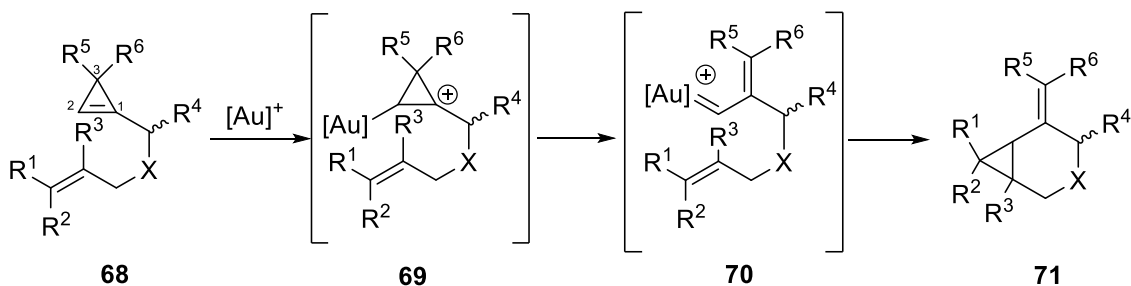
**Esquema 16.** Reacciones de ciclopropanación a partir de vinil carbenos.

Con el desarrollo de la catálisis con oro, el uso de los ciclopropanos en reacciones de ciclopropanación tuvo un nuevo impulso. Así, Cossy y colaboradores, describieron en 2010 reacciones de ciclopropanación intramolecular a partir de ciclopropen-enos.<sup>15</sup> Los ciclopropanos, obtenidos a partir de un alqueno sustituido, se obtienen con alta diastereo- y estereoselectividad (Esquema 17).



**Esquema 17.** Reacciones de ciclopropanación con Au como catalizador

La formación del metal-carbeno intermedio ocurre de manera regioselectiva, ya que se asume la formación de una carga parcial positiva sobre el carbono más sustituido, seguido de un reagrupamiento con ruptura del enlace C2-C3 del ciclopropeno (Esquema 18). Estudios computacionales llevados a cabo por Ariafard y sus colaboradores<sup>16</sup> apoyaron esta propuesta.

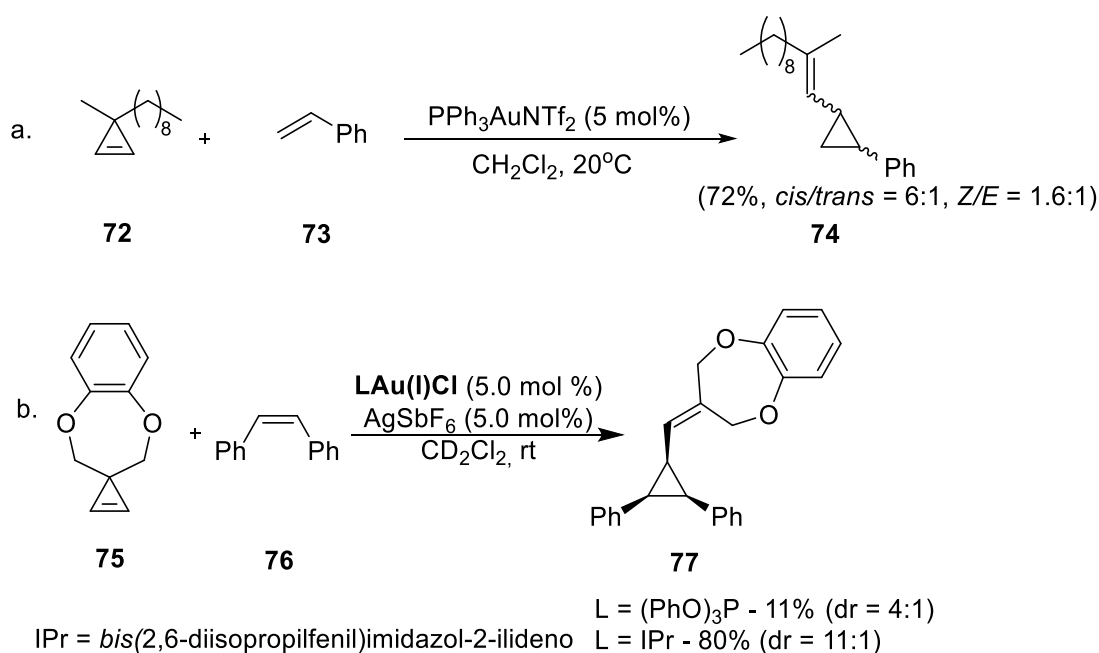


**Esquema 18.** Reacción de ciclopropanación catalizada por Au con sus intermedios.

Dentro del contexto de la catálisis de oro, la reacción de ciclopropanación se ha usado para estudiar la naturaleza del enlace Au=C. Por una parte, Lee y colaboradores

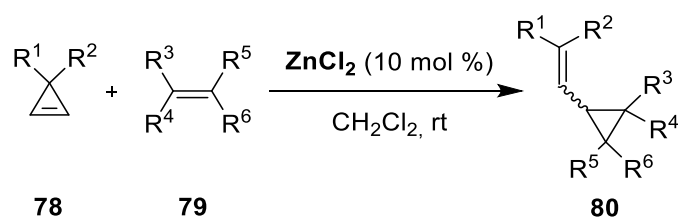


describieron la reacción de ciclopropanación del estireno utilizando el ciclopropeno **72** (Esquema 19a).<sup>17</sup> Por otra parte, Toste y colaboradores estudiaron la influencia del ligando tanto en la estructura como en la reactividad del intermedio carbeno de oro generado a partir del ciclopropeno **75** en la reacción con el *cis*-estilbena.<sup>18</sup> con intermedios oro-carbeno formados a partir de un ciclopropeno con distintos catalizadores. Este estudio demuestra que ligandos  $\pi$ -ácidos como el fosfito dan lugar a intermedios de mayor carácter carbocatiónico poco eficientes en la reacción de ciclopropanación. En cambio, con el uso de catalizadores con ligandos  $\sigma$ -dadores como un carbeno *N*-heterocíclico, que genera un intermedio con un mayor carácter carbeno, se obtienen ciclopropanos con buenos rendimientos de una determinada manera estereoespecífica (Esquema 19b).



**Esquema 19.** Efecto del ligando en el catalizador de Au en la reacción de ciclopropanación

En 2015, nuestro grupo de investigación demostró que la ciclopropanación de alquenos con la generación *in situ* de vinil carbenos usando ciclopropenos 3,3-disustituidos podía llevarse a cabo con sales de zinc como catalizador (Esquema 20).<sup>19</sup>



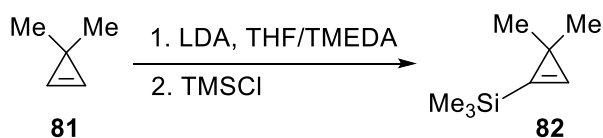
**Esquema 20.** Reacción de ciclopropanación usando  $\text{ZnCl}_2$  como catalizador

Cabe destacar que el  $\text{ZnCl}_2$  mostraba un mejor comportamiento catalítico que los típicos de Au. De esta manera se obtenían vinil ciclopropanos con buenos rendimientos y con una amplia generalidad en cuanto al alqueno que ciclopropanan. Esto se une a la ventaja del uso de catalizadores de zinc, atendiendo a su bajo precio y baja toxicidad.

#### 1.4.3. SILILCICLOPROPENOS

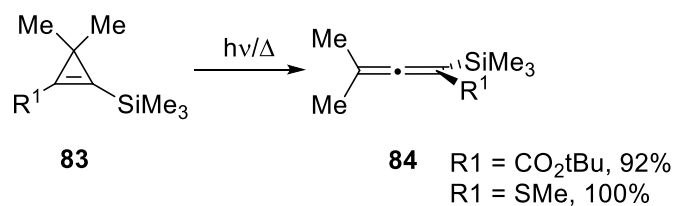
Por su relación con el trabajo recogido en esta memoria, en esta sección se presenta la química de los ciclopropenos sustituidos con silicio.

De Meijere y colaboradores fueron en 1986 los primeros en describir la formación de sililciclopropenos.<sup>20</sup> La preparación de este tipo de compuestos comenzaba con la desprotonación del ciclopropeno 3,3-disustituido con LDA en THF/TMEDA para luego reaccionar con cloruro de trimetilsilano para obtener los derivados monosililados del ciclopropeno (Esquema 21).

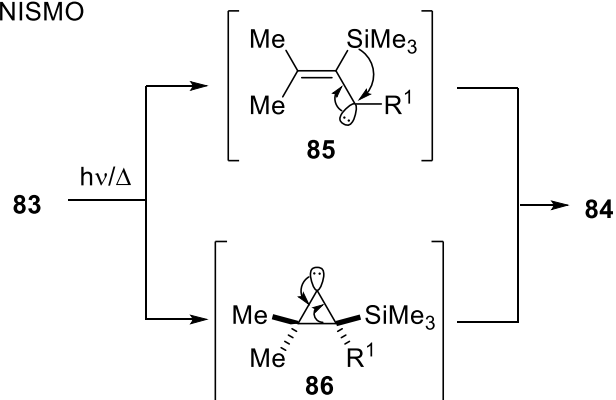


**Esquema 21.** Formación de sililciclopropenos llevada a cabo por de Meijere.

De Meijere estudió la reactividad de algunos sililciclopropenos.<sup>20</sup> Como se muestra en el Esquema 22, el ciclopropeno **83** bajo condiciones térmicas y fotolíticas experimenta un reordenamiento al aleno **84**.

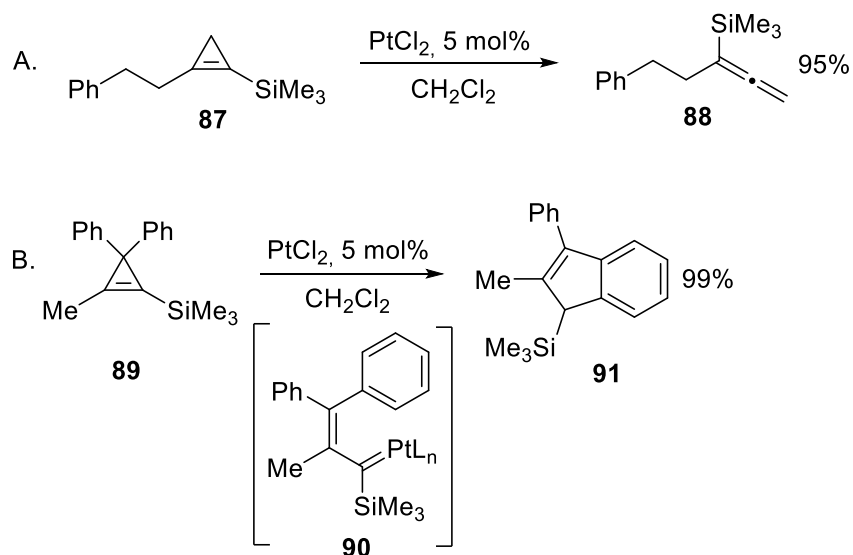


MECANISMO



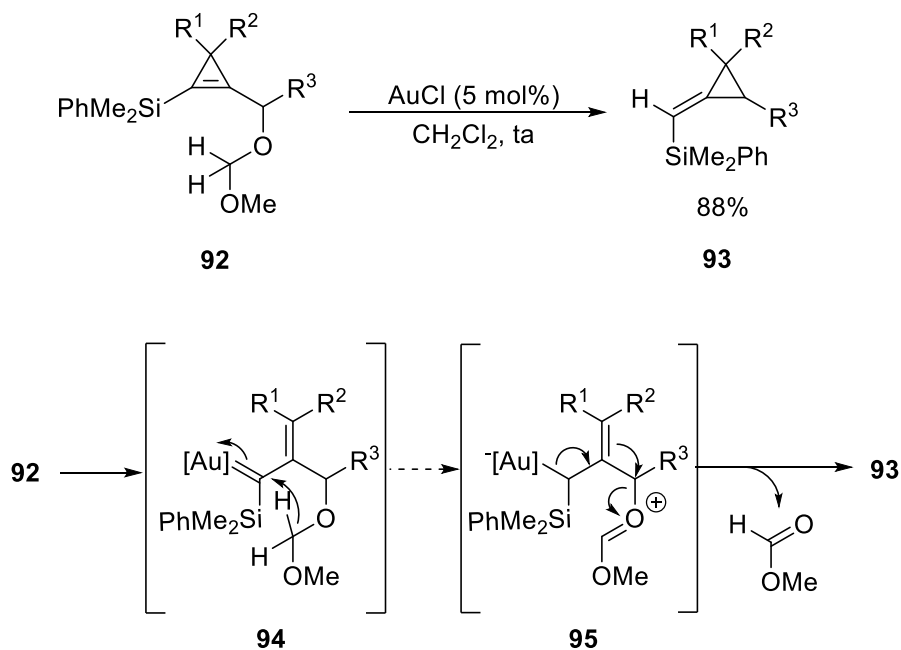
**Esquema 22.** Reagrupamiento ciclopropeno-aleno.

Lee y colaboradores, en 2011, describieron ese mismo tipo de reagrupamiento en presencia de PtCl<sub>2</sub> y en condiciones suaves de reacción.<sup>21</sup> Además, en el caso del 3,3-difenilciclopropeno sililado **89** no se obtiene el aleno esperado sino el indeno **91**. La formación de **91** puede explicarse con la formación del intermedio carbeno de Pt **90** que reacciona con el anillo a través de una inserción formal C-H (Esquema 23).



**Esquema 23.** Reactividad de sililciclopropenos en presencia de PtCl<sub>2</sub>

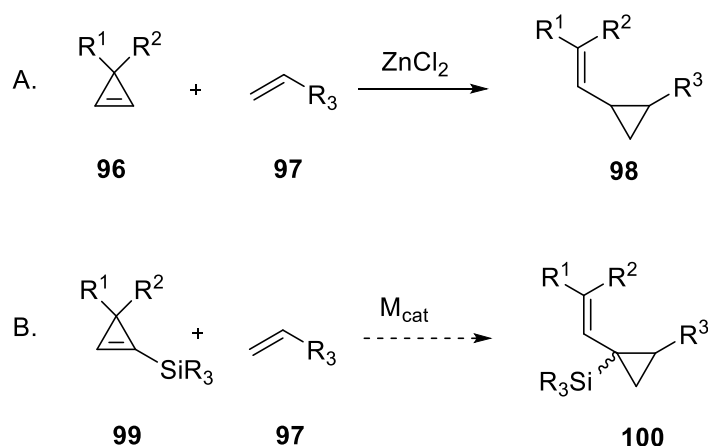
Cossy y colaboradores describieron en 2016 el reagrupamiento de (sililciclopropenil)(metil)éter a (sililmetilen)ciclopropano catalizada por Au (Esquema 24).<sup>22</sup> El carbeno se forma sobre el carbono  $\alpha$  debido al efecto  $\beta$  del silicio. Dicho efecto será comentado más adelante en la memoria.



**Esquema 24.** Reagrupamiento de metilsililciclopropenos en (sililmetilen)ciclopropanos

## 1.5. OBJETIVO

Teniendo en cuenta los resultados previos del grupo en reacciones de ciclopropanación utilizando ciclopropanos y los antecedentes en la química de los sililciclopropanos, el objetivo de este Trabajo Fin de Máster es ampliar la reacción de ciclopropanación al uso de sililciclopropanos.



**Esquema 25.** Reacción de A. Ciclopropanación desarrollada en el grupo de investigación

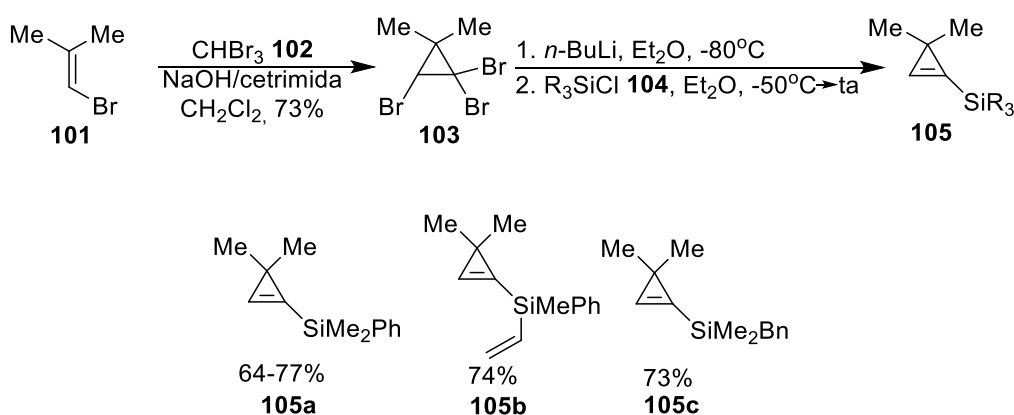
B. Ciclopropanación usando sililciclopropanos.

Esta transformación nos permitiría, en principio, la síntesis de derivados de vinil ciclopropano sustituidos con silicio. Con este método, se evitaría la necesidad de preparar diazocompuestos como precursores del intermedio vinil carbeno. Por otra parte, los compuestos generados podrían ser útiles en síntesis ya que en la misma molécula habría presentes varias funcionalidades interesantes como el fragmento vinil ciclopropano y alil silano, lo que ofrecería la posibilidad de funcionalizar el enlace C-Si.

## 1.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.6.1. SÍNTESIS DE LOS SILILCICLOPROPENOS **105**

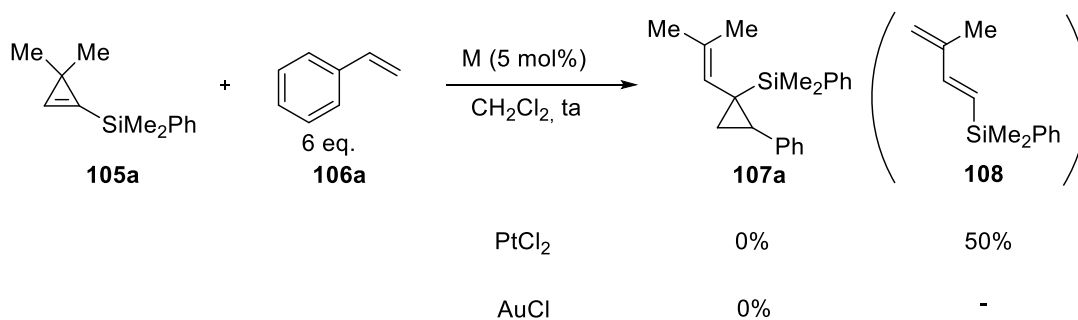
En primer lugar, se prepararon los sililciclopropenos **105** mediante una metodología descrita en la bibliografía.<sup>24</sup> Este método consiste en 2 etapas. En la primera, a partir del 1-bromo-2-metilprop-1-eno **101**, un compuesto comercialmente disponible, se llevó a cabo la ciclopropanación con el dibromocarbeno generado a partir de **102** en medio básico y usando la cetrimida como catalizador de transferencia de fase, obteniéndose el ciclopropano **103** con buen rendimiento y a escala multigramo (>80 g). Los sililciclopropenos **105** pueden generarse fácilmente mediante el tratamiento de **103** con 2 equivalentes de *n*-butil litio a baja temperatura y posterior adición de un clorosilano. De esta forma se sintetizaron los compuestos **105a-c** con buenos rendimientos (Esquema 26).



Esquema 26. Síntesis de los sililciclopropenos **105**.

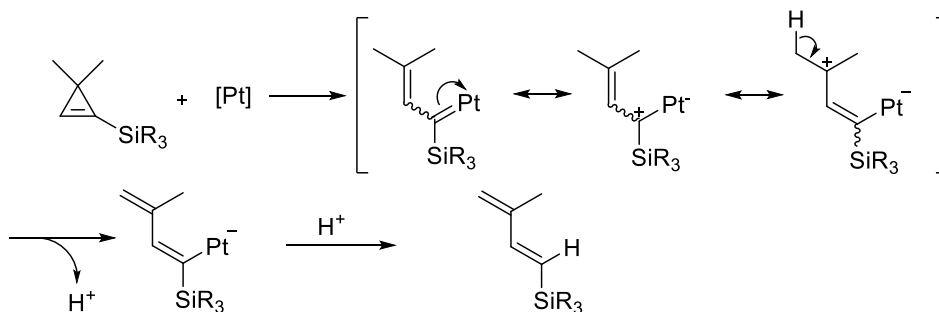
### 1.6.2. RESULTADOS PRELIMINARES

Teniendo en cuenta los precedentes más recientes para la formación de vinil carbenos metálicos a partir de sililciclopropenos (catalizadas por platino<sup>22</sup> y por oro<sup>23</sup>), se evaluó la posibilidad de aplicar estos catalizadores a la reacción del sililciclopropeno **105a** con estireno **106** (Esquema 27).



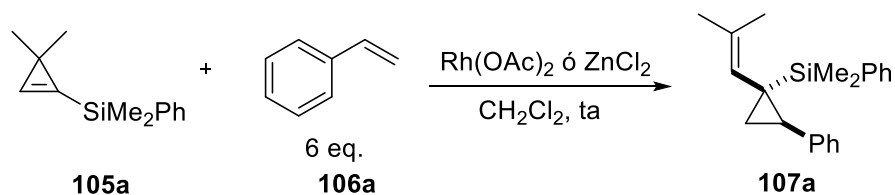
**Esquema 27.** Reactividad del silicociclopropeno **105a** con estireno (**106**) en presencia de catalizadores.

Sin embargo, en ninguno de los casos se observó la formación del producto de ciclopropanación esperado. Mientras que en el caso del oro solo se observa la degradación del ciclopropeno, el uso de PtCl<sub>2</sub> dio lugar mayoritariamente al dieno **108** con un rendimiento moderado (50%),<sup>25</sup> junto con otros productos de reacción no identificados. La formación del dieno **108** puede explicarse mediante la generación del intermedio carbeno de platino esperado. Este sufre una desprotonación vinílica/protodesmetalación para dar lugar a **108**, sin la participación del estireno presente en el medio (Esquema 28).



**Esquema 28.** Propuesta mecanística para la formación de **108**.

A continuación, y siguiendo los antecedentes de nuestro grupo de investigación, se probaron diferentes catalizadores de zinc y de rodio<sup>19</sup> cuyo uso como formadores de vinil carbenos a partir de ciclopropenos ya había sido confirmado anteriormente.



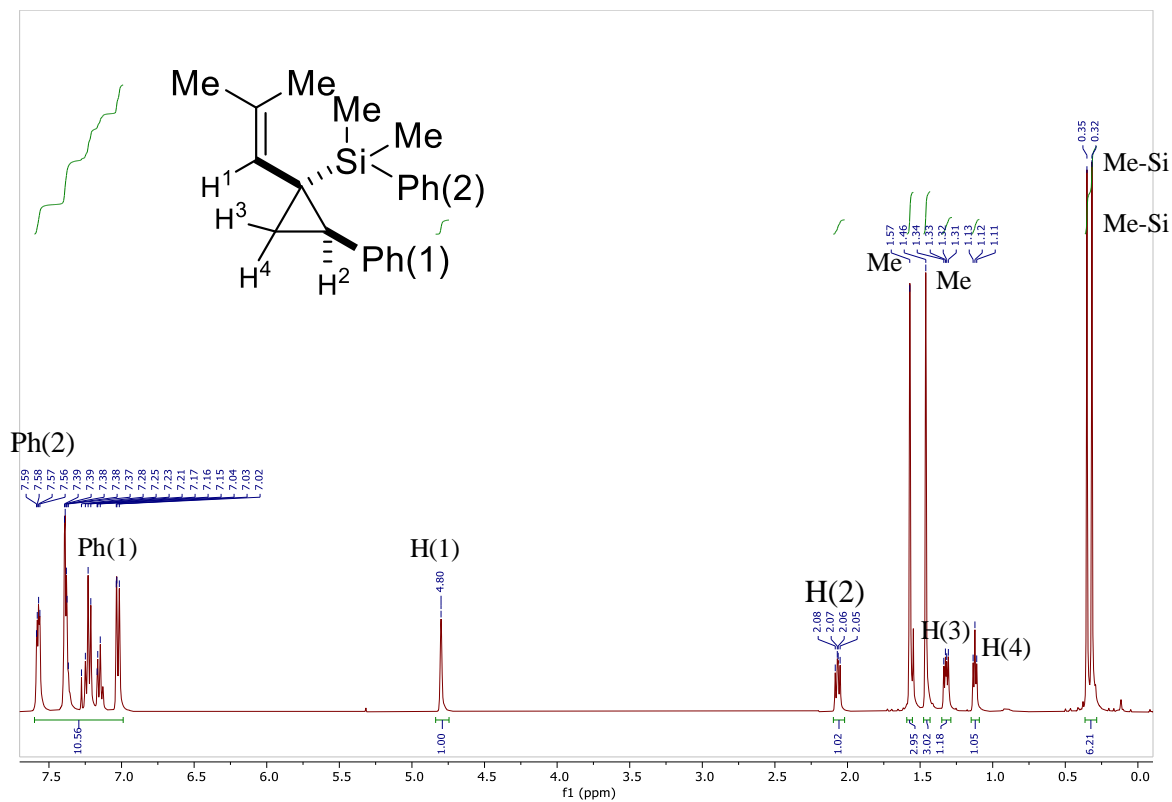
Entrada	Catalizador	% Conversión	% Rendimiento	Tiempo (h)
1	Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (2.5 mol%)	100	0	16
2	ZnCl <sub>2</sub> (10 mol%)	>95	49	3
3	ZnBr <sub>2</sub> (10 mol%)	>95	45	3
4	Zn(OTf) <sub>2</sub> (10 mol%)	30	7	24

**Esquema 29.** Reacción de ciclopropanación catalizada por rodio y zinc

Mientras que el uso de rodio no dio lugar a reacción alguna, recuperándose parcialmente el ciclopropeno de partida, las reacciones con ZnCl<sub>2</sub> y ZnBr<sub>2</sub> permitieron obtener el producto de ciclopropanación **107a** con rendimientos moderados y elevada diastereoselectividad (>20:1). Por el contrario, el uso de Zn(OTf)<sub>2</sub> da lugar a **107a** con un rendimiento muy bajo (Esquema 29).

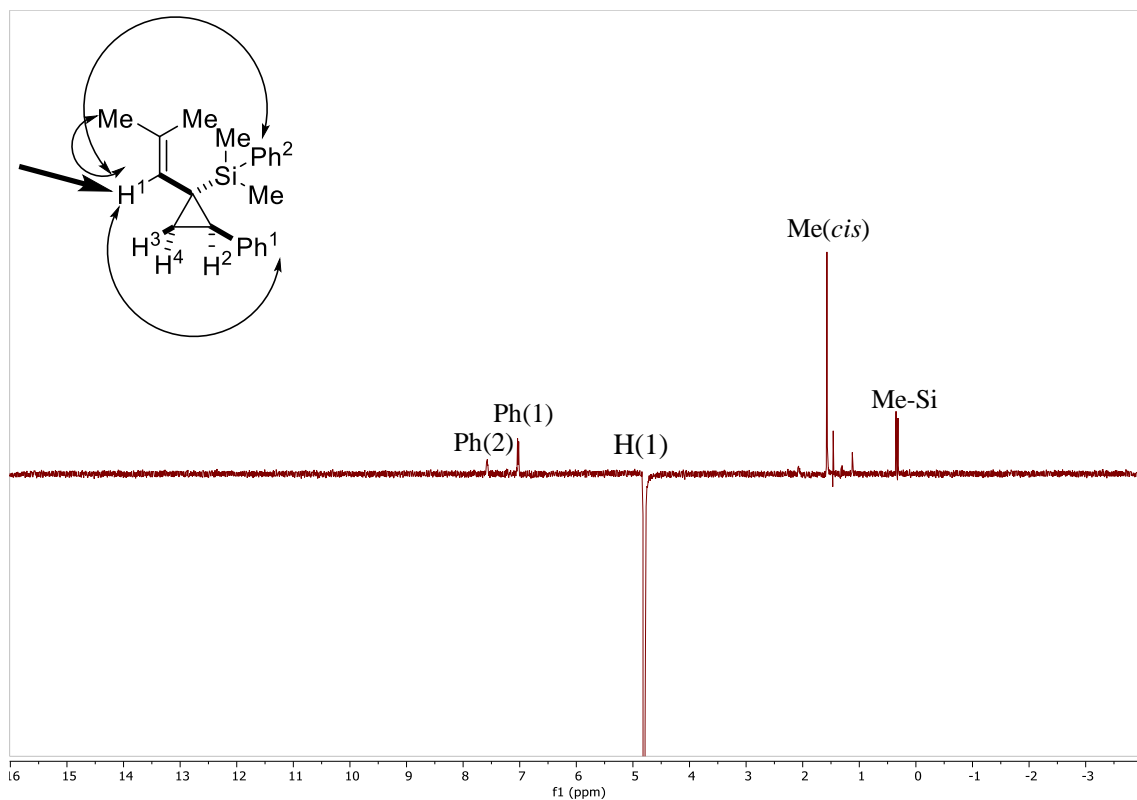
En cuanto a la estructura del vinil ciclopropano **107a**, se determinó mediante RMN y la configuración relativa de sus sustituyentes se confirmó mediante un experimento nOe.





**Figura 4.**  $^1\text{H}$  RMN del ciclopropano **107a**

En la Figura 4 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  RMN del ciclopropano **107a**. Entre todas las señales, las que serán usadas para la posterior asignación de la configuración relativa del compuesto son el singlete a 4.80 ppm (H(1)); el doble doblete a 2.06 ppm (H(2)); otro doble doblete a 1.32 ppm (H(3)) y un triplete (aparente) a 1.12 ppm (H(4)).

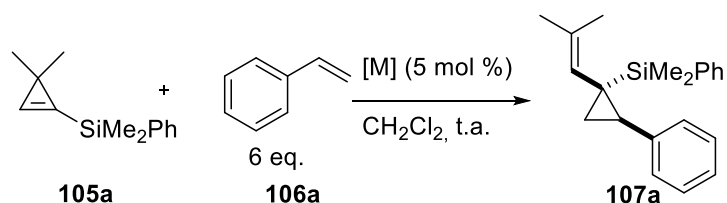


**Figura 5.** nOe selectivo al hidrógeno vinílico H<sup>1</sup>.

Como se puede observar en la Figura 5, al realizar un experimento de nOe selectivo irradiando al hidrógeno vinílico H<sup>1</sup> (4.80 ppm), se observa señal nOe con los hidrógenos de ambos anillos aromáticos. Esto significa que tanto el hidrógeno vinílico como el fenilo que proviene del estireno están para el mismo lado del anillo de ciclopropano y, por tanto, se encuentran en disposición relativa *cis*.

### 1.6.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

A pesar de que el resultado de la reacción con sales de zinc muestra la viabilidad necesaria para llevar a cabo la reacción, con objeto de mejorar el rendimiento, se evaluaron otros catalizadores con potencial capacidad para generar intermedios metal-carbeno (Esquema 29).



Esquema 30. Optimización de las condiciones de reacción

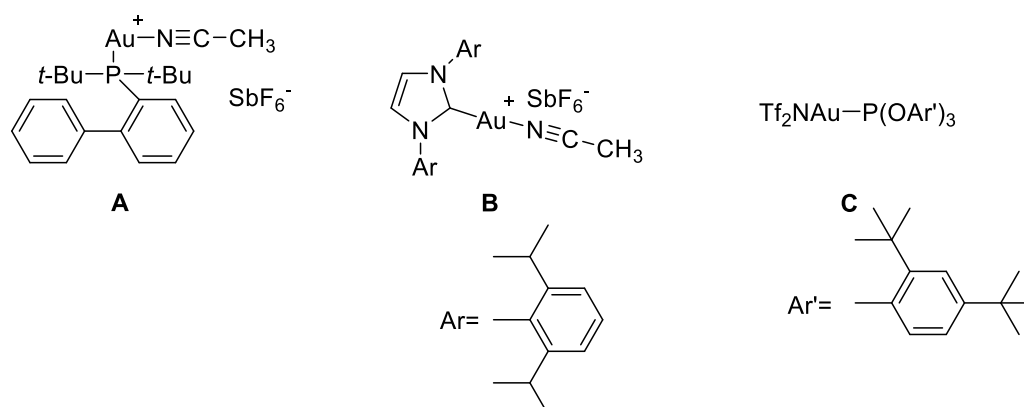
Entrada	Catalizador	% Conversión	% Rendimiento	Tiempo (h)
1	AuCl	30	0	16
2	[Au(JohnPhos)MeCN][SbF <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	100	63	3
3	[Au(IPr)MeCN][SbF <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	100	66	3
4	[Au(ArO) <sub>3</sub> P(NTf <sub>2</sub> )] <sup>a</sup>	100	76	3
5	AgCl	60	6	6
6	AgOTf <sup>a</sup>	-	-	-
7	AgNTf <sub>2</sub>	100	87	1
8	AgSbF <sub>6</sub> <sup>a</sup>	100	86	1
9	AgPF <sub>6</sub> <sup>a</sup>	100	64	1
10	AgBF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	100	74	1
11	AgClO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	100	57	1
12	CuCl	100	75	3
13	CuBr	100	88	3
14	CuI	100	80	24
15	CuCl <sub>2</sub>	100	68	24
16	CuBr <sub>2</sub> <sup>a</sup>	100	42	3
17	[Cu(MeCN) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	100	89	1
18	Cu(OTf)·½PhMe <sup>a</sup>	100	86	1
19	Cu(OTf) <sub>2</sub>	100	94	1
20	CuBF <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	100	87	7
21	Cu(OAc) <sub>2</sub>	0	0	24
22	Cu(OTf) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	100	93	1
23	Cu(OTf) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	100	95	1

**96a** (0.15-0.3 mmol), **97** (6 eq) y catalizador (5 mol%) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~0.1 M) a TA. El transcurso de la reacción se sigue mediante TLC (SiO<sub>2</sub>, hexano/acetato de etilo 100:1). <sup>a</sup>Catalizadores probados previamente por el grupo de investigación. <sup>b</sup>3 equivalentes de **97**. <sup>c</sup>1.1 equivalentes de **97**. En todos los casos se observa la formación de un único diastereoisómero.

Tabla 1. Optimización de la reacción

En concreto, se evaluaron complejos de Au(I) catiónicos con ligandos con diferentes propiedades electrónicas (Figura 6). En todos los casos se observó una mejora en el

rendimiento, proporcionando el complejo **C** los mejores resultados al obtenerse **107a** con un 76% (dr>20:1) (entradas 2, 3 y 4, Tabla 1).

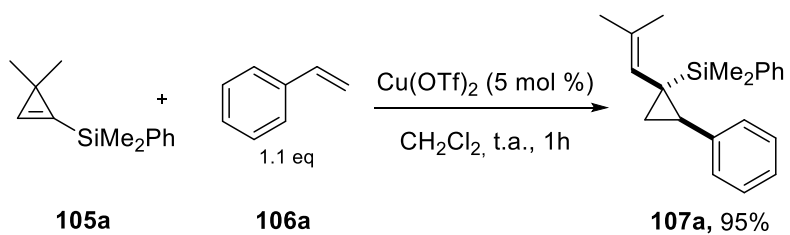


**Figura 6.** Catalizadores de Au usados previamente. **A.** [Au(JohnPhos)MeCN][SbF<sub>6</sub>]

**B.** [Au(IPr)MeCN][SbF<sub>6</sub>] **C.** [Au(ArO)<sub>3</sub>P(NTf<sub>2</sub>)]

El uso de catalizadores de plata y cobre permitió una mejora de los resultados obtenidos con respecto a los catalizadores de oro. Así, todas las sales de plata, a excepción del AgCl, conducen a la formación del ciclopropeno **107a** con rendimientos cercanos al 90% (entradas 5-11, Tabla 1). También los catalizadores de cobre dan lugar a resultados satisfactorios (ver entradas 12-23, Tabla 1). Debido a sus tiempos de reacción y rendimiento, se decidió usar el Cu(OTf)<sub>2</sub> (entrada 19, Tabla 1) como catalizador para proseguir el estudio, si bien el uso de sales más baratas como el CuBr (entrada 13, Tabla 1) podría ser una alternativa.

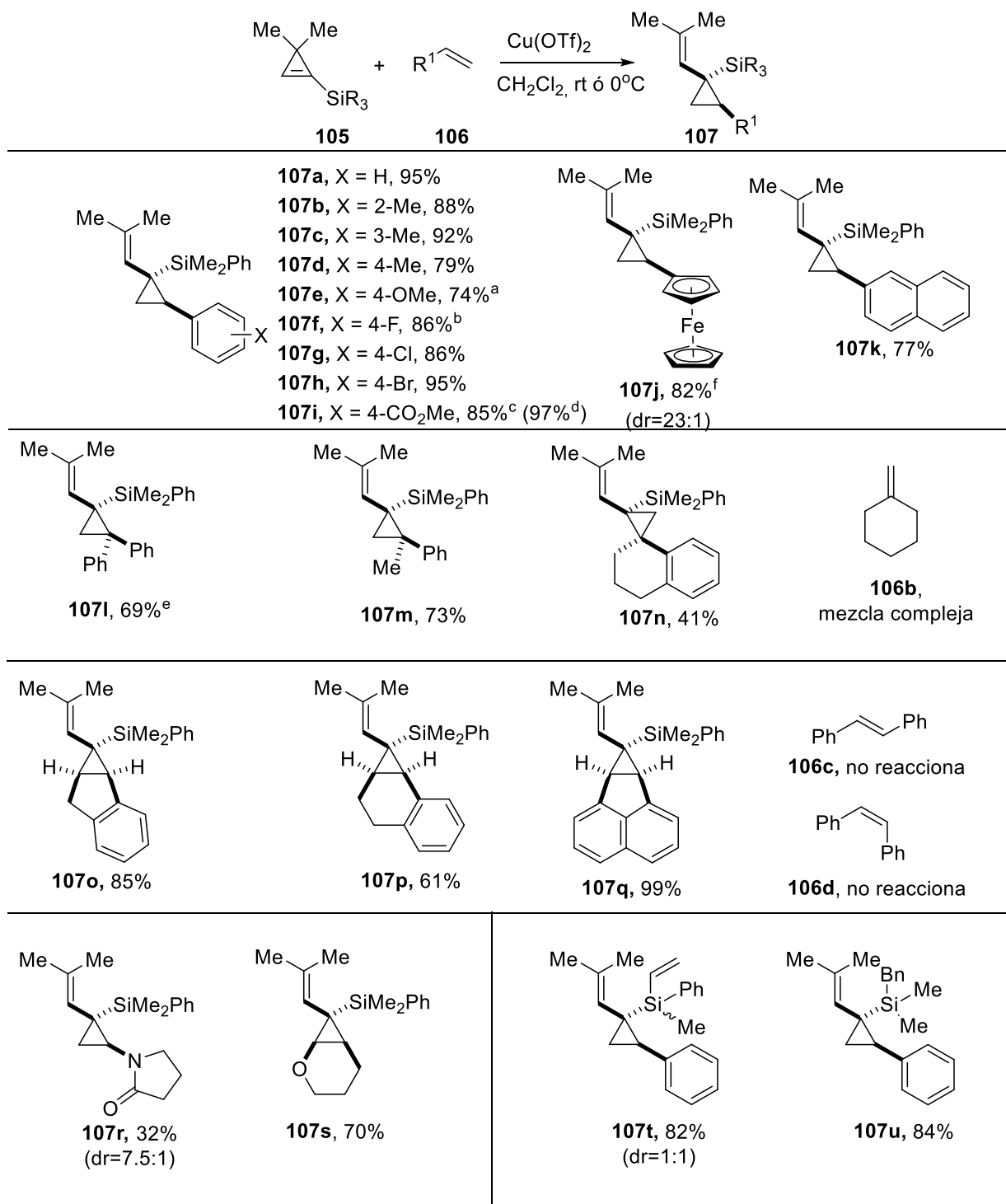
Por último, se evaluó el efecto de la reducción del exceso de estireno usando 3 equivalentes (entrada 22, Tabla 1) o 1.1 equivalentes (entrada 23, Tabla 1), observándose que no era necesario el uso de un exceso del alqueno. Tras estos estudios de optimización, se eligieron las condiciones indicadas en el Esquema 31 como las más adecuadas para comentar.



**Esquema 31.** Reacción de ciclopropanación.

#### 1.6.4. ESTUDIO DE LA GENERALIDAD DE LA REACCIÓN

Con las condiciones de reacción ya optimizadas, se comenzó a estudiar la generalidad de la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.



<sup>a</sup>Temperatura de reacción de 0°C. <sup>b</sup>1,5 equivalentes de 4-fluoroestireno <sup>c</sup>Reacción a rt. <sup>d</sup>2 equivalentes de ciclopropeno **1** por 1 equivalente del derivado del estireno. <sup>e</sup>3 equivalentes del derivado del estireno. <sup>f</sup>1.05 equivalentes del alqueno.

**Tabla 2.** Estudio de la generalidad

Se comenzó utilizando derivados de estireno con el ciclopropeno **105a** (**107a-i**). Como se observa en la Tabla 2, la reacción puede llevarse a cabo con estirenos electrónicamente

ricos y deficientes, así como sustituidos en la posición *orto*. En todos los casos, los ciclopropenos se obtuvieron con buenos rendimientos y alta diastereoselectividad. El uso del 2-vinil naftaleno y el vinil ferroceno permitió obtener los correspondientes ciclopropanos **107k** y **107j** también con buenos rendimientos y observándose en el caso del derivado de ferroceno la formación de otro diastereoisómero en pequeña proporción ( $dr=23:1$ ).

A continuación, se evaluó el uso de alquenos 1,1-disustituidos. En estos casos se observó que la reacción solo tenía lugar cuando al menos uno de los 2 sustituyentes es un grupo arilo. Así, se obtuvieron los productos derivados con el 1,1-difeniletano (**107l**) y  $\alpha$ -metilestireno (**107m**) con rendimientos aceptables. Sin embargo, el uso del metilenciclohexano dio lugar a una mezcla compleja de reacción y con el 1,2,3,4-tetrahidro-1-metilenaftaleno se obtuvo el producto **107n** con un rendimiento bajo. Cabe destacar que los compuestos **107m** y **107n** se obtuvieron con una elevada diastereoselectividad ( $>20:1$ ).

Se continuó con el estudio de la generalidad de la reacción evaluando alquenos 1,2-disustituidos. Concretamente, se estudió la reacción con el indeno (**107o**), 1,2-dihidronaftaleno (**107p**) y acenaftileno (**107q**). En los 3 casos se obtuvo el correspondiente ciclopropano con buen rendimiento y elevada diastereoselectividad. En cambio, la reacción con el *cis*- o el *trans*-estilbena no dio lugar a los correspondientes ciclopropanos, observándose únicamente la degradación del ciclopropeno de partida.

Se estudió la reacción con 2 alquenos sustituidos con heteroátomo. En concreto, la reacción con la *N*-vinilpirrolidinona permitió obtener el ciclopropano correspondiente **107r** con rendimiento modesto y una diastereoselectividad de 7.5:1. Por otra parte, el uso del 3,4-dihidro-2*H*-pirano dio lugar al ciclopropano **107s** con buen rendimiento y como

un único diastereoisómero aunque se requiere el uso de 6 equivalentes para obtener buenos rendimientos.

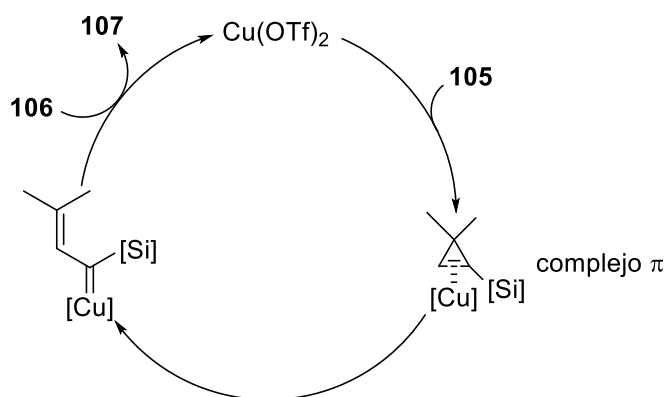
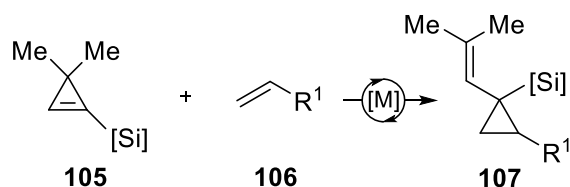
Por último, se usaron ciclopropenos con diferentes sustituyentes en el silano, obteniéndose los productos **107t** y **107u** con unos rendimientos del 82 y 84% respectivamente. En el producto **107t** además se obtiene como mezcla de diastereoisómeros ( $dr=1:1$ ) ya que el átomo de silicio es un centro estereogénico.

La caracterización de dichos productos se llevó a cabo mediante RMN tanto de protón ( $^1\text{H}$  RMN) como de carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN), además de experimentos DEPT. Para conocer la configuración relativa de los sustituyentes, se realizaron experimentos nOe.

#### 1.6.5. PROPUESTA MECANÍSTICA

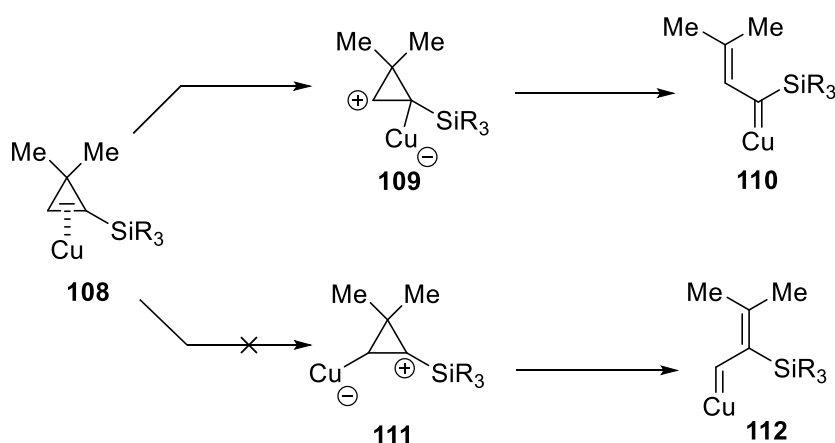
El mecanismo de la reacción de ciclopropanación del ciclopropeno **105** frente a distintos alquenos catalizada por  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  es el propuesto en el Esquema 32. En él, por mediación de la especie catalítica, el ciclopropeno **105** forma un complejo  $\pi$  con el catalizador. Esta especie evoluciona mediante la apertura del ciclopropeno para formar un vinil carbeno metálico. Tras esto, se produce la cicloadición [2+1] para dar lugar al vinil ciclopropano.





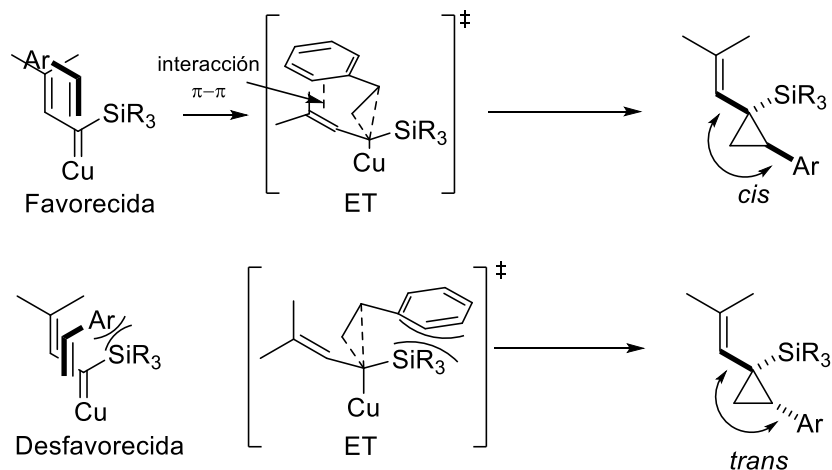
**Esquema 32.** Propuesta mecanística de la formación del ciclopropano.

La regioselectividad en la apertura de ciclopropeno puede deberse al efecto  $\beta$  del silicio, por el cual las cargas positivas situadas en el carbono  $\beta$  al silicio están estabilizadas. Así, de las dos posibles aperturas, la que transcurre por el intermedio **109** requiere menor energía de activación que en el caso de la especie **111**, que además presenta desestabilización de la carga en  $\alpha$  al átomo de silicio (Esquema 33). Esta selectividad está de acuerdo con los precedentes bibliográficos.<sup>22,23</sup>



**Esquema 33.** Justificación de la regioselectividad de la formación del carbeno.

Aunque se necesitan más estudios al respecto, la alta diastereoselectividad observada podría explicarse asumiendo un estado de transición como el que se indica en el Esquema 34.



**Esquema 34.** Aproximación de la olefina al vinil carbeno.

La aproximación de la olefina ocurriría por la zona menos congestionada estéricamente (grupo arilo alejado del fragmento silicio y del metal), lo que además podría facilitar interacciones no covalentes  $\pi$ - $\pi$  entre el arilo y el doble enlace del grupo vinilo.<sup>26</sup> Estas interacciones permitirían explicar también la diastereoselectividad observada en el caso de las olefinas 1,1- y 1,2-disustituidas con grupos arilo y alquilo (compuestos **107l-q**).

## 1.7. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la reactividad de sililciclopropenos con diferentes derivados del estireno y otros tipos de alquenos en presencia de un catalizador metálico. El uso de  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  permite obtener los ciclopropanos sustituidos con un grupo vinilo y un grupo sililo tanto con buenos rendimientos como estereoselectividades. El proceso tiene una generalidad destacable en cuanto a la olefina, aunque queda por estudiar su generalidad respecto al ciclopropeno.

Los ciclopropanos obtenidos presentan un patrón de sustitución interesante, ya que los fragmentos vinil ciclopropano, alilsilano o el enlace C-Si, podrían utilizarse para posteriores transformaciones sintéticas.

Merece destacarse el hecho de que el cobre presenta mejor actividad catalítica que otros catalizadores metálicos como la plata y el oro, dentro de su mismo grupo, o que otros catalizadores capaces de activar ciclopropenos como el zinc, el rodio o el platino.

## 1.8. PARTE EXPERIMENTAL

### 1.8.1. GENERALIDADES

#### 1.8.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO

Todas las reacciones descritas fueron realizadas bajo atmósfera de argón. Todo el material de vidrio empleado fue previamente lavado con agua y acetona y secado en estufa.

Las reacciones y manipulación de los reactivos volátiles o pulverulentos como la sílica fueron llevadas a cabo en vitrina.

#### 1.8.1.2. DISOLVENTES

El disolvente utilizado, el diclorometano, fue secado previamente a su uso ( $\text{CaH}_2$ ) y todos los eluyentes utilizados para las purificaciones mediante columna cromatográfica fueron obtenidos directamente de los recipientes comerciales.

#### 1.8.1.3. REACTIVOS

Todos los reactivos de partida, a excepción de los sililciclopropenos y algunos alquenos, son reactivos comerciales. Antes de su uso, se analizó su pureza por RMN y, en el caso de que fuera necesario, se realizó su purificación mediante destilación o cromatografía de columna. Los alquenos no comerciales se prepararon mediante una reacción de Wittig entre sus correspondientes aldehídos/cetonas y  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{MeX}^-$ .<sup>26</sup>

#### 1.8.1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

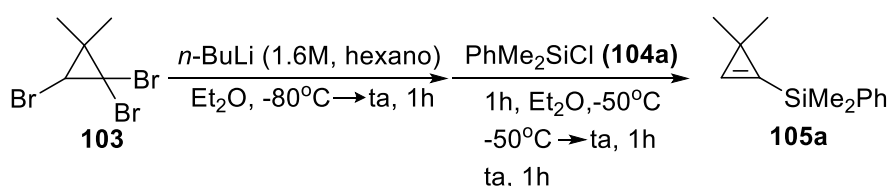
Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) han sido realizados en un espectrómetro Bruker DPX-300, AV-300 y AV-400.

Para los espectros de RMN se usó como referencia el tetrametilsilano para el  $^1\text{H}$  y el disolvente ( $\text{CDCl}_3$ ) en el caso del  $^{13}\text{C}$ .

Todas las purificaciones fueron llevadas a cabo por cromatografía de columna usando como soporte gel de sílice y como eluyente mezclas de hexano:acetato de etilo en diferentes proporciones dependiendo de la polaridad de los productos.

## 1.9. SÍNTESIS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS SILILCICLOPROPENOS **105a-c**.

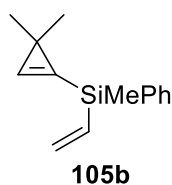
Síntesis del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenildimetilsilano (**105a**)



A una disolución de 1,1,2-tribromo-3,3-dimetilciclopropano **103** (3.08 g, 10 mmol) en dietil éter seco (20 mL) bajo atmósfera de argón a -80°C se le adiciona *n*-butil litio (12.5 mL, 20 mmol, 2 equiv.) gota a gota. Se observa un cambio de color de incoloro a amarillento según aumenta la concentración de *n*-butil litio. Una vez acabada la adición, se deja agitando hasta que alcance la temperatura ambiente durante 1 hora. Se vuelve a enfriar a -50°C y se añade gota a gota cloruro de dimetilfenilsilano **104a** (1.707 g, 10 mmol, 1 equiv.). Acabada la adición, la mezcla de reacción se mantiene agitando entre -45°C y -55°C durante una hora. Transcurrido ese tiempo, se deja ascender la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 1 hora. Se le añade a la mezcla de reacción una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>Cl y se extrae 3 veces con dietil éter (20 mL). La combinación de fases orgánicas se lava con brine (20 mL), se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se eliminan disolventes. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano:acetato de etilo 200:1), obteniéndose el **105a** (1.558 g, 77%) como un aceite incoloro. Los datos espectrales del compuesto obtenido se corresponden con los existentes en la bibliografía.<sup>27</sup>

### Síntesis del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano (**105b**)

Según el procedimiento descrito anteriormente, se hizo reaccionar **103** (1.53 g, 5mmol) con *n*-BuLi (6.25 mL, 10 mmol) a -78°C y clorofenilmetilvinilsilano **104b** (0.914 g, 5 mmol, 1 equiv.). Tras su posterior purificación por cromatografía de columna, se obtuvo **105b** (0.797 g, 74%). Los datos espectrales del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano son los siguientes:



**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.23 (s, 1H), 7.70 – 7.52 (m, 5H), 6.37 (dd,  $J$  = 20.0, 14.6 Hz, 1H), 6.17 (dd,  $J$  = 14.6, 3.9 Hz, 1H), 5.90 (dd,  $J$  = 20.0, 3.9 Hz, 1H), 1.23 (s, 6H), 0.54 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 140.66 (CH), 136.18 (C), 135.61 (CH), 134.45 (CH<sub>2</sub>), 134.36 (CH), 131.28 (C), 129.51 (CH), 127.99 (CH), 28.99 (C), 17.65 (CH<sub>3</sub>), -3.45 (CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del bencil(3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)dimetilsilano (**105c**)

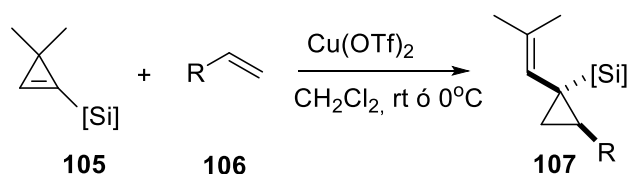
Según el procedimiento descrito anteriormente, se hizo reaccionar **103** (1.53 g, 5mmol) con *n*-BuLi (6.25 mL, 10 mmol) a -78°C y clorobencildimetilsilano **104c** (0.924 g, 5 mmol, 1 equiv.). Tras su posterior purificación por cromatografía de columna, se obtuvo **105c** (0.797 g, 74%) como un aceite incoloro. Los datos espectrales del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano son los siguientes:



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.99 (s, 1H), 7.31 – 7.20 (m, 2H), 7.15 – 6.99 (m, 3H), 2.28 (s, 2H), 1.17 (s, 6H), 0.17 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.68 (C), 138.57 (CH), 132.96 (C), 128.46 (CH), 128.29 (CH), 128.22 (CH), 124.31 (CH), 28.97 (C), 25.89 ( $\text{CH}_2$ ), 17.23 ( $\text{CH}_3$ ), -2.67 ( $\text{CH}_3$ ).

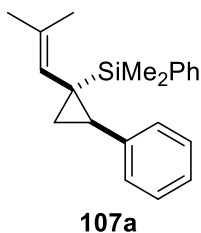
## 2. SÍNTESIS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS SILILCICLOPROPANOS **107a-u**.



### Procedimiento experimental general para la reacción de ciclopropanación:

En un Schlenk previamente secado y provisto de imán se incorpora el ciclopropeno **105** (40 mg, 1 equiv.), el alqueno correspondiente **106** (1.1 equiv.), diclorometano como disolvente (2 mL) y el catalizador Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 0.05 equiv.). La mezcla resultante se agita a TA hasta la desaparición del reactivo de partida (TLC). Se elimina el disolvente a presión reducida y se analiza el crudo por  $^1\text{H}$  RMN. El crudo se purifica por cromatografía de columna utilizando una mezcla de eluyentes hexano:acetato de etilo con distintas proporciones en función de la polaridad del producto final **107**.

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)silano  
(**107a**).



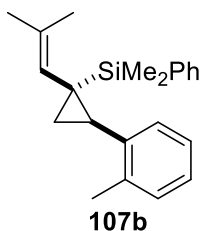
Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (39.8 mg, 0.197 mmol, 1 equiv.), estireno (22.60 mg, 0.217 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtiene el compuesto **107a**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (63.56 mg, 95%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.71 – 7.56 (m, 2H), 7.45 – 7.34 (m, 3H), 7.31 – 7.12 (m, 3H), 7.10 – 7.01 (m, 2H), 4.83 (s, 1H), 2.10 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.60 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H), 1.49 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.35 (dd, *J* = 7.9, 4.4 Hz, 1H), 1.15 (t, *J* = 4.9 Hz, 1H), 0.36 (s, 3H), 0.35 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 139.70 (C), 137.90 (C), 136.22 (C), 134.32 (CH), 129.09 (CH), 128.06 (CH), 127.72 (CH), 127.59 (CH), 125.32 (CH), 123.14 (CH), 25.69 (CH), 25.43 (CH<sub>3</sub>), 19.42 (C), 18.65 (CH<sub>2</sub>), 18.04 (C), -4.25 (CH<sub>3</sub>), -4.38 (CH<sub>3</sub>).



Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*o*-tolil)ciclopropil)silano  
(**107b**).

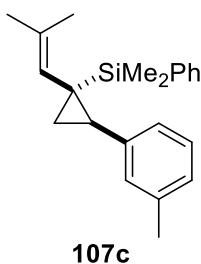


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (39.6 mg, 0.195 mmol, 1 equiv.), 2-metilestireno (27.2 mg, 0.23 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtiene el compuesto **107b**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (56 mg, 88%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.66 – 7.55 (m, 5H), 7.43 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 7.20 – 7.02 (m, 3H), 6.85 – 6.78 (m, 1H), 4.70 (s, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.07 – 1.99 (m, 1H), 1.52 (dd, *J* = 13.6, 1.3 Hz, 6H), 1.36 – 1.20 (m, 2H), 0.42 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 137.86 (C), 137.81 (C), 137.44 (C), 135.79 (C), 134.35 (CH), 129.43 (CH), 129.15 (CH), 127.70 (CH), 126.77 (CH), 125.46 (CH), 125.13 (CH), 123.17 (CH), 25.53 (CH<sub>3</sub>), 23.24 (CH), 20.30 (CH<sub>3</sub>), 19.37 (CH<sub>3</sub>), 17.31 (C), 16.43 (CH<sub>2</sub>), -4.04 (CH<sub>3</sub>), -4.15 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*m*-tolil)ciclopropil)silano  
(**107c**).

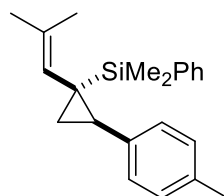


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.5 mg, 0.199 mmol, 1 equiv.), 3-metilestireno (28.0 mg, 0.237 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtiene el compuesto **107c**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (58 mg, 92%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67 – 7.56 (m, 2H), 7.49 – 7.35 (m, 3H), 7.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.01 (dq, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 6.93 – 6.82 (m, 2H), 4.87 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.08 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.41 – 1.31 (m, 1H), 1.15 (dd, *J* = 5.5, 4.4 Hz, 1H), 0.38 (d, *J* = 10.5 Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 139.63 (C), 137.95 (C), 137.00 (C), 136.08 (C), 134.34 (CH), 129.07 (CH), 129.04 (CH), 127.70 (CH), 127.47 (CH), 126.11 (CH), 124.98 (CH), 123.31 (CH), 25.60 (CH), 25.39 (CH<sub>3</sub>), 21.60 (CH<sub>3</sub>), 19.44 (CH<sub>3</sub>), 18.52 (C), 18.12 (CH<sub>2</sub>), -4.23 (CH<sub>3</sub>), -4.37 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*p*-tolil)ciclopropil)silano (**107d**).



**107d**

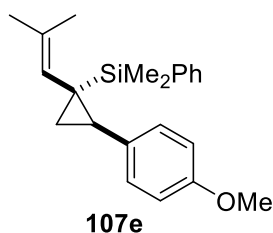
Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (30.5 mg, 0.153 mmol, 1 equiv.), 4-metilestireno (19.8 mg, 0.167 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.77 mg, 0.00765 mmol, 5 mol%), obteniéndose el compuesto **107d**, tras purificación por columna

cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (38 mg, 79%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.63 – 7.54 (m, 2H), 7.39 (dd, *J* = 4.9, 1.9 Hz, 3H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 4.82 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (dd, *J* = 8.0, 5.4 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.32 (ddd, *J* = 7.9, 4.4, 0.9 Hz, 1H), 1.10 (dd, *J* = 5.5, 4.4 Hz, 1H), 0.34 (s, 3H), 0.32 (s, 3H)

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 138.02 (C), 136.53 (C), 136.07 (C), 134.71 (C), 134.33 (CH), 129.05 (CH), 128.37 (CH), 127.92 (CH), 127.70 (CH), 123.32 (CH), 25.43 (CH<sub>3</sub>), 25.27 (CH), 21.13 (C), 19.43 (CH<sub>3</sub>), 18.01 (CH<sub>2</sub>), -4.24 (CH<sub>3</sub>), -4.37 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-metoxifenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) silano (**107e**).

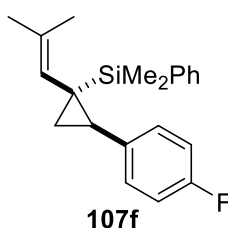


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.4 mg, 0.199 mmol, 1 equiv.), 4-metoxiestireno (27.2 mg, 0.23 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%) a 0°C, se obtiene el compuesto **107e**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (49 mg, 74%):

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.65 – 7.56 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.83 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.05 (dd, *J* = 8.0, 5.4 Hz, 2H), 1.60 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.32 (dd, *J* = 8.0, 4.3 Hz, 1H), 1.07 (t, *J* = 4.9 Hz, 1H), 0.36 (s, 3H), 0.33 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.58$  (C), 138.04 (C), 136.07 (C), 134.31 (CH), 131.62 (C), 129.05 (CH), 128.98 (CH), 127.69 (CH), 123.36 (CH), 113.13 (CH), 55.30 ( $\text{CH}_3$ ), 25.45 ( $\text{CH}_3$ ), 24.92 (CH), 19.43 ( $\text{CH}_3$ ), 17.93 (C), 17.84 ( $\text{CH}_2$ ), -4.24 ( $\text{CH}_3$ ), -4.35 ( $\text{CH}_3$ ).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) silano (**107f**).



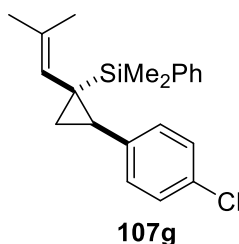
Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (39.8 mg, 0.196 mmol, 1 equiv.), 4-fluoroestireno (40.2mg, 0.33 mmol, 1.5 equiv.) y  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107f**, tras purificación por columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , 100:1 (hexano:acetato de etilo)), como un aceite incoloro (55 mg, 86%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.63 - 7.52$  (m, 2H), 7.41 (dd,  $J = 5.0, 1.9$  Hz, 3H), 7.04 – 6.87 (m, 4H), 4.79 (s, 1H), 2.06 (dd,  $J = 8.0, 5.4$  Hz, 1H), 1.59 (d,  $J = 1.4$  Hz, 3H), 1.46 (d,  $J = 1.3$  Hz, 3H), 1.32 (ddd,  $J = 7.9, 4.5, 0.8$  Hz, 1H), 1.07 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 0.35 (s, 3H), 0.34 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.07$  (d,  $J = 242.85$  Hz, C), 137.80 (C), 135.13 (d,  $J = 2.98$  Hz, CH), 134.29 (CH), 129.35 (C), 129.18 (d,  $J = 7.73$  Hz, CH), 127.75 (CH), 122.99 (CH), 114.25 (d,  $J = 21.11$  Hz, CH), 114.22 (CH), 25.43 ( $\text{CH}_3$ ), 25.03 (CH), 19.43 ( $\text{CH}_3$ ), 18.35 (C), 18.03 ( $\text{CH}_2$ ), -4.30 ( $\text{CH}_3$ ), -4.39 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -118.46$

((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-clorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil)(fenil) silano (**107g**).

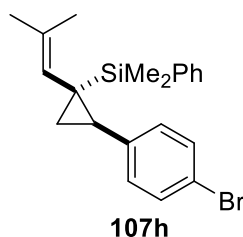


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.3 mg, 0.198 mmol, 1 equiv.), 4-cloroestireno (31.3mg, 0.226 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107g**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo)), como un aceite incoloro (58 mg, 86%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 – 7.52 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 7.26 – 7.17 (m, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 4.79 (s, 1H), 2.04 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.35 (dd, *J* = 7.9, 4.5 Hz, 1H), 0.35 (s, 3H), 0.33 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 138.32 (C), 137.66 (C), 136.66 (C), 134.27 (CH), 130.99 (C), 129.27 (CH), 129.19 (CH), 127.77 (CH), 127.67 (CH), 122.81 (CH), 25.44 (CH<sub>3</sub>), 25.23 (CH<sub>3</sub>), 19.44 (CH), 18.91 (C), 18.23 (CH<sub>2</sub>), -4.32 (CH<sub>3</sub>), -4.41 (CH<sub>3</sub>).

((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-bromofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil)(fenil) silano (**107h**).

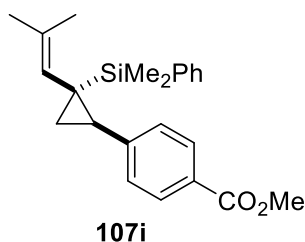


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.2 mg, 0.198 mmol, 1 equiv.), 4-bromoestireno (41.2mg, 0.225 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107h**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (72 mg, 95%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.62 – 7.53 (m, 2H), 7.38 (ddd, *J* = 16.3, 6.0, 2.1 Hz, 5H), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 4.78 (s, 1H), 2.02 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.34 (dd, *J* = 7.8, 4.4 Hz, 1H), 1.09 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H), 0.35 (s, 3H), 0.34 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 138.88 (C), 137.62 (C), 136.70 (C), 134.27 (CH), 130.59 (CH), 129.67 (CH), 129.19 (CH), 127.77 (CH), 122.77 (CH), 119.03 (C), 25.44 (CH<sub>3</sub>), 25.29 (CH), 19.44 (CH<sub>3</sub>), 18.98 (C), 18.26 (CH<sub>2</sub>), -4.32 (CH<sub>3</sub>), -4.41 (CH<sub>3</sub>).

4-((1*R*\*,2*R*\*)-2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)benzoato de metilo (**107i**).

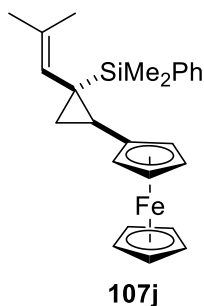


Alternativamente, se varió la estequiometría de la reacción en este caso. Usando el ciclopropeno **105a** (60.7 mg, 0.3 mmol, 2 equiv.), el 4-vinilbenzoato de metilo (24.3 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.71 mg, 0.0075 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107i** que, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 20:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (53 mg, 97%). (NOTA: bajo las condiciones generales, utilizando 1.1 equiv. de alqueno, no fue posible obtener **110h** puro, sino con mezcla del producto y el alqueno de partida, aunque el rendimiento estimado por RMN fue del 85%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.95 – 7.86 (m, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.39 (dd,  $J$  = 5.0, 1.9 Hz, 3H), 7.07 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 4.76 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.11 (dd,  $J$  = 7.8, 5.4 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.38 (ddd,  $J$  = 7.8, 4.5, 0.8 Hz, 1H), 1.20 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), 0.34 (s, 3H), 0.32 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 167.43 (C), 145.84 (C), 137.46 (C), 136.84 (C), 134.27 (CH), 129.22 (CH), 128.85 (CH), 127.82 (CH), 127.77 (CH), 127.15 (C), 122.54 (CH), 52.00 (CH<sub>3</sub>), 26.08 (CH), 25.39 (CH<sub>3</sub>), 20.13 (C), 19.42 (CH<sub>3</sub>), 18.78 (CH<sub>2</sub>), -4.34 (CH<sub>3</sub>), -4.45 (CH<sub>3</sub>).

(2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).

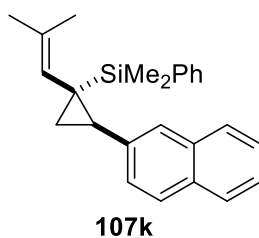


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.3 mg, 0.199 mmol, 1 equiv.), vinilferroceno (44.7mg, 0.211 mmol, 1.05 equiv.) y  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107j**, tras purificación por columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , 100:1, hexano:acetato de etilo), como un sólido naranja amarillento (67 mg, 82%,  $dr = 23:1$ ).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.62 - 7.52$  (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 4.95 (s, 1H), 4.13 (s, 8H), 1.78 (dd,  $J = 8.1, 5.3$  Hz, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.28 (ddd,  $J = 8.2, 4.0, 0.8$  Hz, 1H), 0.82 – 0.73 (m, 1H), 0.31 (s, 3H), 0.28 (s, 3H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 138.24$  (C), 135.37 (C), 134.26 (CH), 128.99 (CH), 127.67 (CH), 124.03 (CH), 87.79 (C), 69.11 (CH), 68.60 (CH), 66.97 (CH), 66.93 (CH), 66.65 (CH), 25.51 ( $\text{CH}_3$ ), 21.02 (CH), 19.45 ( $\text{CH}_3$ ), 18.77 ( $\text{CH}_2$ ), 18.72 (C), -4.25 ( $\text{CH}_3$ ), -4.31 ( $\text{CH}_3$ ).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(naftalen-2-il)ciclopropil) silano (**107k**).



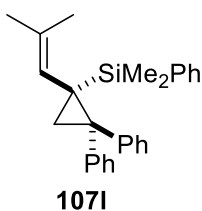


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.3 mg, 0.199 mmol, 1 equiv.), 2-vinilnaftaleno (33.6mg, 0.219 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107k**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1. hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (54 mg, 77%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.87 – 7.39 (m, 10H), 7.20 (dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 2H), 4.85 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 2.26 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.57 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.53 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.44 (ddd, *J* = 7.9, 4.4, 0.8 Hz, 1H), 1.31 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H), 0.40 (s, 3H), 0.37 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 137.88 (C), 137.48 (C), 136.35 (C), 134.36 (CH), 133.38 (C), 131.94 (C), 129.15 (CH), 127.76 (CH), 127.65 (CH), 127.51 (CH), 126.99 (CH), 126.86 (CH), 126.26 (CH), 125.79 (CH), 124.93 (CH), 123.19 (CH), 25.95 (CH), 25.43 (CH<sub>3</sub>), 19.50 (CH<sub>3</sub>), 19.00 (C), 18.25 (CH<sub>2</sub>), -4.22 (CH<sub>3</sub>), -4.33 (CH<sub>3</sub>).

(*R*)-dimetil(fenil)(1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2,2-difenilciclopropil)silano (**107l**).

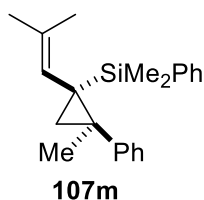


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (30.1 mg, 0.151 mmol, 1 equiv.), 1,1-difeniletano (82.7mg, 0.458 mmol, 3 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.73 mg, 0.00755 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107l**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (39 mg, 69%). (NOTA: el uso de una menor cantidad de alqueno conduce a un descenso del rendimiento).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.55 – 7.01 (m, 15H), 5.29 (s, 1H), 1.93 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 1.70 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 1.49 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 0.03 (s, 3H), -0.13 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 144.5 (C), 143.6 (C), 139.4 (C), 134.8 (C), 134.6 (CH), 131.1 (CH), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 125.5 (CH), 124.9 (CH), 41.1 (C), 25.7 (CH<sub>3</sub>), 24.5 (C), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>), -2.7(CH<sub>3</sub>), -3.9 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107m**).

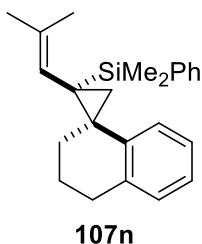


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.4 mg, 0.199 mmol, 1 equiv.), α-metilestireno (25.4mg, 0.215 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107m**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (46 mg, 73%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.69 – 7.59 (m, 2H), 7.42 (dt, *J* = 4.4, 2.8 Hz, 3H), 7.34 – 7.23 (m, 2H), 7.17 (dtd, *J* = 6.9, 3.2, 1.5 Hz, 3H), 4.87 (s, 1H), 1.48 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.45 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 1.41 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.20 (dd, *J* = 4.1, 0.8 Hz, 1H), 0.45 (s, 3H), 0.42 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 144.8 (C), 140.2 (C), 134.3 (CH), 133.5 (C), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 125.5 (CH), 30.9 (C), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 25.3 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (C), 19.5 (CH<sub>3</sub>), -0.9 (CH<sub>3</sub>), -1.6 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*S*\*,2*S*\*)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-3',4'-dihidro-2'*H*-espiro [ciclopropano-1,1'-naftalen]-2-il)silano (**107n**).

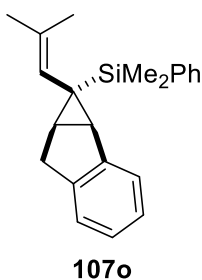


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (30.4 mg, 0.149 mmol, 1 equiv.), el 1-metilen-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (25.1 mg, 0.174 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.8 mg, 0.008 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107n**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 200:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (21 mg, 41%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.62 – 7.53 (m, 2H), 7.37 (m, 3H), 7.10 – 6.91 (m, 3H), 6.59 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.78 (s, 1H), 2.83 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.67 – 1.55 (m, 4H), 1.50 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.22 (d, *J* = 4.5 Hz, 3H), 0.45 (s, 3H), 0.43 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.03 (C), 138.99 (C), 138.57 (C), 135.30 (C), 134.39 (CH), 128.78 (CH), 128.11 (CH), 127.63 (CH), 126.33 (CH), 125.72 (CH), 124.83 (CH), 123.63 (CH), 32.60 (C), 30.49 (CH<sub>2</sub>), 26.84 (C), 25.26 (CH<sub>3</sub>), 25.07 (CH<sub>2</sub>), 22.67 (CH<sub>2</sub>), 19.34 (CH<sub>3</sub>), -1.08 (CH<sub>3</sub>), -1.41 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,6*aR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1,1*a*,6,6*a*-tetrahidrociclopropa[*a*]inden-1-il)silano (**107o**).

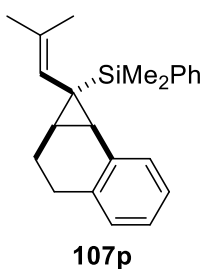


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (32.9 mg, 0.163 mmol, 1 equiv.), indeno (21.6 mg, 0.182 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.76 mg, 0.0075 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107o**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 200:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (44 mg, 85%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67 – 7.56 (m, 2H), 7.46 – 7.35 (m, 3H), 7.30 – 7.21 (m, 1H), 7.09 (s, 3H), 4.56 (s, 1H), 3.05 (dd, *J* = 17.1, 6.8 Hz, 1H), 2.69 (d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 2.60 (dd, *J* = 5.9, 1.5 Hz, 1H), 2.06 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 1.41 (dd, *J* = 5.7, 1.3 Hz, 6H), 0.37 (d, *J* = 2.6 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.48 (C), 143.08 (C), 138.24 (C), 136.55 (C), 134.36 (CH), 129.04 (CH), 127.70 (CH), 125.33 (CH), 124.59 (CH), 123.80 (CH), 118.94 (CH), 33.49 (CH), 32.26 (CH<sub>2</sub>), 25.74 (CH), 25.13 (CH<sub>3</sub>), 20.28 (C), 19.89 (CH<sub>3</sub>), -3.88 (CH<sub>3</sub>), -3.94 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,7*bR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1*a*,2,3,7*b*-tetrahidro-1*H*-ciclopropa[*a*]naftalen-1-il)silano (**107p**).

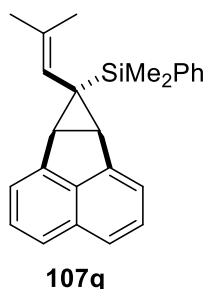


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (29.9 mg, 0.148 mmol, 1 equiv.), el 1,2-dihidronaftaleno (22.2 mg, 0.160 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.68 mg, 0.0075 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107p**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 200:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (30 mg, 61%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.65 – 7.55 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 7.29 – 7.20 (m, 1H), 7.19 – 7.03 (m, 2H), 6.98 (dd, *J* = 6.9, 2.0 Hz, 1H), 5.01 (s, 1H), 2.16 – 2.01 (m, 2H), 2.01 – 1.83 (m, 1H), 1.64 (ddd, *J* = 7.6, 4.9, 2.4 Hz, 1H), 1.49 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 0.35 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 138.20 (C), 136.26 (C), 135.77 (C), 134.83 (C), 134.41 (CH), 130.36 (CH), 129.04 (CH), 128.28 (CH), 127.68 (CH), 125.35 (CH), 125.18 (CH), 120.81 (CH), 27.61 (CH<sub>2</sub>), 25.28 (CH<sub>3</sub>), 23.17 (C), 23.14 (CH), 21.50 (CH), 20.00 (CH<sub>2</sub>), 19.88 (CH<sub>3</sub>), -4.15 (CH<sub>3</sub>), -4.20 (CH<sub>3</sub>).

Dimetil(fenil)((6*bR*\*,7*s*,7*aS*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-6*b*,7*a*-dihidro-7*H*-ciclopropa[*a*]acenaftilen-7-il)silano (**107q**).

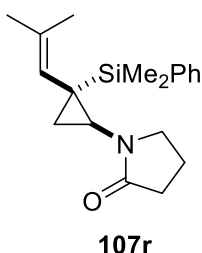


Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (30.6 mg, 0.154 mmol, 1 equiv.), el acenaftaleno (137.4mg, 0.902 mmol, 6 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.7 mg, 0.0075 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107q**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (53 mg, 99%).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.74 – 7.65 (m, 2H), 7.54 (dd, *J* = 6.5, 2.5 Hz, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 3H), 7.40 – 7.33 (m, 4H), 4.39 (s, 1H), 3.23 (s, 2H), 1.28 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 0.46 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.85$  (C), 138.50 (C), 137.59 (C), 136.80 (C), 134.41 (CH), 130.60 (C), 129.26 (CH), 127.83 (CH), 126.82 (CH), 122.82 (CH), 121.30 (CH), 118.82 (CH), 34.55 (C), 33.75 (CH), 24.81 ( $\text{CH}_3$ ), 19.91 ( $\text{CH}_3$ ), -4.10 ( $\text{CH}_3$ ).

1-((1*S*\*,2*R*\*)-2-(dimetil(fenil)silil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)pirrolidin-2-ona (**107r**).



Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (40.0 mg, 0.197 mmol, 1 equiv.), *N*-vinilpirrolidin-2-ona (24.4mg, 0.219 mmol, 1.1 equiv.) y  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107r**, tras purificación por columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , 10:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (20 mg, 32%, dr=7.5:1). (NOTA: los datos espectroscópicos dados son los del isómero mayoritario).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.61 - 7.55$  (m, 2H), 7.35 (m, 3H), 5.10 (s, 1H), 3.15 (m, 2H), 2.80 (m, 2H), 2.39 (m, 2H), 1.99 - 1.87 (m, 2H), 1.64 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 0.36 (s, 3H), 0.32 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 176.61$  (C), 137.17 (C), 136.67 (C), 134.45 (CH), 134.24 (C), 129.14 (CH), 127.68 (C), 127.64 (CH), 121.87 (CH), 48.45 ( $\text{CH}_2$ ), 34.18 (CH), 31.88 ( $\text{CH}_2$ ), 25.68 ( $\text{CH}_3$ ), 19.41 ( $\text{CH}_3$ ), 18.53 ( $\text{CH}_2$ ), 15.34 ( $\text{CH}_2$ ), 14.37 ( $\text{CH}_2$ ), -4.31 ( $\text{CH}_3$ ), -4.76 ( $\text{CH}_3$ ).

Dimetil(fenil)((1*R*\*,6*S*\*,7*R*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo[4.1.0]heptan-7-il)silano (**107s**).



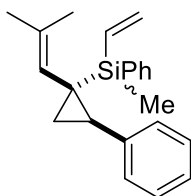
**107s**

Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105a** (30.6 mg, 0.151 mmol, 1 equiv.), 3,4-dihidro-2*H*-pirano (74.8mg, 0.889 mmol, 6 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (2.71 mg, 0.0075 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107s**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 20:1, hexano:acetato de etilo), como un líquido incoloro (29.6 mg, 70%)

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.52 – 7.44 (m, 2H), 7.36 (m, 3H), 5.16 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 3.56 (dt, *J* = 10.6, 3.9 Hz, 1H), 3.40 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.27 (td, *J* = 10.5, 3.3 Hz, 1H), 1.86 (ddd, *J* = 14.5, 9.9, 7.2 Hz, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.33 (ddd, *J* = 10.8, 6.7, 3.9 Hz, 2H), 1.07 (td, *J* = 7.0, 1.8 Hz, 1H), 0.25 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 138.04 (C), 136.00 (C), 134.30 (CH), 128.99 (CH), 127.68 (CH), 119.95 (CH), 64.55 (CH<sub>2</sub>), 55.52 (CH), 25.52 (CH<sub>3</sub>), 22.87 (CH<sub>2</sub>), 20.69 (CH<sub>3</sub>), 17.81 (CH<sub>2</sub>), 16.41 (C), 16.37 (CH), -3.88 (CH<sub>3</sub>), -4.00 (CH<sub>3</sub>).

Metil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)(vinil)silano (**107t**).



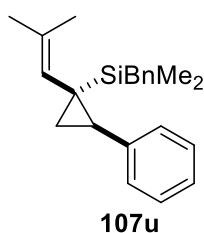
**107t**

Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105b** (40.1 mg, 0.188 mmol, 1 equiv.), estireno (121.9mg, 1.17 mmol, 6 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107t**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (49 mg, 82%, *dr* = 1:1).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69 – 7.59 (m, 4H), 7.47 – 7.36 (m, 6H), 7.33 – 7.23 (m, 4H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (m, 4H), 6.50 – 6.14 (m, 4H), 5.88 (m, 2H), 4.86 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.18 (m, 1H+1H), 1.60 (m, 3H+3H), 1.53 – 1.48 (m, 3H+3H), 1.19 (m, 1H+1H), 0.45 (s, 4x3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 139.51 (C), 136.57 (C), 136.35 (C), 136.26 (C), 135.20 (C), 135.17 (CH), 134.88 (CH), 134.68 (CH<sub>2</sub>), 134.61 (C), 129.26 (CH), 128.09 (CH), 127.76 (CH), 127.64 (CH), 127.61 (CH), 125.40 (CH), 122.94 (CH), 25.67 (CH), 25.45 (CH<sub>3</sub>), 19.56 (CH<sub>3</sub>), 19.53 (CH<sub>3</sub>), 17.93 (C), 17.87 (C), 17.82 (CH<sub>2</sub>), -6.03 (CH<sub>3</sub>), -6.05 (CH<sub>3</sub>).

Bencil(dimetil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)silano (**107u**).



Siguiendo el procedimiento general, usando el ciclopropeno **105c** (40.0 mg, 0.185 mmol, 1 equiv.), estireno (21.3mg, 0.204 mmol, 1.1 equiv.) y Cu(OTf)<sub>2</sub> (3.56 mg, 0.00985 mmol, 5 mol%), se obtuvo el compuesto **107u**, tras purificación por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 100:1, hexano:acetato de etilo), como un aceite incoloro (50 mg, 84%).



**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.36 – 6.88 (m, 10H), 4.85 (s, 1H), 2.19 (s, 1H), 2.18 (s, 1H), 2.08 (dd,  $J$  = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 1.65 (s, 6H), 1.37 (dd,  $J$  = 7.9, 4.5 Hz, 1H), 1.16 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), -0.01 (s, 3H), -0.02 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 140.35 (C), 139.60 (C), 135.96 (C), 128.43 (CH), 128.31 (CH), 128.08 (CH), 127.56 (CH), 125.36 (CH), 124.05 (CH), 123.36 (CH), 25.69 (CH), 25.51 (CH<sub>3</sub>), 24.25 (CH<sub>2</sub>), 19.69 (CH<sub>3</sub>), 18.68 (C), 17.98 (CH<sub>2</sub>), -4.61 (CH<sub>3</sub>), -5.17 (CH<sub>3</sub>).

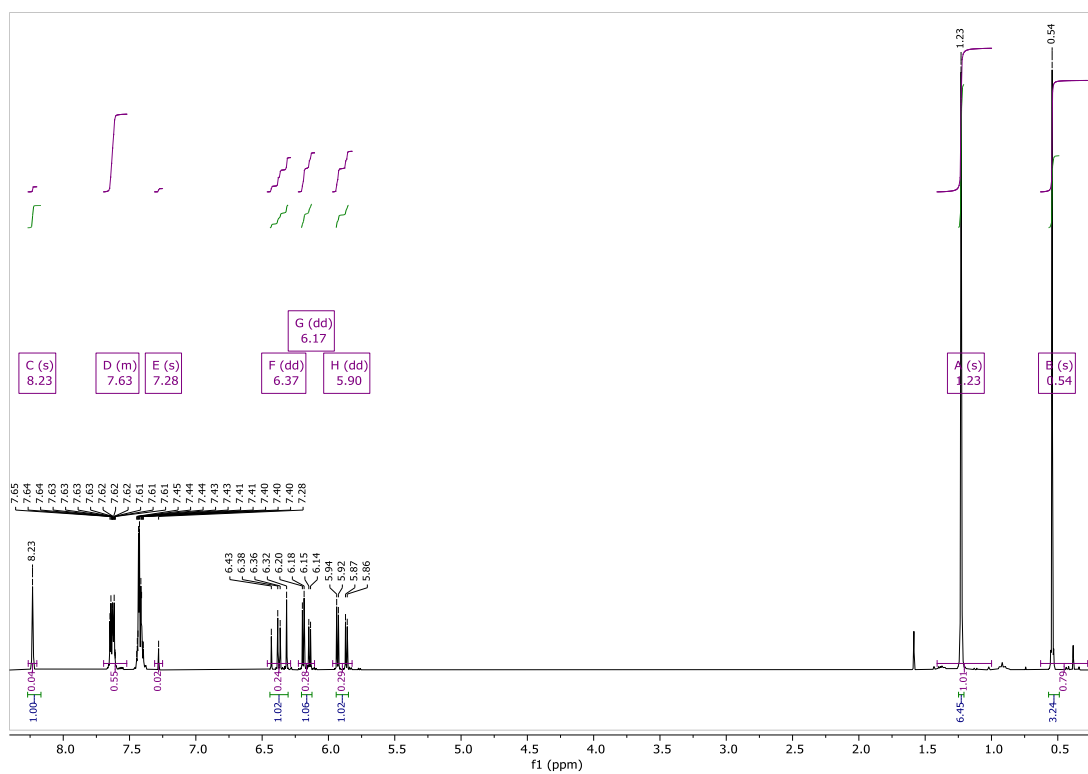
### 3. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Anslyn, E.V.; Daugherty, D.A.; *Modern Physical Organic Chemistry*; Univ. Science Books, **2006**, 111.
- (2) Demjanov, N.Y.; Doyarenko, M. N.; *Bull. Acad. Sci. Russ.*, **1922**, *16*, 297.
- (3) Kornberg, H. L.; Krebs, H. A.; *Nature*. **1957**, *180*, 756–757.
- (4) Fattorusso, E.; Magno, S.; Mayol, L.; Santacroce, C.; Sica, D.; *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1715–1716.
- (5) Beaudry, R.; Watkins, C.; *Perishables Handl. Q.* **2001**, *11*, 12–16.
- (6) Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6250–6253
- (7) Vicente, R.; *Synthesis*. **2016**, *48*, 2343–2360.
- (8) Sherrill, W. M.; Kim, R.; Rubin, M.; *Synthesis* **2009**, 1477–1484.
- (9) Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 3117–3179.
- (10) Tallarico, J. A.; Bonitatebus, P. J.; Snapper, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158.
- (11) Elling, B. R.; Su, J. K.; Xia, Y. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 356-365.
- (12) Binger, P.; McMeeking, J.; Schäfer, H.; *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1551–1560.
- (13) Tomilov, Y. V.; Bordakov, V. G.; Tsvetkova, N. M.; Dolgii, I. E.; Nefedov, O. M.; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1982**, *31*, 2129
- (14) Padwa, A.; Blacklock, T. J.; Loza, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2404–2405.
- (15) Miege, F.; Meyer, C.; Cossy, J.; *Org. Lett.*; **2010**, *12*, 4144–4147.
- (16) Rajabi, N. A.; Atashgah, M. J.; Babaahmadi, R.; Hyland, C.; Ariafard, A.; *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9553–9559.
- (17) Bauer, J. T.; Hadfield, M. S.; Lee, A.-L.; *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 6405–6407.

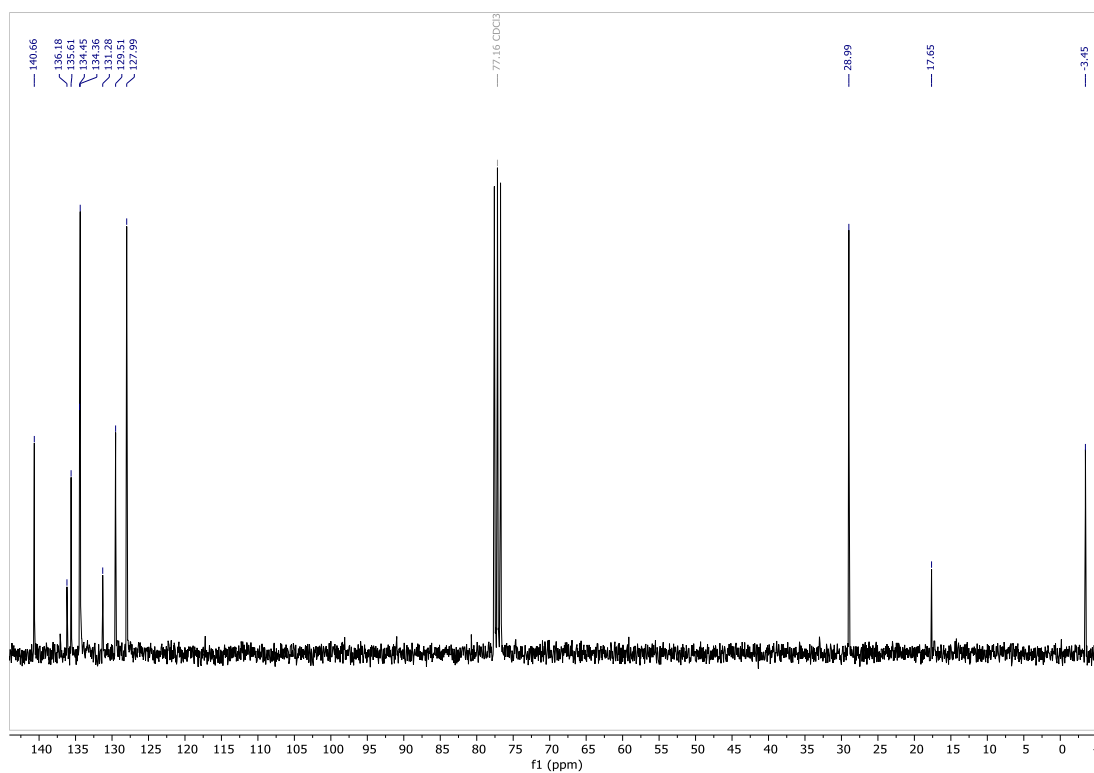
- (18) Benitez, D.; Shapiro, N. D.; Tkatchouk, E.; Wang, Y.; Goddard, W. A.; Toste, F. D.; *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486.
- (19) González, M. J.; González, J.; López, L. A.; Vicente, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12139–12143.
- (20) Kirms, M. A.; Primke, H.; Stohlmeier, M.; de Meijere, A. *Recl. Trav. Chim.* **1986**, *105*, 462-464.
- (21) Li, J.; Sun, C.; Demerzhan, S.; Lee, D.; *J. Am. Chem. Soc* **2011**, *133*, 12964–12967.
- (22) Hiault, F.; Archambeau, A.; Miede, F.; Meyer, C.; Cossy, J.; *Synthesis*, **2016**, *48*, 3165–3174.
- (23) Basheer, A.; Mishima, M.; Marek, I.; *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4076–4079.
- (24) Los datos espectroscópicos de **108** coinciden con los descritos en la bibliografía, veáse: Itami, K.; Nokami, T.; Yoshida, J.-I.; *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344.
- (25) Herlé, B.; Holstein, P. M.; Echavarren, A. M.; *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3668–3675.
- (26) Yu, Z.; Mendoza, A.; *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7870–7875.

# ANEXOS

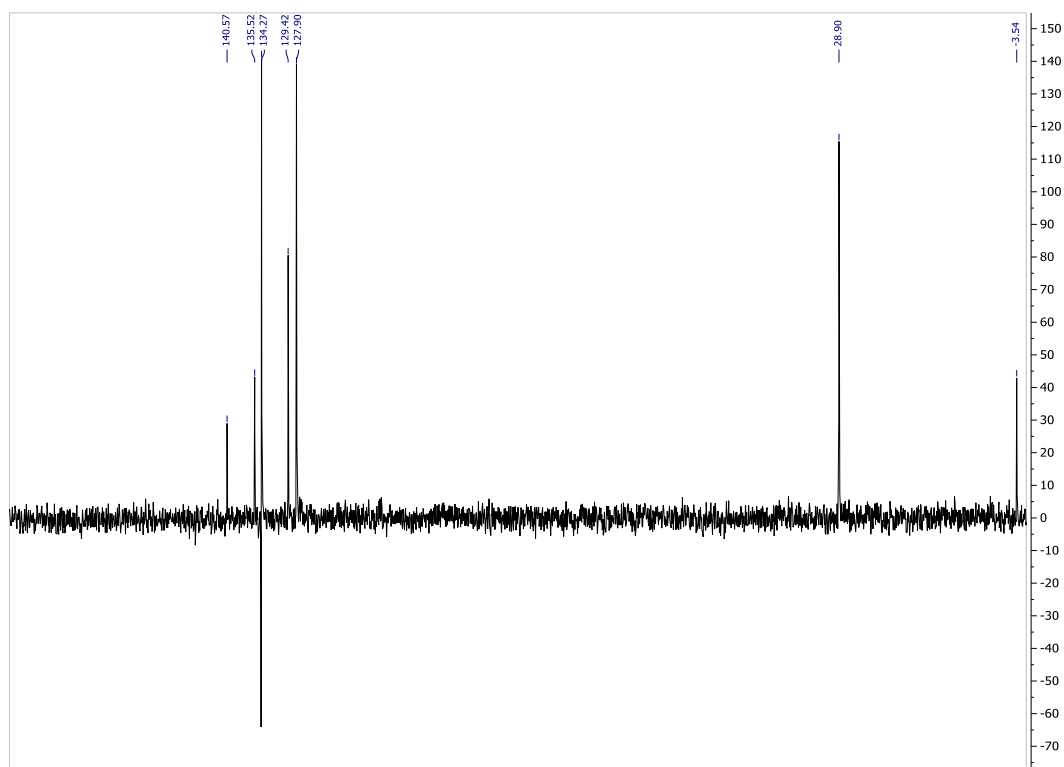
## $^1\text{H}$ RMN del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano (**105b**)



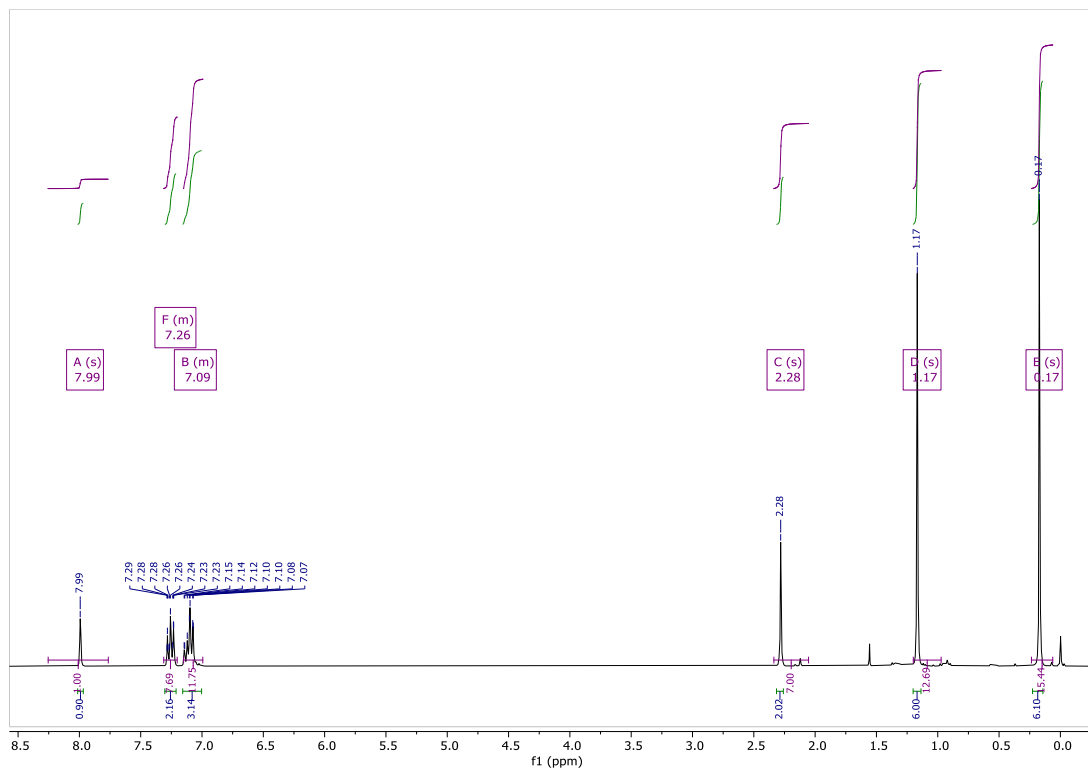
## $^{13}\text{C}$ RMN del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano (**105b**)



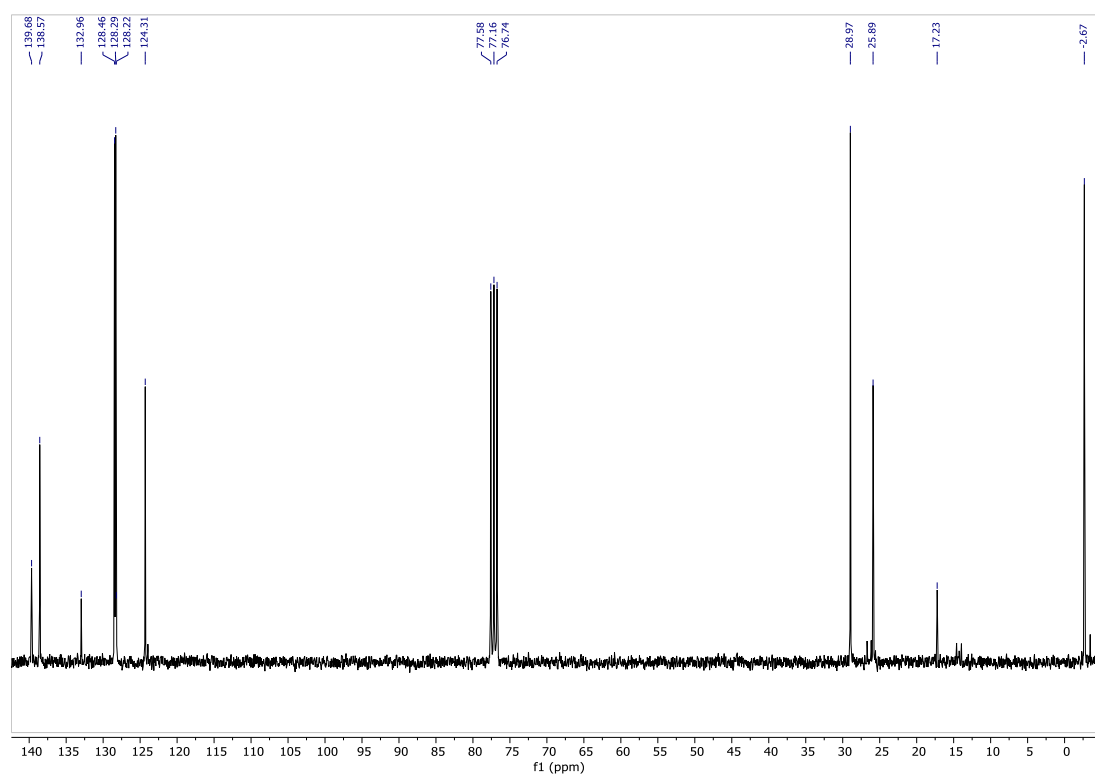
DEPT 135 del (3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)fenilmetilvinilsilano (**105b**)



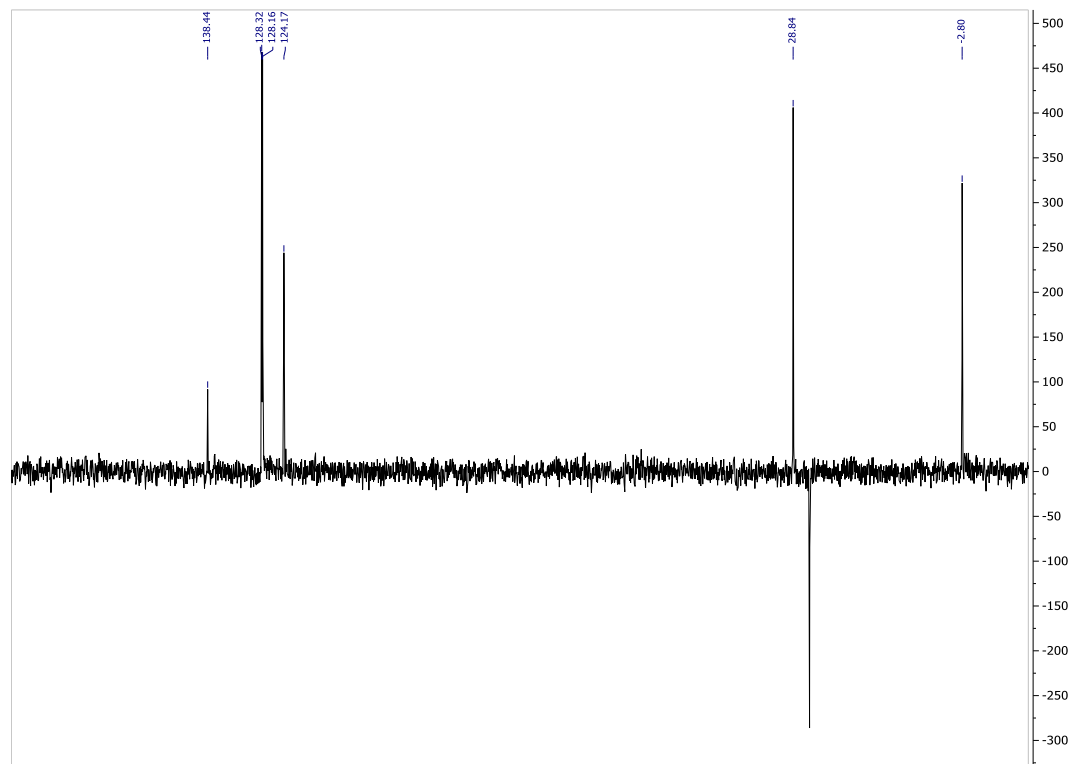
$^1\text{H}$  RMN del bencil(3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)dimetilsilano (**105c**)



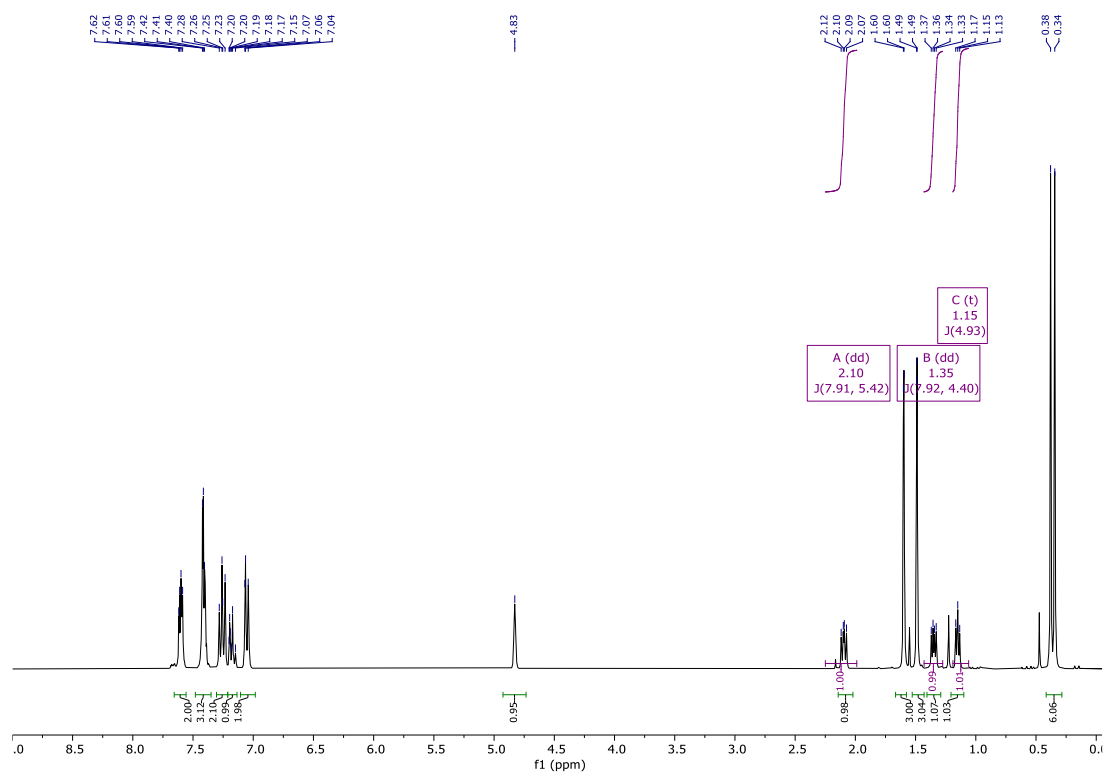
$^{13}\text{C}$  RMN del bencil(3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)dimetilsilano (**105c**)



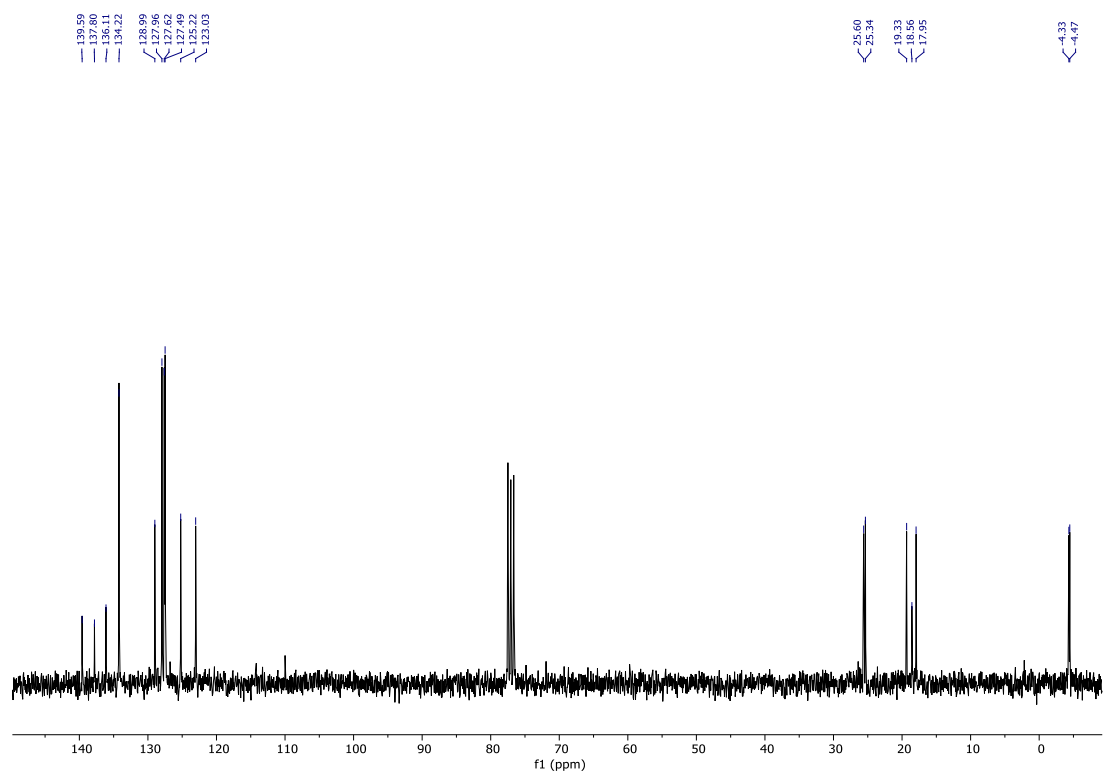
DEPT 135 del bencil(3,3-dimetilcicloprop-1-en-1-il)dimetilsilano (**105c**)



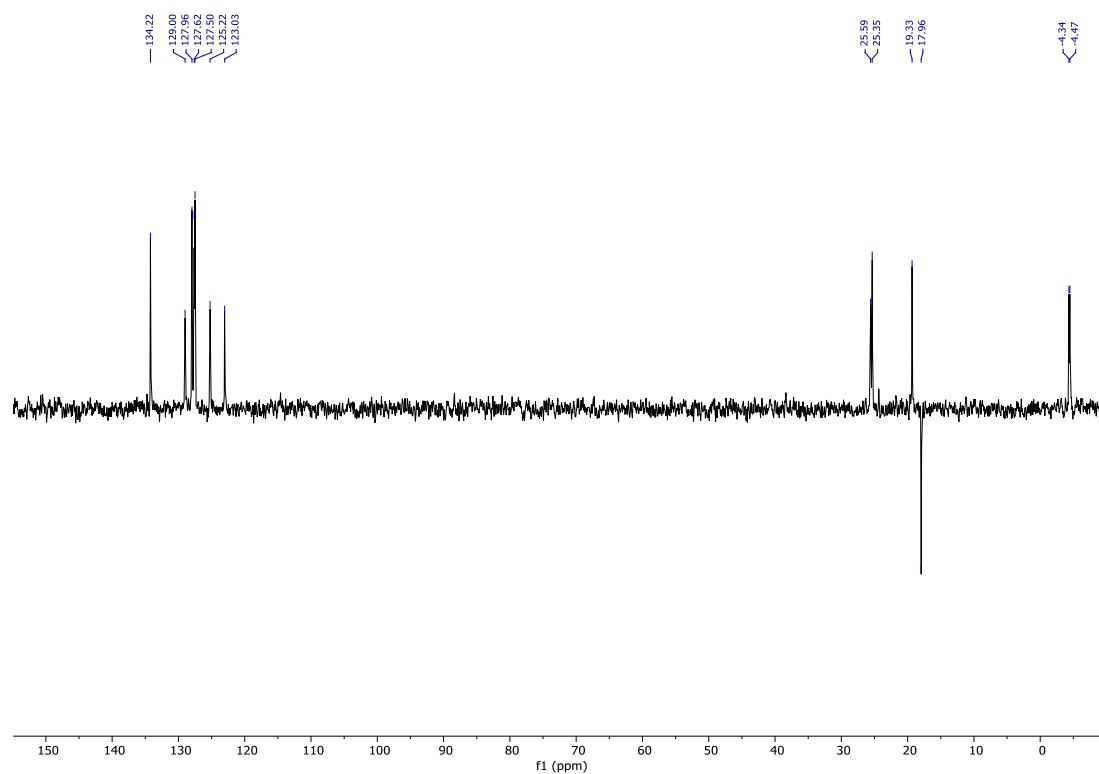
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107a**)



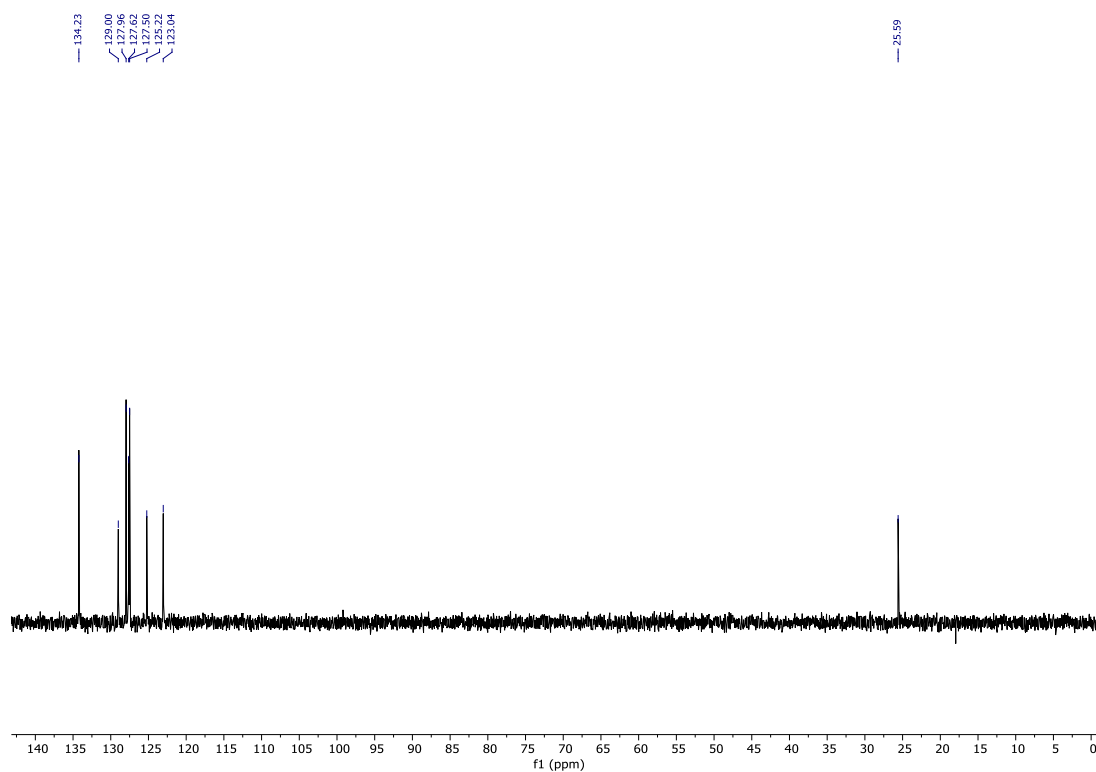
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107a**)



DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107a**)

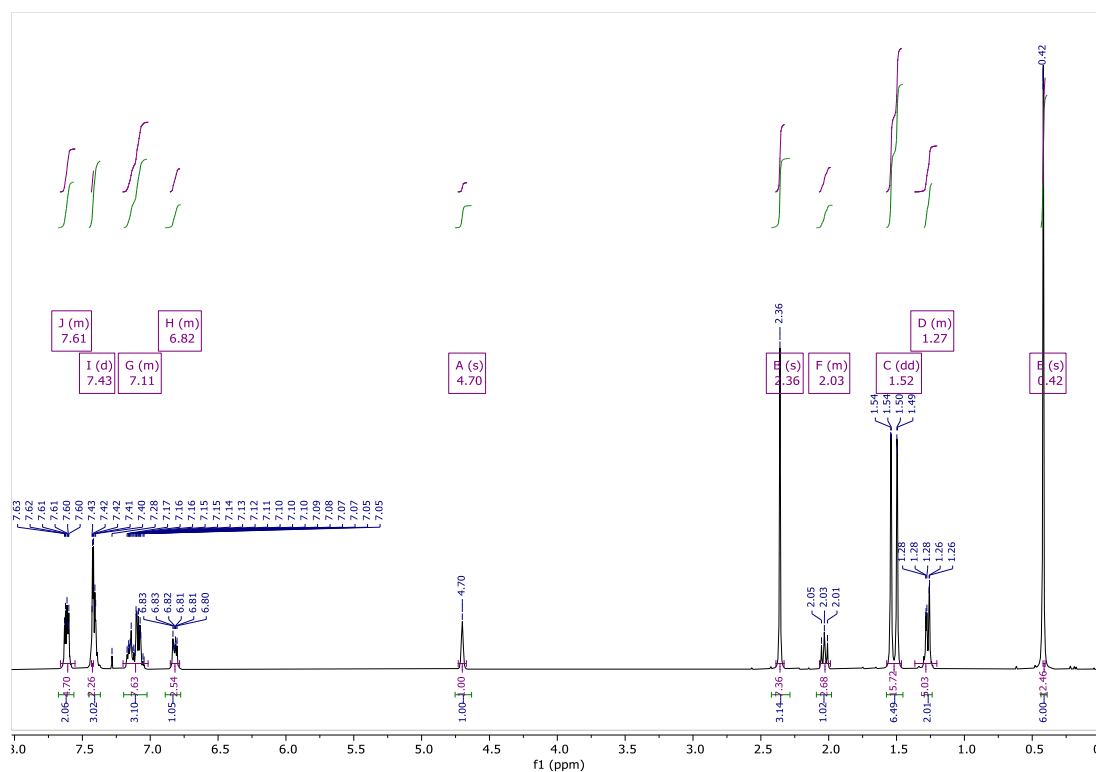


DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107a**)

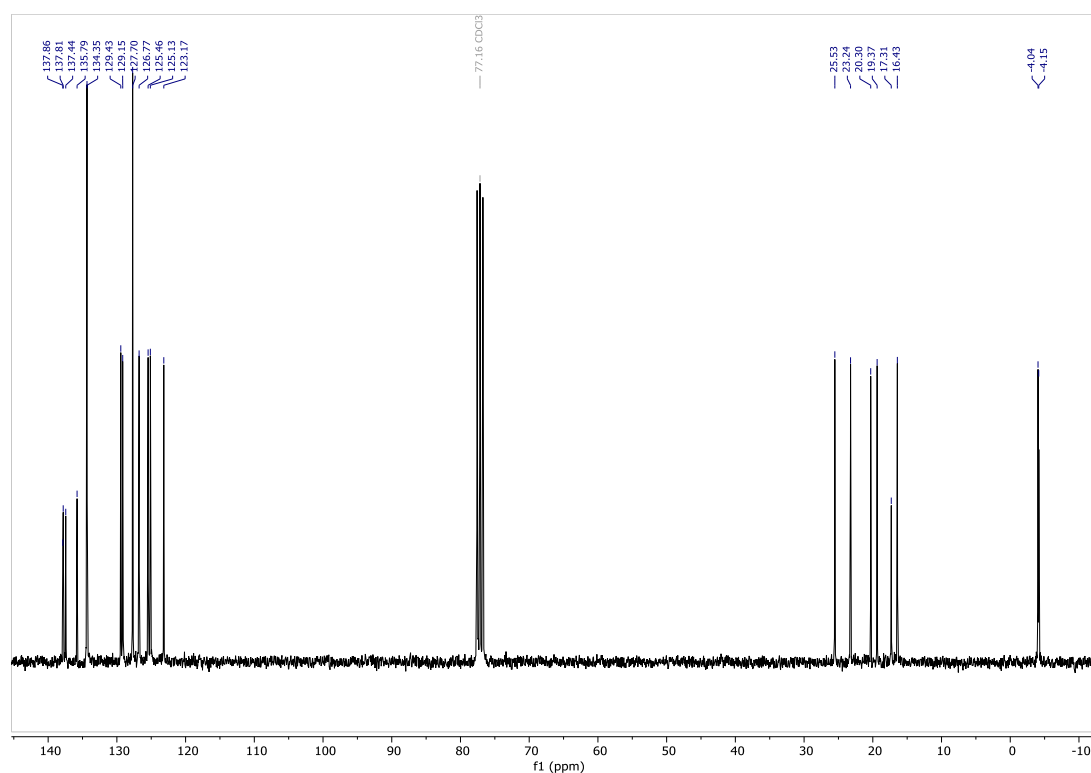




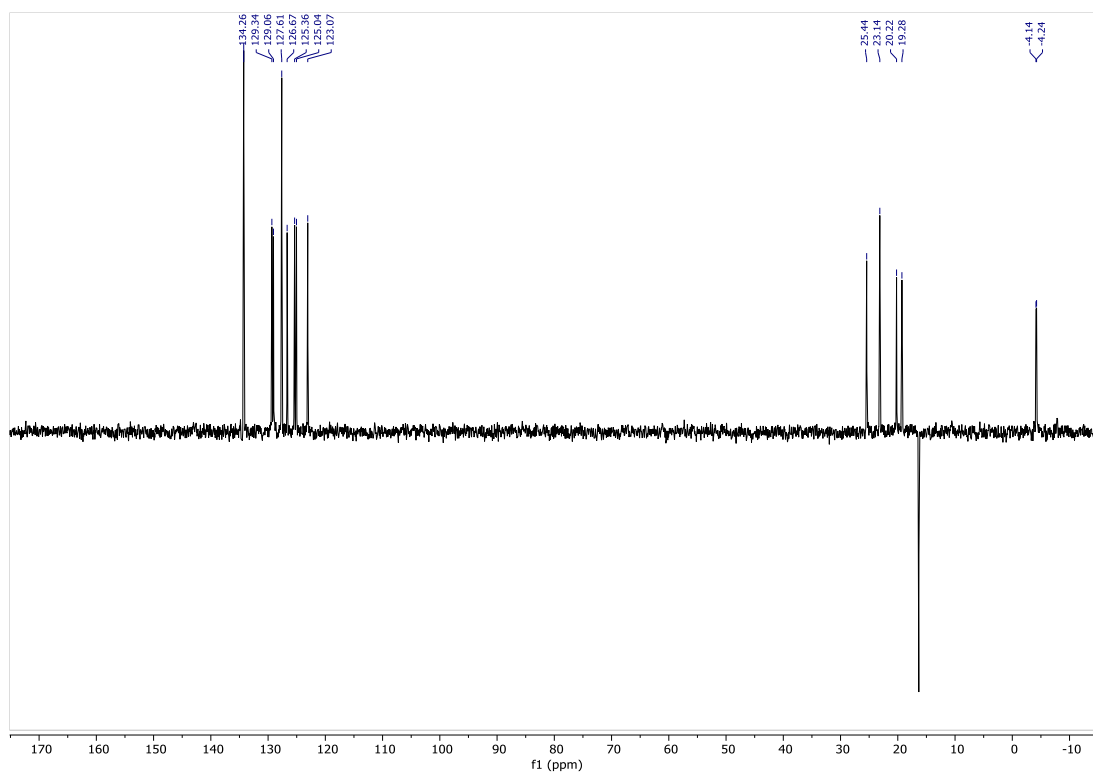
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*o*-tolil)ciclopropil) silano (**107b**).



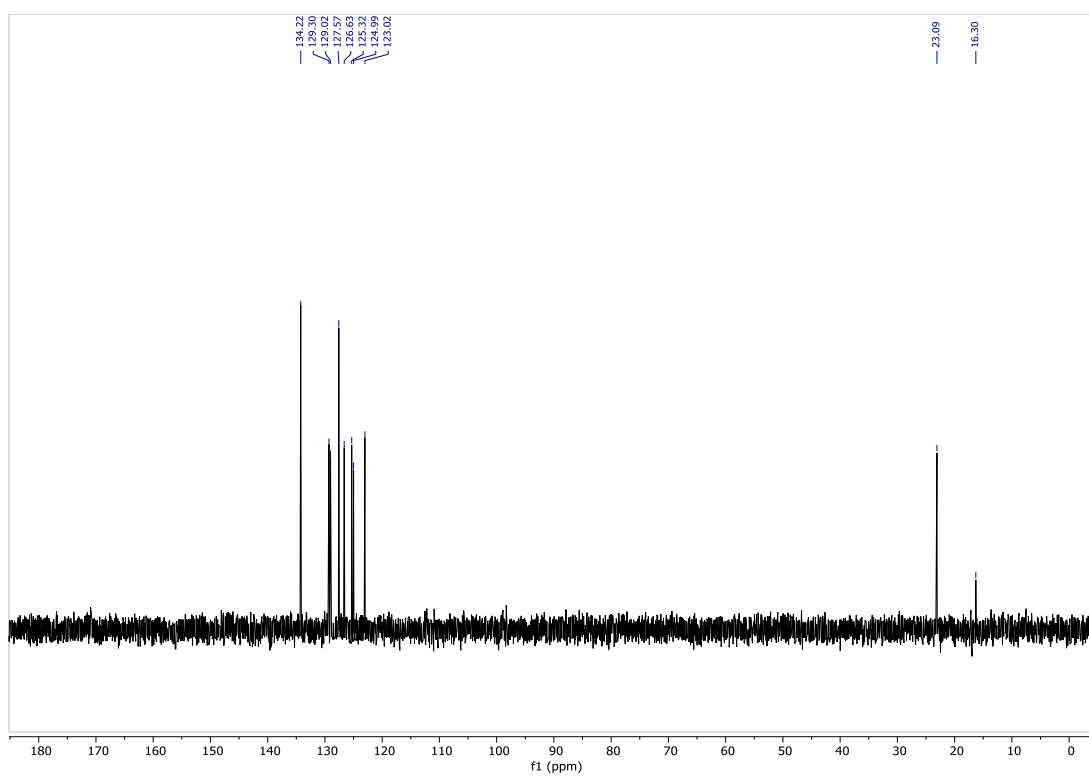
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*o*-tolil)ciclopropil) silano (**107b**).



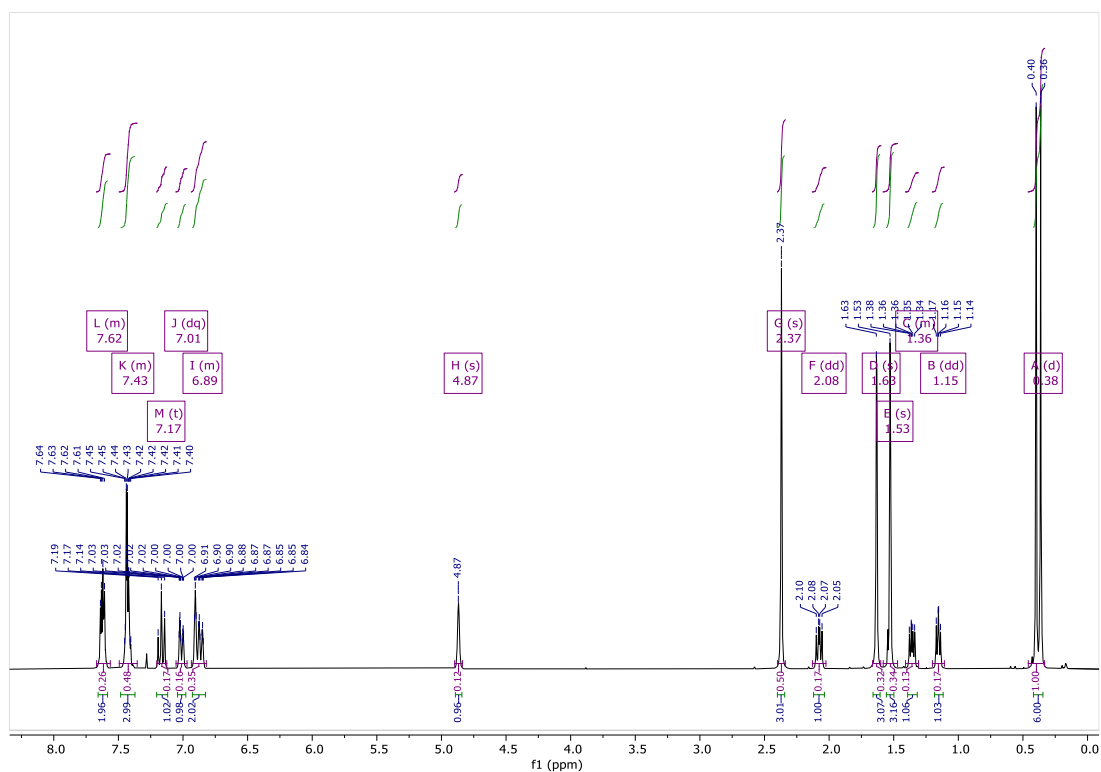
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*o*-tolil)ciclopropil) silano (**107b**).



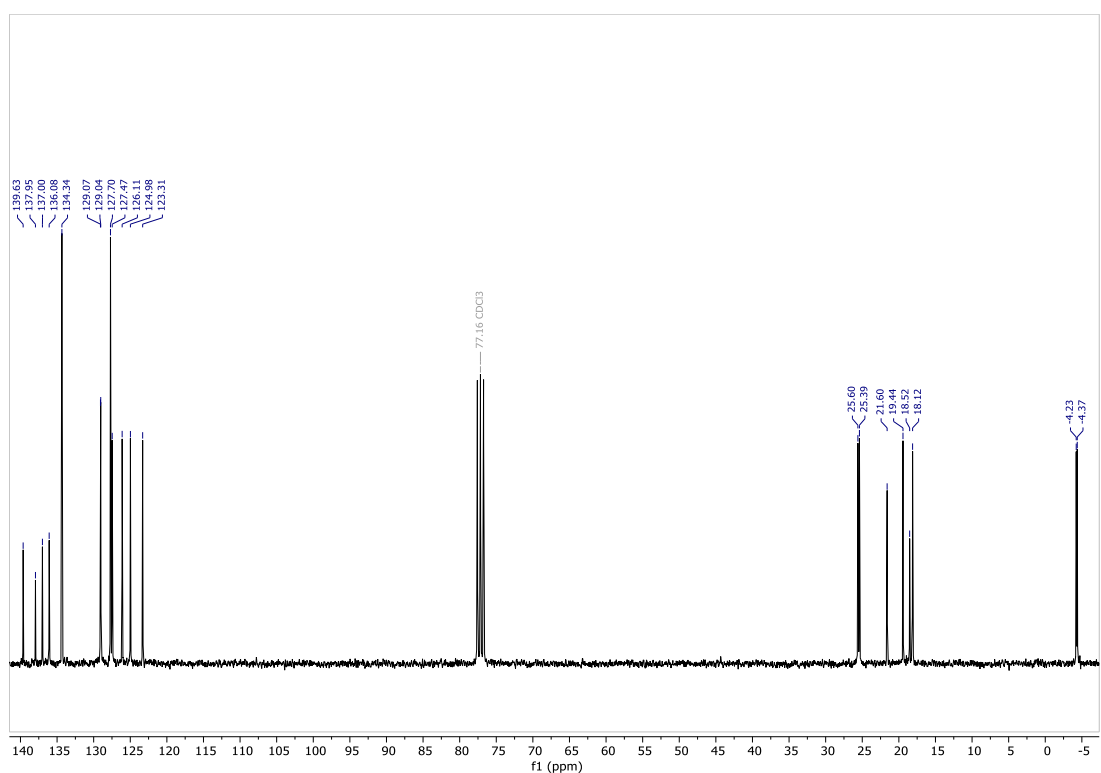
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*o*-tolil)ciclopropil) silano (**107b**).



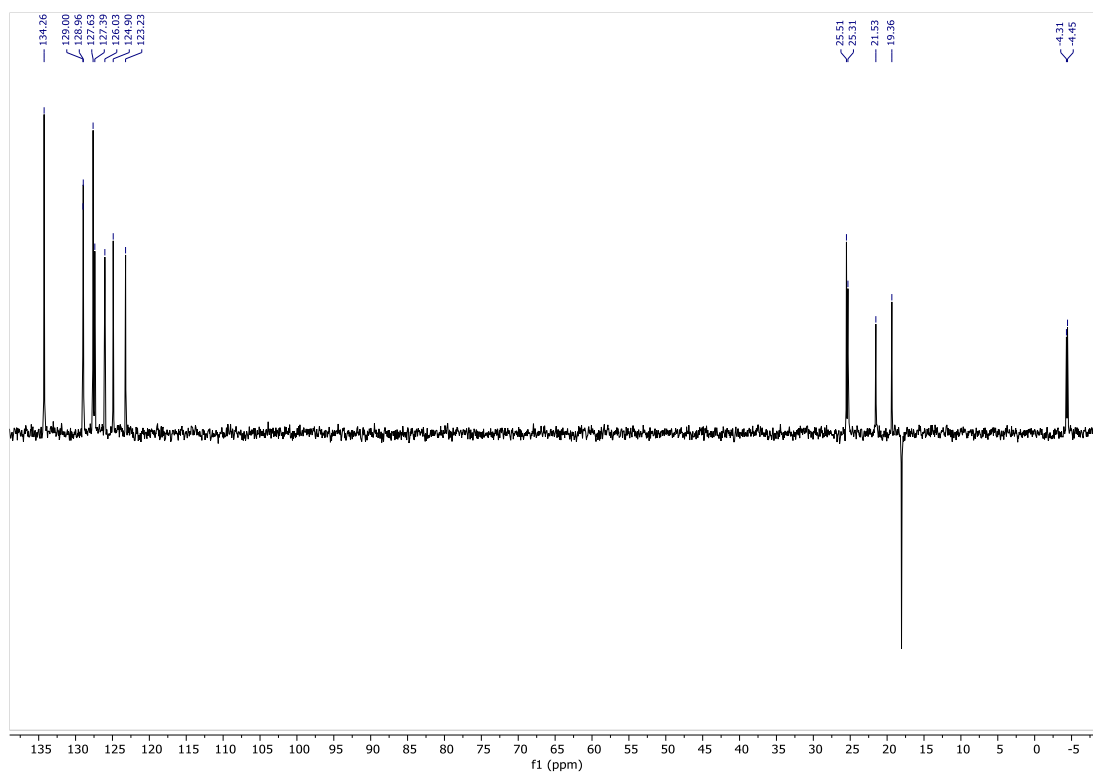
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*m*-tolil)ciclopropil) silano (**107c**).



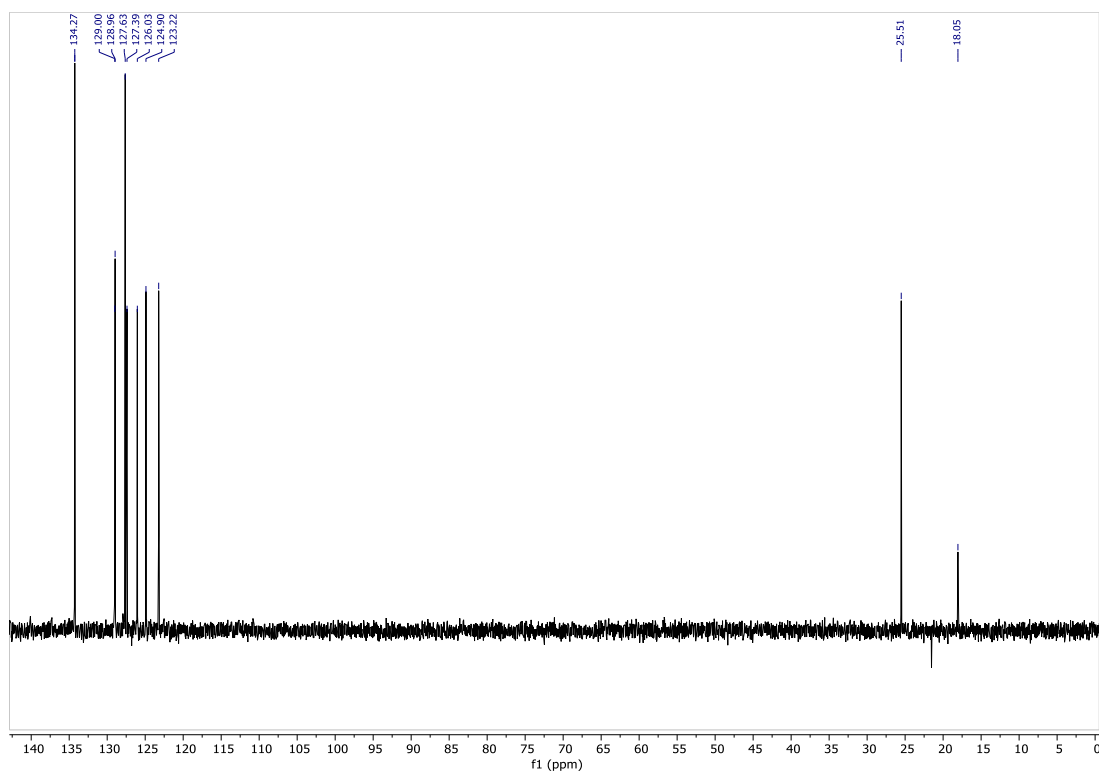
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*m*-tolil)ciclopropil) silano (**107c**).



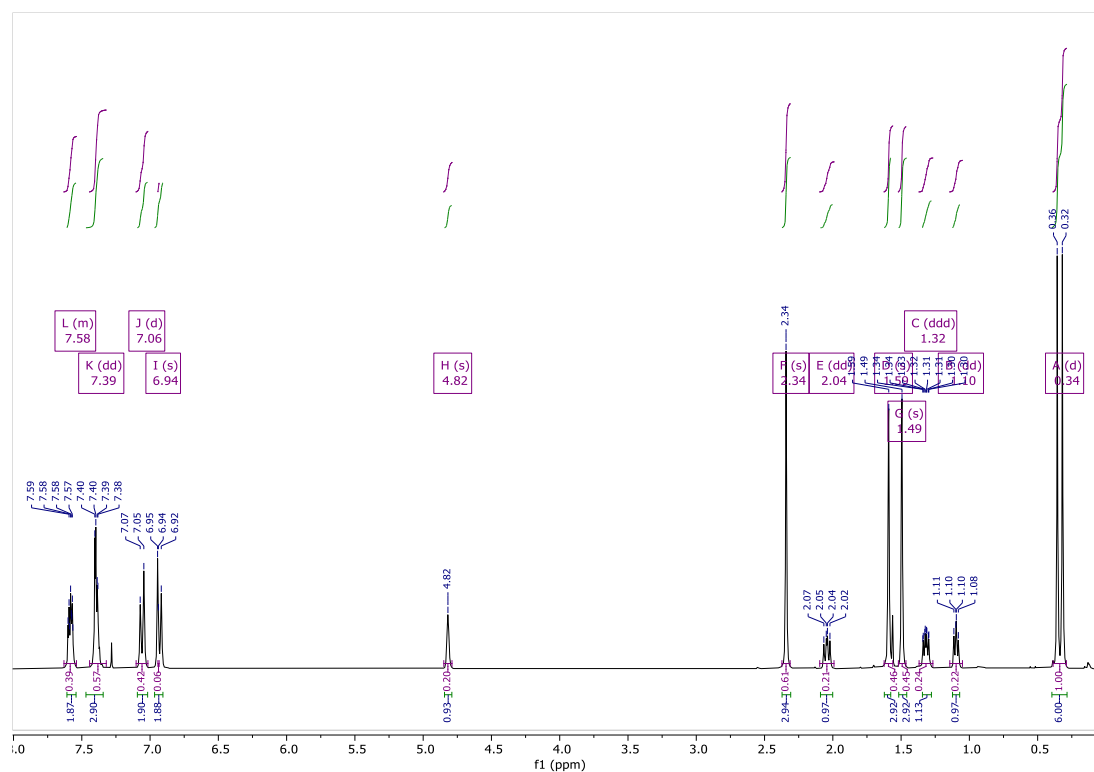
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*m*-tolil)ciclopropil) silano (**107c**).



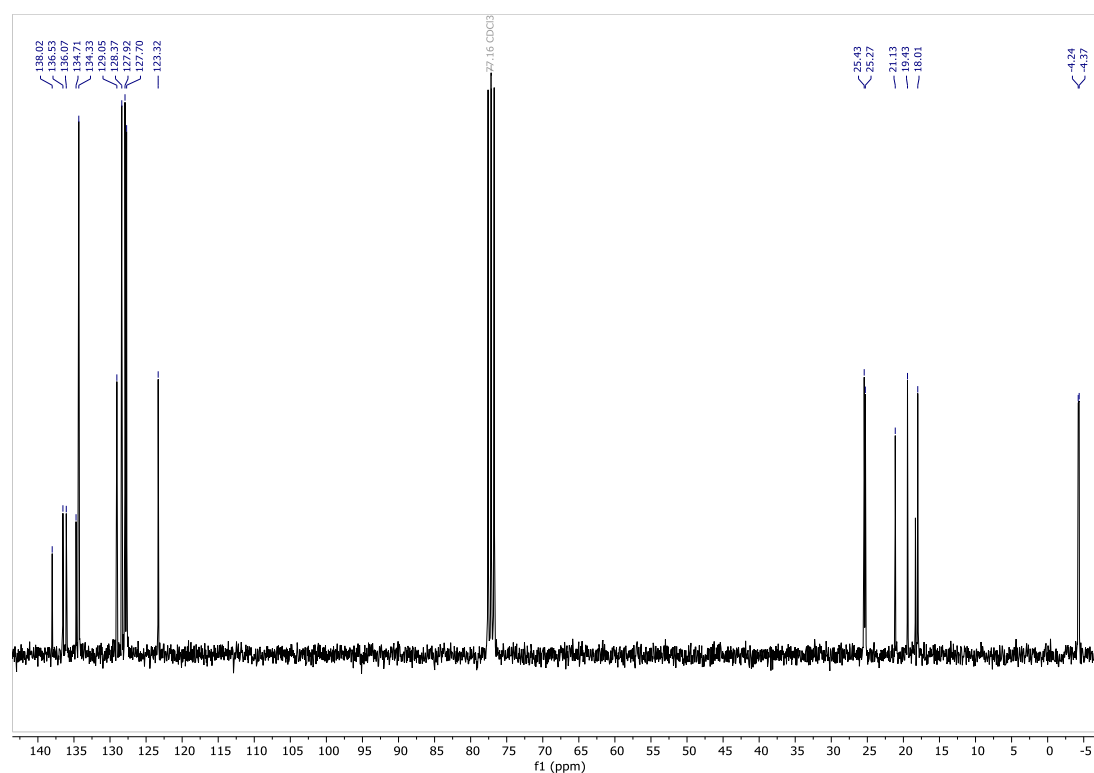
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*m*-tolil)ciclopropil) silano (**107c**).



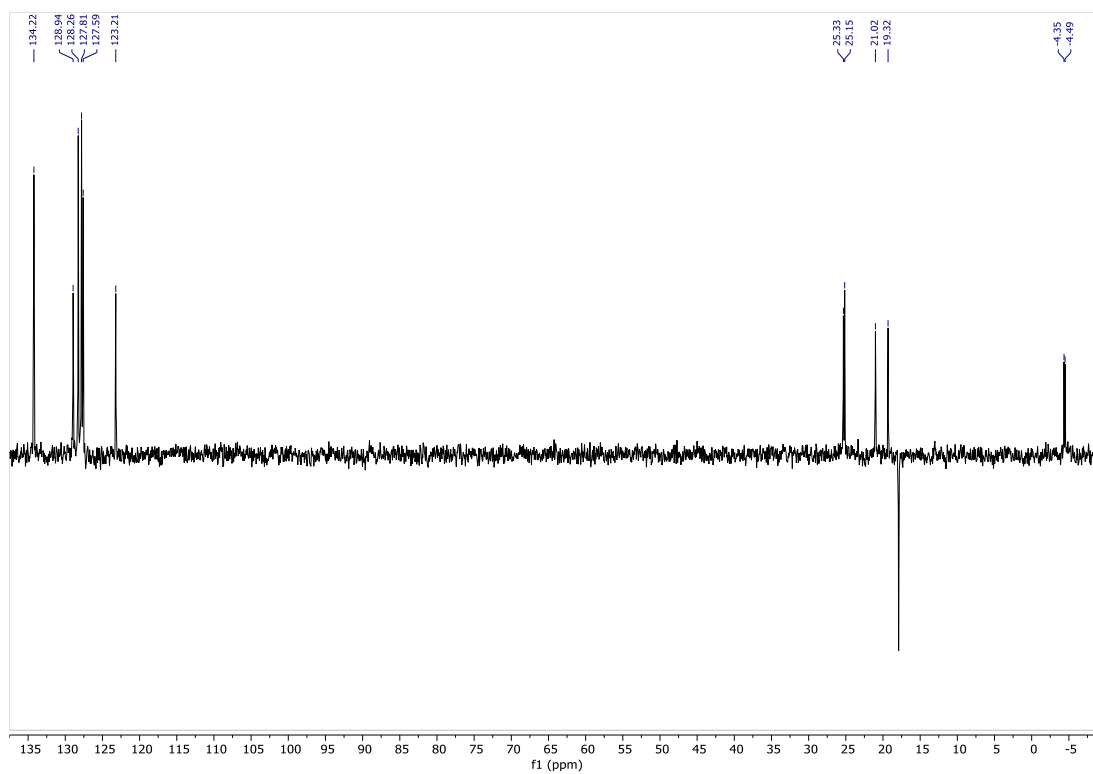
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*p*-tolil)ciclopropil) silano (**107d**).



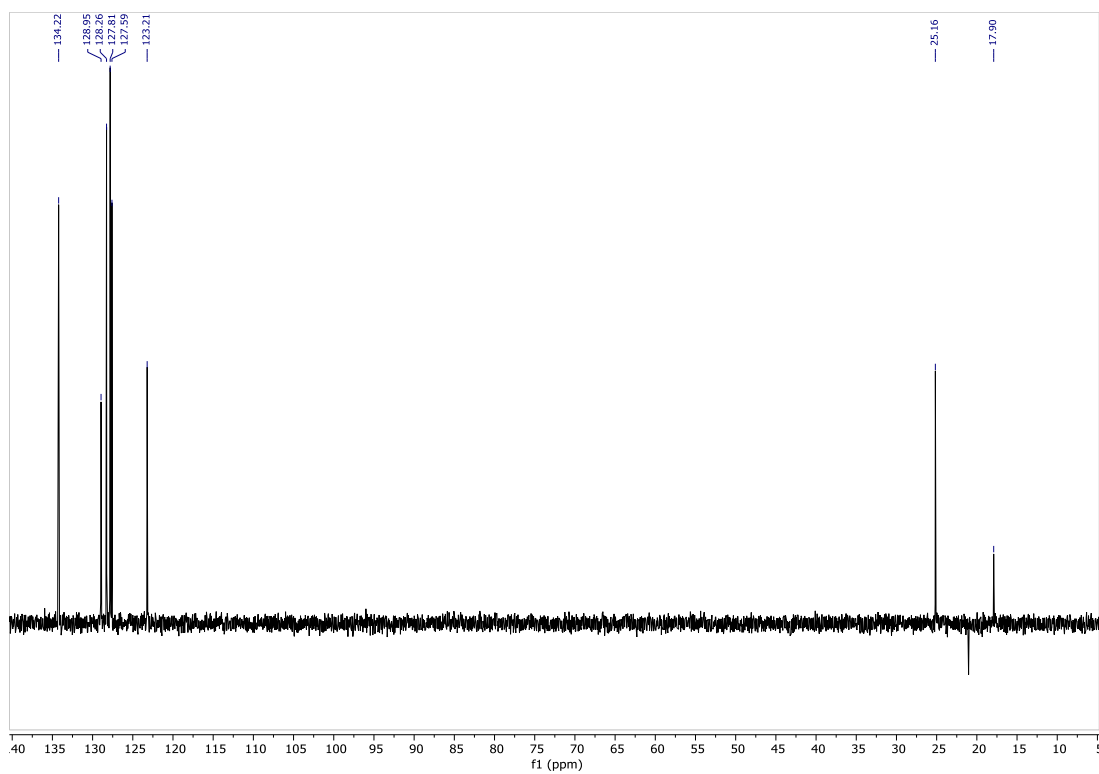
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*p*-tolil)ciclopropil) silano (**107d**).



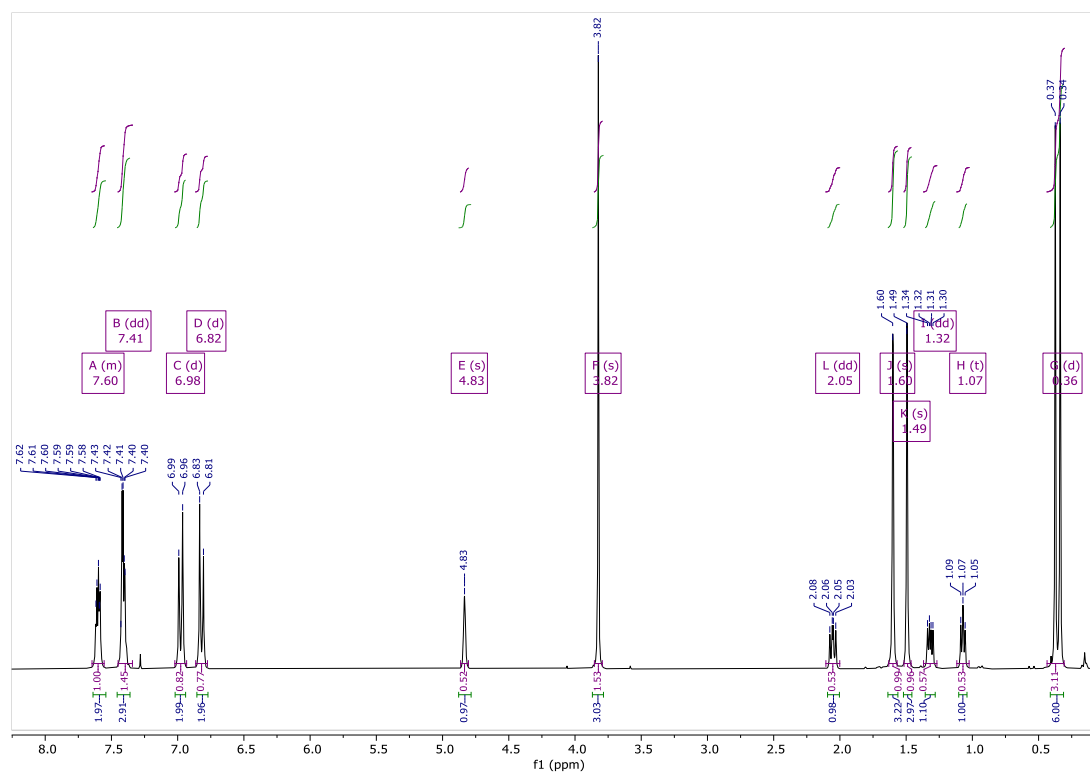
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*p*-tolil)ciclopropil) silano (**107d**).



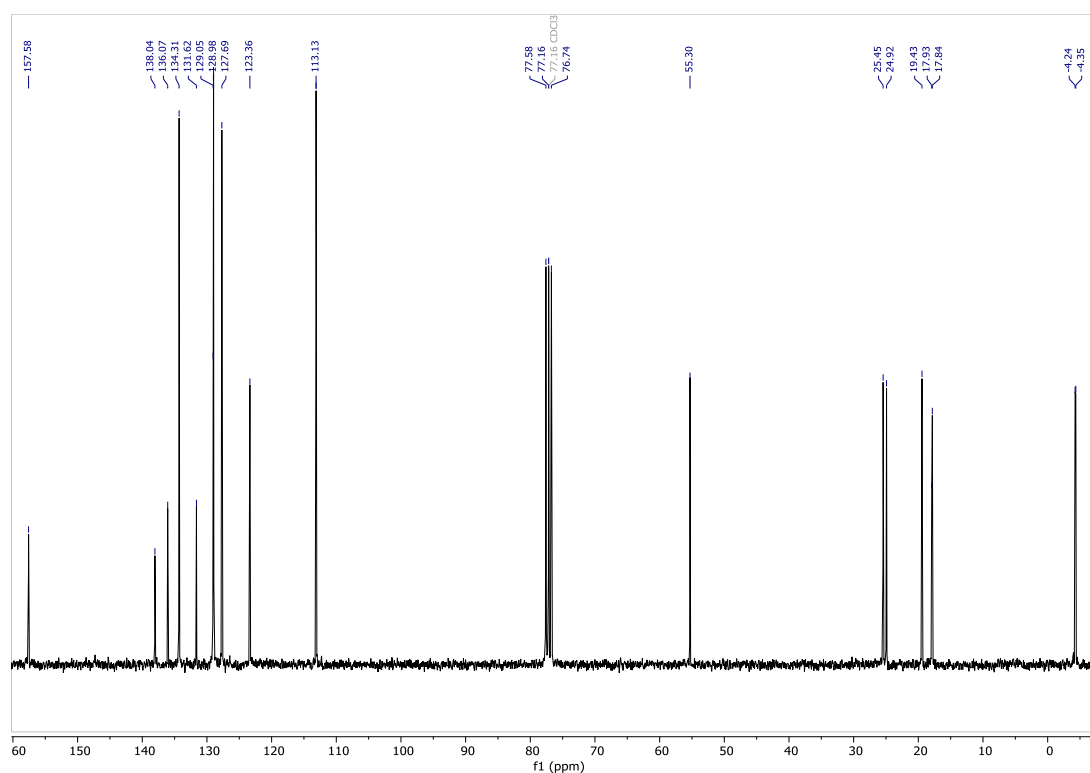
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*r*\*,2*r*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(*p*-tolil)ciclopropil) silano (**107d**).



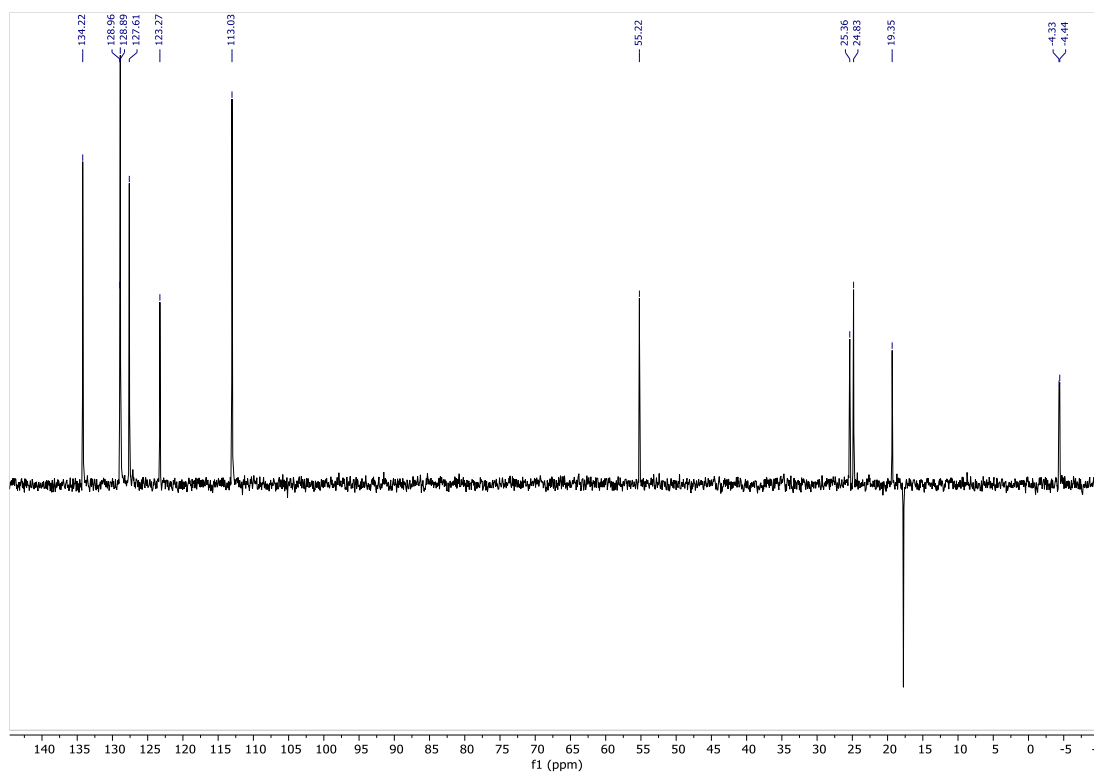
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-metoxifenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107e**).



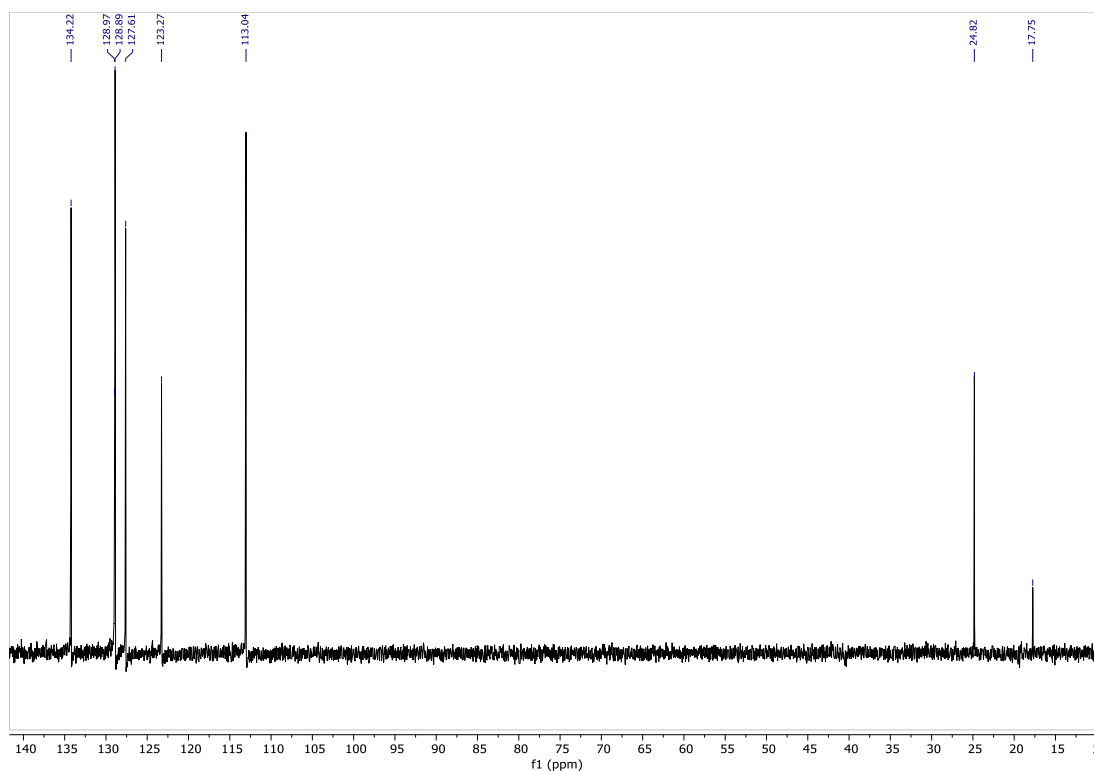
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-metoxifenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107e**).



DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-metoxifenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il) ciclopropil)silano (**107e**).

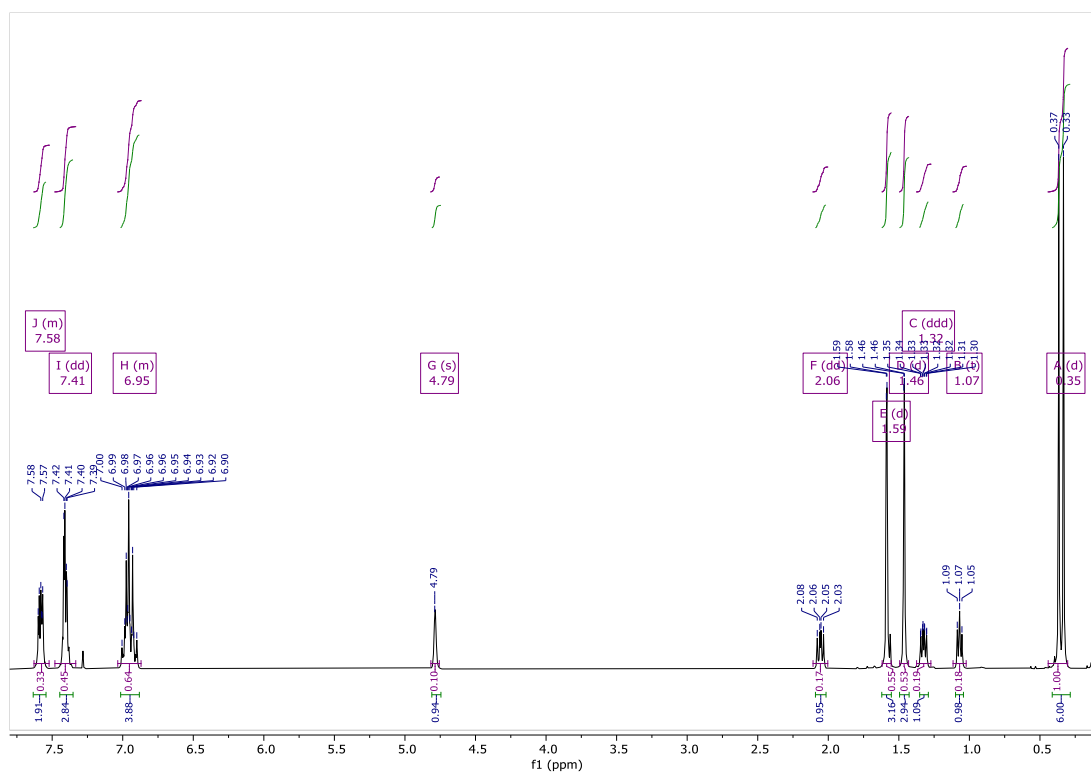


DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-metoxifenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il) ciclopropil)silano (**107e**).

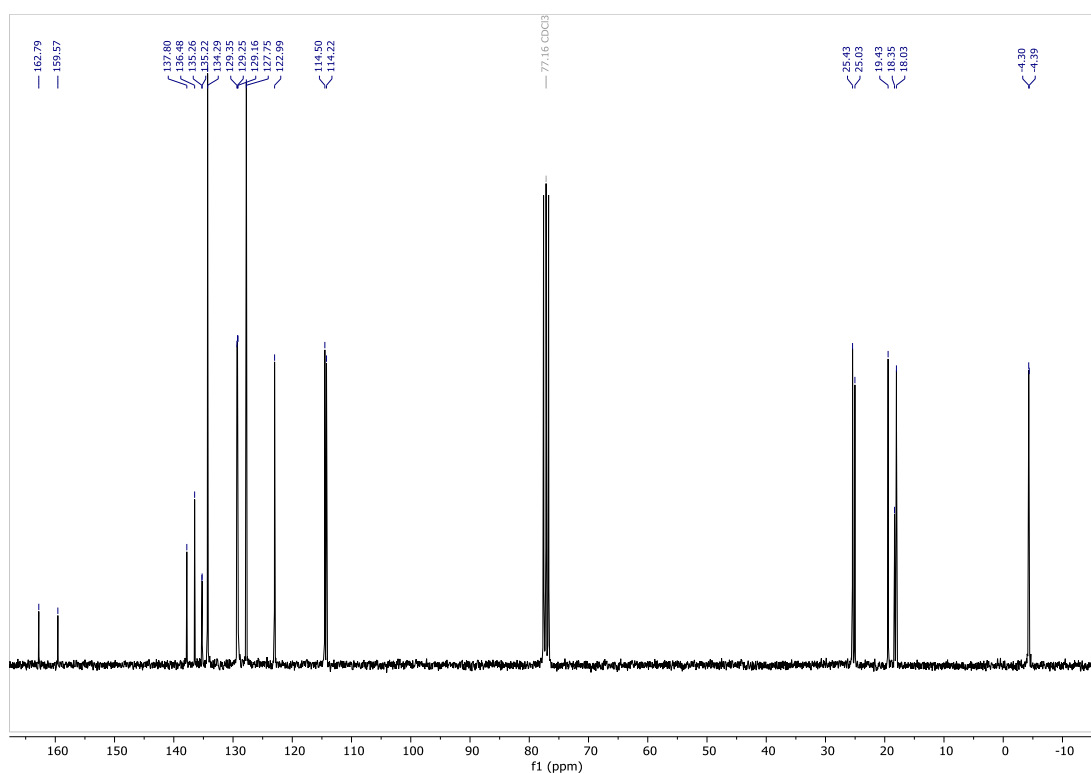




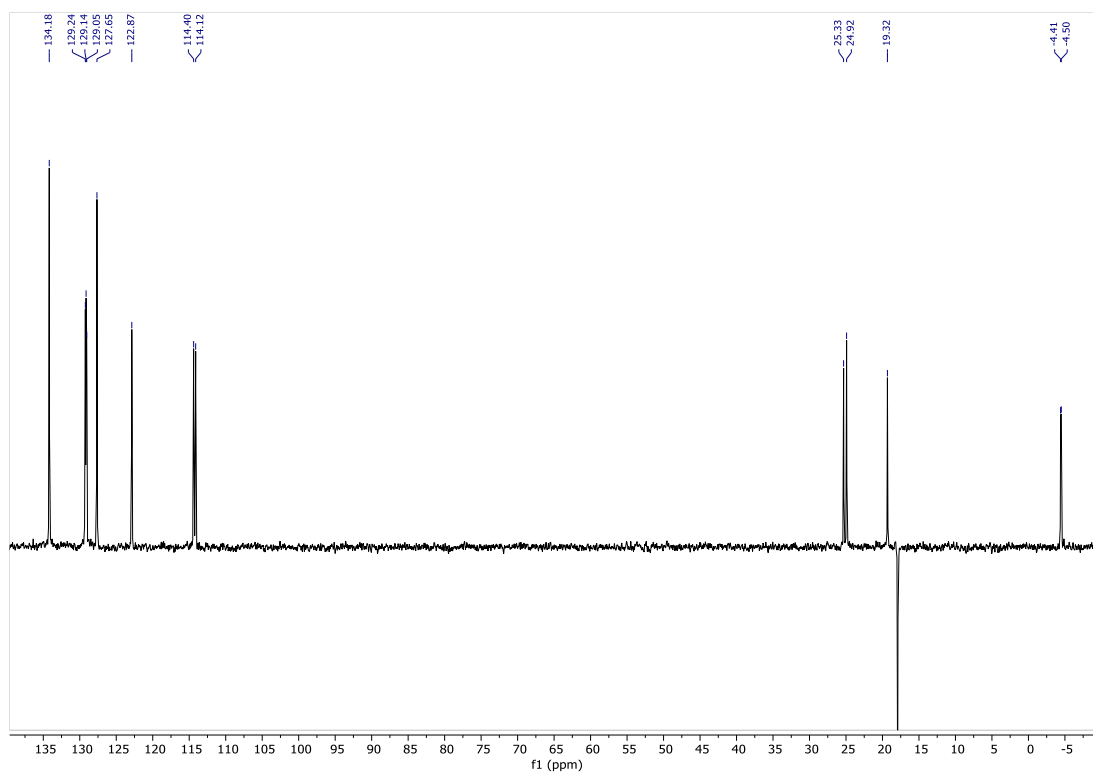
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107f**).



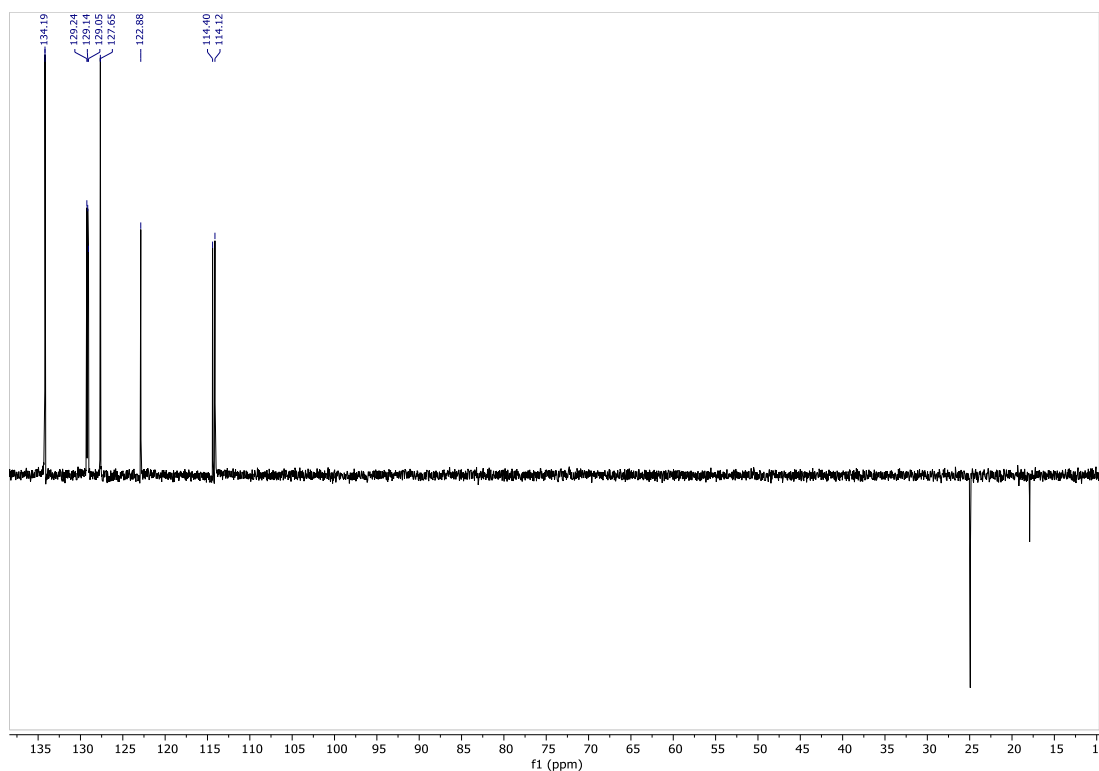
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107f**).



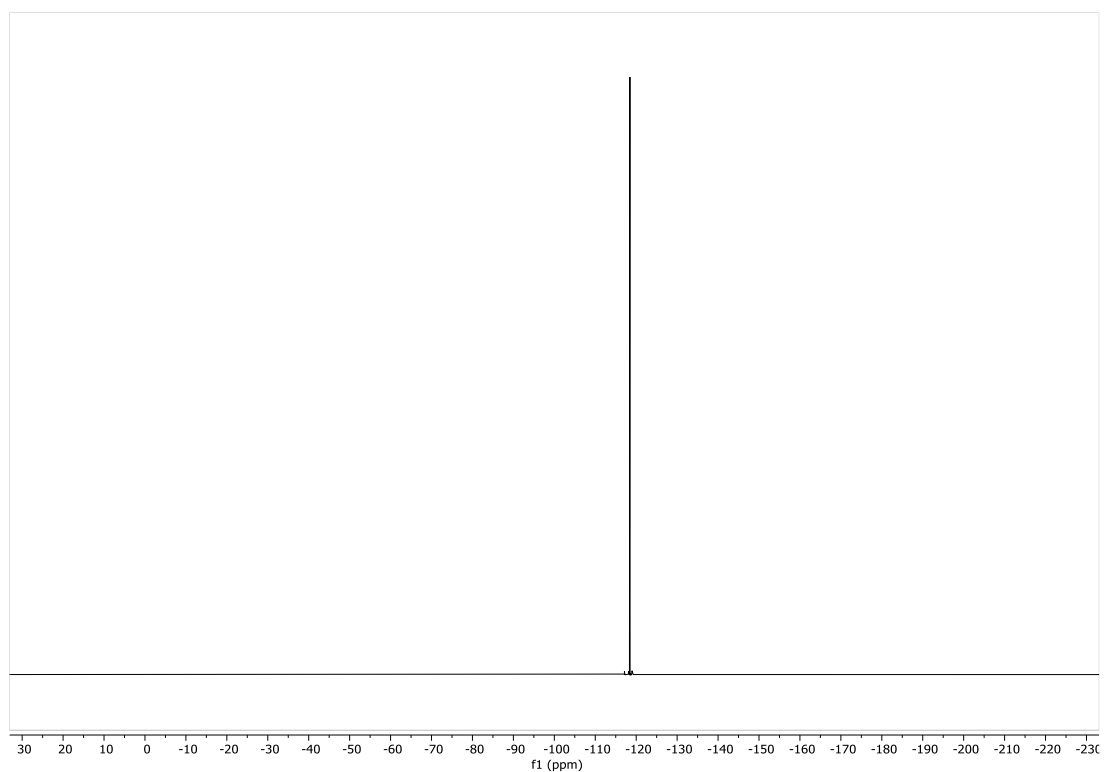
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107f**).



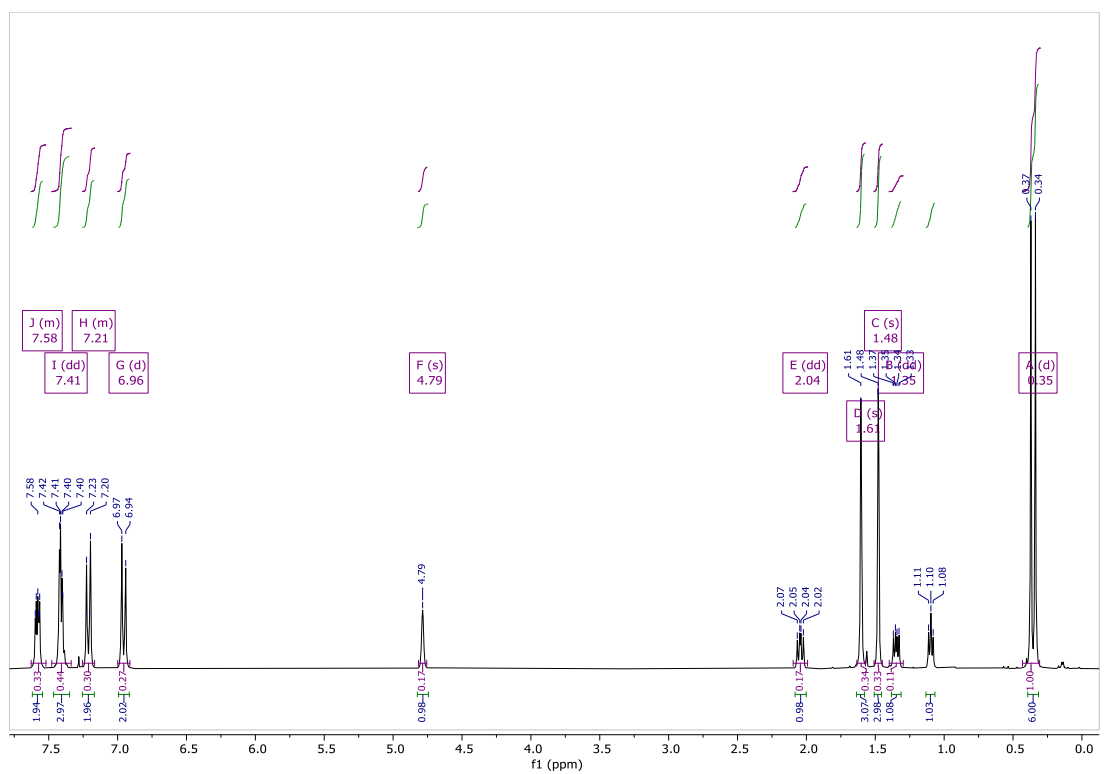
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107f**).



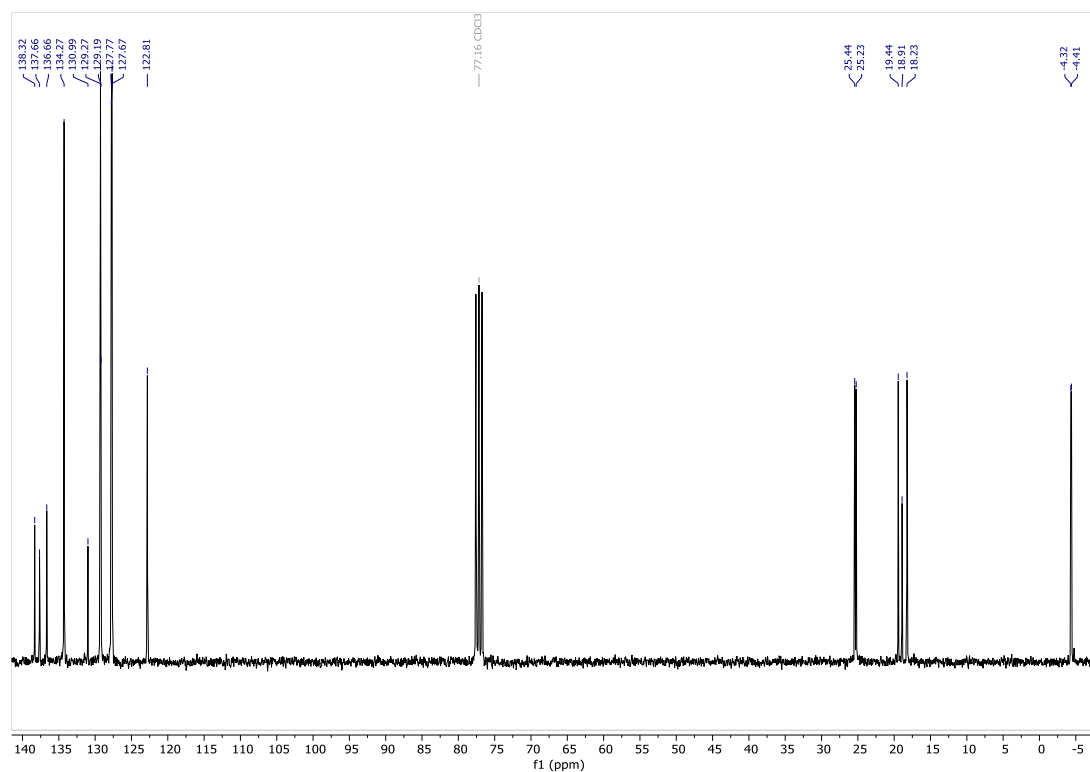
$^{19}\text{F}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-fluorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)silano (**107f**).



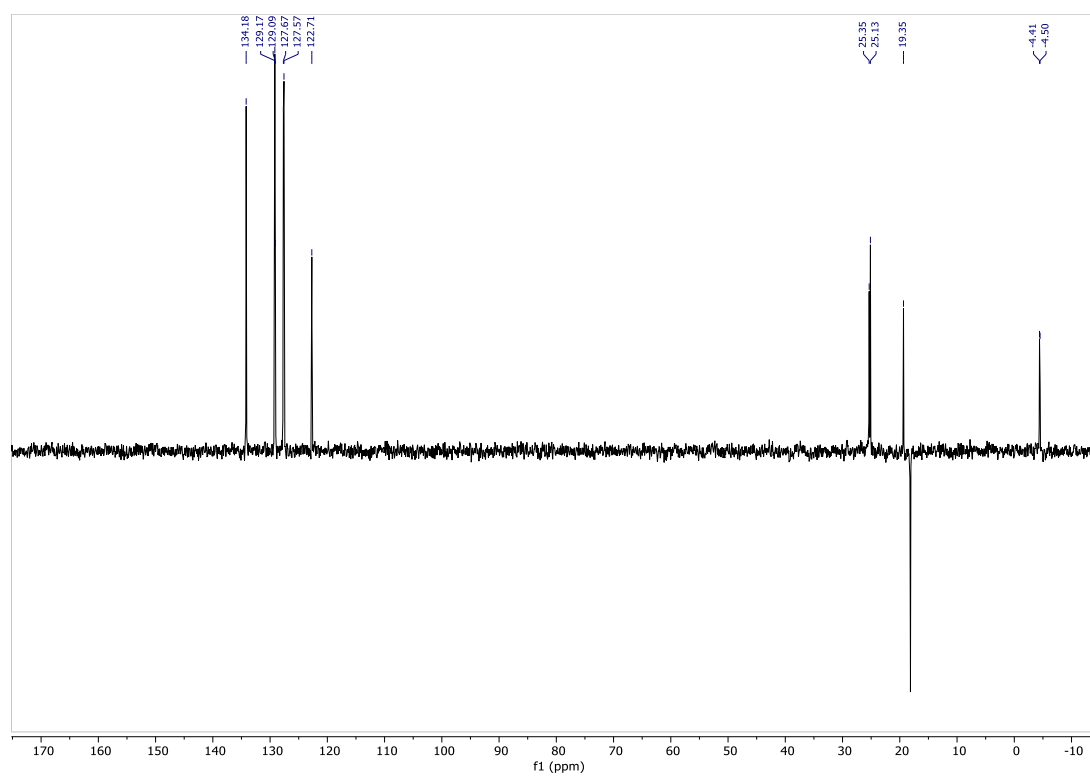
$^1\text{H}$  RMN del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-clorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil(fenil)silano (**107g**).



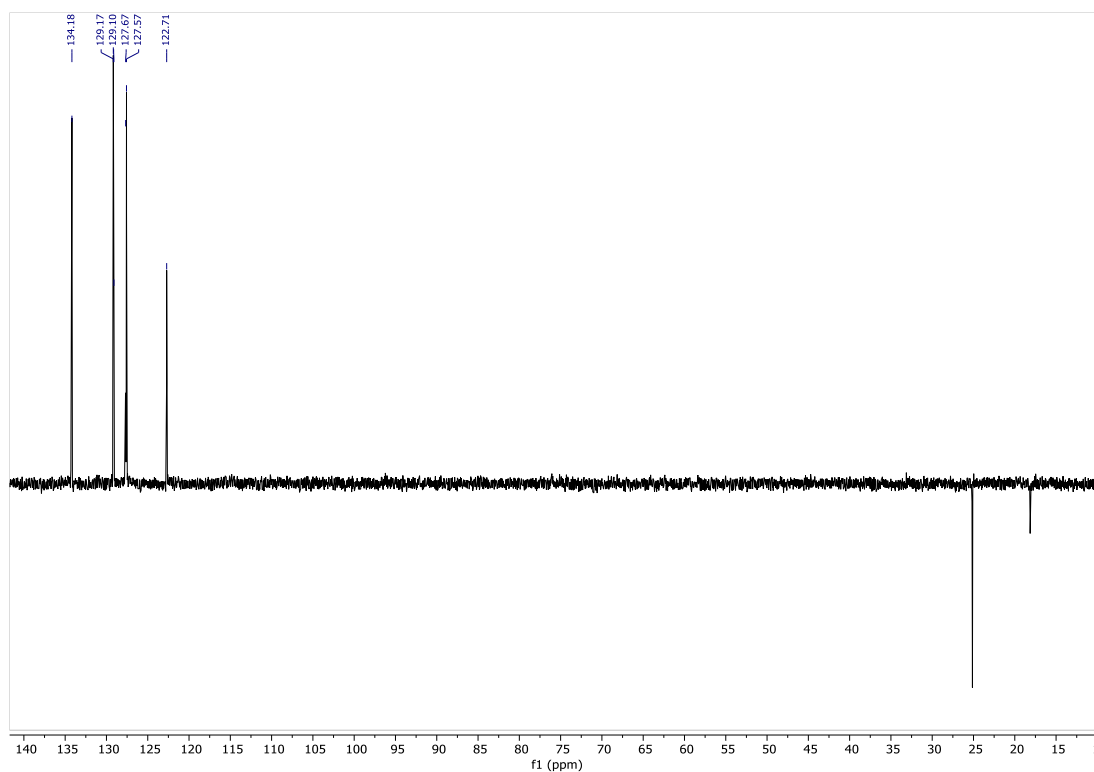
$^{13}\text{C}$  RMN del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-clorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil)  
(fenil)silano (**107g**).



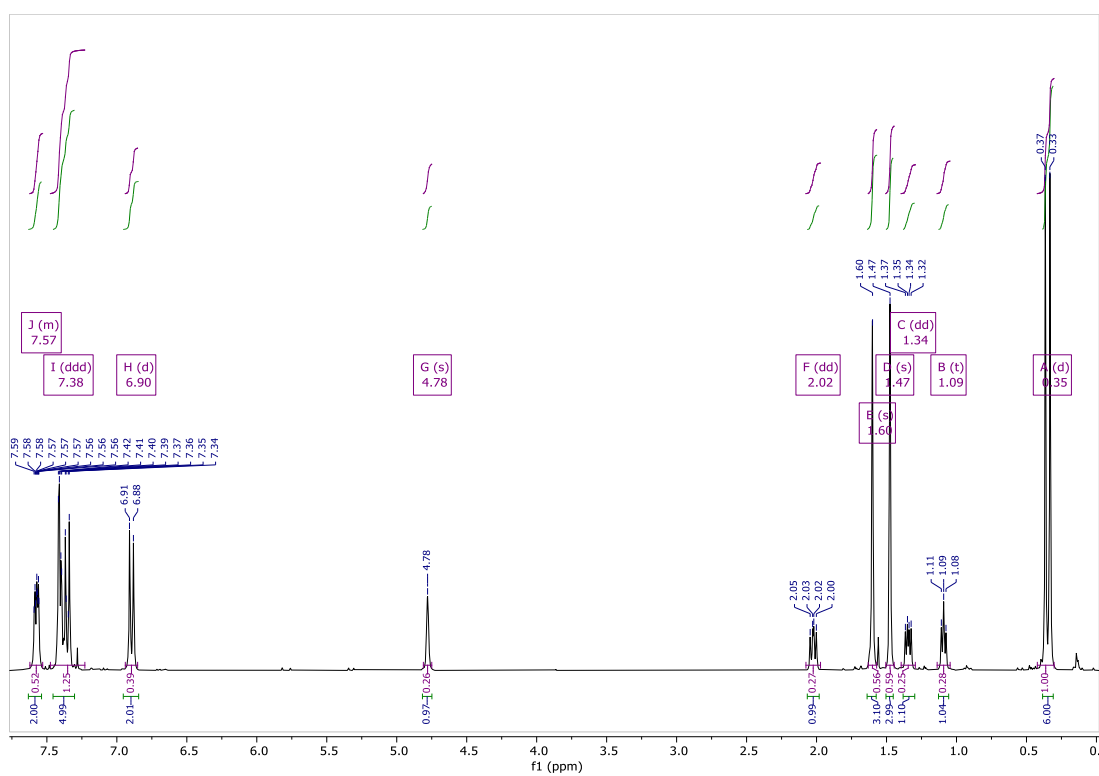
DEPT 135 del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-clorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil)  
(fenil)silano (**107g**).



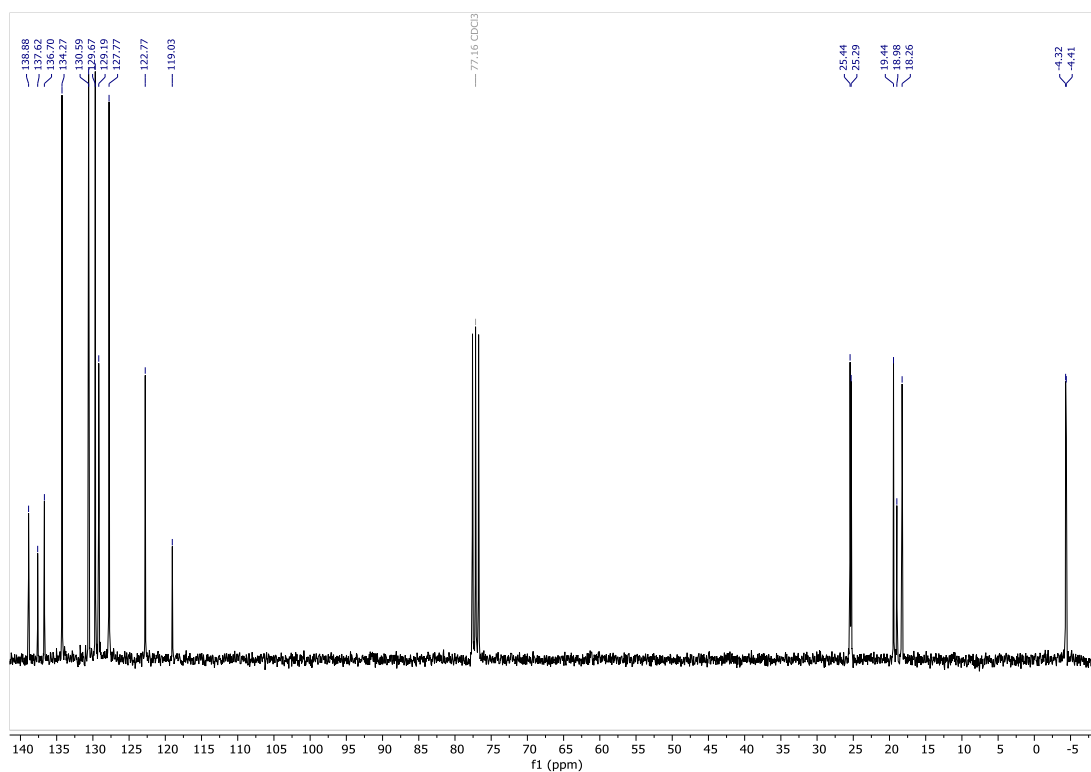
DEPT 90 del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-clorofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil  
(fenil)silano (**107g**).



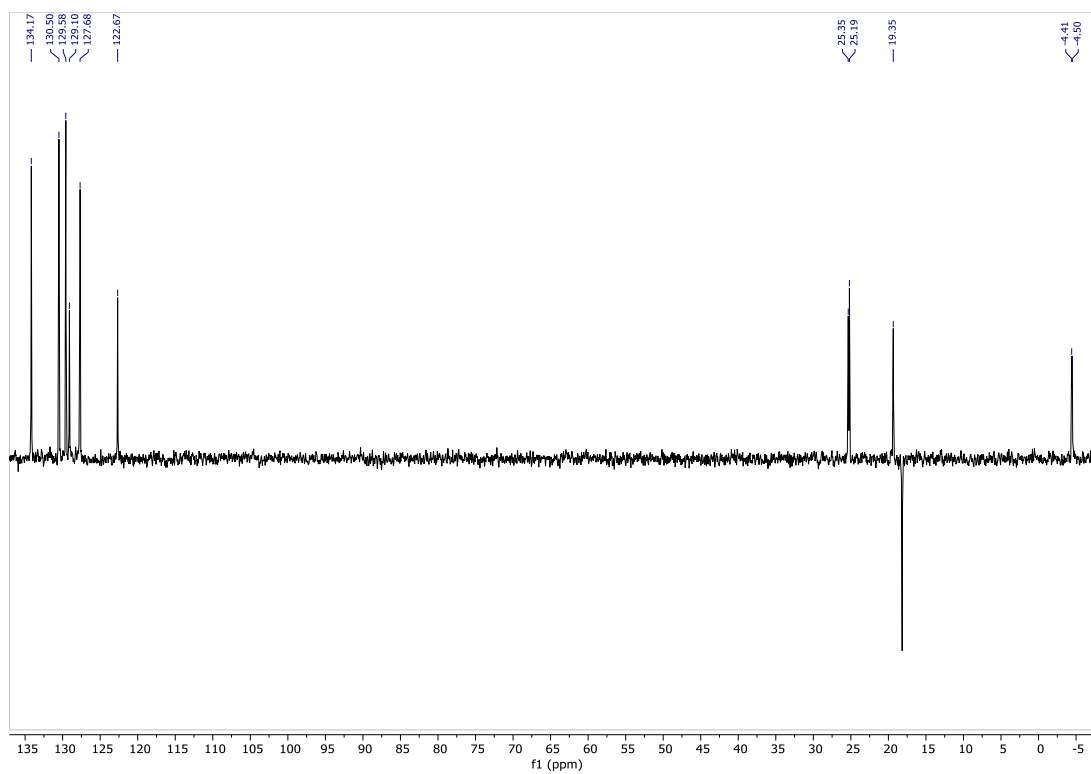
<sup>1</sup>H RMN del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-bromofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil  
(fenil)silano (**107h**).



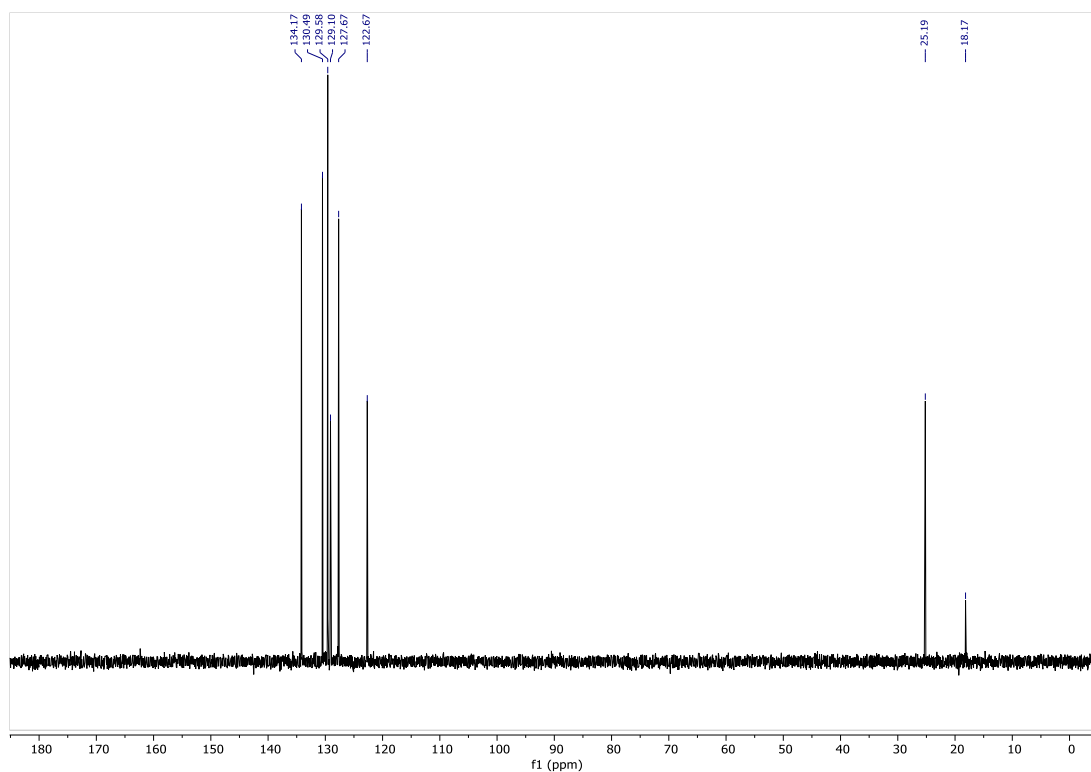
$^{13}\text{C}$  RMN del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-bromofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)  
(dimetil)(fenil)silano (**107h**).



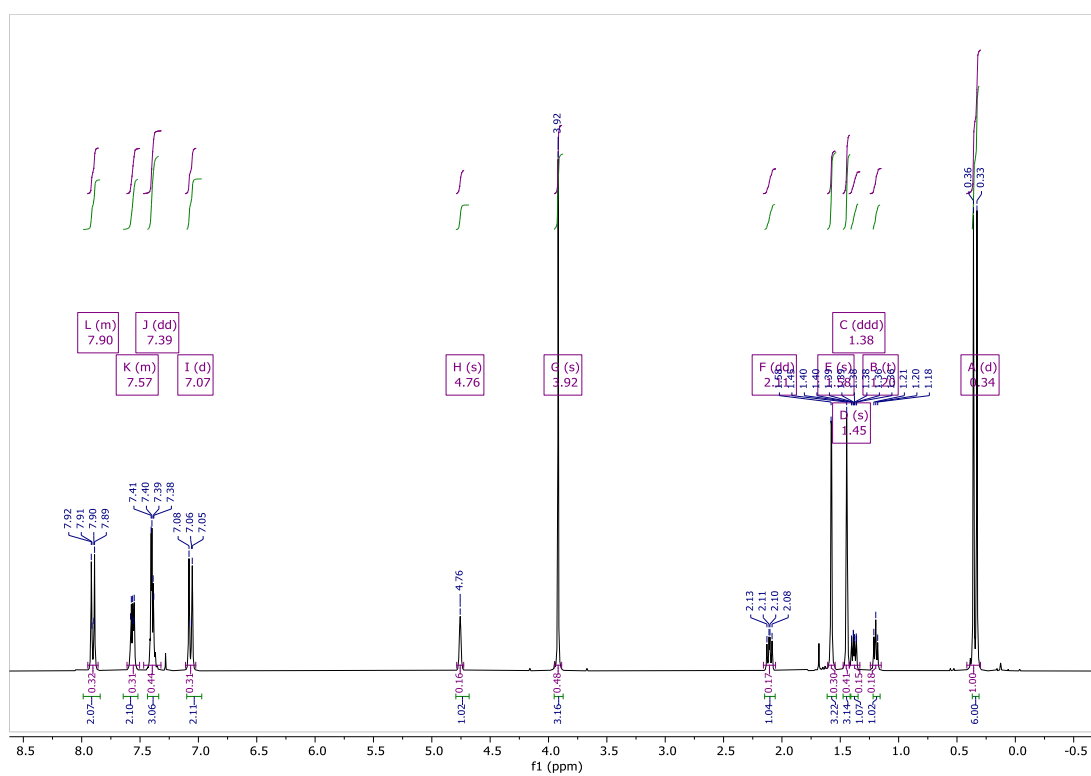
DEPT 135 del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-bromofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)  
(dimetil)(fenil)silano (**107h**).



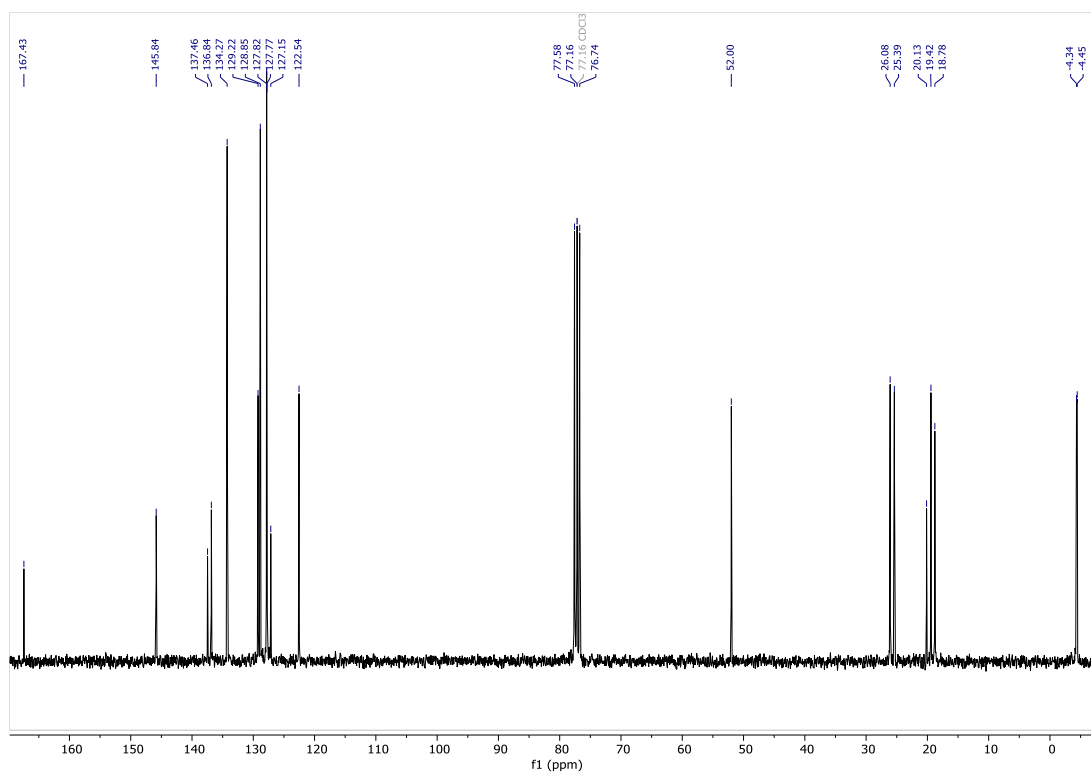
DEPT 90 del ((1*R*\*,2*R*\*)-2-(4-bromofenil)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)(dimetil  
(fenil)silano (**107h**).



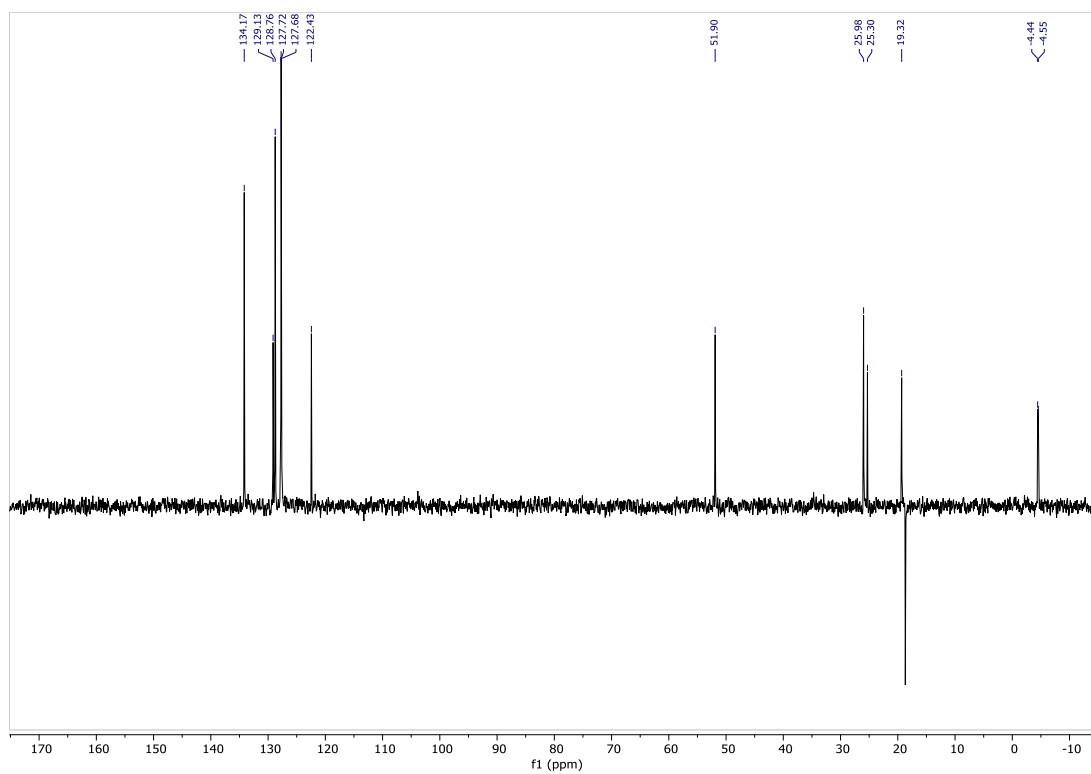
<sup>1</sup>H RMN del 4-((1*R*\*,2*R*\*)-2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)  
benzoato de metilo (**107i**).



$^{13}\text{C}$  RMN del 4-((1*R*\*,2*R*\*)-2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) benzoato de metilo (**107i**).

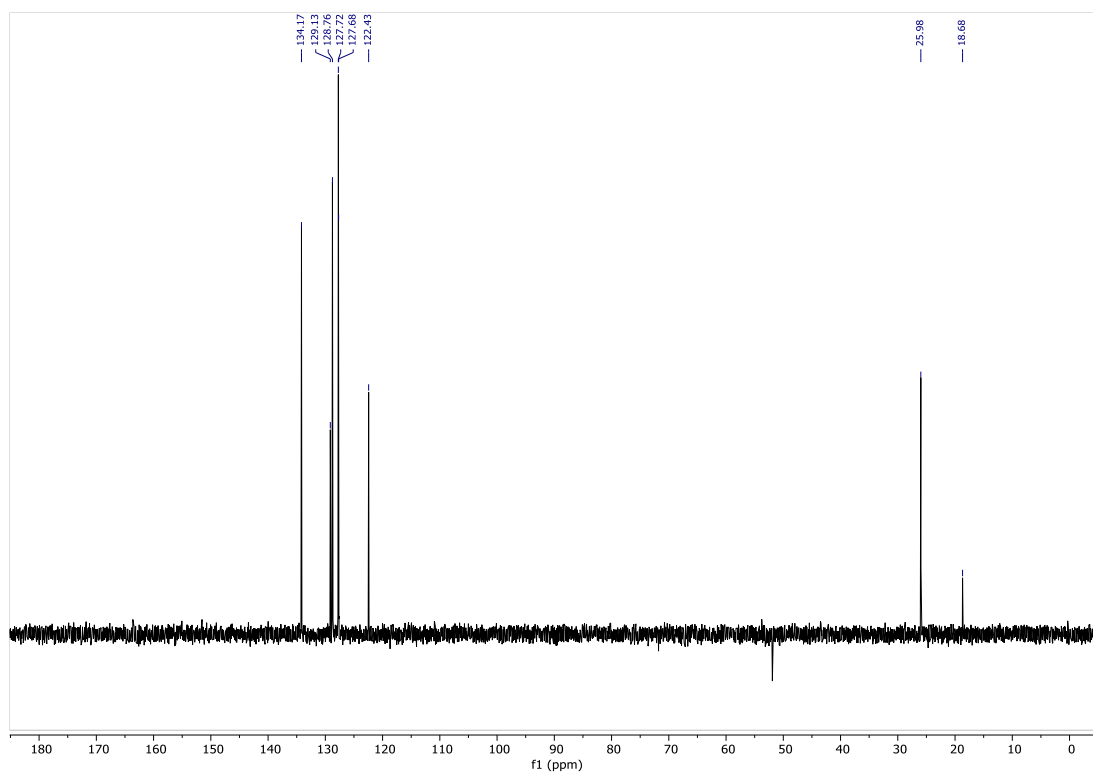


DEPT 135 del 4-((1*R*\*,2*R*\*)-2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) benzoato de metilo (**107i**).

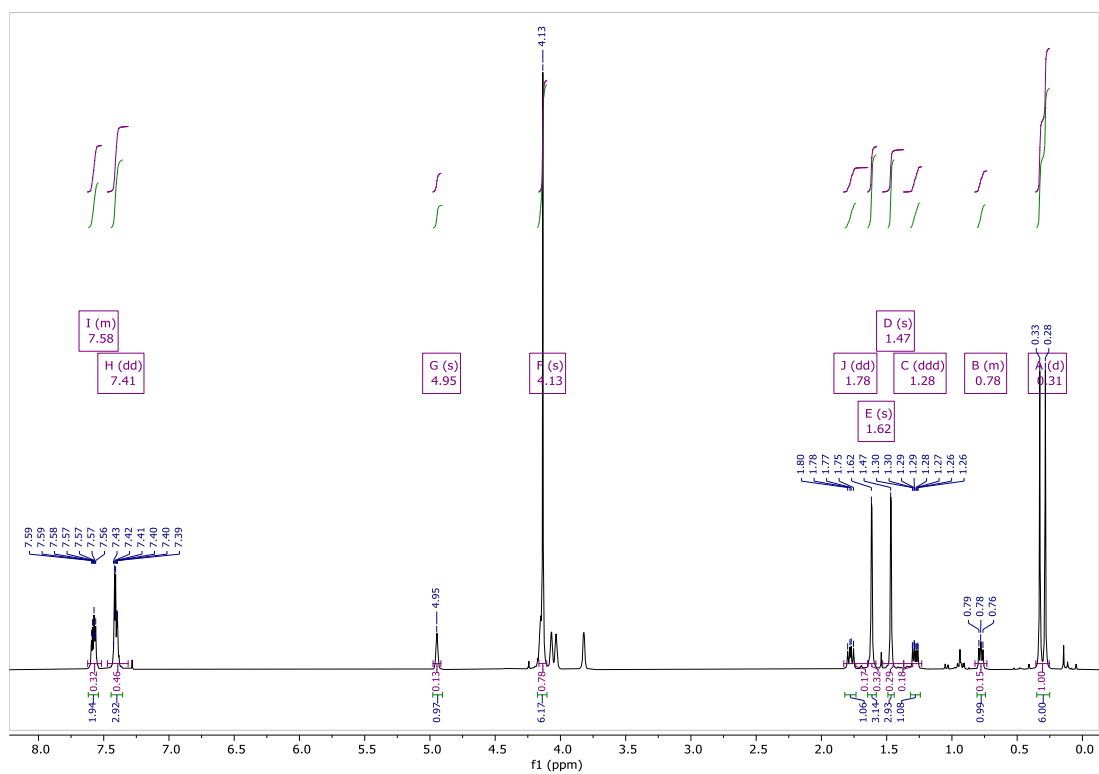




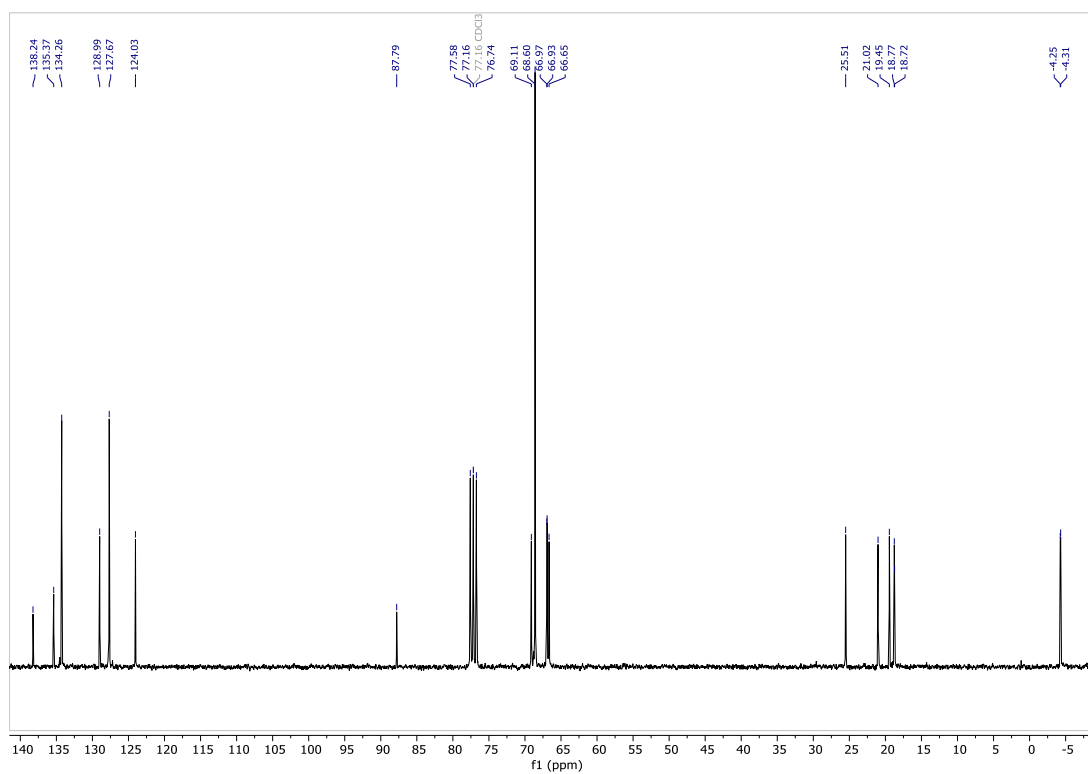
DEPT 90 del 4-((1*R*\*,2*R*\*)-2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) benzoato de metilo (**107i**).



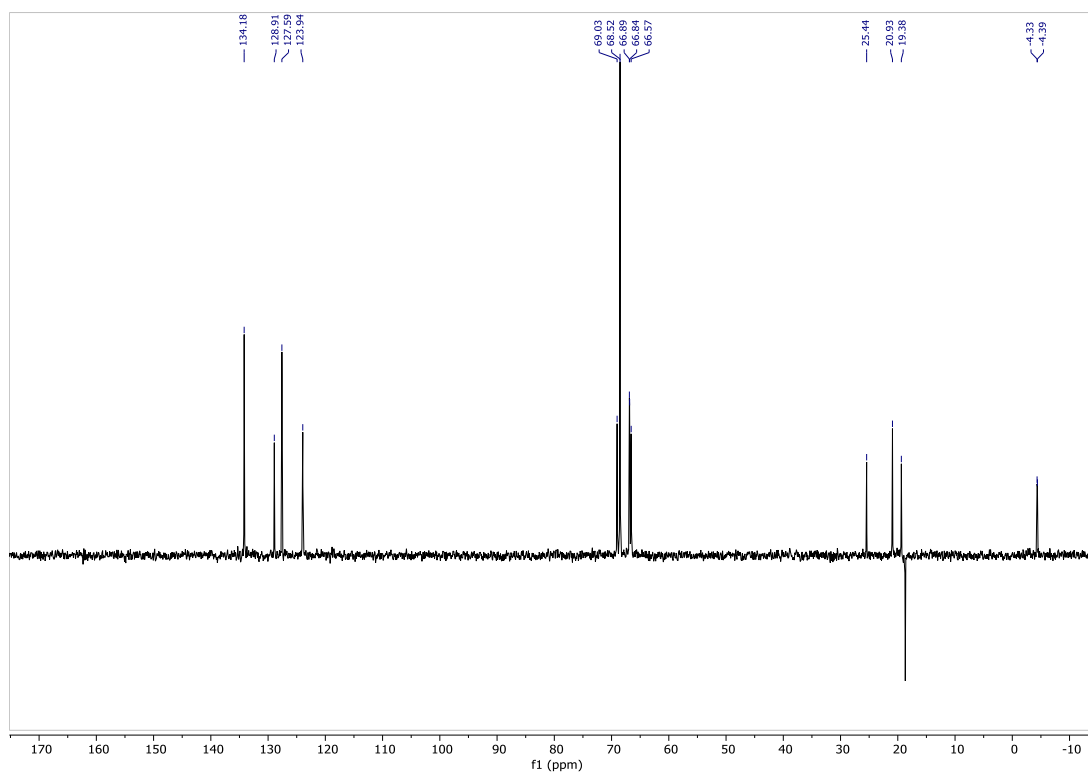
<sup>1</sup>H RMN del (2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).



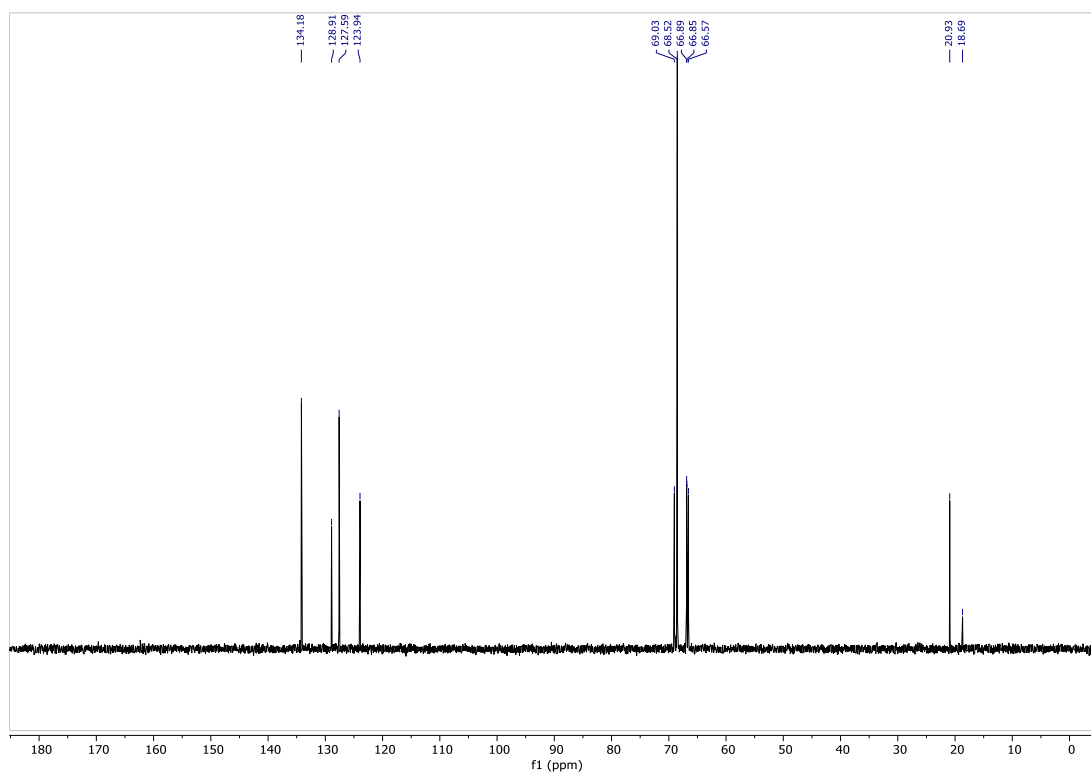
$^{13}\text{C}$  RMN del (2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).



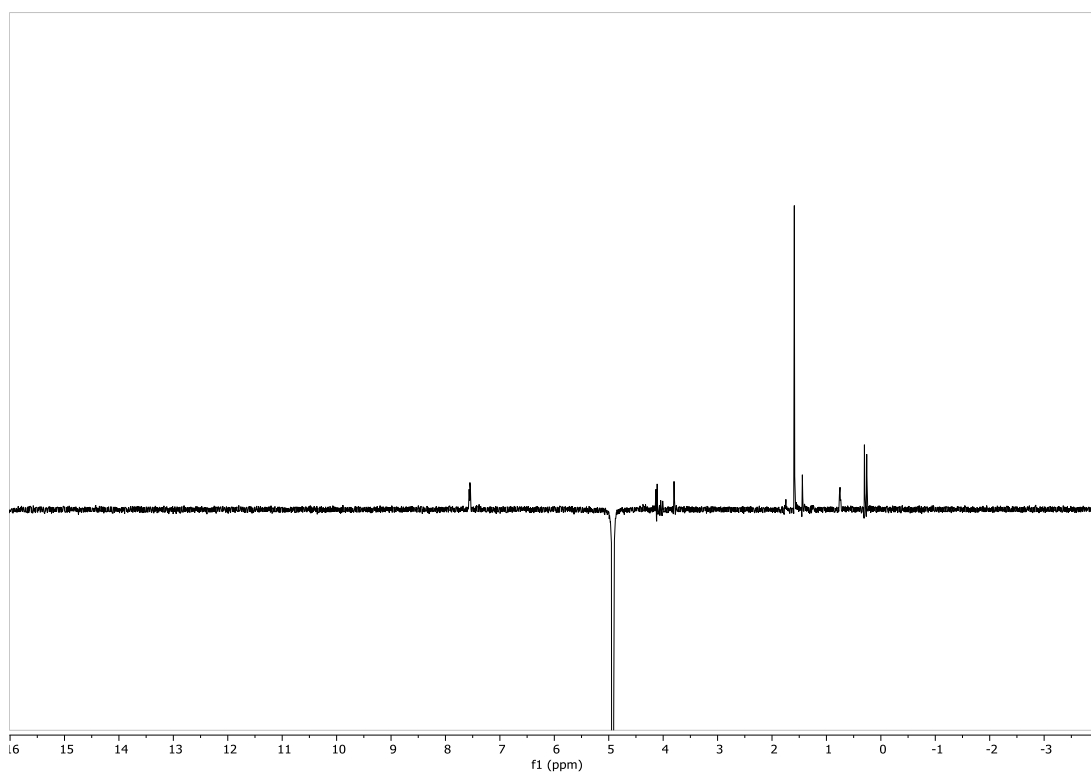
DEPT 135 del (2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).



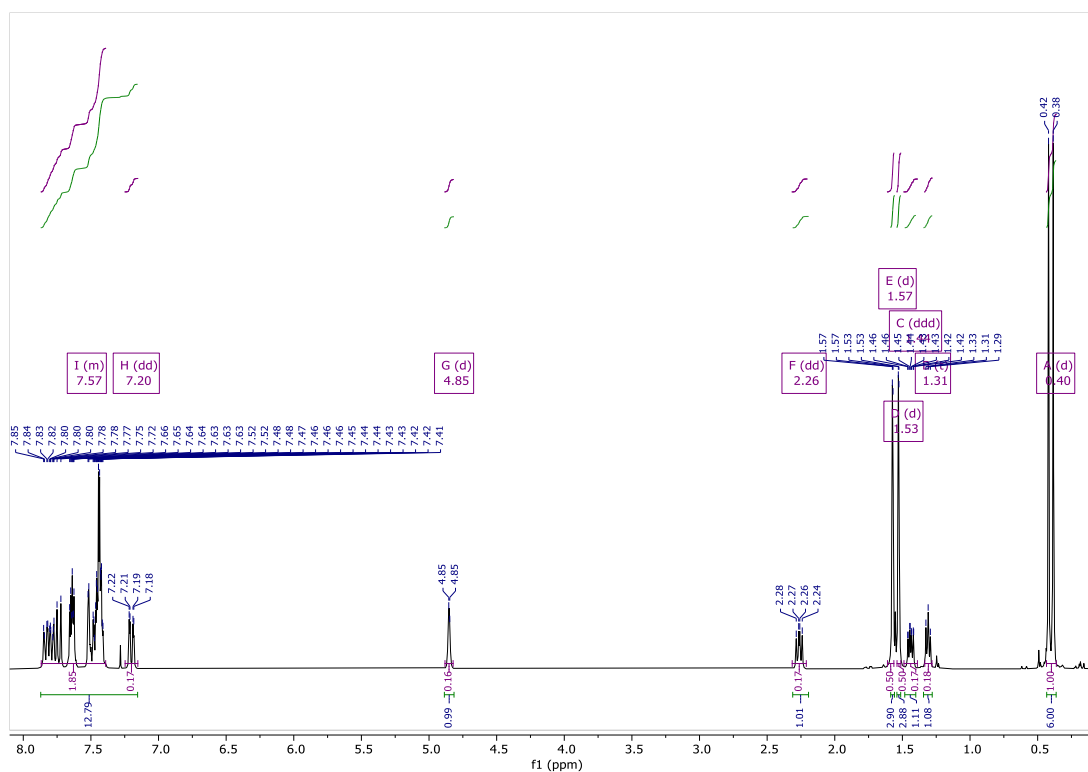
DEPT 90 del (2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).



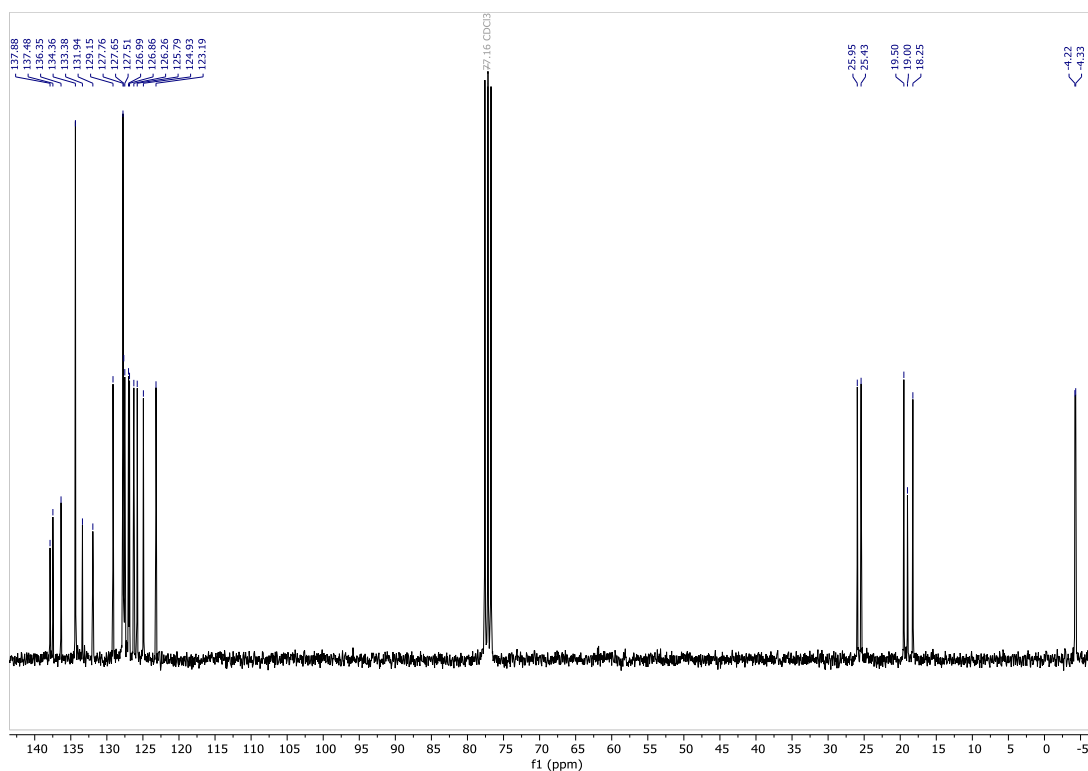
nOe del (2-(dimetilfenilsilil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil)ferroceno (**107j**).



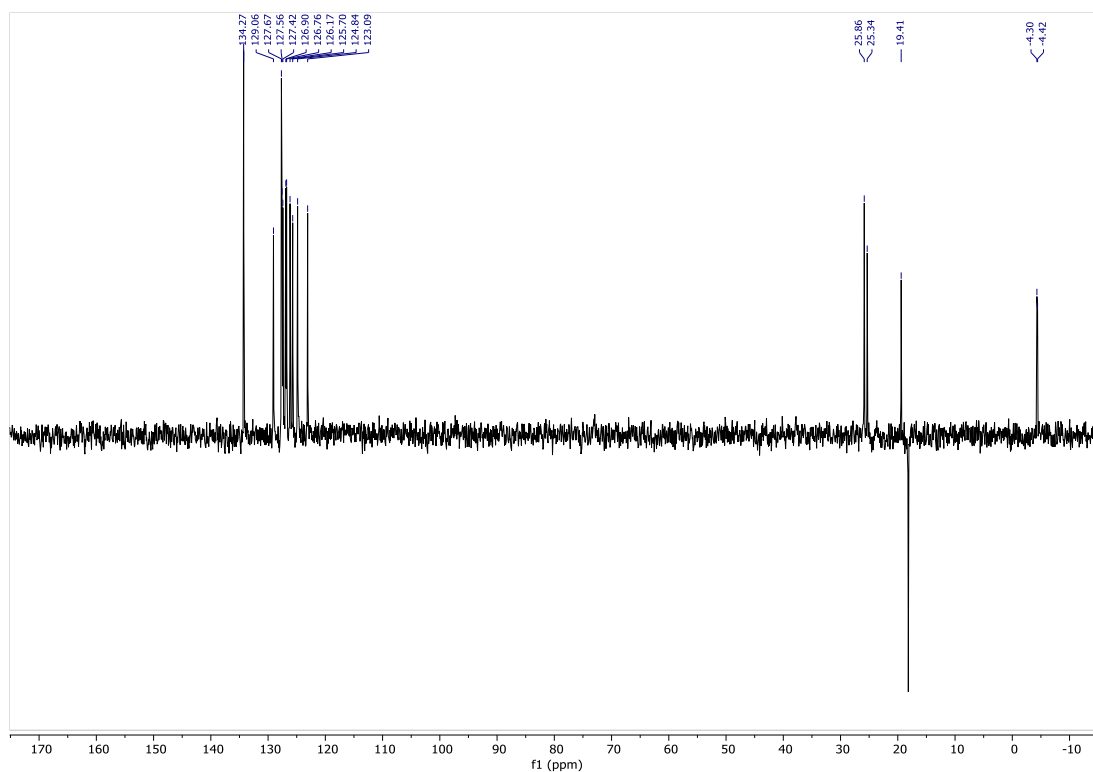
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(naftalen-2-il)ciclopropil)silano (**107k**).



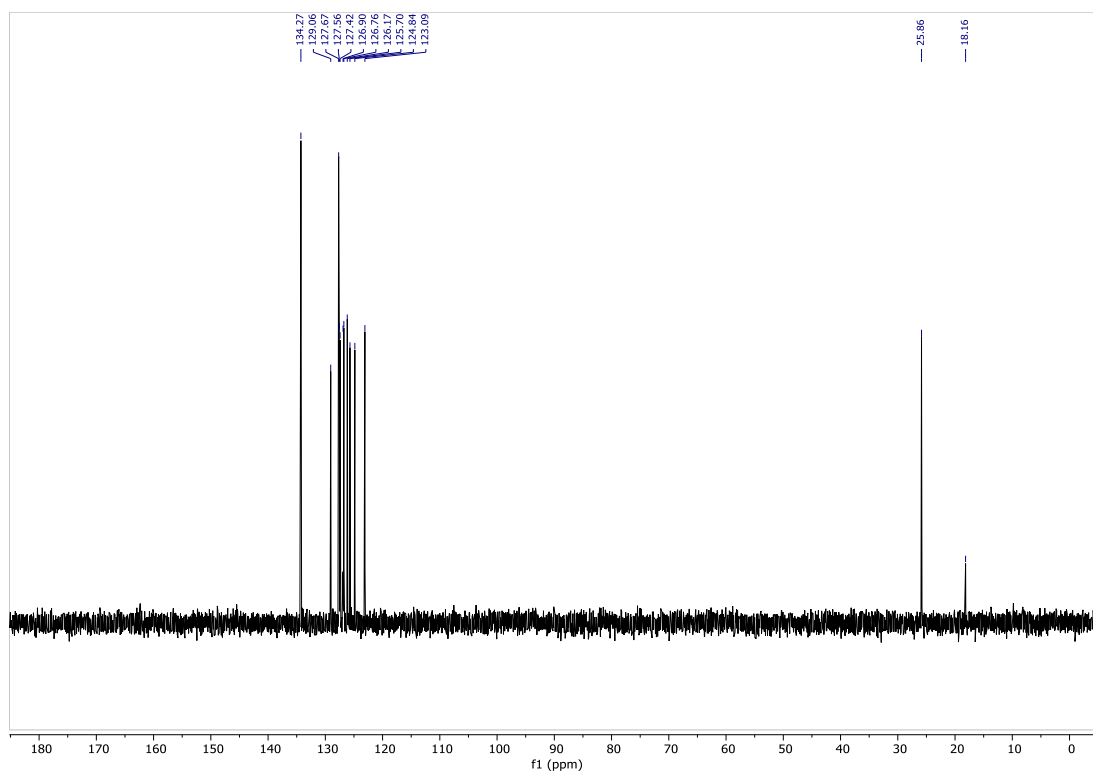
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(naftalen-2-il)ciclopropil)silano (**107k**).



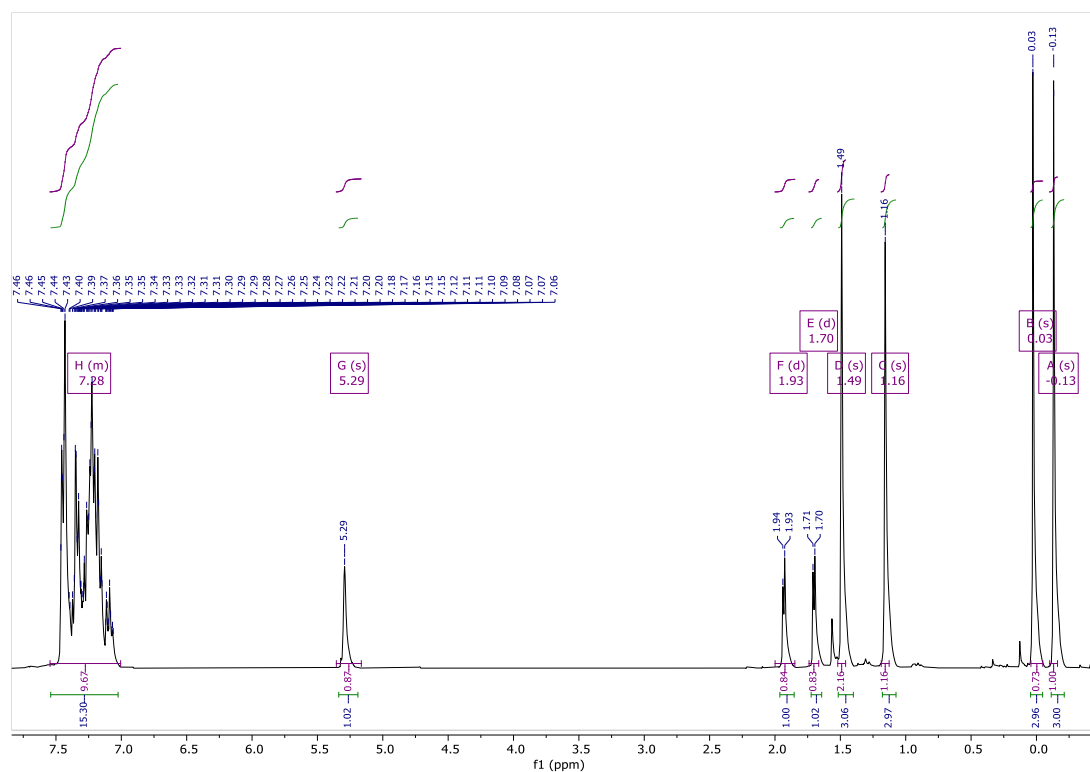
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(naftalen-2-il)ciclopropil)silano (**107k**).



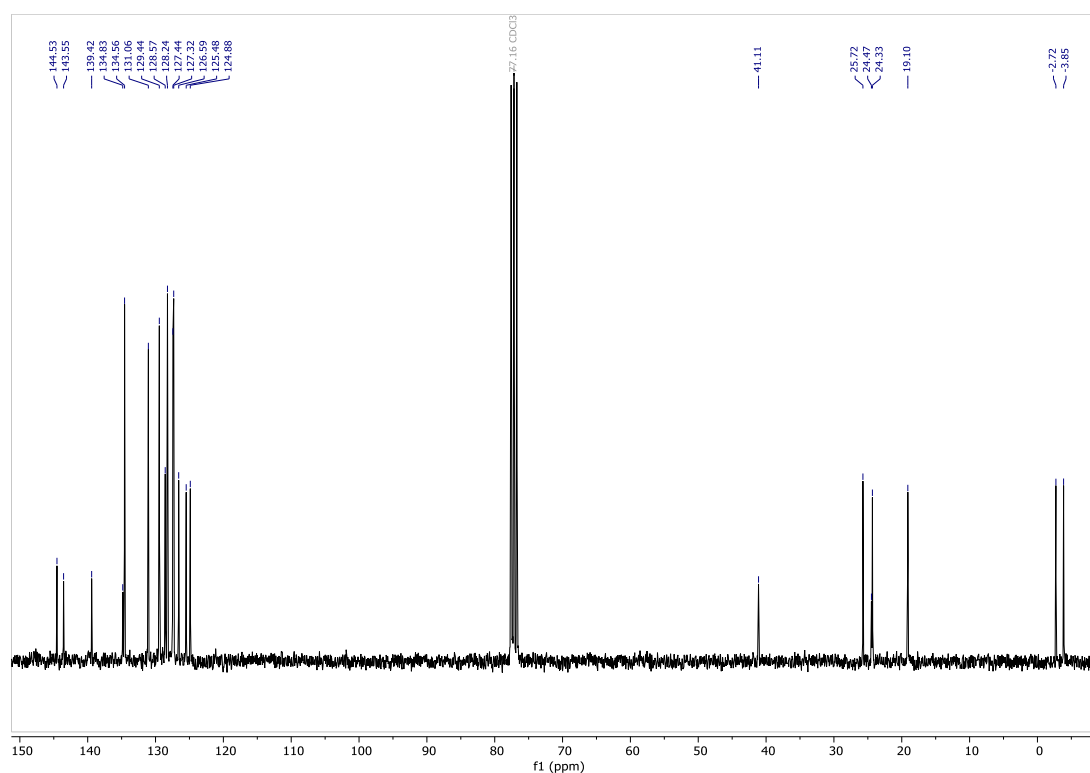
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-(naftalen-2-il)ciclopropil)silano (**107k**).



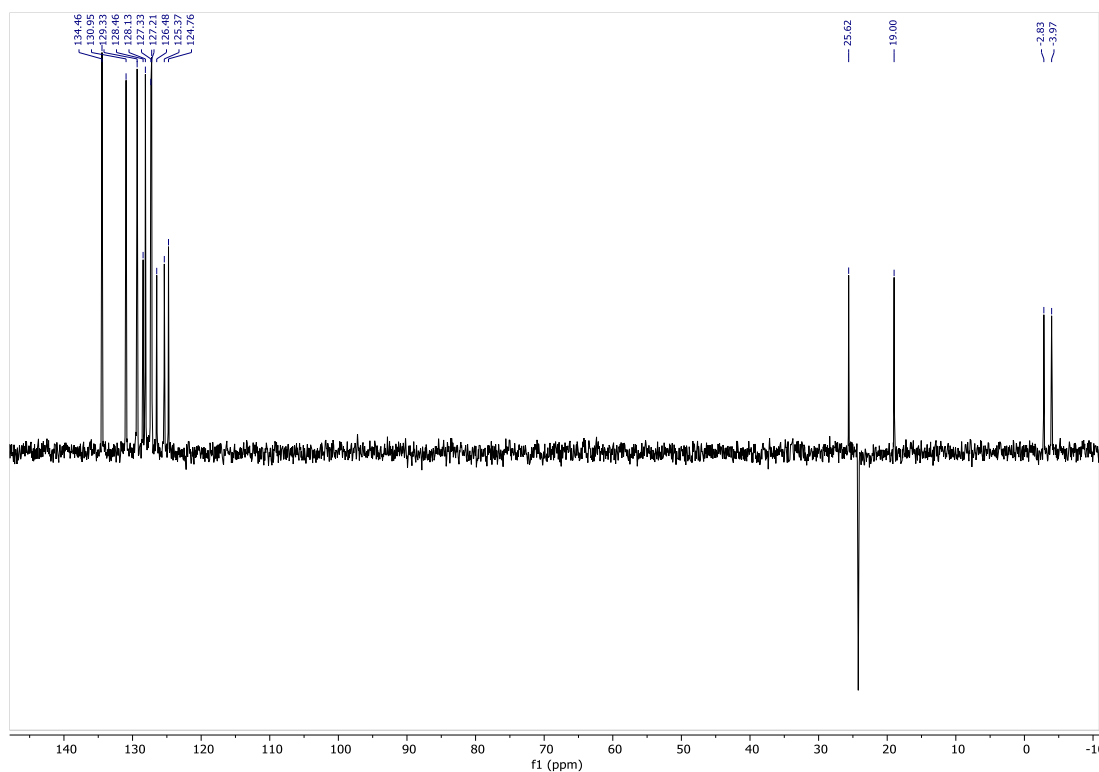
<sup>1</sup>H RMN del (*R*)-dimetil(fenil)(1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2,2-difenilciclopropil)silano (1071).



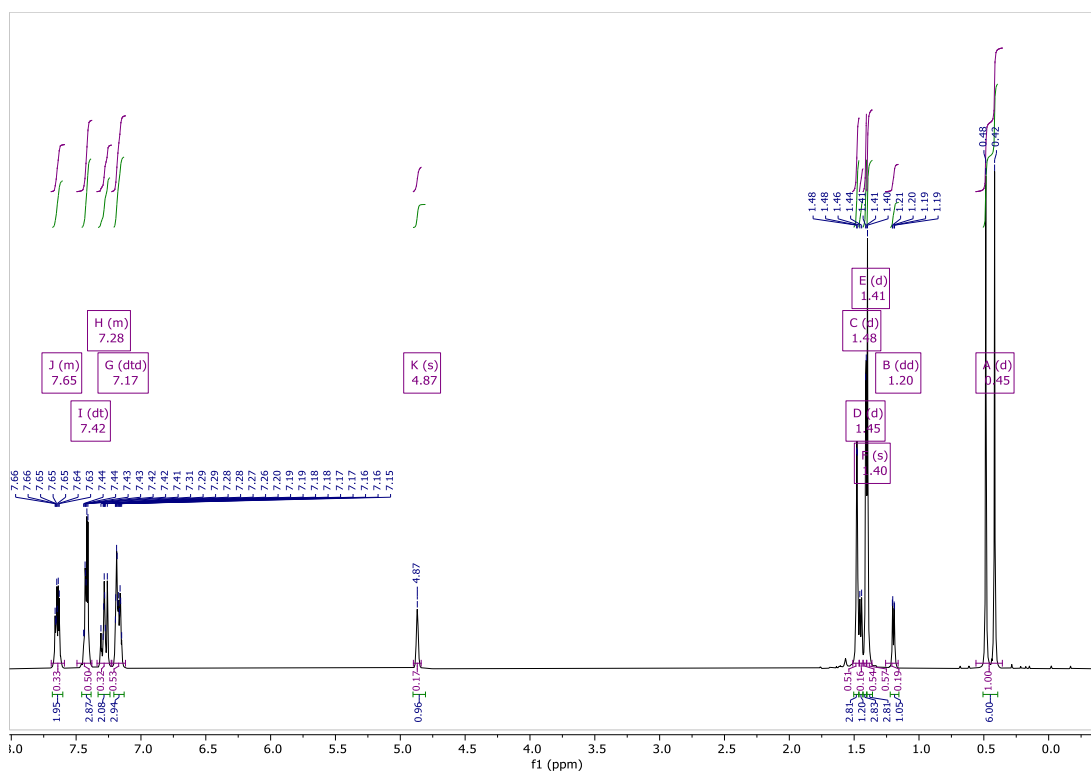
<sup>13</sup>C RMN del (*R*)-dimetil(fenil)(1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2,2-difenilciclopropil)silano (1071).



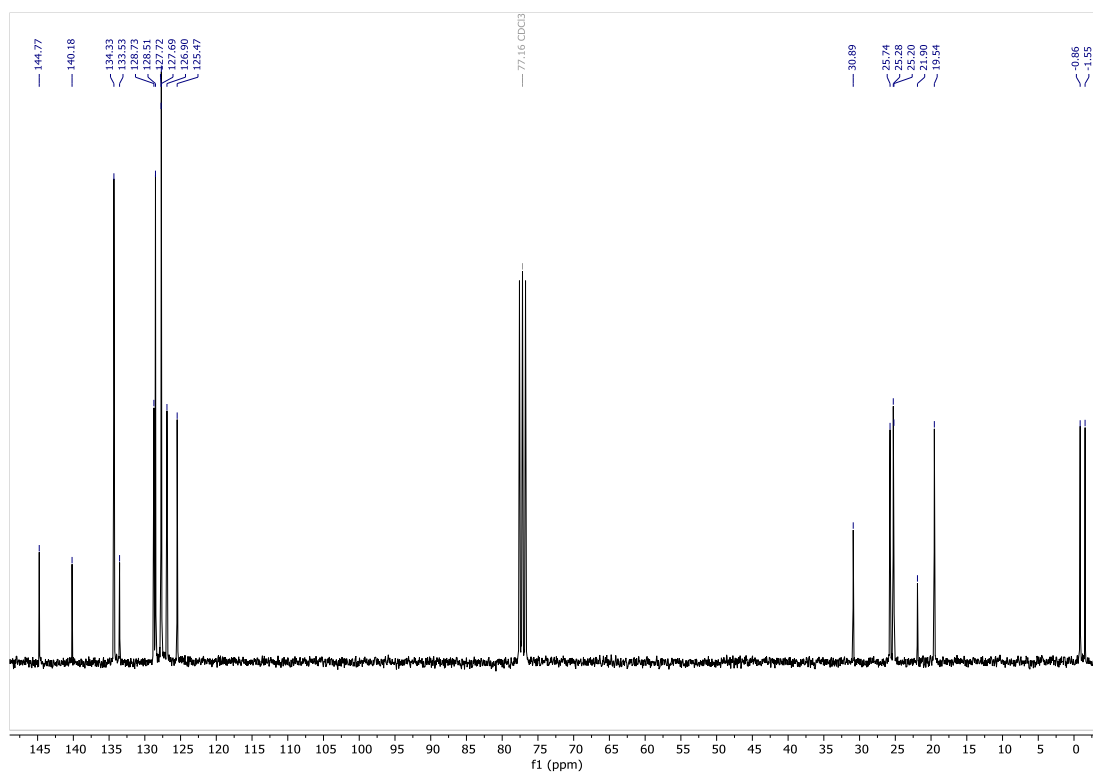
DEPT 135 del (*R*)-dimetil(fenil)(1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2,2-difenilciclopropil)silano  
(107l).



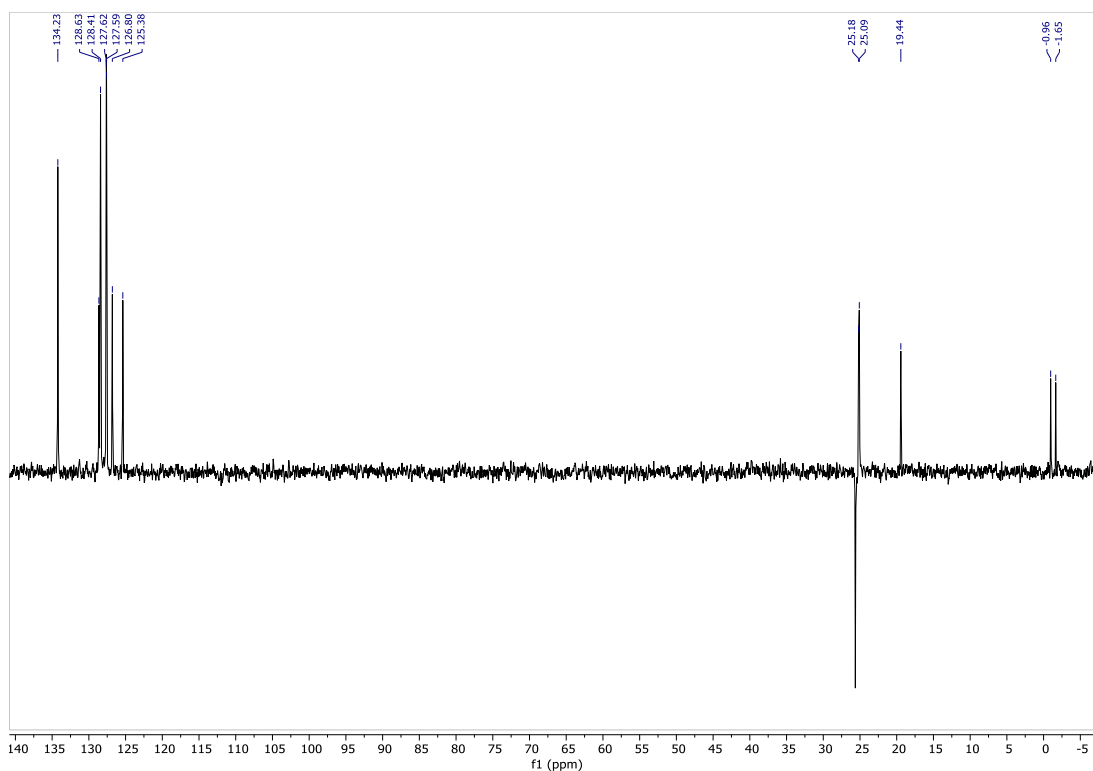
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenil  
ciclopropil)silano (107m).



$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenil ciclopropil)silano (**107m**).

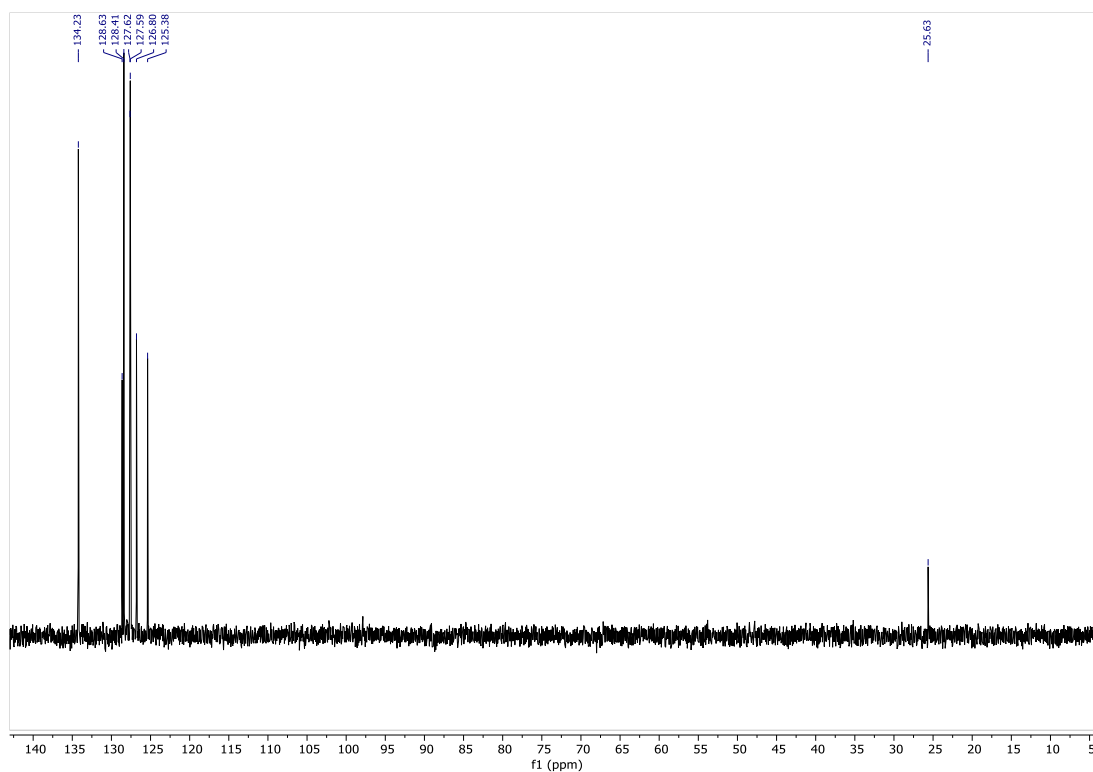


DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenil ciclopropil)silano (**107m**).

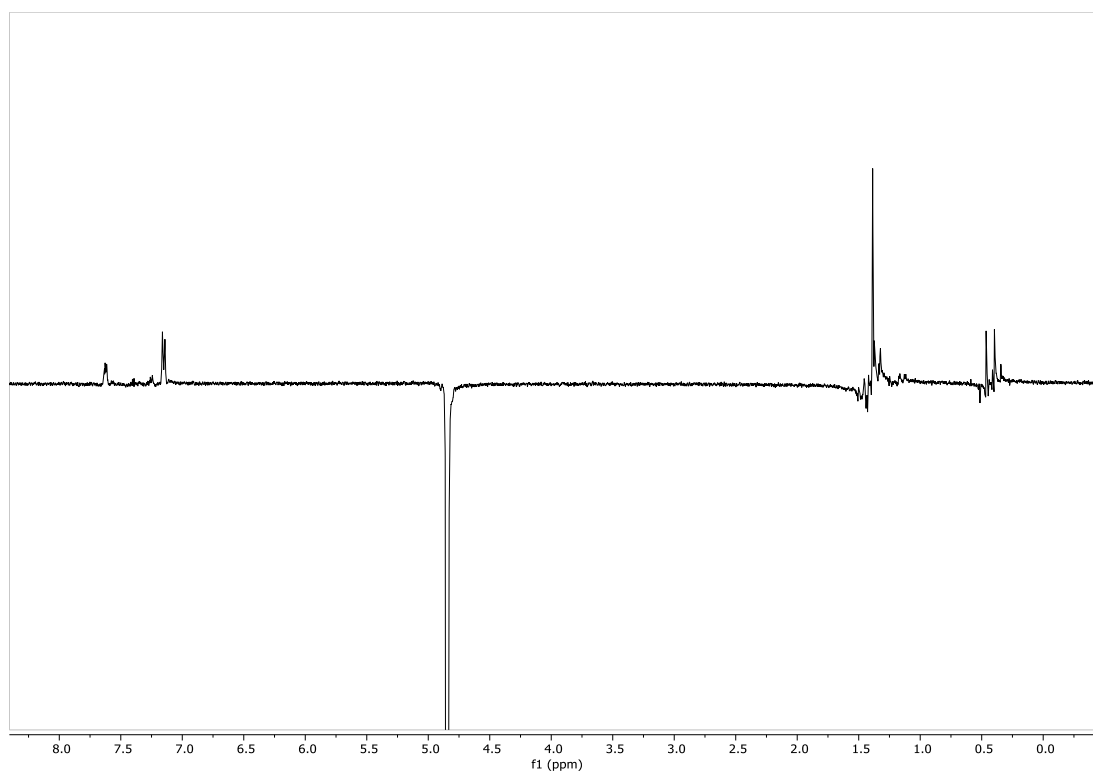




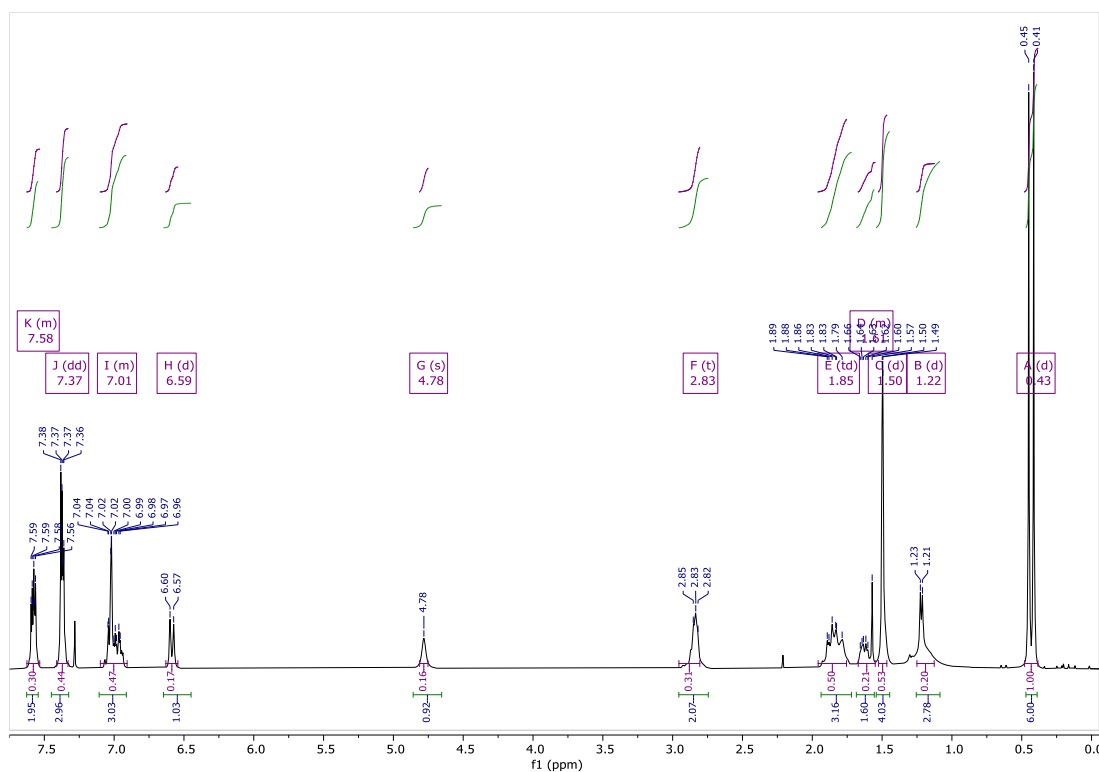
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenil ciclopropil)silano (**107m**).



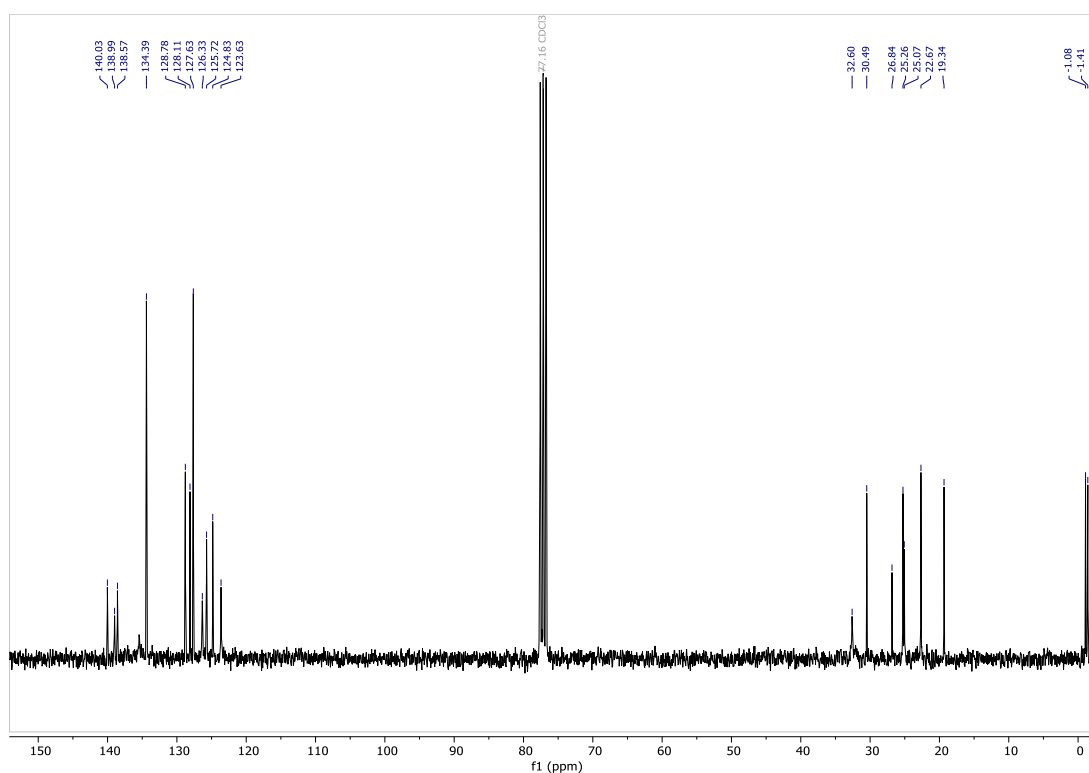
nOe del dimetil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-2-metil-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)silano (**107m**).



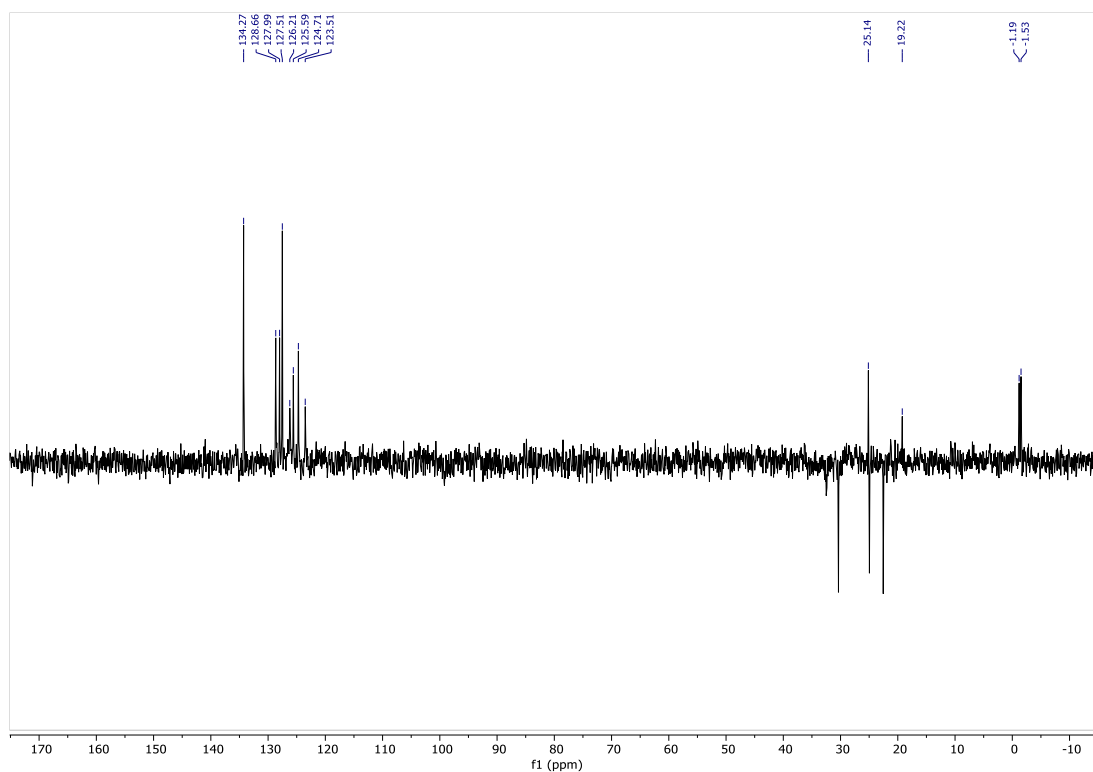
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*S*\*,2*S*\*)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-3',4'-dihidro-2'*H*-espiro [ciclopropano-1,1'-naftalen]-2-il)silano (**107n**).



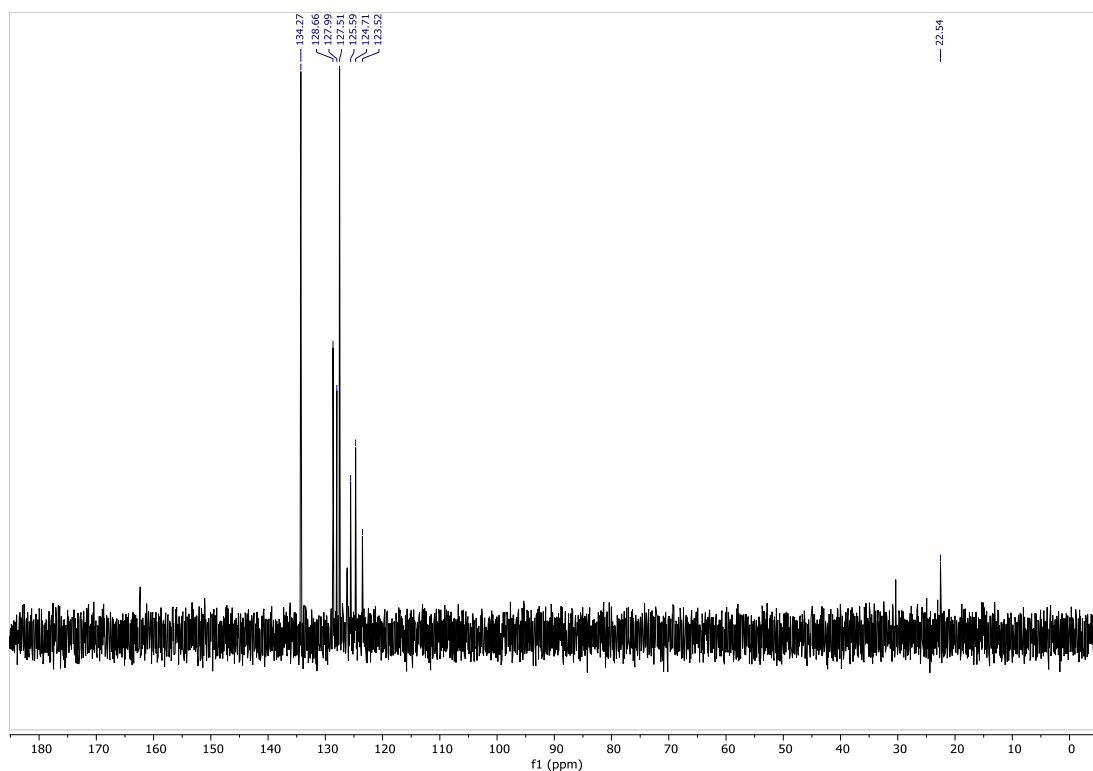
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*S*\*,2*S*\*)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-3',4'-dihidro-2'*H*-espiro [ciclopropano-1,1'-naftalen]-2-il)silano (**107n**).



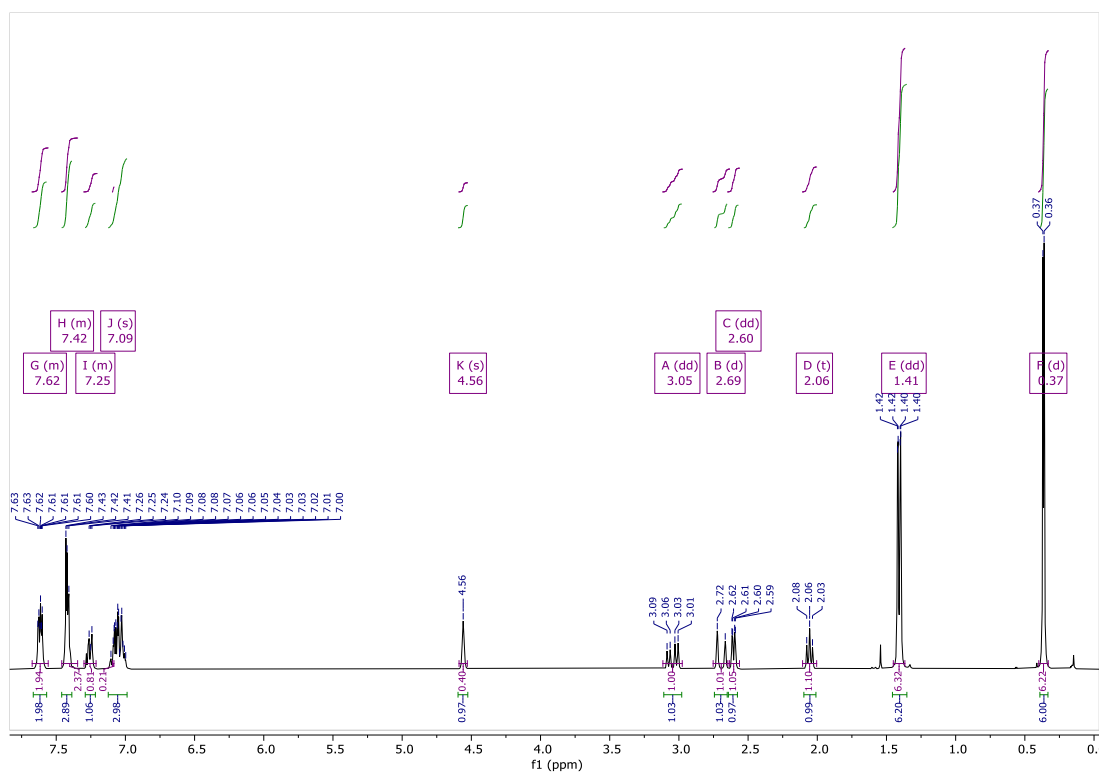
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*S*\*,2*S*\*)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-3',4'-dihidro-2'*H*-espiro [ciclopropano-1,1'-naftalen]-2-il)silano (**107n**).



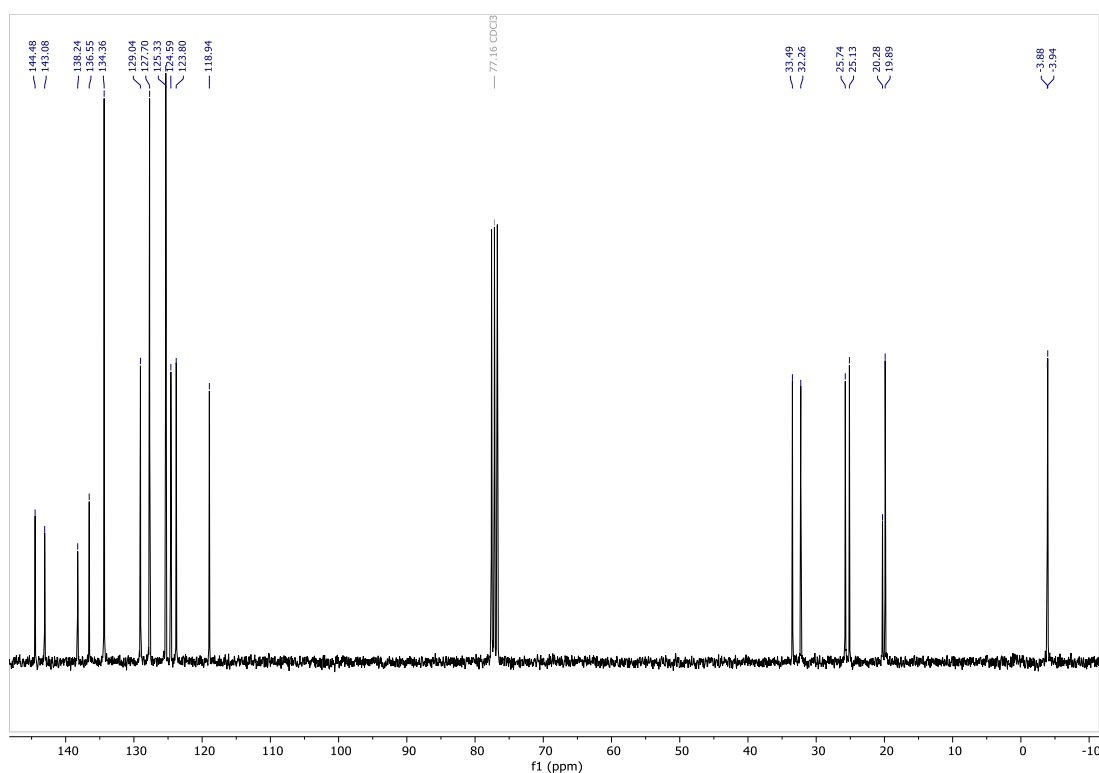
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*S*\*,2*S*\*)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)-3',4'-dihidro-2'*H*-espiro [ciclopropano-1,1'-naftalen]-2-il)silano (**107n**).



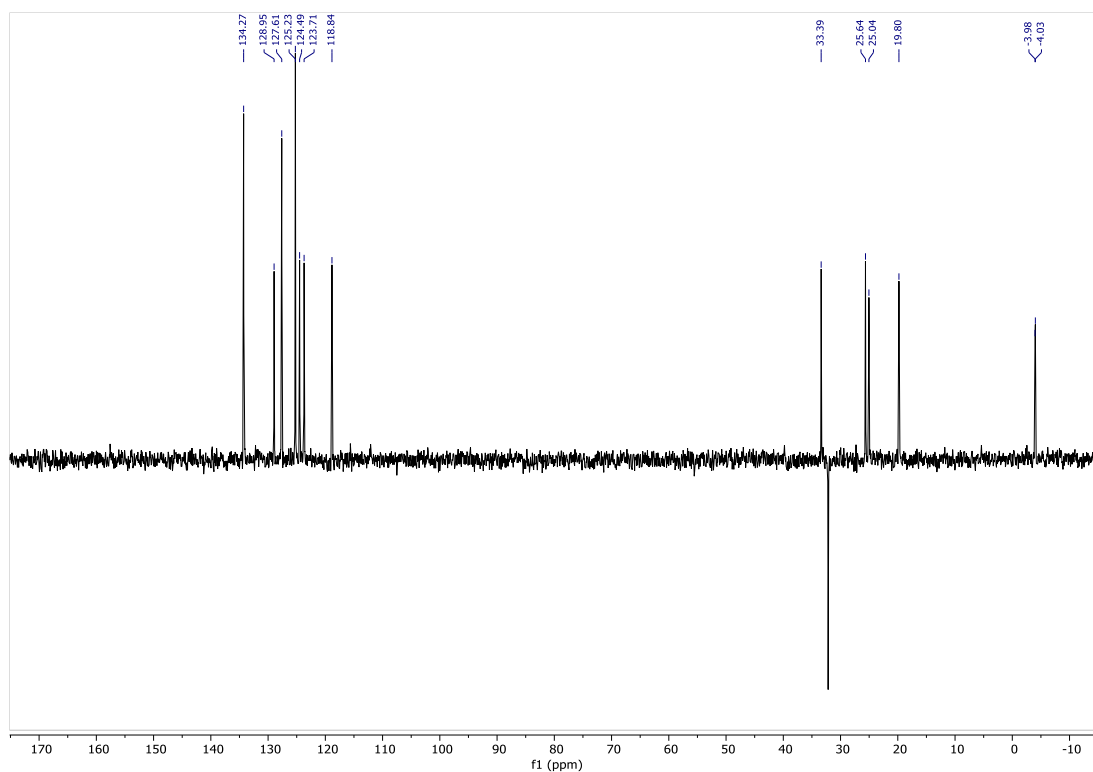
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,6*aR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1,1*a*,6,6*a*-tetrahidrociclopropa[*a*]inden-1-il)silano (**107o**).



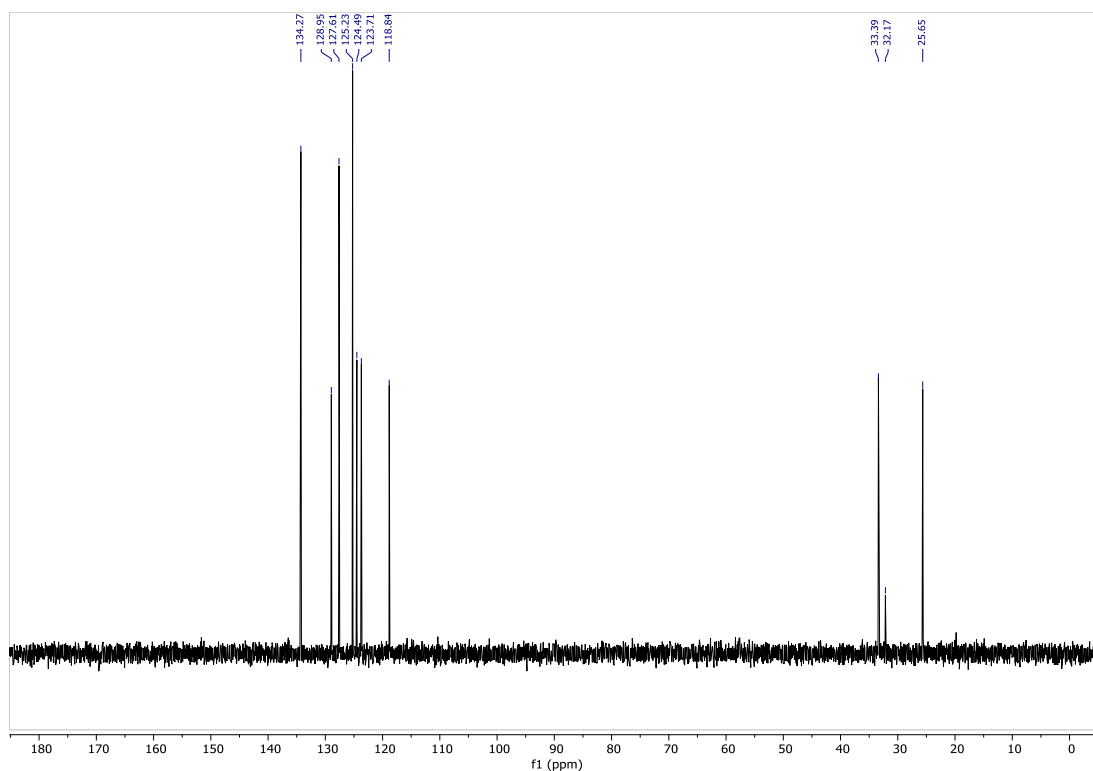
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,6*aR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1,1*a*,6,6*a*-tetrahidrociclopropa[*a*]inden-1-il)silano (**107o**).



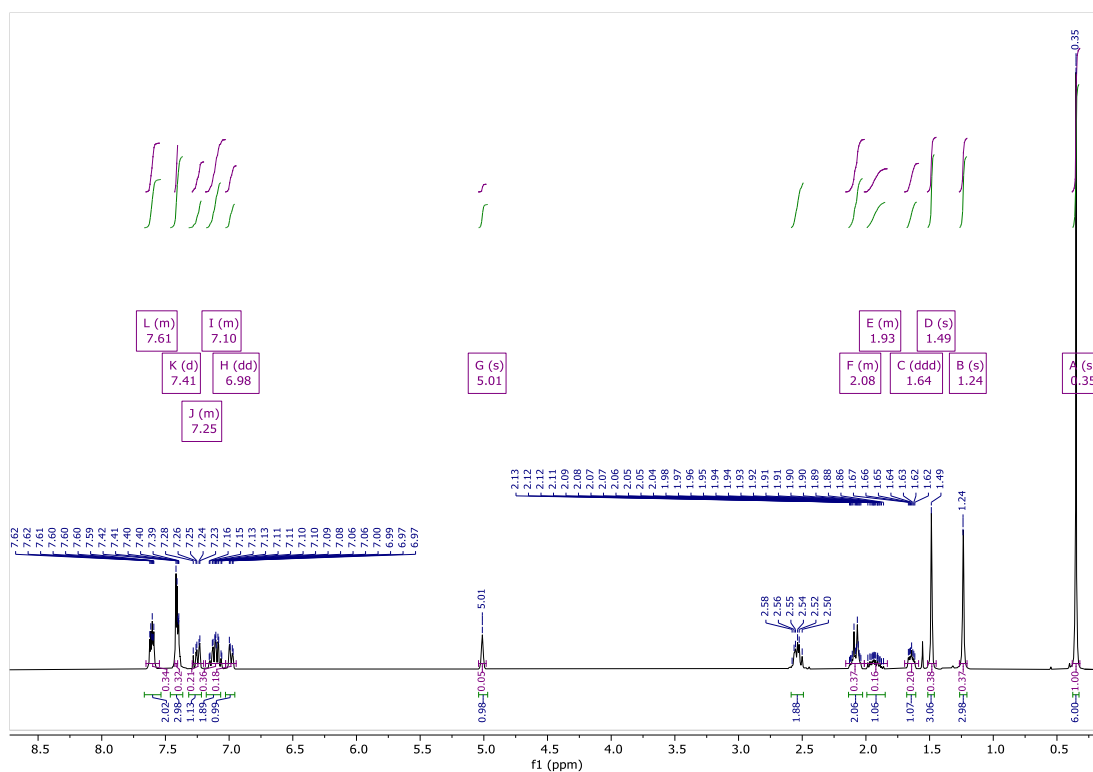
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,6*aR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1,1*a*,6,6*a*-tetrahidrociclopropa[*a*]inden-1-il)silano (**107o**).



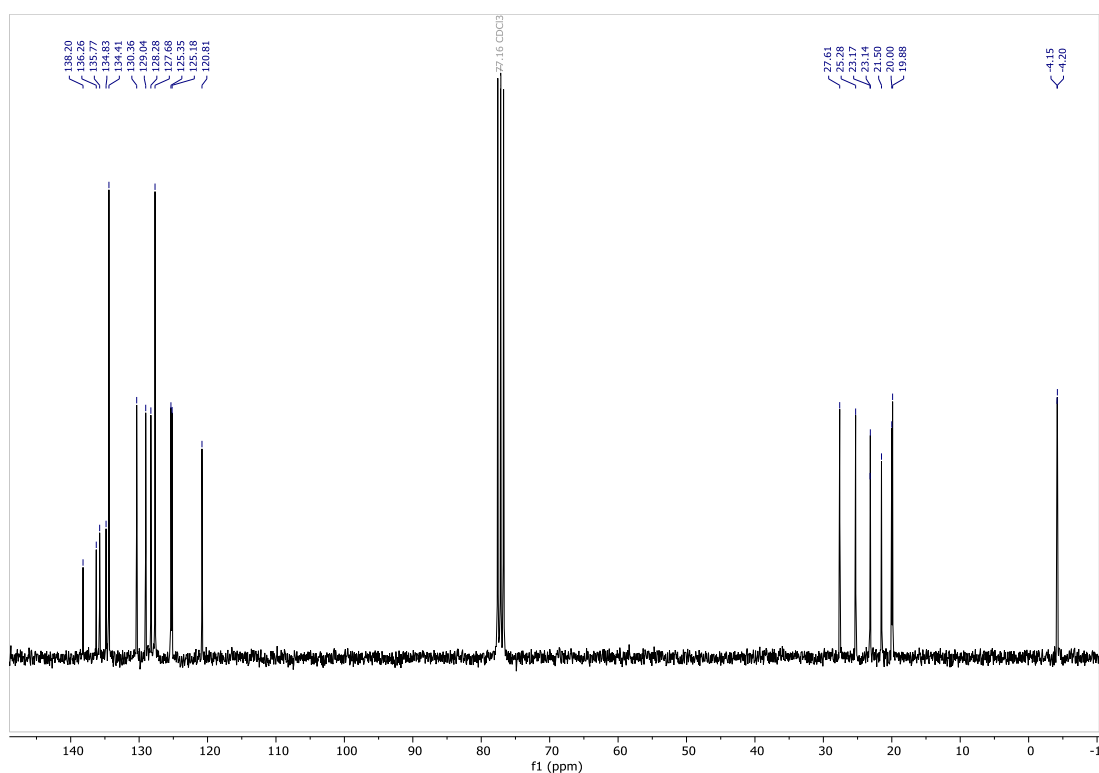
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,6*aR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1,1*a*,6,6*a*-tetrahidrociclopropa[*a*]inden-1-il)silano (**107o**).



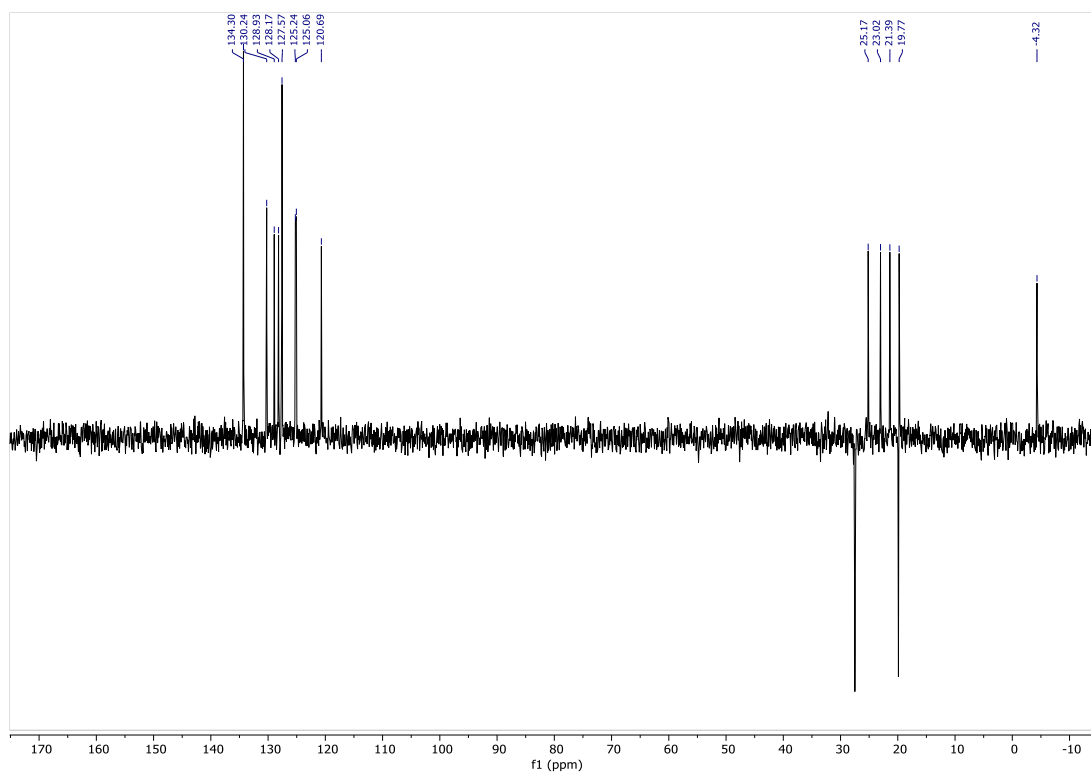
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,7*bR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1*a*,2,3,7*b*-tetrahydro-1*H*-ciclopropa[*a*]naftalen-1-il)silano (**107p**).



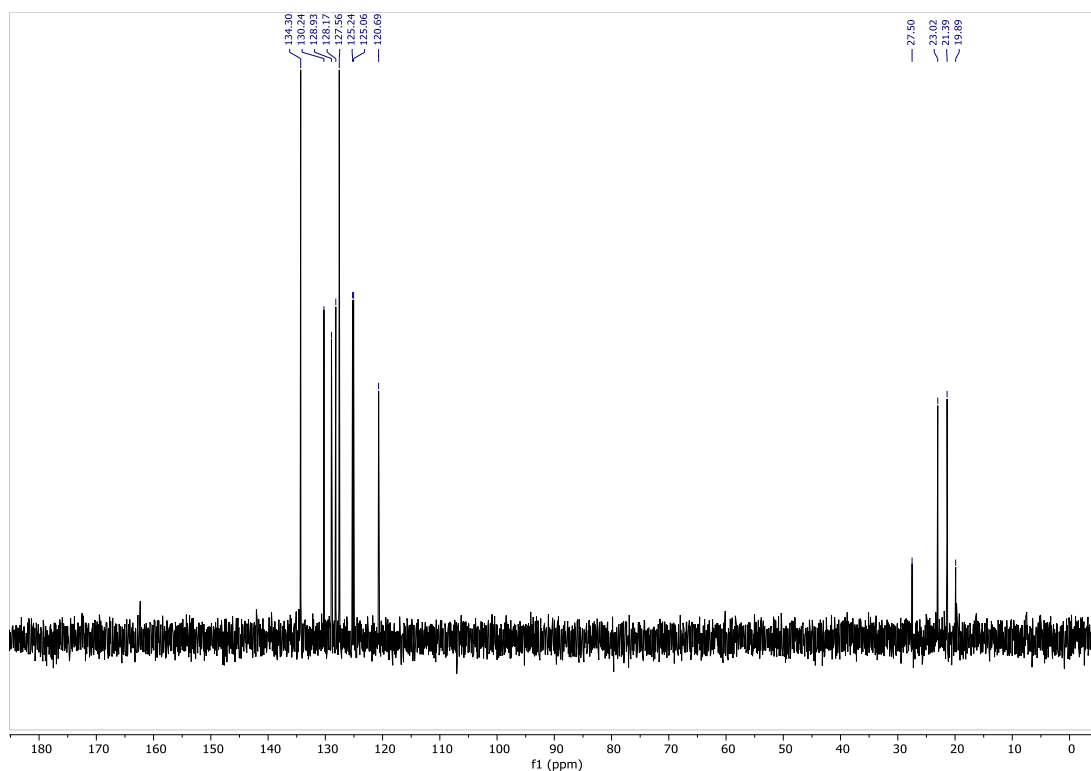
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,7*bR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1*a*,2,3,7*b*-tetrahydro-1*H*-ciclopropa[*a*]naftalen-1-il)silano (**107p**).



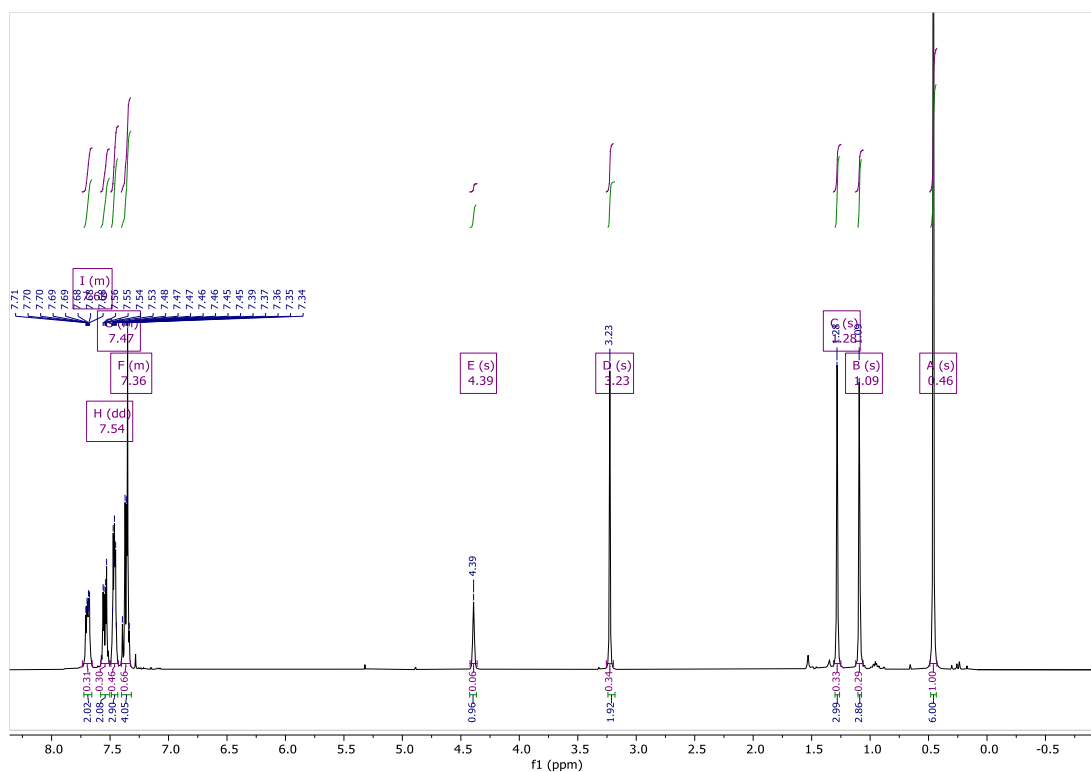
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,7*bR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1*a*,2,3,7*b*-tetrahidro- 1*H*-ciclopropa[*a*]naftalen-1-il)silano (**107p**).



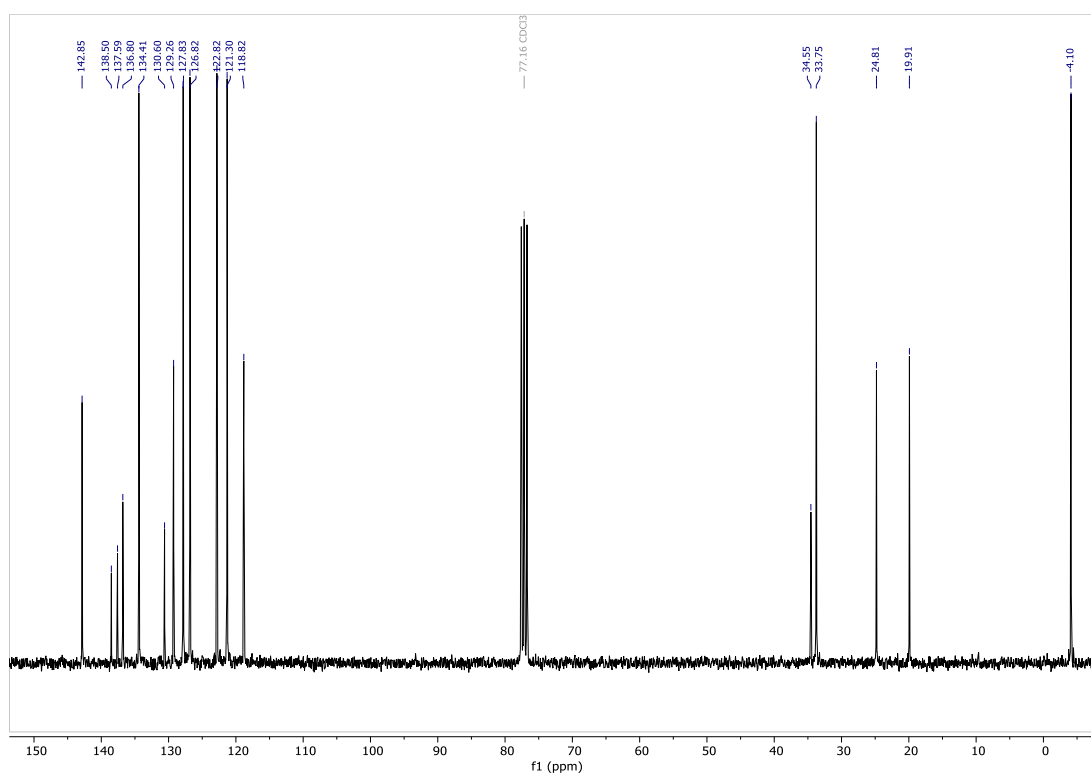
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,1*aR*\*,7*bR*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-1*a*,2,3,7*b*-tetrahidro- 1*H*-ciclopropa[*a*]naftalen-1-il)silano (**107p**).



$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)((6b*R*\*,7s,7a*S*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-6b,7a-dihidro-7*H*-ciclopropa[*a*]acenaftilen-7-il)silano (**107q**).

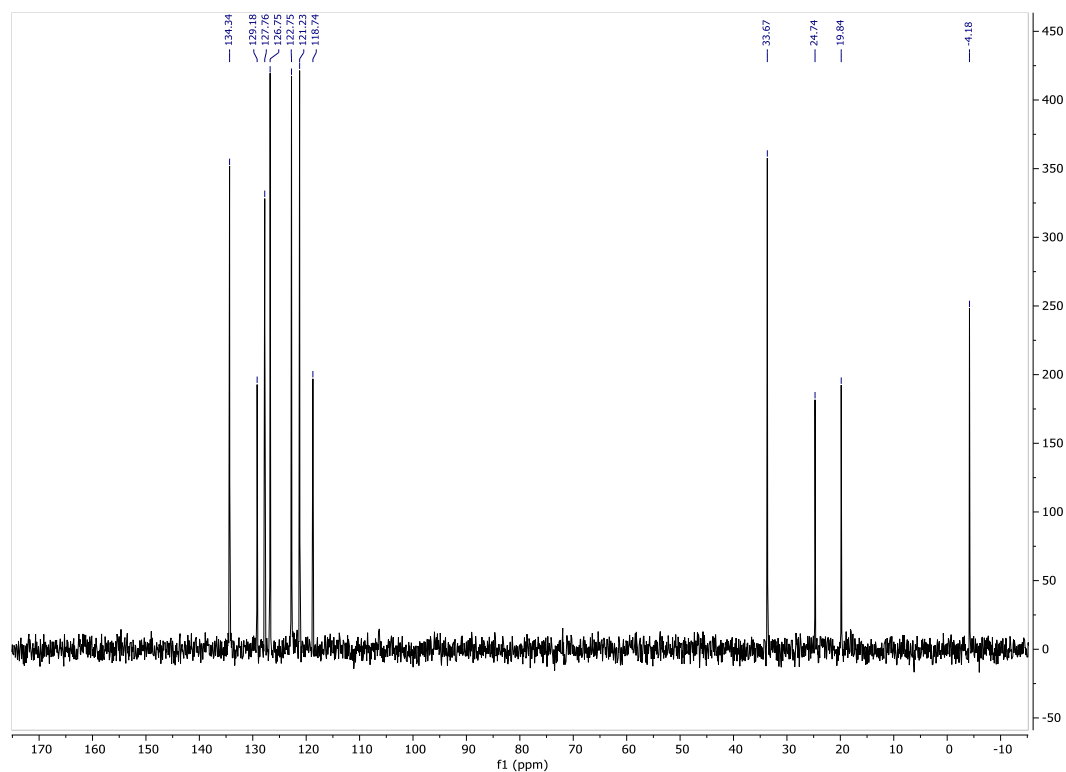


$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)((6b*R*\*,7s,7a*S*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-6b,7a-dihidro-7*H*-ciclopropa[*a*]acenaftilen-7-il)silano (**107q**).

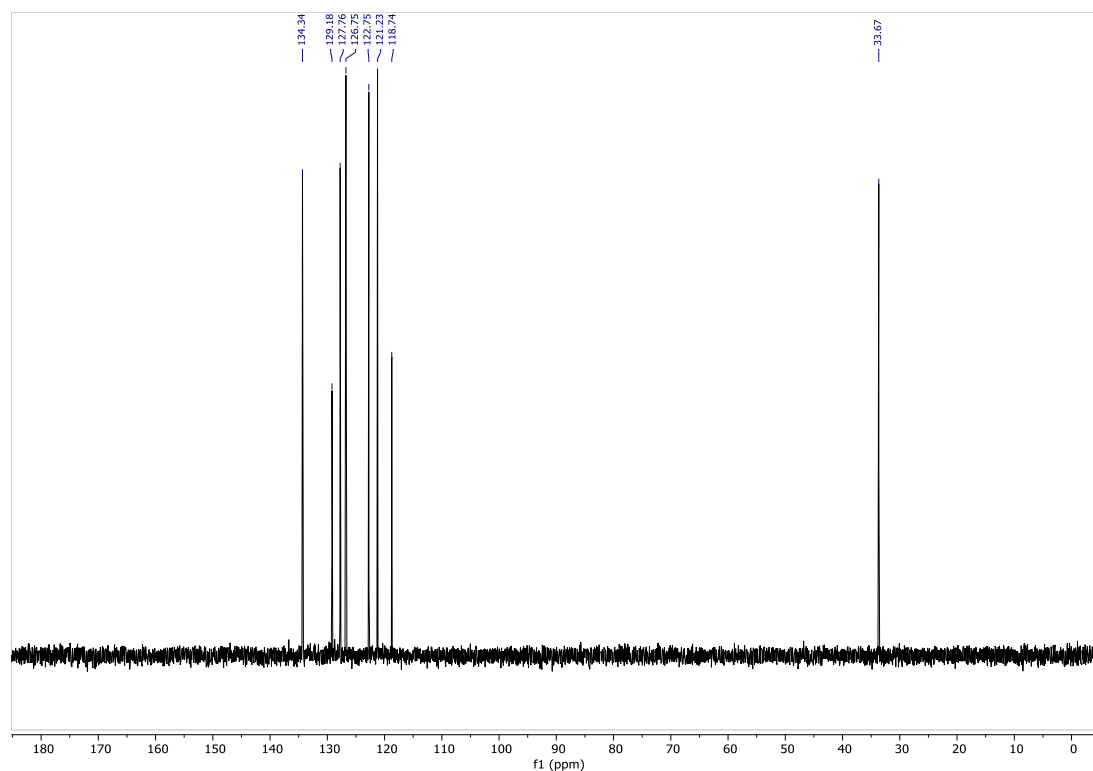




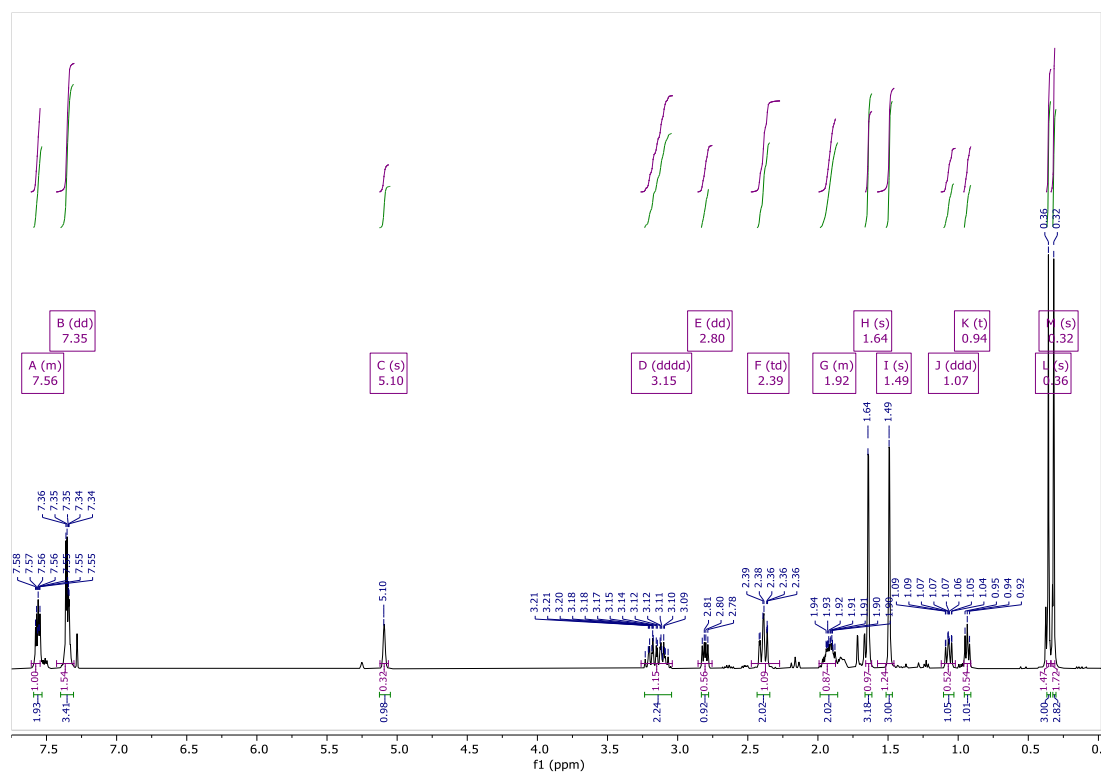
DEPT 135 del dimetil(fenil)((6bR\*,7s,7aS\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-6b,7a-dihidro-7H-ciclopropa[a]acenaftilen-7-il)silano (**107q**).



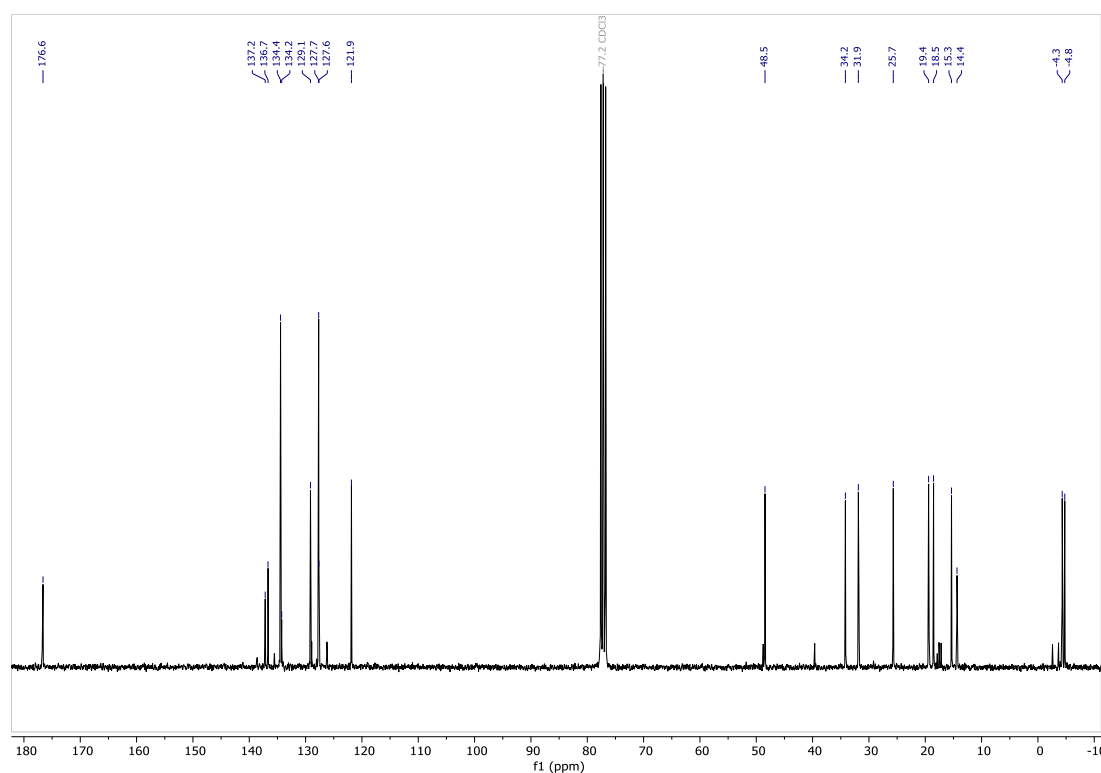
DEPT 90 del dimetil(fenil)((6bR\*,7s,7aS\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-6b,7a-dihidro-7H-ciclopropa[a]acenaftilen-7-il)silano (**107q**).



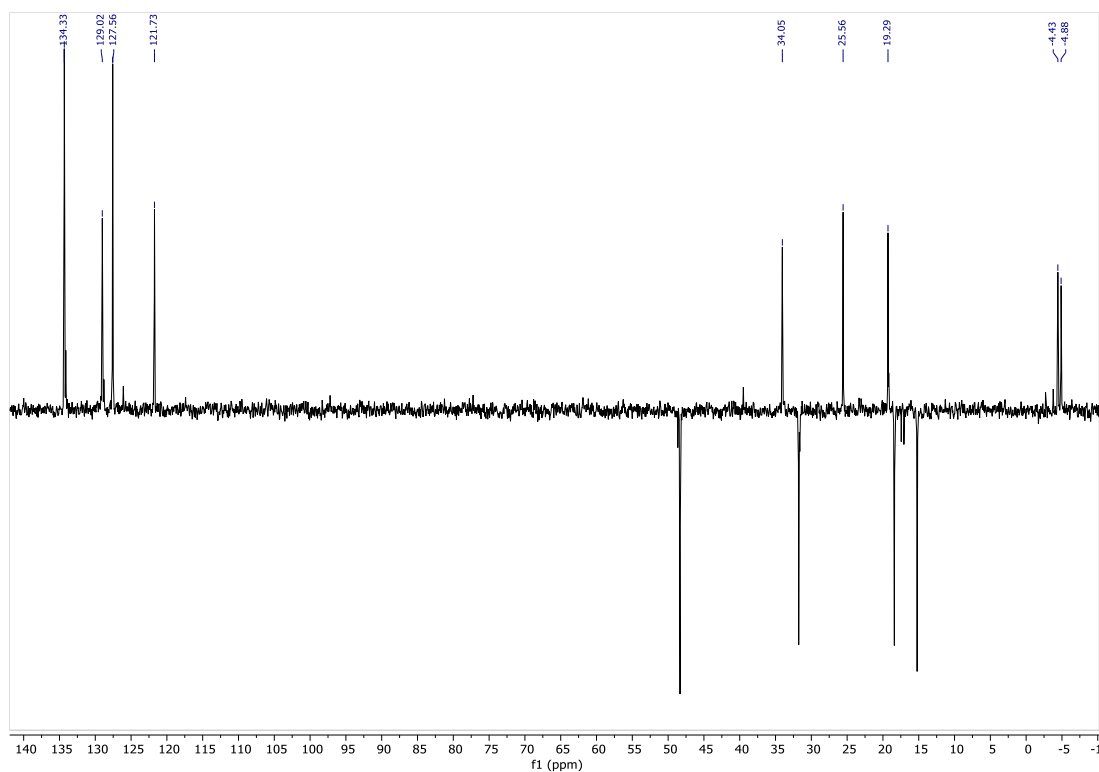
$^1\text{H}$  RMN del 1-((1*S*\*,2*R*\*)-2-(dimetil(fenil)silil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) pirrolidin-2-ona (**107r**).



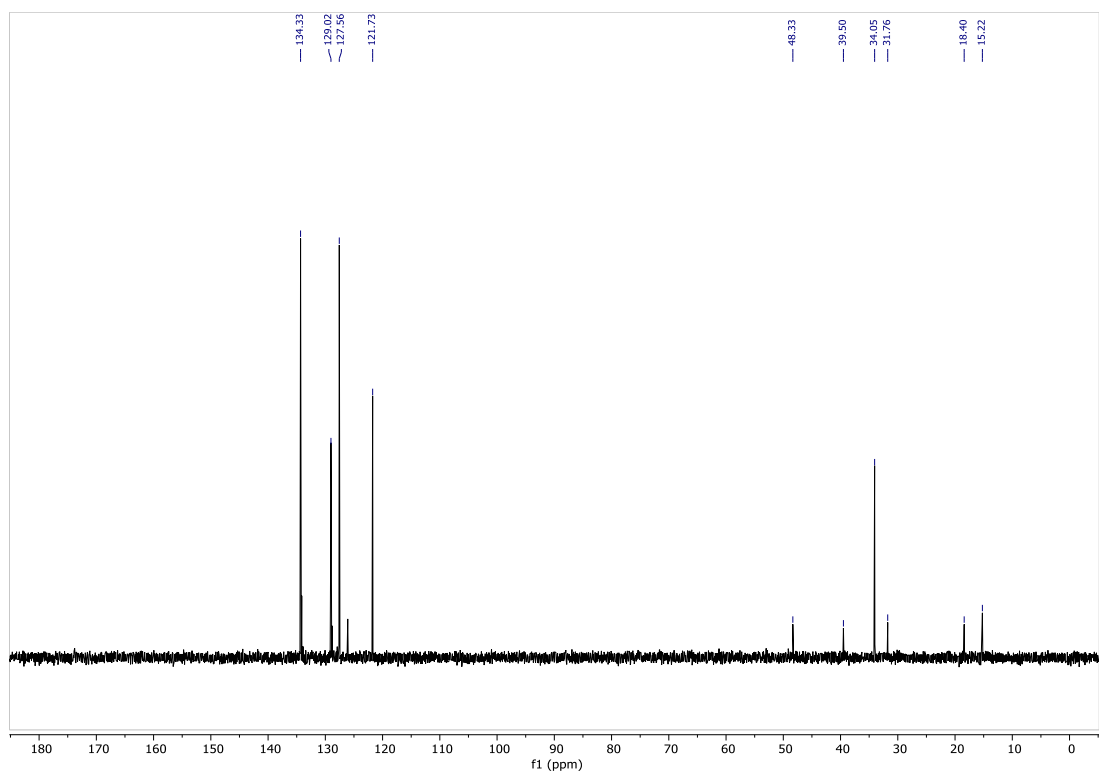
$^{13}\text{C}$  RMN del 1-((1*S*\*,2*R*\*)-2-(dimetil(fenil)silil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) pirrolidin-2-ona (**107r**).



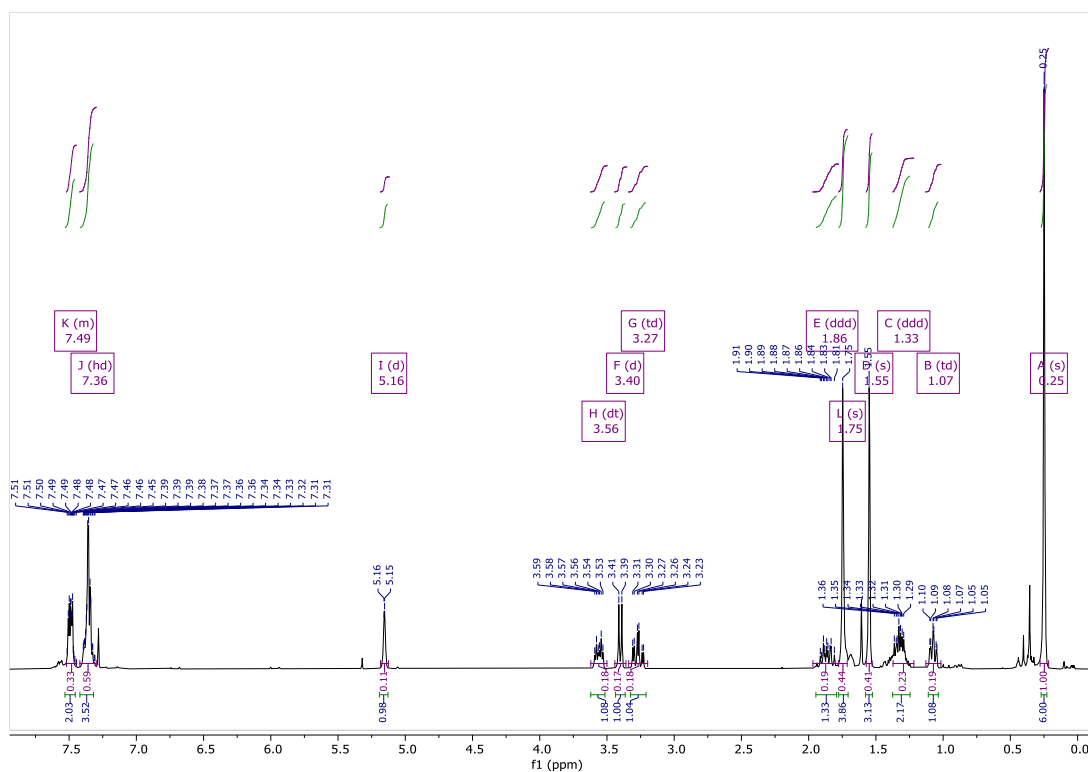
DEPT 135 del 1-((1*S*\*,2*R*\*)-2-(dimetil(fenil)silil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) pirrolidin-2-ona (**107r**).



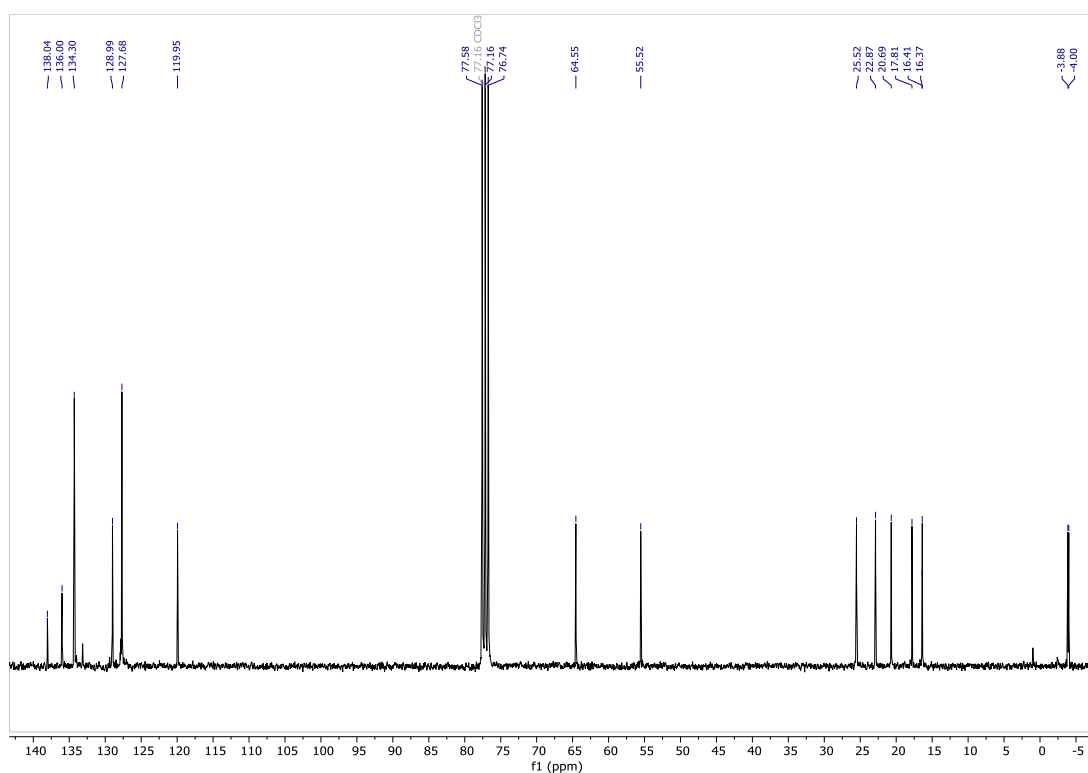
DEPT 90 del 1-((1*S*\*,2*R*\*)-2-(dimetil(fenil)silil)-2-(2-metilprop-1-en-1-il)ciclopropil) pirrolidin-2-ona (**107r**).



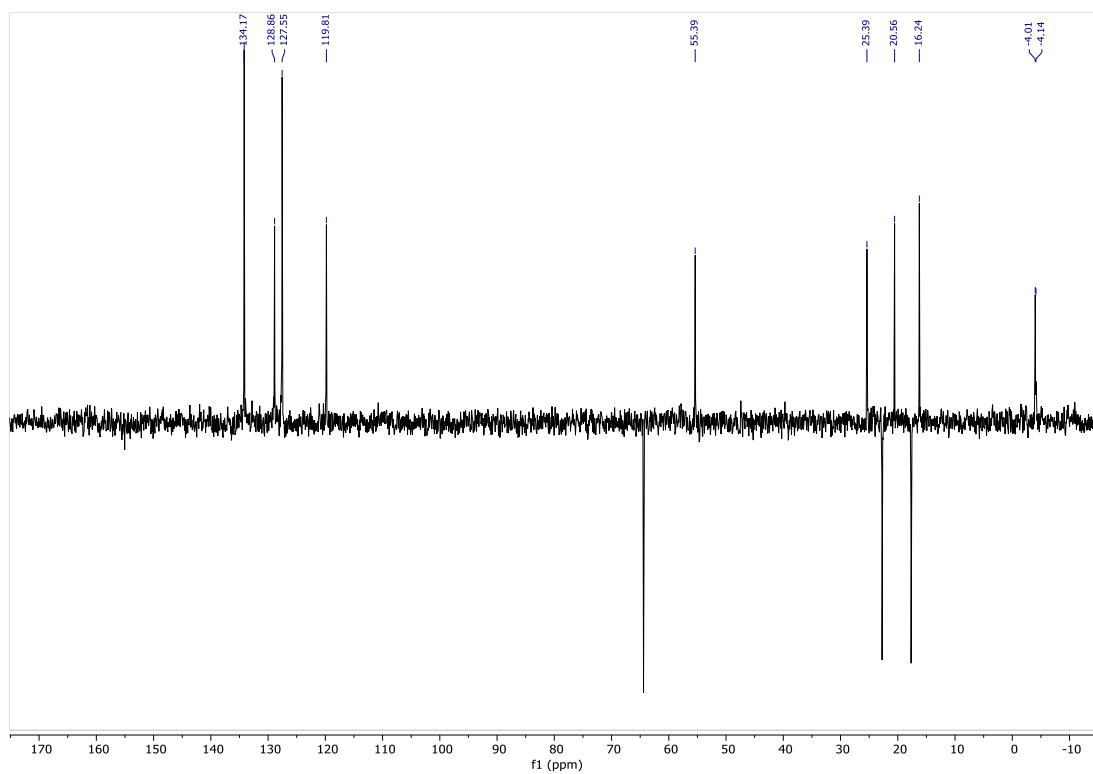
$^1\text{H}$  RMN del dimetil(fenil)(( $1R^*$ , $6S^*$ , $7R^*$ )-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo[4.1.0]heptan-7-il)silano (**107s**).



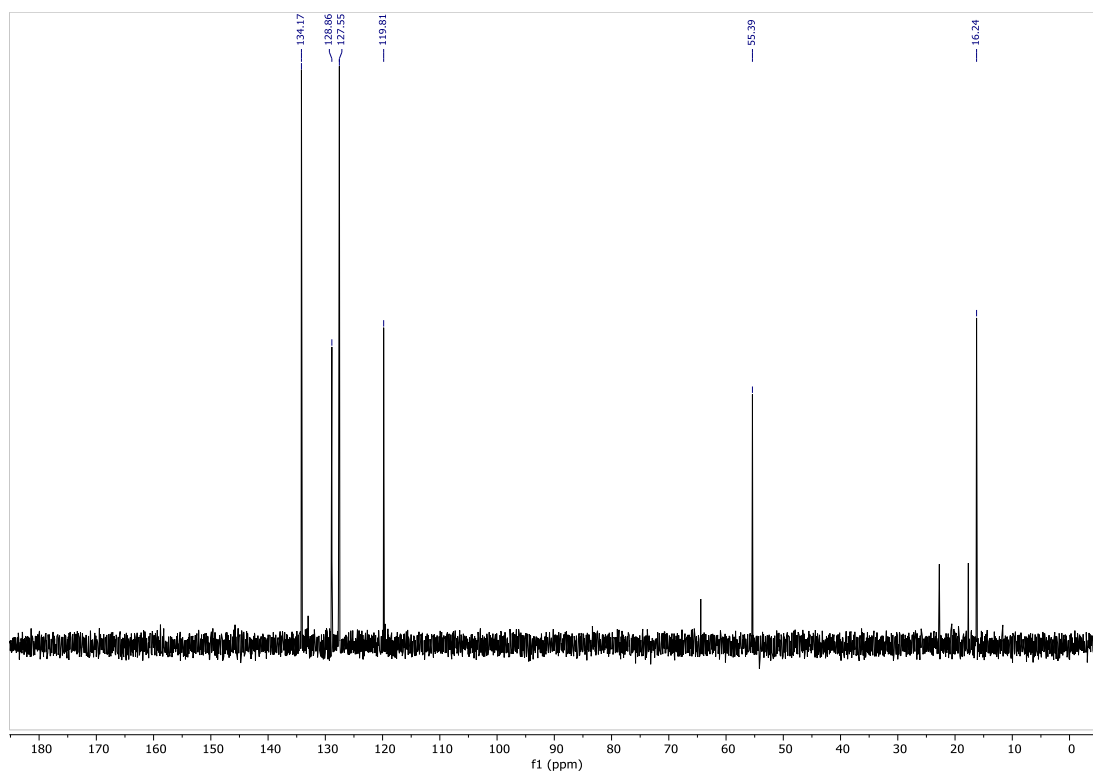
$^{13}\text{C}$  RMN del dimetil(fenil)(( $1R^*$ , $6S^*$ , $7R^*$ )-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo[4.1.0]heptan-7-il)silano (**107s**).



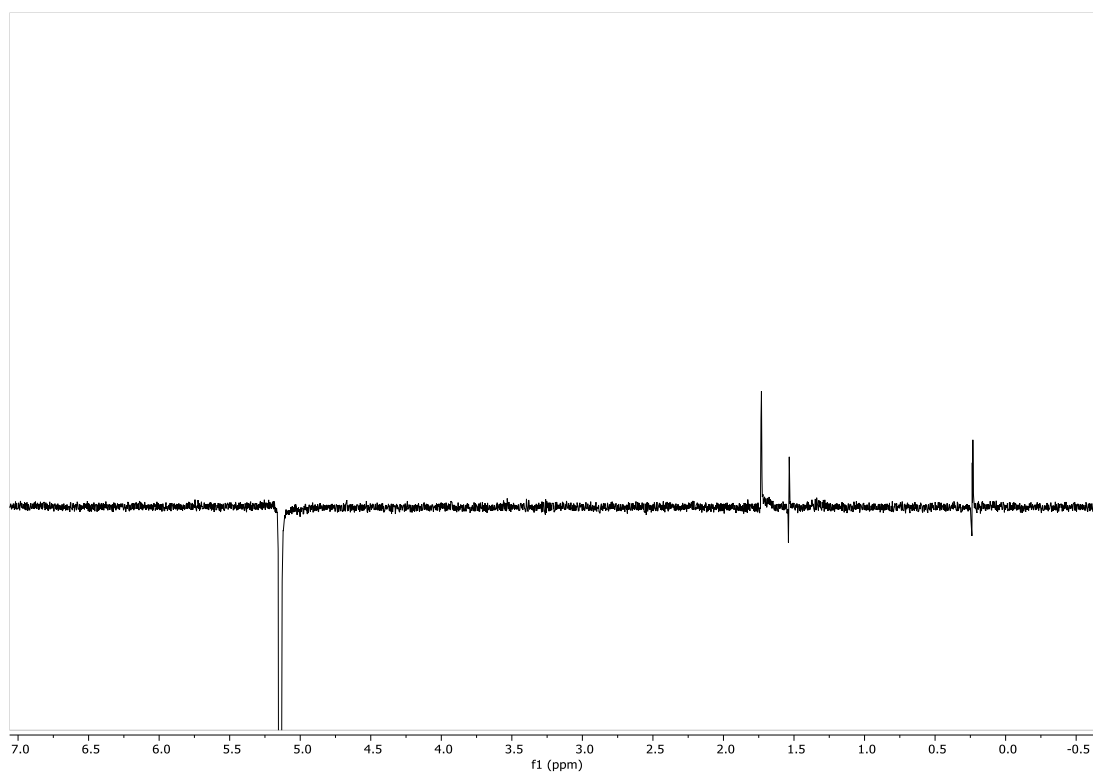
DEPT 135 del dimetil(fenil)((1*R*\*,6*S*\*,7*R*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo  
[4.1.0]heptan-7-il)silano (**107s**).



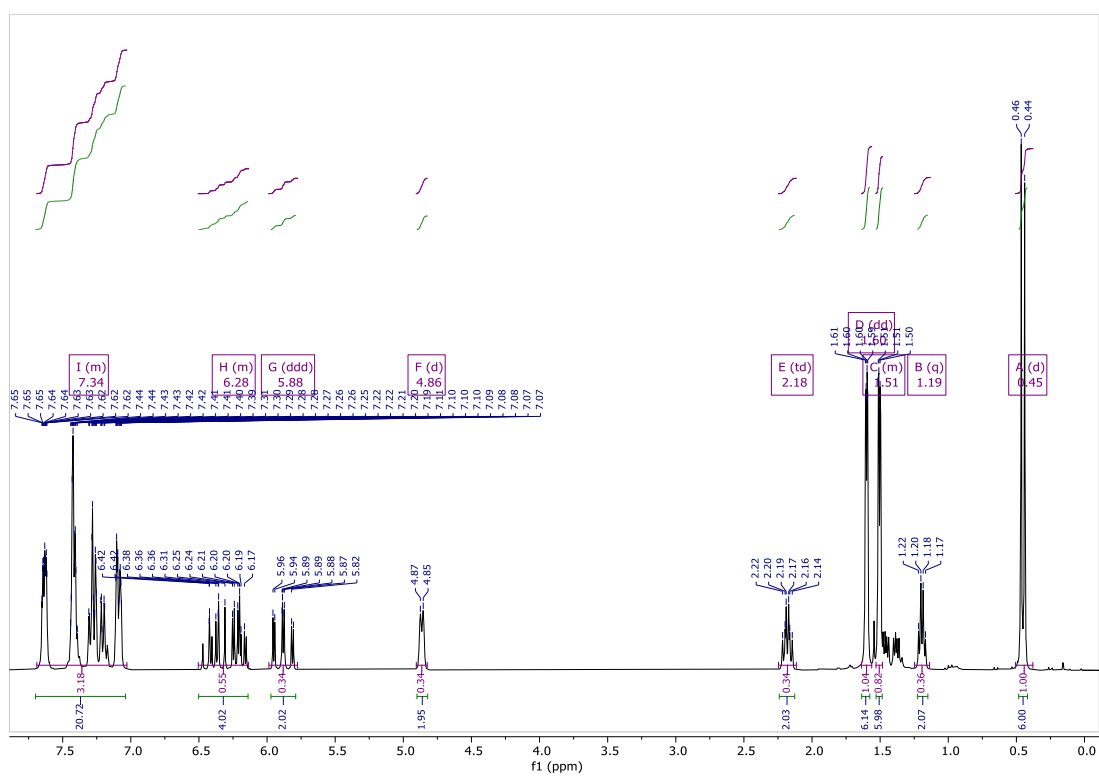
DEPT 90 del dimetil(fenil)((1*R*\*,6*S*\*,7*R*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo[4.1.0]  
heptan-7-il)silano (**107s**).



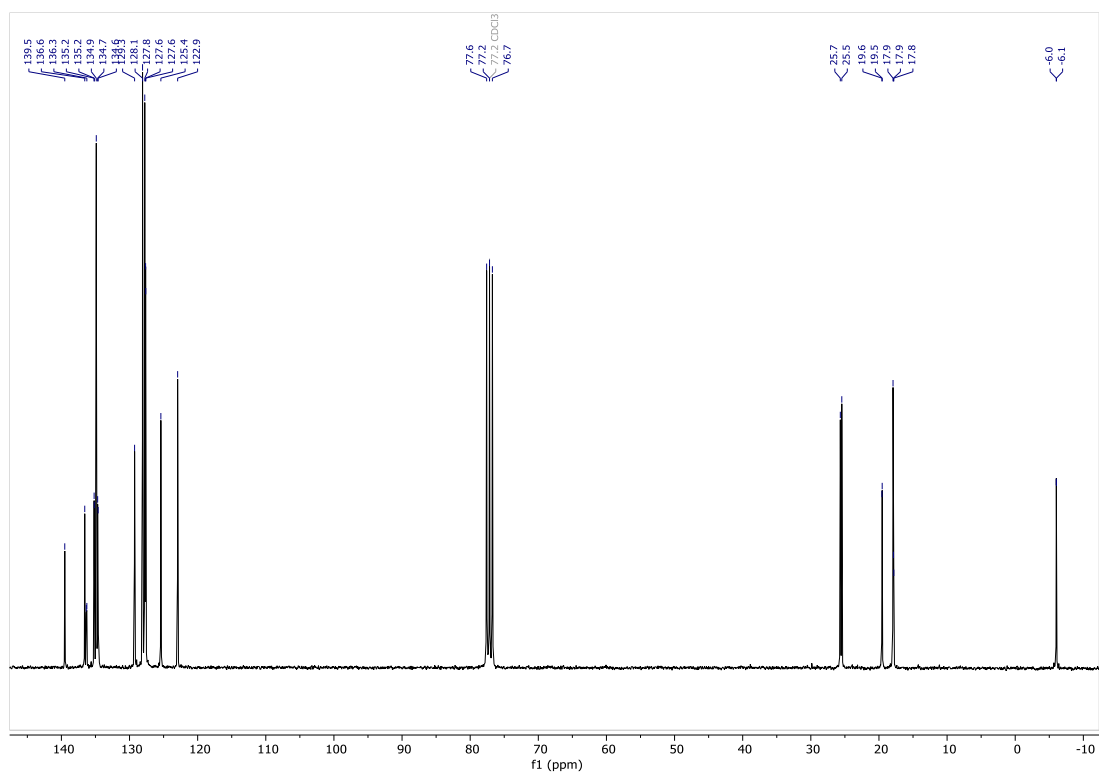
nOe del dimetil(fenil)((1*R*\*,6*S*\*,7*R*\*)-7-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-oxabicyclo  
[4.1.0]heptan-7-il)silano (**107s**).



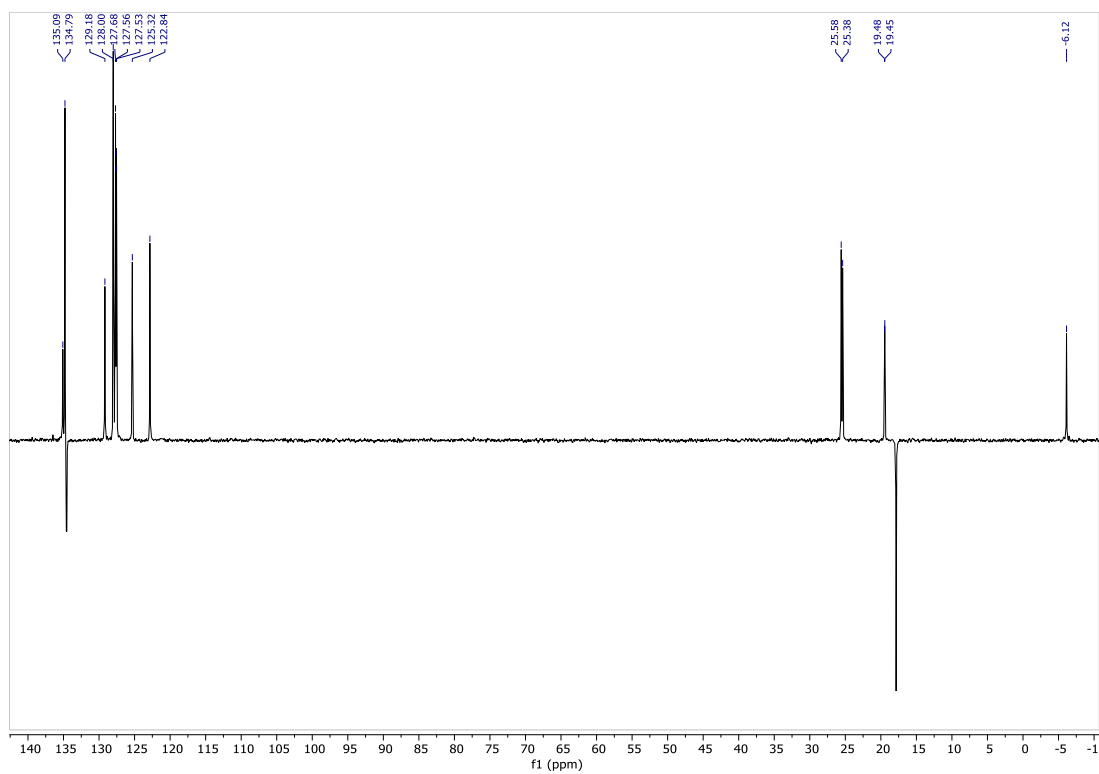
<sup>1</sup>H RMN del metil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)(vinil)  
silano (**107t**).



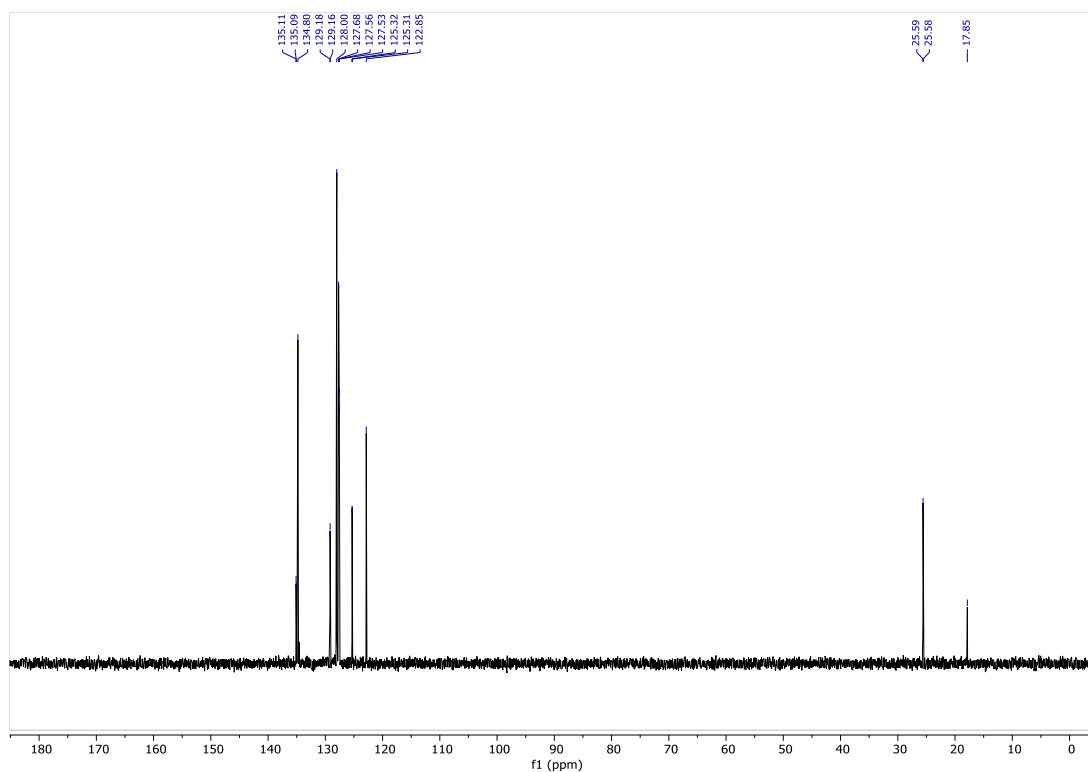
$^{13}\text{C}$  RMN del metil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)  
(vinil)silano (**107t**).



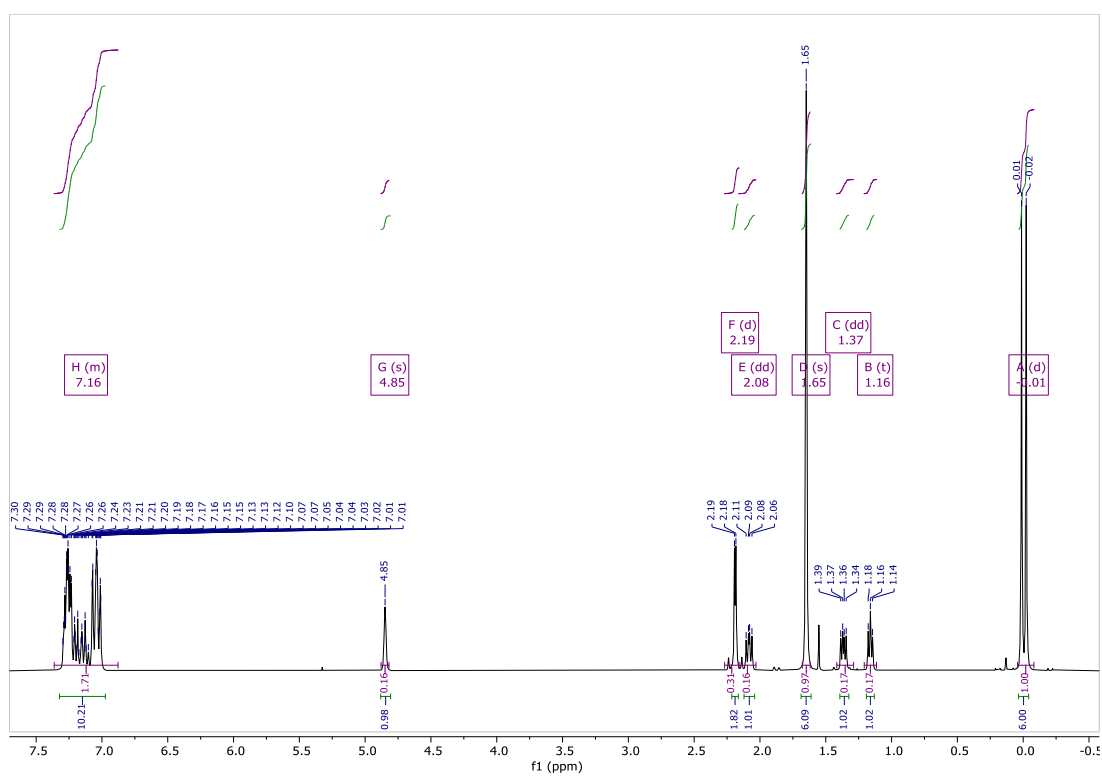
DEPT 135 del metil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)(vinil)  
silano (**107t**).



DEPT 90 del metil(fenil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil)(vinil) silano (**107t**).

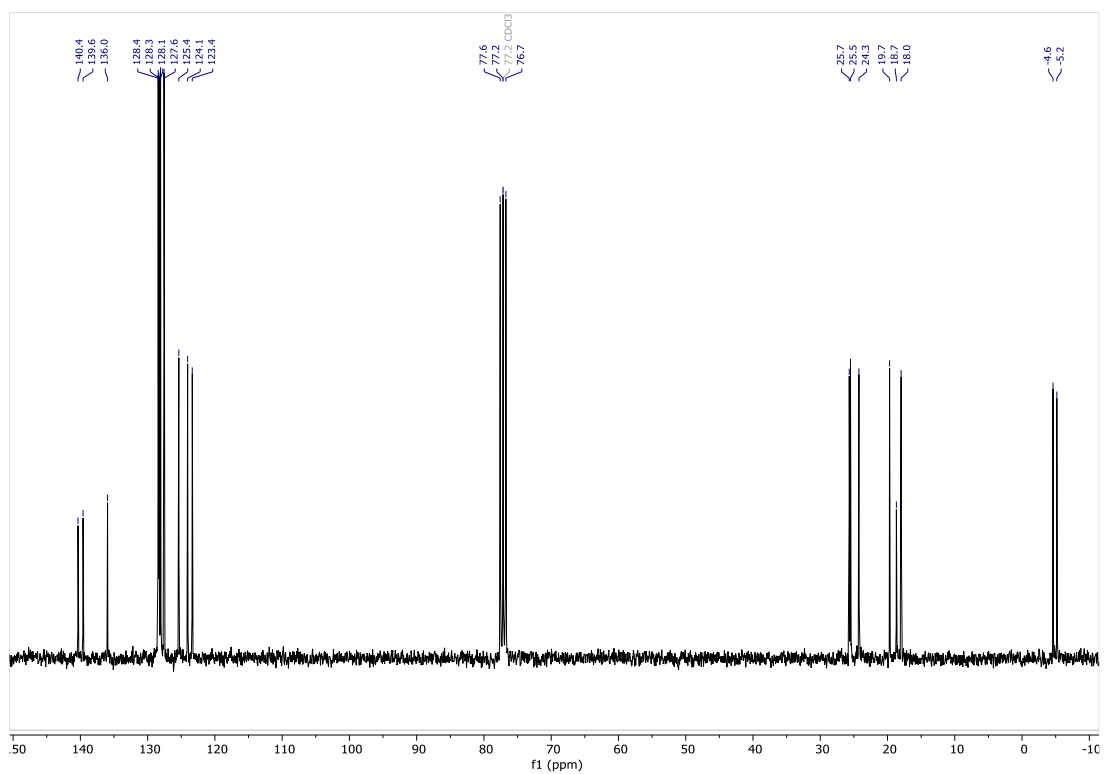


<sup>1</sup>H RMN del bencil(dimetil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107u**).

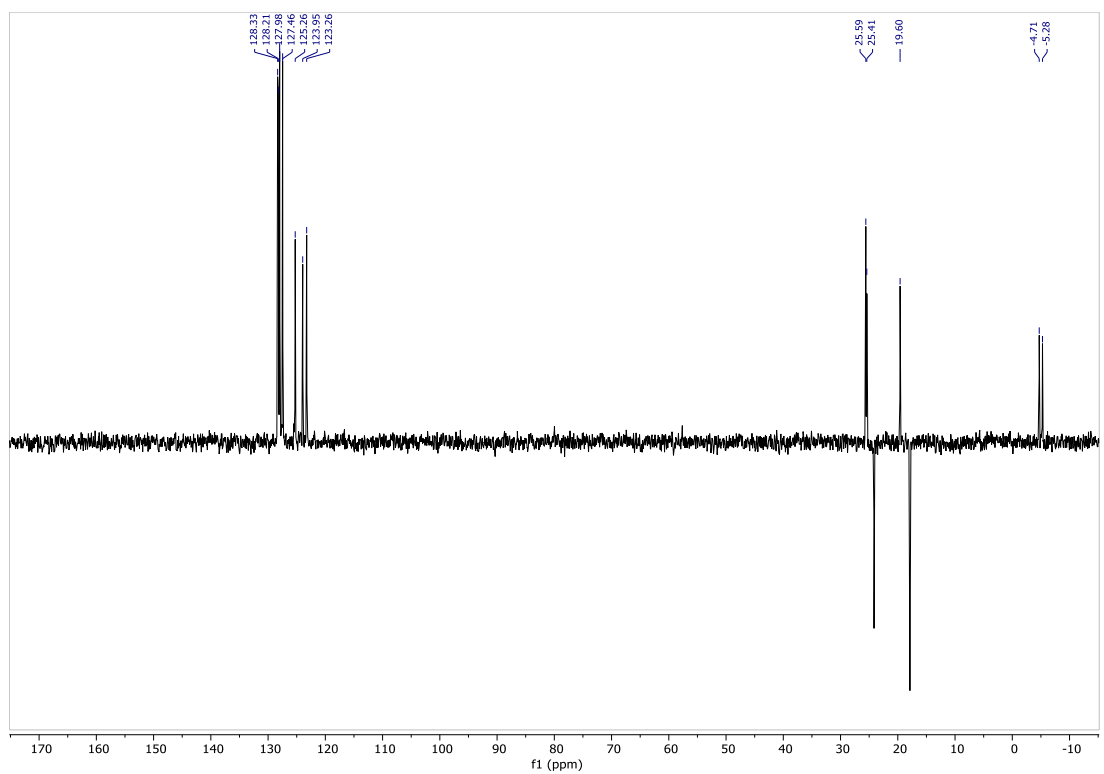




$^{13}\text{C}$  RMN del bencil(dimetil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107u**).



DEPT 135 del bencil(dimetil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107u**).



DEPT 90 del bencil(dimetil)((1*R*\*,2*R*\*)-1-(2-metilprop-1-en-1-il)-2-fenilciclopropil) silano (**107u**).

